Weiterentwicklung eines auf der LIQUAC- und LIFAC-Methode basierenden Modells zur Berechnung von Salzlöslichkeiten in Lösungsmittelgemischen

Institut für Reine und Angewandte Chemie

der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. Nat. -

angenommene

DISSERTATION

von

Herr

Dipl.-Chem. André Mohs

geb. am 01. November 1981

in Ankum

Gutachter:	Prof. Dr. Jürgen Gmehling
Zweitgutachter:	apl. Prof. Dr. Axel Brehm
Tag der Disputation:	29. Juli 2011

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg im Arbeitskreis von Prof. Gmehling im Zeitraum zwischen September 2008 und Mai 2011.

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Gmehling für die interessante und herausfordernde Themenstellung sowie seiner umfangreichen wissenschaftlichen Betreuung und Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen.

Außerdem möchte ich Herrn Prof. Axel Brehm für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Ein weiterer Dank geht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), welche mit ihrer finanziellen Unterstützung des Projektes GM10/24-1 maßgeblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte. In diesem Zusammenhang möchte ich weiterhin Herrn Miyi Li, Herrn Sebastian Decker und Frau Saskia Heß für die experimentellen Arbeiten im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sowie Frau Dr. Dana Constantinescu für ihre engagierte Diskussionsbereitschaft danken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für deren Beiträge, die Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima bedanken. Im Speziellen sei hier Herrn Ingo Schillgalies, Herrn Rainer Bölts, Herrn Helmut Stojek, Frau Kathrin Schreiber, Herrn Denis Krotov, Herrn Torben Hector, Frau Inga Hahnenkamp, Herrn Vincent Liebert, Herrn Bastian Schmid, Frau Rima Abbas und Herrn André Schedemann gedankt.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern der DDBST danken, welche dankenswerterweise die aktuelle Version der Dortmunder Datenbank zur Verfügung stellten, deren Daten einen großen Teil dieser Dissertation erst ermöglichten. Mein spezieller Dank geht hierbei an Herrn Wilfried Cordes für sein Engagement, bestimmte Programmfragmente zu erklären und benutzerbezogene Fragen kompetent zu beantworten.

Mein ganz besonderer Dank gilt jedoch meinen Eltern, meinen Freunden und Kommilitonen, welche mich, nicht nur während meiner Promotion, stets tatkräftig unterstützt haben und auf die ich mich stets verlassen konnte und kann.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung 1

Introduction and objective 5

2 Phasengleichgewichte 9

2.1 Ideale Systeme 9
2.2 Realität in elektrolytfreien Systemen 11
2.3 Realität in elektrolythaltigen Systemen 12

2.3.1 Unterschiedlicher Referenzzustand 15
2.3.2 Unterschiedlicher Bezugszustand 17

3 Modelle zur Beschreibung von Elektrolytsystemen 21

3.1 Die Debye-Hückel-Theorie 22
3.2 Modifikationen der Debye-Hückel-Theorie 27
3.3 Modelle für das Verhalten höher konzentrierter Elektrolytlösungen 29

3.3.1 g^E-Modelle 30
3.3.2 Gruppenbeitrags-g^E-Modelle 33
3.3.3 Zustandsgleichungen 36

4 Das LIFAC*-Modell und das LIQUAC*-Modell 39

4.1 Long Range-Term 39
4.2 Middle Range-Term 42
4.3 Short Range-Term 46
4.4 Berechnung des Gesamt-Aktivitätskoeffizienten 48
4.5 Probleme der bisherigen LIQUAC- und LIFAC-Modelle 49
4.6 Veränderungen im Vergleich zu den bisherigen Modellen 51

5 Modellparameter 54

5.1 van der Waals-Volumina und -Oberflächen 54
5.2 Bildungsgrößen für Salze mit Solvaten 61
5.3 Anpassen der Modellparameter 61

5.3.1 Auswahl der Datenbasis 62
5.3.2 Anpassungsprozedur 68

6 Berechnung spezifischer Eigenschaften von Elektrolytsystemen 72

6.1 Der mittlere Salzaktivitätskoeffizient ($\gamma_{\pm}$) 72
6.2 Der osmotische Koeffizient von Lösungsmitteln (ϕ) 74
6.3 Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Elektrolytlösungen 75
6.4 Die Gefrierpunktserniedrigung 77
6.5 Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte 81
6.6 Salzlöslichkeiten 85
6.7 Analyse des Modells und Vergleich mit anderen Elektrolytmodellen 96

6.7.1 Wässrige Systeme 96
6.7.2 Lösungsmittelgemische 109

7 Experimentelle Untersuchungen von Elektrolytsystemen 113

7.1 Messapparatur zur Bestimmung von Salzlöslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen 113
7.2 Verfahren zur Bestimmung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten 115

7.2.1 Salzlöslichkeiten 115
7.2.2 Gefrierpunktserniedrigungen 117

7.3 Verfahren zur Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten 119
7.4 Ergebnisse der Messungen 122

8 Zusammenfassung und Ausblick 125

Summary and Conclusion 128

Anhänge **130**

A Berechnung der Debye-Hückel-Koeffizienten 130

B Beispielrechnung für das orig. LIQUAC-Modell 132

1. Der Long Range-Term: *133*

2. Der Middle Range-Term: *135*

3. Der Short Range-Term (UNIQUAC): *139*

4. Berechnung des Gesamt-Ionenaktivitätskoeffizienten und des mittleren Salzaktivitätskoeffizienten *144*

C Angepasste LIFAC*- und LIQUAC*- Parameter 146

D Experimentelle Untersuchungen von Elektrolytsystemen 150

E Tabellenanhang 157

Tabellenverzeichnis **165**

Abbildungsverzeichnis **167**

Literaturverzeichnis **171**

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
a	van der Waals-Größe für attraktiven Term	
a_1, a_2	an experimentelle Daten angepasste Konstanten für den Middle Range-Term	
a_{ij}	Wechselwirkungsparameter des UNIFAC-Modells zwischen den Komponenten i und j	K
A	Integrationskonstante	
A	Debye-Hückel-Konstante	
b	van der Waals-Größe für repulsiven Term, Eigenvolumen der Komponente	m^3
b_{ij}	Wechselwirkungsparameter des Middle Range-Terms zwischen den Komponenten i und j	
B	Integrationskonstante	
$B_{i,j}$	empirische Pitzer-Funktion	
c_i	Molarität	$mol \cdot L^{-1}$
c_{ij}	Wechselwirkungsparameter des Middle Range-Terms zwischen den Komponenten i und j	
C_{MX}	empirische Pitzer-Funktion	
d_i	Dichte der Komponente i	$kg \cdot mol^{-1}$
d_{ij}	Wechselwirkungsparameter des Middle Range-Terms zwischen den Komponenten i und j	
D_i	relative Dielektrizitätskonstante der Komponente i	
e	Euler‘sche Zahl	
e, e_0	Elementarladung	C
E	Elektrisches Feld	
f	Pitzer-Funktion für die kurzreichweitigen Kräfte	
f_i	Fugazität der Komponente i	Pa
f_i^0	Standardfugazität der Komponente i	Pa
F	Faraday-Konstante	$C \cdot mol^{-1}$
F_i	Oberflächenbruch dividiert durch den Molenbruch	
$\bar{g}$	partielle molare Gibbs‘sche Enthalpie	$J \cdot mol^{-1}$
g	molare Gibbs’sche Enthalpie	$J \cdot mol^{-1}$
$G_{i,j}$	NRTL-Wechselwirkungsfunktion	
h	molare Enthalpie	$J \cdot mol^{-1}$
I	Ionenstärke	Versch.[1]
k	Boltzmann-Konstante	$J \cdot K^{-1}$
m_i	Molalität der Komponente i	$mol \cdot kg^{-1}$

[1] Je nach Konzentrationsmaß; beispielsweise mol/kg für Molalitäten

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
m_i	Masse der Komponente i	kg
M_i	molare Masse der Komponente i	$kg \cdot mol^{-1}$
n_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
n_W	Gewicht des Lösungsmittels (Wasser)	kg
N_i	örtliche Ionendichte	m^{-3}
$\overline{N}_i$	mittlere Teilchenzahldichte	m^{-3}
N_A	Avogadro-Zahl	mol^{-1}
P	Druck	Pa
q_i, Q_i	relative van der Waals-Oberfläche der Komponente oder Gruppe i	
Q	Ladungsmenge	C
r	Abstand zwischen zwei Teilchen	m
R	allgemeine Gaskonstante	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
r_i, R_i	relatives van der Waals-Volumen der Komponente oder Gruppe i	
s	molare Entropie	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
T	Temperatur	K
v	Molvolumen	$m^3 \cdot mol^{-1}$
v‘	salzfreier Volumenbruch	
V	Volumen	m^3
V_i	Volumenbruch dividiert durch den Molenbruch	
W_{el}	elektrische Arbeit	J
x_i	Molenbruch einer Komponente i	
x_i‘	salzfreier Molenbruch von Komponente i	
$\vec{x}$	Ortsvektor einer Ladung	
X_i	Molenbruch einer Lösungsmittelgruppe	
y_i	Molenbruch einer Komponente i in der Dampfphase	
z	Kompressibilitätsfaktor	
z_i	Ladungszahl der Komponente i	C

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
α	minimaler Abstand zweier Ladungen	m
$\alpha_{i,j}$	Nonrandomness-Faktor	
β	Boltzmann-Faktor	J^{-1}
γ_i	Aktivitätskoeffizient einer Komponente i	
$\gamma_{\pm,i}$	mittlerer Aktivitätskoeffizient eines Salzes i	
Γ_i	residualer Aktivitätskoeffizient einer Strukturgruppe i	
ε_0	Elektrische Feldkonstante	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$
ε	relative Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels	
ε_i	Energie	$J \cdot mol^{-1}$
ϕ_i	osmotischer Koeffizient einer Lösungsmittelkomponente i	
$\lambda_{i,j}$	Parameter des Pitzer-Modells	

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
μ_i	chemisches Potenzial einer Komponente i	
$\bar{\mu}_i$	elektrochemisches Potenzial	
$\mu_{i,j,k}$	Parameter des Pitzer-Modells	
π	Kreiszahl	
φ_i	Fugazitätskoeffizient einer Komponente i	
$\tau_{i,j}$	Wechselwirkungsfunktion des NRTL-Modells	
ς_i	beliebiges Konzentrationsmaß	Versch.[2]
Θ_i	Oberflächenanteil der Komponente i	
Φ	örtliches elektrisches Potenzial	V
ϱ	Ladungsdichte	$C \cdot m^{-3}$
ν	stöchiometrischer Koeffizient	
$\Psi_{i,j}$	Wechselwirkungsfunktion zwischen den Komponenten i und j	
ω	azentrischer Faktor	

Indices (tiefgestellt)

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
i, j, k, l	Indices	
ion	eines Ions	
ions	eines Ions	
a	eines Anions	
elektrolyt	eines Elektrolyten	
group	einer Gruppe	
groups	einer Gruppe (bei mehreren Summen über Gruppen verwendet)	
ges	des gesamten Moleküls	
H_2O	von Wasser	
k	eines Kations	
komp	einer Komponente	
kr	kritische Größe	
mix	der Mischung	
ref	des Referenzzustandes	
sol	eines Lösungsmittels	
solv	eines Lösungsmittels	
r	reduzierte Größe	
W	der Ladungswolke	

[2] Für Molalität beispielsweise mol/kg Lösungsmittel oder für Molarität mol/L

Indices (hochgestellt)

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
‘	Ableitung nach der Ionenstärke	
α	in Phase 1	
β	in Phase 2	
*	Referenzzustand der unendlichen Verdünnung	
∞	in einer unendlich verdünnten Lösung	
(i)	in der Reinstoffkomponente i	
com	kombinatorischer Anteil	
E	Exzessanteil	
ideal	ideal berechnet	
LR	Long Range-Anteil	
MR	Middle Range-Anteil	
real	real berechnet	
rein	im Reinstoff	
res	residualer Anteil	
SR	Short Range-Anteil	
o	im Standardzustand	
c	Molarität als Konzentrationsmaß	
L	in der flüssigen Phase	
m	Molalität als Konzentrationsmaß	
x	Molenbruch als Konzentrationsmaß	

Sonstige Symbole und Indices

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
Å	Angström	10^{-10} m
∞	unendlich	
∇	Nabla-Operator	
Δ	Differenz	
Δ	Laplace-Operator	

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Laufe der letzten Jahrhunderte hat sich die chemische Industrie stark gewandelt. Beherrschten in den Anfängen der industriellen Revolution noch hohe Schornsteine das Aussehen von Industrie- und Chemieparks, so sind in den heutigen Anlagenkomplexen kaum noch Schlote mit hohem Gas-, Ruß- und Dampfausstoß zu sehen. Der Trend geht insgesamt hin zu einer intensivierten Prozessführung mit hoher Atomökonomie. Das bedeutet, dass alle oder möglichst viele anfallende Stoffe, in irgendeiner Weise für die Prozessführung weiterhin genutzt, zu einem guten Preis verkauft oder zumindest günstig entsorgt werden müssen.

Grundsätzlich kann man einen chemischen Prozess im industriellen Maßstab in drei Hauptkomplexe unterteilen. Diese sind im Einzelnen unter die Begriffe *Vorbereitung*, *Reaktion* und *Aufarbeitung* gefasst und könnten in einem exemplarischen Fließschema wie in Abbildung 1 dargestellt werden. Hierbei bezeichnet die *Vorbereitung* das Erhitzen oder Abkühlen der eingesetzten Eduktströme, der Aufbau des benötigten Druckes und eventuelle Mischvorgänge vor der Reaktion. Die *Reaktion* selbst stellt dabei den zweiten Schritt des Prozesses dar. Diese läuft im Reaktor ab, welcher auch oftmals als das ‘Herz einer Chemieanlage‘ bezeichnet wird. In diesem Schritt fallen die Hauptkosten durch benötigte Energie (beispielsweise bei einem endothermen Prozess wie dem Steam Cracking-Prozess oder der Elektrolyse) oder das Pumpen der Eduktströme an. Die *Aufarbeitung* des Produktstroms ist als Hauptschritt eines chemischen Prozesses zu sehen, da in diesem Schritt der Großteil der Kosten entsteht (ca. 60-80%[1]). Hierbei werden überwiegend thermische Trennprozesse wie die Rektifikation, die Kristallisation, die Extraktion, die Absorption, Membrantrennverfahren oder die Adsorption verwendet, um die dargestellten Produkte in der gewünschten Reinheit zu erhalten und nicht umgesetzte Edukte und/oder inerte Komponenten in den Prozess zurückzuführen oder auszuschleusen.

Deshalb nimmt dieser Schritt eine sehr wichtige Stellung bei der Prozessintensivierung ein. Für eine gute Beschreibung der benötigten Phasengleichgewichte werden zuverlässige Modelle benötigt, mit welchen sich die Modellierung der einzelnen Trennoperationen zuverlässig voraussagen lässt.

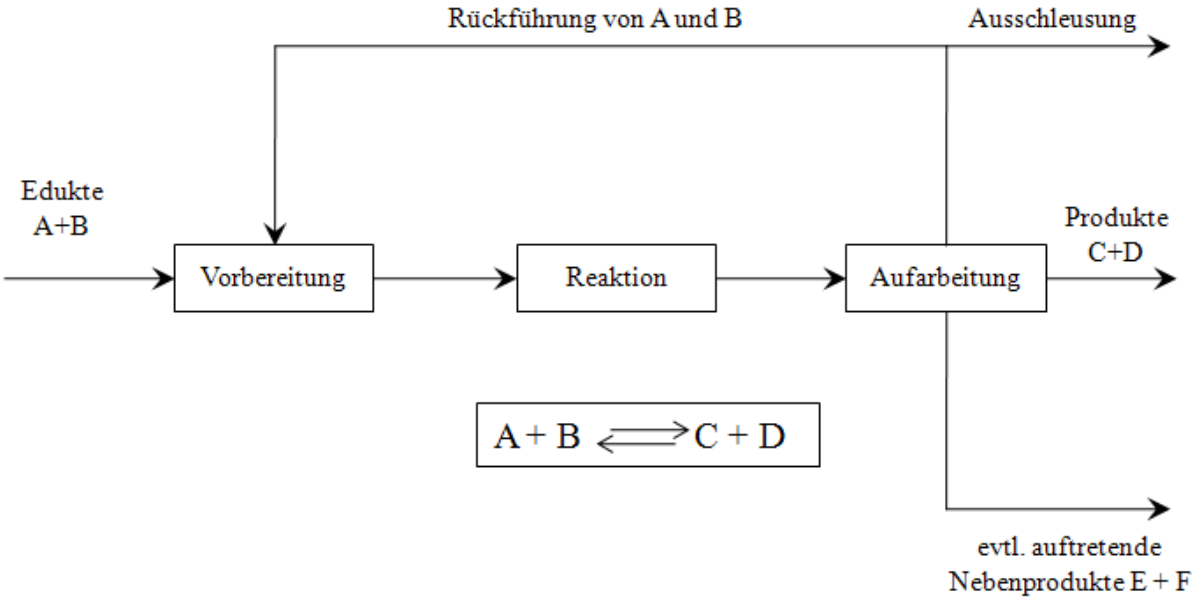


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines industriellen chemischen Prozesses[1]

In vielen chemischen Prozessen spielen neben ungeladenen Komponenten auch Salze, Säuren und/oder Basen eine große Rolle, welche in Lösung als geladene Teilchen vorliegen. Deshalb ist bei der Beschreibung der Stofftrennung vor allem auch der Effekt dieser Elektrolyte auf das Stoffgemisch wichtig. Eine große Rolle spielen Elektrolyte unter Anderem in der Abwasserbehandlung sowie in der der Meerwasserentsalzung, da in diesen Prozessen Salze als unerwünschte Stoffe auftreten und aus dem Prozess entfernt werden müssen. Auch bei der Darstellung reiner Salze aus Salzgemischen durch Kristallisation ist die Beschreibung der Effekte von Elektrolyten wichtig. Ein industrielles Beispiel wäre der Sylvinitprozess, bei welchem aus einer Mischung von NaCl und KCl reines KCl gewonnen wird. Ein weiterer wichtiger Prozesszweig bildet die Abtrennung saurer Gase aus Prozessströmen wie SO_2, H_2S und dem heutzutage an Wichtigkeit zunehmendem „Klimagas“ CO_2 (z.B. durch die Absorption in einer Pottasche-Lösung). Auch der Salzeinfluss auf die Destillation azeotroper Systeme, wie beispielsweise das System Wasser-Ethanol[2] ist hierbei als ein wichtiger Punkt anzuführen. Gerade auf dem Gebiet der Salzdestillation wurden im Hinblick auf Salze als Rektifikationsadditiv einige Arbeiten veröffentlicht[3,4].

In diesem Zusammenhang ist es wichtig die Begriffe ‘salting-out-‘ und ‘salting-in-Effekt‘ zu kennen, welche in diesen Prozessen ausgenutzt werden. Diese Effekte können durch Solvatisierungseffekte erklärt werden, welche die unterschiedliche Affinität fluider Stoffe zu den Elektrolyten beschreiben, wodurch die Flüchtigkeit der einzelnen Stoffe beeinflusst wird. Diese Effekte sind immer auf eine Referenzkomponente bezogen, welche in den meisten Fällen nicht Wasser ist. In dem System Wasser-Ethanol-KNO_3 würde man von einem Aussalzeffekt (salting-out) im Hinblick auf das Ethanol sprechen, wenn durch den Zusatz von KNO_3 die Flüchtigkeit des Ethanols zunehmen würde und von einem Einsalzeffekt (salting-in), wenn die Flüchtigkeit des Ethanols abnehmen würde. Auch ein Salz kann als Referenzkomponente für den salting-out oder salting-in-Prozess betrachtet werden, wie es im bereits angesprochenen Sylvinitprozess der Fall ist. Hierbei wird beispielsweise bei einem Zusatz von NaCl zu einer wässrigen KCl-NaCl-Lösung ein Aussalzeffekt im Hinblick auf KCl beobachtet.

Zur Beschreibung chemischer Verfahren im industriellen Maßstab steht dem Chemieingenieur in der heutigen Zeit ein großes Spektrum an Modellen und Programmen zur Verfügung, mit welchen vor allem Prozesse ohne Elektrolyteinfluss leicht beschrieben werden können. Auch die für die Modellberechnung benötigten thermodynamischen Daten lassen sich heutzutage aus umfangreichen, ständig weiterentwickelten Faktendatenbanken wie der Dortmunder Datenbank[5] entnehmen.

Die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung von elektrolythaltigen Systemen wurde jedoch erst in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts vorangetrieben. Viele der damals entwickelten Modelle stützten sich hierbei auf die vereinfachten Annahmen der 1923 entwickelten Theorie von Debye und Hückel[6], welche meist durch empirische Ausdrücke erweitert wurde. Hierbei ist als Beispiel das Modell von Pitzer[7] zu nennen, welches die Gibbs‘sche Exzessenthalpie als die Summe zweier Beiträge berechnet. Diese Beiträge bezeichnen zum Einen die originale Debye-Hückel-Theorie für stark verdünnte Elektrolytlösungen sowie zum Anderen einen empirisch entwickelten Term, welcher repräsentativ für das Verhalten von höher konzentrierten Elektrolytlösungen steht. Dieses Modell ist gerade deshalb von Bedeutung, da in der Literatur eine große Anzahl an Parametern dieses etablierten Modells zu finden ist[8,9,10]. Eine andere Vorgehensweise wurde ab etwa 1980 gewählt, indem die Beiträge zur Gibbs‘schen Exzessenthalpie neben der normalen oder erweiterten Debye-Hückel-Theorie außerdem aus g^E-Modellen aus

Gittermodellen oder ‚local composition' Modellen dargestellt wurden. Beispiele solcher Modelle sind unter anderem das NRTL-, das Wilson- oder das UNIQUAC-Modell und können verschiedentlich der Literatur entnommen werden[11,12,13]. Eine Weiterentwicklung dieser Methoden stellte die Verwendung gruppenbasierter g^E-Modell dar, wie die Modelle ASOG[14] und UNIFAC[15]. Diese Modelle weisen den Vorteil auf, dass eine weitaus kleinere Parametermatrix nötig ist, um eine große Anzahl von Stoffgemischen zu beschreiben, da die Anzahl unterschiedlicher Strukturgruppen, aus welchen die Komponenten zusammengesetzt sind, im Vergleich zur Anzahl möglicher Stoffe klein ist. Ein weiteres Elektrolytmodell auf Basis des UNIFAC-Modells, das LIFAC-Modell, wurde ab 1999 für die Berechnung von Elektrolytsystemen verwendet [16].

Da sich, gerade im Bereich der Berechnung von Salzlöslichkeiten, die große Bedeutung im Hinblick auf industrielle Prozesse zeigt und erste temperaturabhängige Messungen bereits im späten 19. Jahrhundert durchgeführt wurden[17], soll das Ziel dieser Arbeit die Weiterentwicklung der bisher publizierten und etablierten Modelle LIQUAC und LIFAC im Hinblick auf die Berechnung von Salzlöslichkeiten in Lösungsmittelgemischen darstellen. Zunächst werden die bestehenden Modelle evaluiert und gegebenenfalls Parameter an eine größere Datenbasis als bisher möglich neu angepasst oder überarbeitet. Hierzu sollen auch die Überlegungen des modifizierten LIQUAC- und LIFAC-Modells von Kiepe et al.[18] mit einbezogen werden. Auf diese Weise soll ein Modell entstehen, welches in der Lage sein soll, nicht nur osmotische Koeffizienten und mittlere Aktivitätskoeffizienten zuverlässig zu beschreiben, sondern auch das Verhalten eines Elektrolyten in Multikomponentengemischen wie Löslichkeiten, Gefrierpunktserniedrigungen oder Dampf-Flüssig-Gleichgewichte.

Diese Modelle können dann die Grundlage bilden für sogenannte Gruppenbeitragszustandsgleichungen wie PSRK[19] oder VTPR[20], mit welchen auch Systeme mit überkritischen Komponenten wie CO_2 berechnet werden können und welche somit die Modellierung für die heutzutage immer wichtiger werdende Absorption von CO_2 aus Rauchgasen in Lösungen mit Elektrolyten ermöglichen[21].

Introduction and objective

During the last centuries the chemical industry has changed drastically. While in the early days of the industrial revolution high smokestacks were dominating the image of the large chemical parks nowadays in the industrial complexes hardly some funnels with a high gas-, soot- or steam emission can be found. The trend is going to an intensified process management with a high degree of atomic economy. This means that every, or at least as much compounds as possible can somehow further be used for the process steps, can be sold for a good price or can at least be deposited as cheap as possible.

Generally a chemical process in industrial scale can be divided into three major steps. These steps are described as the *preparation*, the *reaction* and the *separation* and can be illustrated like in the flow chart of Figure 1. In the *preparation* step the preheating or cooling of the reactants, the setting of the inlet pressure and possible prereactor mixing is realized. The *reaction* step, which is the second step of the process, is taking place in the reactor often referred to as the 'heart of the process'. In this step the main part of the costs is due to keeping constant conditions of the reaction process itself (e.g. endothermal reactions like in steam cracking processes), the pumping of the streams and the changing of catalyst packages, which may be necessary from time to time. However the *separation* of the product streams is considered to be the main step in this process, because the main part of the costs is caused by this step (about 60-80%[1]). In this step the thermal separation processes such as distillation, crystallization, extraction, absorption, adsorption or membrane processes play the major role to obtain the desired purity and/or recycle or discharge streams of the process.

That is why this step plays a decisive role in industrial process intensification. For a better description of the needed phase equilibria, reliable models are needed which are capable of calculating and predicting the required phase equilibrium for the modelling of the separation steps and stream properties.

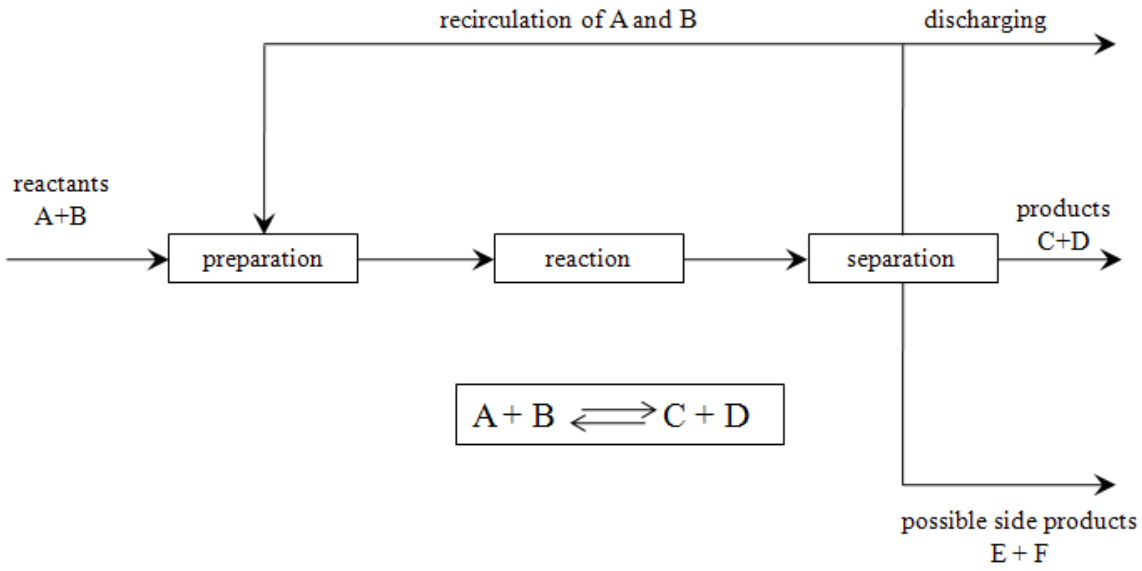


Figure 1: Schematic flow chart of an industrial chemical process[1]

In many chemical processes, besides uncharged compounds, also salts, acids and/or bases play an important role, which in solution exist as charged ions. This is why the effect of these electrolytes on separation processes is of special importance. Electrolytes play a decisive role in the treatment of waste water and the desalination of sea water, since in these processes the salts are participating as undesired materials and have to be removed from the system. Another important process for the correct description of electrolyte effects is the production of pure salts from salt mixtures by crystallization. An industrial example would be the sylvinite-process where KCl is obtained by several crystallization steps from a NaCl and KCl mixture. One further important process is the capture of acidic and basic gases from process streams, like SO_2, H_2S and the 'climate gas' CO_2, which becomes nowadays increasingly important (e.g. by absorption into a potash solution). The influence of a salt on distillation processes containing azeotropic systems like the system water-ethanol has been discussed in the literature as well[2], and especially in this area some articles have been published with salts as distillation additive[3,4].

In this context it is necessary to know the terms 'salting-out' and 'salting-in effects' used in these processes. These effects can be explained by solvation effects which take into account the different affinity of fluid components with the electrolyte compounds which influence the relative fugacity. These effects are always related to a reference component, which in most cases is not water. For example for the system water-ethanol-KNO_3 one would speak of a salting-out effect regarding the ethanol if the fugacity of the ethanol would rise by adding KNO_3 and a salting-in effect would mean a decrease in fugacity of the ethanol.

A salt can also be regarded as reference component as mentioned in the sylvinite process, in which a salting out effect of KCl can be observed when NaCl is added to an aqueous mixture of NaCl-KCl.

For the description of chemical processes in industrial scale a chemical engineer has the choice between a large amount of models and programs which enable him an accurate description of a lot of processes without electrolyte components easily. The needed thermodynamical data for the model development is nowadays also accessible from large, constantly growing factual data banks like e.g. the Dortmund Data Bank[5].

However the development of models for the description of electrolyte systems was first regarded with raising interest in the 70s of the 20th century. Many of the formerly developed models were based on the simplified considerations of the theory of Debye and Hückel[6] from 1923 which were mostly expanded by empirical terms. An important example for these kinds of models is the Pitzer[7] model, which calculates the excess Gibbs energy as the sum of two contributions. These contributions were the original Debye-Hückel-term for highly diluted electrolyte solutions and an empirically developed term which represents the behavior of higher concentrated electrolyte solutions. This model is of major importance since a large amount of parameters has been published in the literature[8,9,10]. Another approach was chosen around 1980 where the contributions to the excess Gibbs energy were calculated not only by the Debye-Hückel theory but also by g^E models developed from lattice models or 'local composition' models. Examples for these kinds of models are the NRTL model, the Wilson model or the UNIQUAC model and can be found in the literature[11,12,13]. A further development of these methods was the application of the group contribution concept. These models like the ASOG[14] or the UNIFAC[15] model have the advantage to be able to describe a multi component mixture with a relatively small parameter base, since the amount of groups from which the different compounds can be put together is small in comparison to the amount of different compounds. An electrolyte model based on the UNIFAC model, the LIFAC model, was used for the calculation of electrolyte containing systems in 1999[16].

Since in industrial processes the correct calculation of the solubility of salts is of major importance, first measurements concerning the temperature dependence were already performed in the late 19th century[17]. This is why in this work the already established models LIQUAC and LIFAC should be extended to accurately perform calculations regarding the salt solubility in solvent mixtures. For this purpose the models are evaluated and if necessary the parameters are refitted to a larger database than before or revised. The considerations of the modified model of LIFAC and LIQUAC by Kiepe et al.[18] should also be included to obtain a model capable of calculating not only osmotic coefficients and mean activity coefficients but also the behavior of electrolytes in multi component mixtures like solubility, freezing point depressions or vapor liquid equilibrium.

These two models can then build the basis of the so called group contribution equations of state like PSRK[19] or VTPR[20] which are also capable of describing systems with supercritical compounds like CO_2. This will also allow the modeling of the nowadays important processes of the absorption of CO_2 from flue gases in electrolyte containing solutions[21].

2 Phasengleichgewichte

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt stellt die zuverlässige Beschreibung der in der Industrie benötigten Phasengleichgewichte einen wichtigen Faktor für die Auslegung von Trennanlagen dar, da beispielsweise die benötigte Höhe einer Kolonne direkt von den thermodynamischen Eigenschaften und dem Mischphasenverhalten abhängig ist.

In diesem Kapitel sollen die benötigten thermodynamischen Grundlagen elektrolytfreier und elektrolythaltiger Mischphasen angesprochen und Unterschiede zwischen diesen unterschiedlichen Systemen herausgearbeitet werden.

Zunächst soll jedoch auf die Betrachtungsweise idealer Mischphasen eingegangen und die Grundlage für Phasengleichgewichtsbetrachtung herausgestellt werden. Vieles der hier vorgestellten Theorie zu Phasengleichgewichten kann auch aus Lehrbüchern der Thermodynamik entnommen werden[22].

2.1 Ideale Systeme

In einem System aus beliebig vielen Komponenten herrscht Phasengleichgewicht, wenn neben der Temperatur (*T*) und dem Druck (*P*) auch die chemischen Potenziale (μ) der einzelnen Komponenten *i* in allen Phasen gleich sind.

$$T^{\alpha}=T^{\beta} \tag{2.1}$$

$$P^{\alpha}=P^{\beta} \tag{2.2}$$

$$\mu_i^{\alpha}=\mu_i^{\beta} \tag{2.3}$$

Da es sich bei dem chemischen Potenzial um eine Größe handelt, welche nur schwer vorstellbar ist, lässt sich dieses auch über die partiellen molaren Gibbs‘schen Enthalpien ($\overline{g}$) der Komponenten in den einzelnen Phasen ausdrücken.

$$\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}=\overline{g}_i \tag{2.4}$$

Betrachtet man die Gibbs-Duhem-Gleichung, so ergibt sich für den Fall eines thermodynamischen Gleichgewichtes, bei welchem neben dem Druck auch die Temperatur konstant ist, für die Betrachtung molarer Größen:

$$0 = \mathrm{sdT} - \mathrm{vdP} + \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{x_i d\mu_i} \tag{2.5}$$

$$0 = \sum_{\mathrm{i}} \mathrm{x_i d\mu_i} \qquad (\text{für } \mathrm{T, P} = \text{konstant}) \tag{2.6}$$

Da die Temperatur konstant ist, ist der Entropieterm (*sdT*) Null. Das Gleiche gilt für den Volumenterm (*vdP*) aufgrund der Annahme des konstanten Druckes. Die partielle molare Gibbs‘sche Enthalpie eines Stoffes in der Mischung kann durch die partielle molare Gibbs‘sche Enthalpie des Reinstoffs bei Systemdruck und Systemtemperatur dargestellt werden durch:

$$\bar{\mathrm{g}}_{\mathrm{i}} = \mathrm{g}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{rein}}(\mathrm{T,P^o}) + \mathrm{RT}\ \ln\left(\frac{\mathrm{f_i}}{\mathrm{f_i^o}}\right) \tag{2.7}$$

f_i^o ist hierbei die Standardfugazität bei Systemdruck und Systemtemperatur. Hieraus ergibt sich auch das für die thermodynamische Behandlung von Mischphasen wichtige Isofugazitätskriterium, welches besagt, dass auch die Fugazitäten eines Stoffes (f_i) in allen Phasen gleich sein müssen. Fugazitäten bezeichnen hierbei die reale Flüchtigkeit einer Komponente. Damit sind die Größen f_i als ‚reale Partialdrücke‘ aufzufassen.

$$\mathrm{f_i^\alpha = f_i^\beta = \ldots = f_i^x} \tag{2.8}$$

Da in diesem Kapitel nur die ideale Berechnungsweise vorgestellt werden soll, kann für die Fugazitäten auch der Partialdruck der Komponenten eingesetzt werden, welcher sich aus dem Gesamtdruck und dem Molenbruch in der Gasphase *(y_i)* berechnet. Für die Gibbs’sche Mischungsenthalpie ergäbe sich demnach beispielsweise:

$$\bar{\mathrm{g}}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{ideal}}(\mathrm{T, P}) - \mathrm{g}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{ideal,\,rein}}(\mathrm{T},P^{\mathrm{o}}) = \mathrm{RT}\ \ln\left(\frac{\mathrm{f_i}}{\mathrm{f_i^o}}\right) = \mathrm{RT}\ \ln\left(\frac{\mathrm{y_i P}}{\mathrm{P^o}}\right) \tag{2.9}$$

Setzt man für den Subtrahenden den betrachteten Systemdruck *P* nun auf den Standarddruck P^o, dann kürzt sich der Quotient P/P^o zu Eins. Daraus erhält man dann für die Mischungsgröße der Gibbs'schen Enthalpie aus Gleichung (2.5):

$$\Delta g^{ideal} = \sum_i y_i \cdot \left(\bar{g}_i{}^{ideal}(T, P^o) - g_i^{ideal,\,rein}(T, P^o)\right) = RT \sum_i y_i \cdot \ln y_i \tag{2.10}$$

2.2 Realität in elektrolytfreien Systemen

Aufgrund der Tatsache, dass sich real betrachtete Systeme nur selten mit den idealen Vorausberechnungsergebnissen decken, wird bei der Berechnung realer Systeme ein sogenannter Exzessanteil für thermodynamische Größen hinzugefügt. Diese *Exzessgröße* bezeichnet im Hinblick auf das Konzentrationsmaß nicht die in der Lösung befindliche Konzentration, sondern die effektiv wirksame Konzentration eines Stoffes. Ausgedrückt wird diese Abweichung entweder durch einen Fugazitätskoeffizient (φ), welcher die Abweichungen der Fugazität berücksichtigt, oder einen Aktivitätskoeffizienten (γ), welcher die Abweichungen des Konzentrationsmaßes, beispielsweise des flüssigen Molenbruchs, betrachtet.

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i{}^{ideal} + \bar{g}_i{}^{E} \tag{2.11}$$

$$\bar{g}_i{}^{E} = RT\ln(\gamma_i) \tag{2.12}$$

Dieser Ausdruck folgt direkt aus Gleichung (2.9) mit der Bedingung, dass:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \tag{2.13}$$

Weiterhin gilt für die Darstellung der Fugazität der flüssigen Phase mittels Fugazitätskoeffizienten:

$$f_i^L = x_i \varphi_i^L P \tag{2.14}$$

$\bar{g}_i^{ideal}$ bezeichnet in Gleichung (2.11) den Anteil der Gibbs‘schen Enthalpie für die ideale Mischung. Für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten stehen sogenannte g^E-Modelle wie das NRTL-, das Wilson- oder das UNIQUAC-Modell zur Verfügung. Einige dieser Modelle werden in Kapitel 3.3.1 eingehender erläutert. Zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten können Zustandsgleichungen verwendet werden, wie die van der Waals-Gleichung, die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung oder die Peng-Robinson-Gleichung. Für die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten kann folgende Gleichung als Grundlage dienen:

$$\ln\varphi_i = \frac{1}{RT}\int_V^{\infty}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V}\right]dV - \ln(z) \tag{2.15}$$

z stellt in dieser Gleichung den Kompressibilitätsfaktor dar und nimmt im Falle eines idealen Gases den Wert Eins an. Für das Differential $\frac{\partial P}{\partial n_i}$ wird in dieser Gleichung dann die betrachtete Zustandsgleichung eingesetzt und entsprechend abgeleitet. Eine Zusammenstellung unterschiedlicher Zustandsgleichungen findet sich in Kapitel 3.3.3.

2.3 Realität in elektrolythaltigen Systemen

Um die Beschreibung elektrolythaltiger Systeme korrekt durchzuführen ist es zunächst nötig, die bestehenden Unterschiede dieser Systeme im Vergleich zu ‚normalen‘, elektrolytfreien Systemen herauszuarbeiten und zu verstehen. Hierzu ist es wichtig zu wissen, was ein Elektrolyt überhaupt ist.

‘Ein Elektrolyt ist ein Stoff, welcher in fester, flüssiger oder gasförmiger Form in kleinere, geladene Teilchen, die sogenannten Ionen, dissoziiert. Des Weiteren sind Elektrolyte und Mischungen von Elektrolyten in der Lage den elektrischen Strom zu leiten und bilden nach außen hin ein System, welches elektrisch neutral geladen ist. Hierbei ist also die Gesamtladung der Kationen (positiv geladene Ionen) gleich groß der Gesamtladung der Anionen (negativ geladene Ionen) im System.‘

Aus dieser Definition sind die Hauptunterschiede von Systemen mit Elektrolyten direkt zu entnehmen. Der größte Unterschied besteht in der Tatsache, dass die im System befindlichen Komponenten eine Ladung tragen. Diese wirkt sich nicht nur auf die Teilchen in direkter Nachbarschaft aus, sondern zeigt auch eine Wirkung auf weiter entferntere Teilchen (Fernwirkung). Zu diesen Fernwirkungen gehören unter anderem die elektrostatische Abstoßung und die Induzierung von Dipolen durch geladene Teilchen. Die Anzahl der Ladungen welche ein bestimmtes Ion trägt wird üblicherweise als ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung (e) angegeben. Die Elementarladung ist definiert als:

$$\mathrm{e} = 1.60217733 \cdot 10^{-19}\mathrm{C} \tag{2.16}$$

Der Einfluss der Ladung zeigt sich besonders deutlich bei wässrigen Salzsystemen, in welchen sich um die Ionen eine Lösungsmittel-Hülle aufbaut, welche die Ladung abschirmt, die sogenannte *Solvathülle*. Betrachtet man als Lösungsmittel Wasser so wird diese Hülle auch als *Hydrathülle* bezeichnet. Die Raumforderung einer Solvathülle ist neben den elektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels vor allem abhängig von der Ladung des Ions und von der Größe. Hierbei kann vereinfachend angenommen werden: Je größer ein Ion (Ionenradius) oder je kleiner seine Ladung, desto kleiner ist auch die Solvathülle, welche um das Ion gebildet wird. Das bedeutet, dass sich um die relativ kleinen Kationen eine größere Solvathülle ausbilden kann als um die raumfordernden Anionen. Zur Verdeutlichung ist im Folgenden eine vereinfachende Skizze präsentiert, welche den Sachverhalt der Solvathülle plausibel machen soll.

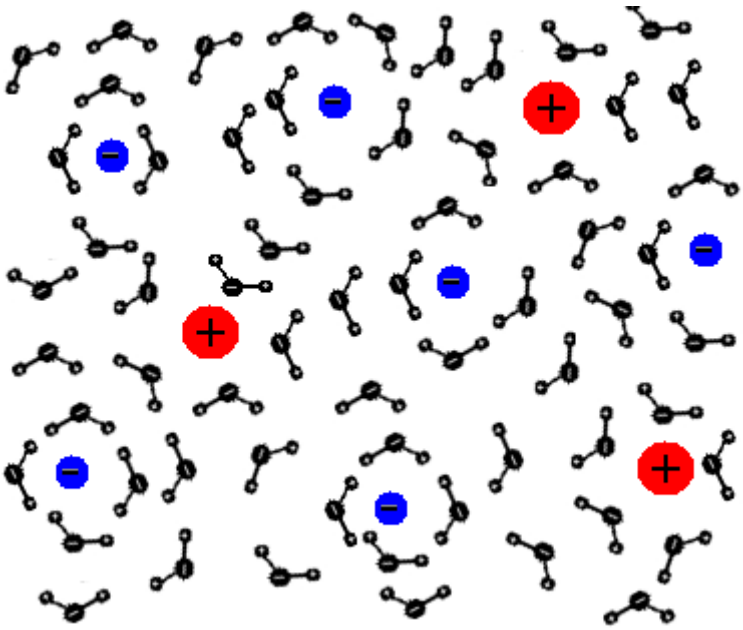


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der Bildung einer Solvathülle um die dissoziierten Ionen in Lösung

Der zweite wichtige Unterschied in einem System mit Elektrolytkomponenten ist die Tatsache, dass Elektrolyte in Ionen zerfallen, wodurch sich die Anzahl der im System befindlichen Komponenten erhöht. Löst man in einem Mol Wasser beispielsweise ein Mol Natriumchlorid, so zerfällt dieses nach folgender Formel in die entsprechenden Ionen:

$$\mathrm{NaCl_S} \leftrightarrows \mathrm{Na^+{}_{aq}} + \mathrm{Cl^-{}_{aq}} \tag{2.17}$$

Aus dieser Betrachtungsweise ergibt sich nicht wie in ‚normalen', elektrolytfreien Systemen ein Molenbruch von $x_{H2O} = 0.5$ für Wasser und $x_{NaCl} = 0.5$ für das Salz, sondern ein Molenbruch von je $x = 1/3$ für Wasser und für die Ionen Natrium (Na^+) und Chlorid (Cl^-). Die Dissoziation eines Salzes führt also formal zu einer Erhöhung der Anzahl der Komponenten im System, weshalb immer klar sein muss, welche Art des Molenbruchs gerade betrachtet wird. Bei dem Zerfall von 2-1-Elektrolyten oder 3-1-Elektrolyten ist diese Situation sogar noch deutlich ausgeprägter, wie sich dem Zerfall des Natriumsulfats entnehmen lässt.

$$\mathrm{Na_2SO_4} \leftrightarrows 2\,\mathrm{Na^+} + \mathrm{SO_4{}^{2-}} \tag{2.18}$$

Hierbei entstehen aus einem Teilchen Salz sogar insgesamt drei Teilchen (Ionen) mit zwei unterschiedlichen Ladungsmengen (+1 und -2). Allgemein lassen sich die Molenbrüche der Komponenten in elektrolythaltigen Systemen definieren durch:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{komp} n_{komp} + \sum_k n_k + \sum_a n_a} \tag{2.19}$$

Hierbei sind n_i die Stoffmengen der einzelnen im System befindlichen Komponenten und die Indizes *komp*, *k* und *a* stehen für die Stoffmengen der Lösungsmittel**komp**onenten, der **K**ationen und der **A**nionen. Der Index *i* bezeichnet hierbei ein beliebiges Teilchen im betrachteten System.

Bei der Berechnung von Elektrolytsystemen sind außerdem noch drei weitere wichtige Unterschiede zu nennen. Diese ergeben sich aus der Tatsache, dass Elektrolyte in reiner Form meist nicht als flüssige Stoffe sondern als Feststoff (z.B.: NaCl) oder als Gas (z.B.: HCl) vorliegen. Des Weiteren besitzen sie in Mischungen oft nur einen sehr geringen Molenbruch bzw. sind meist schlecht mischbar oder löslich. Außerdem kann kein Reinstoff existieren, welcher sich nur aus einer Ionensorte zusammensetzt aus Gründen der Elektroneutralität. Die Folgen dieser Tatsachen sind die Wahl eines unterschiedlichen Bezugszustandes und eines unterschiedlichen Referenzzustandes im Vergleich zu ‘normalen‘, elektrolytfreien Systemen. In den folgenden zwei Unterabschnitten soll dieser Sachverhalt genauer erklärt werden.

2.3.1 Unterschiedlicher Referenzzustand

Aufgrund der Tatsache, dass Elektrolyte meist als Feststoffe oder als Gase vorliegen und ein Reinstoff, welcher nur aus einer Ionensorte besteht nicht existieren kann, sollte anstelle der traditionellen Normierung des Aktivitätskoeffizienten auf die Reinstoffkomponente eine andere Vorgehensweise angestrebt werden. Dies ist begründet in der Tatsache, dass sich die reinen Elektrolyte bei Systemdruck und Systemtemperatur dramatisch in ihren Eigenschaften von den Eigenschaften in der flüssigen Mischung unterscheiden.

Um trotz allem den gleichen Referenzzustand beibehalten zu können wurde vorgeschlagen, eine hypothetische unterkühlte Schmelze als Bezugszustand zu verwenden, da in diesem Fall der Aktivitätskoeffizient auch, wie bei ‚normalen' Systemen, im Falle der reinen Komponente den Wert Eins annimmt.

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ , wenn } x_i \rightarrow 1 \tag{2.20}$$

Diese Normierung kann jedoch nur durchgeführt werden, wenn lediglich der Elektrolyt und nicht die in der Lösung befindlichen Aktivitäten der Ionen betrachtet werden. Eine andere Vorgehensweise an dieses Problem zeigt sich durch die Wahl eines unterschiedlichen Referenzzustandes. Hierbei wird der Aktivitätskoeffizient nun nicht mehr auf den reinen Elektrolyten, sondern auf die unendlich verdünnte Lösung des Elektrolyten bzw. der Ionen normiert. Ein weiterer Vorteil dieser Normierung besteht darin, dass ein reiner Elektrolyt immer noch aus Ionen bestehen würde, also immer noch formal eine Mischung wäre. Eine Realisierung eines Stoffes, welcher lediglich aus einer Ionensorte besteht, ist bisher, wie bereits erwähnt, unmöglich. Diese Normierung bedeutet nun, dass der Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten den Wert Eins aufweist, wenn der Molenbruch des Lösungsmittels Eins wird.

$$\gamma^*_{\text{Elektrolyt}} \rightarrow 1 \text{ , wenn } x_{sol} \rightarrow 1 \tag{2.21}$$

Um diese beiden unterschiedlich normierten Aktivitätskoeffizienten ineinander umzurechnen wird nur der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung (γ_i^∞) benötigt. Das bedeutet:

$$\gamma_i{}^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \tag{2.22}$$

Anschaulich bedeutet dies, dass der auf den reinen Stoff normierte Aktivitätskoeffizient (γ_i) den Wert des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ_i^∞) annimmt, wenn die Lösung als unendlich verdünnte Lösung des betrachteten Elektrolyten vorliegt, da in diesem Fall der auf die unendliche Verdünnung normierte Aktivitätskoeffizient (γ_i^*) Eins wird. Diese Normierung wird auch als unsymmetrische Normierung bezeichnet, da der Bezugszustand und der Referenzzustand nicht mehr identisch sind.

2.3.2 Unterschiedlicher Bezugszustand

Wie oben bereits erwähnt ist im reinen Elektrolyten das Konzentrationsmaß (der Molenbruch) der Ionen ungleich Eins, da immer positiv und negativ geladene Ionen im Ladungsgleichgewicht stehen müssen, weshalb auch für die Konzentration eine andere Größe Verwendung findet. Da die Löslichkeit im Allgemeinen relativ niedrig ist, hat man sich entschieden, anstelle des Molenbruchs *x* die Molalität *m* als Konzentrationsmaß für Elektrolyte einzuführen. Diese ist definiert als die molare Menge einer Komponente pro kg Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Das bedeutet für ein Ion oder ein Salz:

$$m_i = \frac{n_i}{\sum_{sol} n_{sol} M_{sol}} \tag{2.23}$$

Der Term unterhalb des Bruchstrichs wird meist jedoch aus den salzfreien Molenbrüchen x_i‘ und den molaren Massen der Lösungsmittel berechnet und nicht aus den Molmengen. Neben der Molalität ist auch die Molarität *c* eine durchaus gebräuchliche Größe, welche definiert ist als Molmenge des Elektrolyten pro Liter Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Die Mola**l**ität hat jedoch den entscheidenden Vorteil, dass sie ist im Gegensatz zur Mola**r**ität nicht temperaturabhängig ist (*c=f(T)*), da sich die Dichte und somit auch das Volumen des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches bei Variation der Temperatur ändern.

Allgemein kann man das chemische Potenzial also ausdrücken durch:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln(\varsigma_i \cdot \gamma_i) \tag{2.24}$$

Der Bezugszustand liegt vor, wenn sowohl das Konzentrationsmaß als auch der Aktivitätskoeffizient der betrachteten Komponente den Wert Eins annehmen. Für Nichtelektrolyte ergibt sich kein Problem, da der Aktivitätskoeffizient bei einem Molenbruch von Eins auf den Wert Eins normiert wird. Bei der Betrachtung von Elektrolyten gilt dies nicht. Da hier bei einer Molalität von Eins die reale Aktivität vom Wert Eins abweicht (siehe Abbildung 3) ist dieser Zustand als nicht realisierbarer, oder ‘hypothetischer Standardzustand‘ zu verstehen.

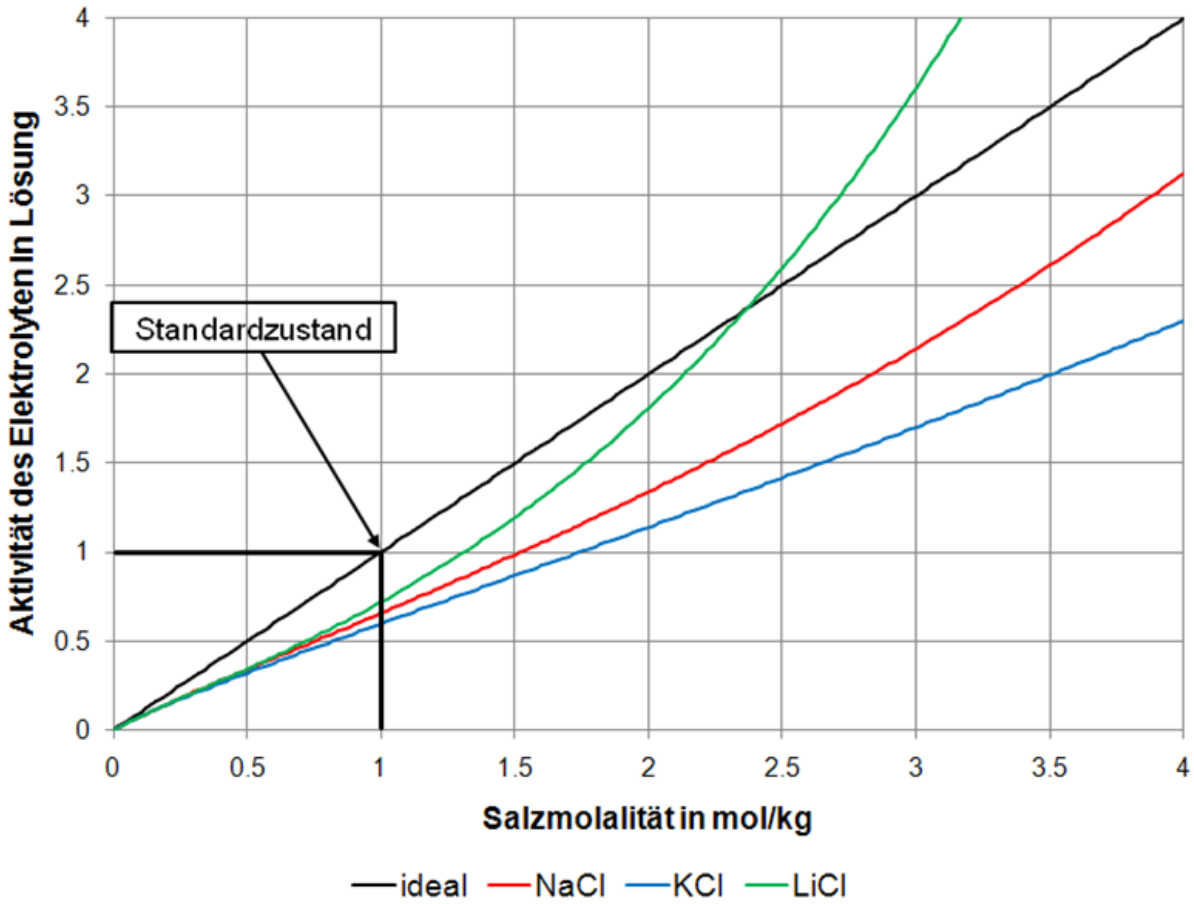


Abbildung 3: Die Aktivität einiger ausgewählter Salze mit dem LIQUAC-Modell im Vergleich zur hypothetisch idealen Lösung

Durch die unterschiedlichen Konzentrationsmaße (*x*, *m*, *c*) und die Normierung auf die unendliche Verdünnung (*) ist es möglich, das chemische Potenzial auf unterschiedliche Weise auszudrücken:

$$\mu_i = \mu_i^{o,x} + RT\ln(x_i \cdot \gamma_i{}^x) \tag{2.25}$$

$$\mu_i = \mu_i^{o,m} + RT\ln(m_i \cdot \gamma_i{}^m) \tag{2.26}$$

$$\mu_i = \mu_i^{o,c} + RT\ln(c_i \cdot \gamma_i{}^c) \tag{2.27}$$

Oder normiert auf den Zustand der unendlichen Verdünnung:

$$\mu_i = \mu_i^{*,x} + RT\ln(x_i \cdot \gamma_i^{*,x}) \tag{2.28}$$

$$\mu_i = \mu_i^{*,m} + RT\ln(m_i \cdot \gamma_i^{*,m}) \tag{2.29}$$

$$\mu_i = \mu_i^{*,c} + RT\ln(c_i \cdot \gamma_i^{*,c}) \tag{2.30}$$

Eine Umrechnung des Aktivitätskoeffizienten von der Einheit des Molenbruchs in die Einheit der Molalität kann durch folgende Gleichung realisiert werden:

$$\ln\gamma_i^{*,m} = \ln\gamma_i^{x} - \ln\gamma_i^{\infty,x} + \ln\left(\sum_{sol} x_{sol}\right) \tag{2.31}$$

Auf die Ableitung von Gleichung (2.31) soll im Folgenden eingegangen werden. Zunächst setzt man die chemischen Potenziale aus Gleichung (2.28) und Gleichung (2.29) gleich, da über beide Gleichungen der gleiche Wert für das chemische Potenzial beschrieben wird.

$$\mu_i = \mu_i^{*,x} + RT\ln\left(x_i\gamma_i^{*,x}\right) = \mu_i^{*,m} + RT\ln\left(m_i\gamma_i^{*,m}\right) \tag{2.32}$$

Durch Umstellen erhält man:

$$\frac{\mu_i^{*,x} - \mu_i^{*,m}}{RT} = \ln\left(\frac{m_i\gamma_i^{*,m}}{x_i\gamma_i^{*,x}}\right) \tag{2.33}$$

Diese konstante Potenzialdifferenz gilt an allen Stellen der Konzentrationsskala, also auch am Punkt der unendlichen Verdünnung. Deshalb können die beiden Aktivitätskoeffizienten, die an diesem Punkt auf Eins normiert sind, heraus gekürzt werden.

Setzt man nun für die Molalität und den Molenbruch die Stoffmengen und die molare Masse ein, so erhält man:

$$\ln\left(\frac{m_i}{x_i}\right) = \ln\left(\frac{\frac{n_i}{\sum_{sol} n_{sol} M_{sol}}}{\frac{n_i}{\sum_{sol} n_{sol} + \sum_{ions} n_{ions}}}\right) = \ln\left(\frac{\sum_{sol} n_{sol} + \sum_{ions} n_{ions}}{\sum_{sol} n_{sol} M_{sol}}\right)$$
$$= \ln\left(\overbrace{\frac{\sum_{sol} n_{sol}}{M_{mix}}}^{\text{Term 1}} + \overbrace{\frac{\sum_{ions} n_{ions}}{\sum_{sol} n_{sol} M_{sol}}}^{\text{Term 2}}\right) \tag{2.34}$$

Term 2 in der Klammer geht bei unendlicher Verdünnung gegen Null, da die Summe der Stoffmengen der Ionen n_{ions} an diesem Punkt Null sind. Setzt man diese Gleichung in Gleichung (2.33) ein, erhält man:

$$\ln\left(\frac{m_i \gamma_i^{*,m}}{x_i \gamma_i^{*,x}}\right) = \ln\left(\frac{\sum_{sol} n_{sol}}{M_{mix}}\right) \tag{2.35}$$

Dies ist zulässig, da die Potenzialdifferenz dividiert durch *RT*, wie oben bereits erwähnt, eine Konstante darstellt und an jedem Punkt der Konzentrationsskala gleich sein muss. Durch Umstellen kann nun folgende Gleichung erhalten werden:

$$\gamma_i^{*,m} = \frac{x_i \gamma_i^{*,x} \sum_{sol} n_{sol}}{m_i M_{mix}} = \gamma_i^{*,x} \cdot \frac{\sum_{sol} n_{sol} M_{sol} \cdot \sum_{sol} n_{sol}}{(\sum_{sol} n_{sol} + \sum_{ions} n_{ions}) M_{mix}}$$
$$= \gamma_i^{*,x} / \frac{\sum_{sol} n_{sol} + \sum_{ions} n_{ions}}{\sum_{sol} n_{sol}} = \gamma_i^{*,x} \cdot \sum_{sol} x_{sol} \tag{2.36}$$

Logarithmiert und unter Zuhilfenahme der bereits angesprochenen Definition für die Umrechnung der unterschiedlichen Referenzzustände (Gleichung (2.22)) ergibt sich die oben bereits dargestellte Gleichung (2.31).

3 Modelle zur Beschreibung von Elektrolytsystemen

Um die Realität der Komponenten in Elektrolytlösungen zuverlässig zu beschreiben, wurden in der geschichtlichen Entwicklung unterschiedliche Herangehensweisen gewählt. Allen ist gemein, dass sie sich meist auf das Gesetz von Debye und Hückel beziehen und dieses erweitern. Die Debye-Hückel-Theorie oder das Debye-Hückel-Grenzgesetz stellt eine mathematisch korrekte Lösung für das Problem eines punktförmigen, sphärischen Ladungsträgers in einer unendlich verdünnten Lösung dar und ist deshalb bei stärker konzentrierten Lösungen meist nicht als adäquates Modell für die Beschreibung geeignet (siehe Abbildung 4).

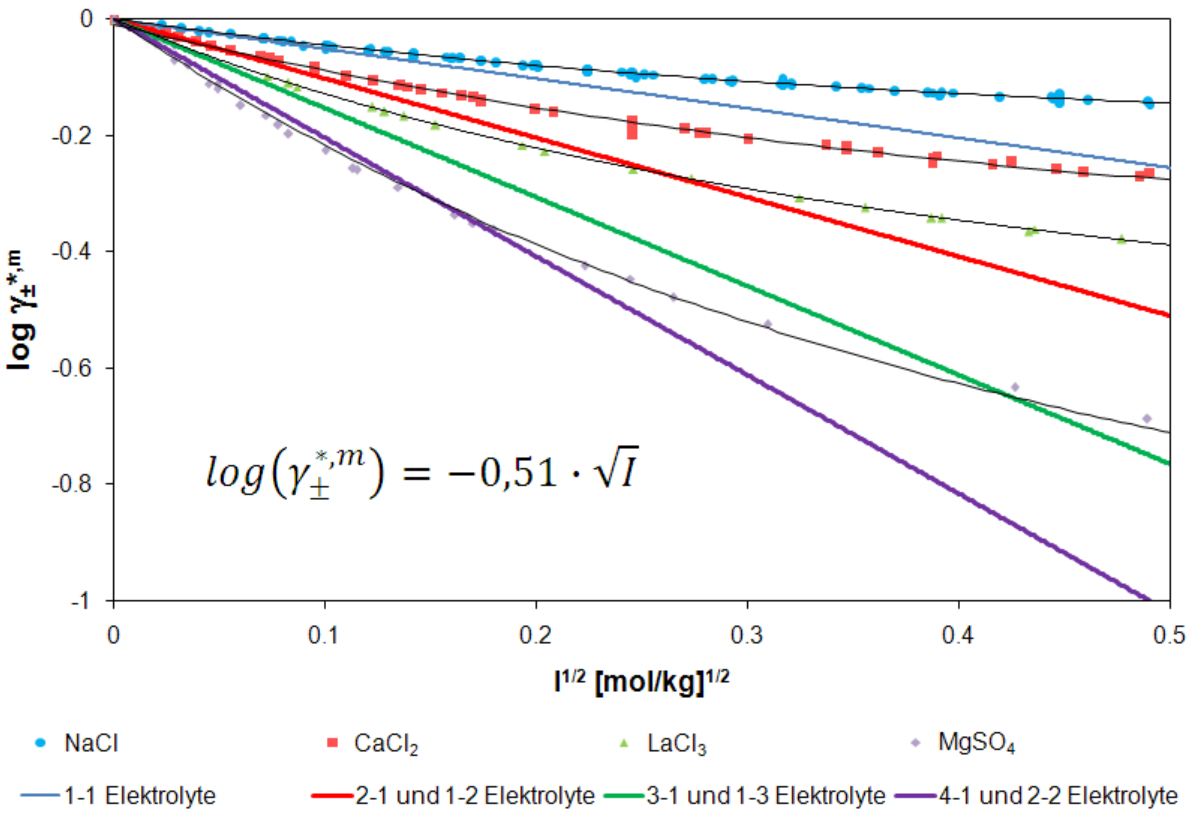


Abbildung 4: Die Debye-Hückel-Theorie für unterschiedliche Elektrolyt-Typen in wässriger Lösung bei T = 298.15 K im Vergleich zu experimentellen Werten

In Abbildung 4 sind die Aktivitätskoeffizienten verschiedener Elektrolyte in Wasser bei 25°C aufgetragen, wobei für die Berechnung die im Diagramm angegebene vereinfachte Debye-Hückel-Gleichung für Wasser verwendet wurde. Bei anderen Temperaturen und Lösungsmittelzusammensetzungen ist der Vorfaktor von -0.51 verschieden. Aufgrund der Bedeutung für die Entwicklung modernerer Elektrolytmodelle soll an dieser Stelle eine kurze Herleitung und die wichtigsten Ideen der Debye-Hückel-Theorie vorgestellt werden.

3.1 Die Debye-Hückel-Theorie

Die gesamte hier zusammengestellte Herleitung kann auch in ähnlicher Form dem Internet[23] oder verschiedenen Büchern der physikalischen Chemie[24,25] entnommen werden

Den Ausgangspunkt für die Debye-Hückel-Theorie[6] bildet die Poisson'sche Gleichung. Diese ist definiert als:

$$\mathrm{E(r)} = -\nabla\Phi\mathrm{(r)} \tag{3.1}$$

Bei der Betrachtung eines Ions ist es zweckmäßig, eine kugelsymmetrische Betrachtungsweise heranzuziehen, da diese, im Unterschied zu kartesischen Koordinaten, nur von einer Variablen, nämlich dem Abstand zur Ladungsquelle abhängig ist.

Das bedeutet, dass die elektrische Feldstärke E in einer Materie vom örtlichen Potenzial $\Phi(r)$ abhängig ist. Diese Ortsabhängigkeit wird ausgedrückt durch den sogenannten Nabla-Operator ∇, welcher die einfache Ableitung nach dem Ort darstellt. Betrachtet man nur eine Dimension, in unserem Fall also den Radius r, wäre dieser Operator also definiert als:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} \tag{3.2}$$

Werden beide Seiten von Gleichung (3.1) erneut differenziert, so erhält man:

$$\nabla\mathrm{E(r)} = -\Delta\Phi\mathrm{(r)} \tag{3.3}$$

Nach der 1. Maxwell'schen Gleichung ist die doppelte Differentiation des örtlichen Potenzials, welches hier durch den Laplace-Operator Δ ausgedrückt ist, definiert als:

$$\nabla\mathrm{E(r)} = \frac{\varrho\mathrm{(r)}}{\varepsilon_0\varepsilon_\mathrm{r}} \tag{3.4}$$

Hierbei ist ϱ die Ladungsdichte im Abstand r von der Ladungsquelle und ε bezeichnet die relative Dielektrizitätskonstante, wobei ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums (Lösungsmittels) darstellt und ε_0 durch die elektrische Feldkonstante gegeben ist (absolute Dielektrizitätskonstante des Vakuums).

Substituiert man diesen Ausdruck in Gleichung (3.3), so ergibt sich:

$$-\Delta\Phi(r) = \frac{\varrho(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{3.5}$$

Dies entspricht der Poisson'schen Gleichung für ein elektrisches Feld. In Polarkoordinatenschreibweise[26] ergibt sich dann:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r}\right) = -\frac{\varrho(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{3.6}$$

Die Ladungsdichte ϱ kann durch die örtliche Ionendichte $N_i(r)$ beim betrachteten Abstand r zur Ladungsquelle ausgedrückt werden:

$$\varrho(r) = \sum_i z_i e_0 N_i(r) \tag{3.7}$$

z_i ist hierbei die Ladung des Ions i und e_0 ist die Elementarladung (siehe Gleichung (2.16)). Die Ionenladungsdichte kann als wahrscheinlichste Teilchenzahldichte durch eine Verteilungsfunktion ausgedrückt werden. In diesem Fall verwendet man die Boltzmann-Verteilung, aus der sich dann die folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{N_i(r)}{\overline{N}_i} = \exp(-\beta\varepsilon_i) = \exp\left(-\frac{z_i e_0 \Phi(r)}{kT}\right) \tag{3.8}$$

β ist in der Boltzmann-Statistik gegeben durch $(k \cdot T)^{-1}$ und dementsprechend ist der Term oberhalb des Bruchstrichs im Exponentialterm die Energie ε_i. $\overline{N}_i$ ist in der Gleichung die mittlere Teilchenzahldichte. Setzt man diese Gleichung für $N_i(r)$ in Gleichung (3.7) ein, so erhält man für die Ladungsdichte:

$$\varrho(r) = \sum_i z_i e_0 \overline{N}_i \exp\left(-\frac{z_i e_0 \Phi(r)}{kT}\right) \tag{3.9}$$

Da das elektrische Potenzial *Φ(r)* eine reziproke Abhängigkeit des Abstandes aufweist (siehe Gleichung (3.10)), kann für sehr verdünnte Lösungen davon ausgegangen werden, dass der absolute Wert in Metern sehr groß im Vergleich zum absoluten Wert der Elementarladung (siehe Gleichung (2.16)) ist.

$$\Phi(r) = kQ\frac{1}{\vec{x} - \vec{x'}} \tag{3.10}$$

Q bezeichnet hierbei die Ladungsmenge und die vektorielle Differenz (*x*-*x*‘) beschreibt den Abstand zweier Ladungen voneinander. Aufgrund dieser Überlegung ist der Wert oberhalb des Bruchstrichs im Exponentialterm von Gleichung (3.9) stets viel kleiner als unterhalb, wodurch der Gesamtterm viel kleiner als Eins ist. Deshalb kann dieser Term durch eine Taylor-Reihe ausgedrückt werden. Bricht man diese nach dem linearen Glied ab, dann erhält man:

$$e^{-x} \approx 1 - x \tag{3.11}$$

Eingesetzt in Gleichung (3.9) ergibt sich:

$$\varrho(r) = \sum_i z_i e_0 \overline{N}_i \cdot 1 - \sum_i z_i e_0 \overline{N}_i \cdot \frac{z_i e_0 \Phi(r)}{kT} \tag{3.12}$$

Da die Elektroneutralitätsbedingung gelten muss, ergibt die erste der beiden Summen den Wert Null. Weiterhin kann die Teilchenzahldichte $\overline{N}_i$ durch die Avogadrozahl und die Konzentration ausgedrückt werden ($\overline{N}_i = N_A \cdot c_i$). Wird außerdem die Ionenstärke als Konzentrationsmaß verwendet, welche folgendermaßen definiert ist:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 \cdot c_i \tag{3.13}$$

dann kann durch Einsetzen in Gleichung (3.12) die folgende Beziehung erhalten werden:

$$\varrho(r) = -\frac{2N_A e_0^2 I}{kT} \cdot \Phi(r) \tag{3.14}$$

Setzt man diese Gleichung in die Differenzialgleichung (Gleichung (3.6)) ein, so ergibt sich die Poisson-Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r}\right) = \frac{2N_A e_0^2 I}{kT\varepsilon_0\varepsilon_r} \cdot \Phi(r) = \left(\frac{1}{\beta}\right)^2 \cdot \Phi(r) \tag{3.15}$$

In diesem Fall steht β nicht für $(k \cdot T)^{-1}$ wie bei der Boltzmann-Verteilung, sondern dient lediglich als Variable, in der die unterschiedlichen Konstanten zusammengefasst sind. Bringt man nun das Potenzial auf die andere Seite, so kann die Differentialgleichung nach Tabellenwerken durch folgenden Ansatz gelöst werden:

$$\Phi(r) = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{\beta}} + \frac{B}{r} e^{\frac{r}{\beta}} \tag{3.16}$$

A und B stehen hierbei für die Integrationskonstanten, die im Folgenden noch durch die vorgegebenen Grenzbedingungen bestimmt werden müssen. Da $\Phi(r)$ für $r \rightarrow \infty$ gegen Null gehen muss, weil sich kein Potenzial in unendlicher Entfernung zu einer Ladungsmenge einstellt, ergibt sich für die Integrationskonstante B der Wert Null, da auf keine andere Weise diese Grenzbedingung erfüllt werden kann. Weiterhin muss auch die Elektroneutralitätsbedingung gültig sein, weshalb sich bei der Integration über den kompletten Bereich der Elektronenwolke (Ladungsdichte siehe Gleichung (3.14)) vom minimalen Abstand $r = \alpha$ bis $r \rightarrow \infty$ der negative absolute Ladungswert des Zentralions einstellen muss.

$$\int_V \varrho dV = -4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot A \cdot \int_{\frac{\alpha}{\beta}}^{\infty} \frac{r}{\beta} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \cdot d\left(\frac{r}{\beta}\right) = -z_i \cdot e_0 \tag{3.17}$$

Daraus kann für die Integrationskonstante A erhalten werden:

$$A = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{e^{\frac{\alpha}{\beta}}}{\left(1 + \frac{\alpha}{\beta}\right)} \quad , \qquad B = 0 \tag{3.18}$$

α ist, wie bereits erwähnt, der minimale Abstand der Potenzialwolke zur Zentralladung. Wird der Ausdruck in Gleichung (3.16) eingesetzt, dann erhält man für das elektrische Potenzial:

$$\Phi(r) = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{e^{\frac{\alpha}{\beta}}}{\left(1+\frac{\alpha}{\beta}\right)} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\beta}}}{r} \tag{3.19}$$

Dieser Ausdruck bezeichnet das Gesamtpotenzial, aber es kann bei Kenntnis des Potenzials, welches durch das reine Ion verursacht wird, in das Potenzial der Wolke umgeformt werden. Das durch das reine Ion verursachte Potenzial ist per Definition für eine sphärische Ladung exakt dem ersten Bruch dividiert durch *r*. Wird dieser Term von Gleichung (3.19) abgezogen, so erhält man für das durch die Wolke verursachte Potenzial:

$$\Phi_W(r) = \left(\frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{e^{\frac{\alpha}{\beta}}}{\left(1+\frac{\alpha}{\beta}\right)} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\beta}}}{r}\right) - \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r} = \frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r}\left(\frac{e^{\frac{\alpha}{\beta}}}{\left(1+\frac{\alpha}{\beta}\right)} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} - 1\right) \tag{3.20}$$

Direkt am Zentralion, also bei minimalem Abstand ($r = \alpha$), ergibt sich damit:

$$\Phi_W(r=\alpha) = -\frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\alpha+\beta} \tag{3.21}$$

Um eine Verbindung zwischen dem erhaltenen elektrischen Potenzial zu dem Realanteil des chemischen Potenzials zu erhalten soll im Folgenden der Ansatz über die nötige elektrische Arbeit für das einbringen einer Ladungsmenge gezeigt werden. Diese ist definiert als:

$$dW_{el.} = \Phi_Z(r)d(z_i e_0) + \Phi_W(r)d(z_i e_0) \tag{3.22}$$

Der erste Term beschreibt hierbei das aufladen des Zentralatoms mit einer bestimmten Ladung $z_i e_0$. Dieses kann bei der Betrachtung des Realanteils des chemischen Potenzials vernachlässigt werden, da der Referenzzustand die unendlich verdünnte Lösung darstellt, in welcher die Ladungen der Ionen schon vorhanden sind. Das elektrische Potenzial der Wolkenbildung für eine Ladung muss aber noch mit der Avogadro-Zahl multipliziert werden, da das chemische Potenzial eine molare Größe ist. Demnach ergibt sich:

$$\mu_i^{real} - \mu_i^{ideal} = N_A \int_0^{z_i e_0} \left[-\frac{z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\alpha+\beta}\right] d(z_i e_0) = RT\ln\gamma_i \tag{3.23}$$

Nach der Integration von Null bis zur Gesamtladung $z_i e_0$ erhält man für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln\gamma_i = -\frac{1}{2} z_i e_0 \frac{N_A z_i e_0}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0(\beta+\alpha)RT} = -z_i^2 \cdot A \cdot I^{\frac{1}{2}} \tag{3.24}$$

Die Variable A ist in dieser Gleichung nur die Zusammenfassung mehrerer Konstanten und nicht die oben verwendete Integrationskonstante. Jetzt kann noch β nach Gleichung (3.15) wieder eingesetzt werden; außerdem kann α vernachlässigt werden, da in einer stark verdünnten Lösung die Wolke viel größer als das Ion selbst ist. Damit folgt dann für A nach Umformen:

$$A = \left(\frac{e_0^2}{4kT\varepsilon_r\varepsilon_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2N_A}{\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.25}$$

3.2 Modifikationen der Debye-Hückel-Theorie

Wie bereits erwähnt, gilt das Debye-Hückel-Grenzgesetz nur in einem sehr geringen Konzentrationsbereich. Etwa bis zu einer Ionenstärke von $I = 0.01\ mol/kg$ können noch ausreichend zuverlässige Ergebnisse erzielt werden. Bei stärker konzentrierten Lösungen wird auch der Faktor α (Eigenvolumen der Ionen) entscheidend, weshalb die Vernachlässigung bei der Herleitung zu einer höheren Ungenauigkeit führt. Durch empirische Erweiterungen des Debye-Hückel-Gesetzes können bei Berücksichtigung des inneren Ionenradius bessere Resultate erzielt werden.[23]

$$\ln\gamma_\pm = \frac{z_+ z_- A\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} \tag{3.26}$$

Diese Beziehung für den Aktivitätskoeffizienten kann dann durch empirische Anteile erweitert werden, etwa durch einen konzentrationsabhängigen linearen Term, welcher die Unterschiede der Dielektrizitätskonstante bei höher konzentrierten Lösungen im Vergleich zu dem reinen Lösungsmittel berücksichtigen.

Diese empirischen Erweiterungen müssen aber nicht unbedingt nur linearer, sondern können auch komplexerer Natur sein. An dieser Stelle sei nur auf zwei der durchaus zahlreichen empirischen Modelle hingewiesen, welche einen hohen Stellenwert in der Beschreibung von Elektrolytsystemen aufweisen. Zum Einen sei hier das Modell nach Bromley angesprochen, welches verschiedentlich in der Literatur zu finden ist[27, 28]. Das wohl am weitesten verbreitete Modell zur Beschreibung von Elektrolytsystemen ist das semiempirische Modell nach Pitzer[7], welches ebenfalls den Vorteil besitzt, dass durch zahlreiche Revisionen eine große Anzahl der benötigten Modellparameter in der Literatur zu finden ist[8, 9, 10]. Für weitere Informationen über Elektrolytmodelle sei der interessierte Leser auf die Literatur verwiesen[29, 30].

Aufgrund der großen Bedeutung für die Beschreibung industrieller Prozesse sind die wichtigsten Gleichungen und Annahmen des Pitzer-Modells im Folgenden noch einmal kurz zusammengefasst. In diesem Modell sind die Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten zerlegt in einen langreichweitigen und einen kurzreichweitigen Term. Ausgegangen wird in diesem Fall von einer Gleichung für die Gibbs'sche Exzessenthalpie der Form:

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = n_w \cdot f(I) + \frac{1}{n_w} \cdot \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I) \cdot n_i \cdot n_j + \frac{1}{{n_w}^2} \cdot \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} \cdot n_i \cdot n_j \cdot n_k \qquad (3.27)$$

n_w bezeichnet bei dieser Gleichung den gewichtsmäßigen Anteil der Lösungsmittelkomponente, n_i, n_j und n_k sind die Stoffmengen der betrachteten Elektrolytkomponente, *f(I)* ist der langreichweitige Term des Aktivitätskoeffizienten und kann durch die Debye-Hückel-Theorie ausgedrückt werden; die Funktionen λ sowie μ sind die empirischen Wechselwirkungsfunktionen dieses Modells, welche zwischen den unterschiedlichen Elektrolytspezies bestehen. Der Aktivitätskoeffizient einer Komponente oder Spezies in der Lösung kann nun durch Differentiation von Gleichung (3.27) nach der Stoffmenge erhalten werden. Es ergibt sich dann:

$$\frac{\partial\left(\frac{G^{exzess}}{R \cdot T}\right)}{\partial n_i} = \ln\gamma_i \qquad (3.28)$$

$$\ln\gamma_i = \frac{{z_i}^2}{2} \cdot f' + 2 \cdot \sum_j \lambda_{i,j} \cdot m_j + \frac{{z_i}^2}{2} \cdot \sum_j \sum_k {\lambda_{i,j}}' \cdot m_j \cdot m_k + 3 \cdot \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} \cdot m_j \cdot m_k \qquad (3.29)$$

f‘ und *λ*‘ sind die oben bereits beschriebenen Funktionen, welche nach der Ionenstärke differenziert wurden. Betrachtet man ein Salz, welches lediglich aus einem Kation und einem Anion besteht und führt einige Zusammenfassungen in den Termen durch, dann ergibt sich die folgende vereinfachte Gleichung:

$$\ln\gamma = |z_M z_X| \cdot f' + m \cdot \frac{2 \cdot \nu_M \cdot \nu_X}{\nu} \cdot B_{MX} + m^2 \cdot \frac{2 \cdot (\nu_M \cdot \nu_X)^{\frac{3}{2}}}{\nu} \cdot C_{MX} \tag{3.30}$$

ν bezeichnet die stöchiometrischen Koeffizienten der Kationen (*M*) oder Anionen (*X*) im Salz, während ein *ν* ohne Index für die Summe beider Koeffizienten steht ($\nu = \nu_M + \nu_X$). Die Parameter B_{MX} und C_{MX} werden jeweils durch eine empirische Funktion bestimmt, in welcher unterschiedliche anpassbare Parameter vorhanden. Die Form dieser Funktionen kann der Literatur entnommen werden[8].

3.3 Modelle für das Verhalten höher konzentrierter Elektrolytlösungen

Um hochkonzentrierte Elektrolytlösungen zu beschreiben und auch die Temperaturabhängigkeit in diesen Systemen zuverlässig wiederzugeben, wurde unlängst vorgeschlagen, die bereits bestehende Debye-Hückel-Theorie mit den modernen g^E-Modellen zu kombinieren. Bei dieser Herangehensweise werden die Wechselwirkungen der Teilchen in den Lösungen in unterschiedliche Reichweiten-Terme zerlegt. Diese können auch als ladungsinduzierte und direkte Nachbarschaftswechselwirkungen eingeordnet werden. Aufgrund der großen Anzahl unterschiedlicher Aktivitätskoeffizientenmodelle soll hier nur eine Auswahl wichtiger Modelle kurz angesprochen werden. Im Folgenden soll dann noch auf Gruppenbeitragsmodelle eingegangen werden und abschließend kurz die bisher erprobten Zustandsgleichungen angesprochen werden, mit welchen es auch möglich ist, Elektrolytsysteme mit überkritischen Komponenten zu beschreiben.

3.3.1 g^E-Modelle

Moderne Aktivitätskoeffizientenmodelle begründen sich überwiegend auf die Theorie der lokalen Zusammensetzung. Diese wurde bereits in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts von Wilson[31] eingeführt und stellt seither den Grundbaustein für die Weiterentwicklung dieser Modelle dar. Diesem Ansatz zugrunde liegen Gittermodelle, welche durch die statistische Thermodynamik bereits durch Flory und Huggins beschrieben wurden[32, 33]. Im Folgenden werden die beiden industriell wichtigsten Modelle UNIQUAC[34] und NRTL[35] kurz vorgestellt, da diese eine enorme Bedeutung für die Prozesssimulation besitzen.

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten durch das UNIQUAC-Modell erfolgt durch die Berechnung zweier Terme. Diese werden als kombinatorischer (*com*) und residualer (*res*) Anteil bezeichnet. Der kombinatorische Anteil beschreibt dabei die entropischen Effekte durch die Mischung der Komponenten, während der residuale Anteil die temperaturabhängigen enthalpischen Effekte beschreibt.

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{com}) + \ln(\gamma_i^{res}) \tag{3.31}$$

Der kombinatorische Anteil ergibt sich aus der Flory-Huggins-Theorie welche kombiniert wird mit dem Konzept der lokalen Zusammensetzung von Wilson. Er wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\ln(\gamma_i^{com}) = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \cdot \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right)\right] \tag{3.32}$$

Hierbei sind V_i und F_i gegeben als die Volumen- bzw. Oberflächenbrüche der Komponenten dividiert durch den Molenbruch:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{3.33}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{3.34}$$

Die Größen r_i und q_i beschreiben das nach Bondi[36] berechnete van der Waals-Volumen bzw. die van der Waals-Oberfläche der betrachteten Komponenten. Der residuale Anteil des Aktivitätskoeffizienten wird berechnet nach folgender Gleichung:

$$\ln(\gamma_i^{res}) = q_i \cdot \left[1 - \ln\left(\sum_j^{sol}\{\Theta_j \Psi_{j,i}\}\right) - \sum_j^{sol}\left(\frac{\Theta_j \Psi_{i,j}}{\sum_k^{sol} \Theta_k \Psi_{k,j}}\right)\right] \tag{3.35}$$

Hierbei sind die Oberflächenanteile Θ der Komponenten und die Wechselwirkungsfunktionen Ψ gegeben als:

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{3.36}$$

$$\Psi_{i,j} = \exp\left(-\frac{a_{i,j}}{T}\right) \tag{3.37}$$

Die Parameter $a_{i,j}$ sind in diesem Fall an experimentelle Werte anpassbare Parameter.

Ein weiteres wichtiges Modell stellt das NRTL-Modell dar (**N**on **R**andom **T**wo **L**iquids). Auch dieses beruht auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung von Wilson und betrachtet ein System dadurch, dass unterschiedliche Zellen miteinander im Gleichgewicht stehen. Der Unterschied dieser Zellen stellt hierbei nur das Zentralatom dar. Bei einem binären Gemisch unterscheidet dieses Modell also zwischen den folgenden zwei Zelltypen:

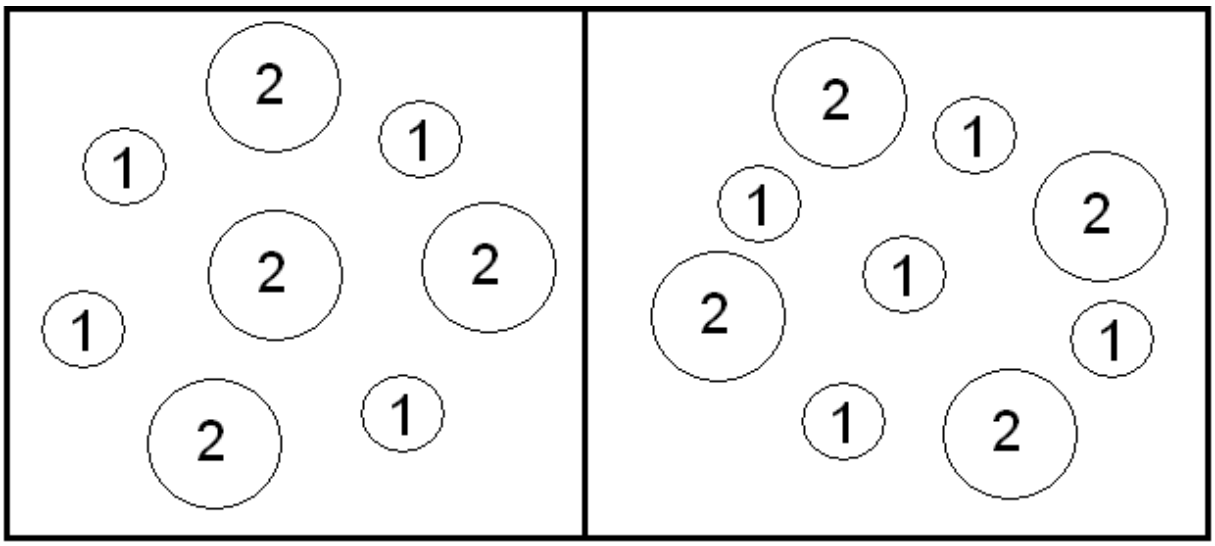


Abbildung 5: Darstellung der unterschiedlichen Zelltypen in einer binären Lösung beim NRTL-Modell

Des Weiteren wurden neben den binären Wechselwirkungsparametern zwischen den unterschiedlichen Spezies außerdem ein ‚Nicht-Zufälligkeits-Parameter' eingeführt (Non-Randomness-Factor), welcher jedoch in den meisten Systemen einen konstanten Wert annimmt. Nur zur Beschreibung stark unsymmetrischer Systeme kann dieser Parameter als zusätzliche anpassbare Größe aufgefasst werden. Dieser Parameter ist deshalb wichtig, da in diesem Modell als Konzentrationsmaß die Molenbrüche verwendet werden und nicht die Volumenbrüche (Wilson) oder berechnete Oberflächen und Volumina der Komponenten (UNIQUAC), wodurch gerade bei asymmetrischen Systemen einige Probleme auftreten können. Die Gleichung für die Gibbs'sche Exzessenthalpie lautet in diesem Fall:

$$\frac{g^E}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^{N} \left(x_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^{N} \tau_{j,i} \cdot G_{j,i} \cdot x_j}{\sum_{k=1}^{N} G_{k,i} \cdot x_k} \right) \tag{3.38}$$

Die Funktionen $G_{i,j}$ und $\tau_{i,j}$ werden berechnet nach:

$$G_{i,j} = \exp\left(-\alpha_{i,j} \cdot \tau_{i,j}\right) \tag{3.39}$$

$$\tau_{i,j} = \frac{\left(g_{i,j} - g_{j,j}\right)}{R \cdot T} \tag{3.40}$$

Hierbei ist $\alpha_{i,j}$ der Non-Randomness-Faktor und es gilt weiterhin $g_{i,j} = g_{j,i}$, was dazu führt, dass in binären Systemen zwei Parameter (Differenzen) angepasst werden müssen. Der Aktivitätskoeffizient ergibt sich aus der Ableitung nach den Molzahlen der Komponenten. Der so erhaltene Term hat die Form:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{N} \tau_{j,i} \cdot G_{j,i} \cdot x_j}{\sum_{k=1}^{N} G_{k,i} \cdot x_k} + \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{x_j \cdot G_{i,j}}{\sum_{k=1}^{N} G_{k,j} \cdot x_k} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{N} \tau_{l,j} \cdot G_{l,j} \cdot x_l}{\sum_{k=1}^{N} G_{k,j} \cdot x_k} \right) \right] \tag{3.41}$$

Diese beiden Modelle wurden deshalb ausgewählt und hier kurz vorgestellt, da sie auch auf Elektrolytsysteme erweitert wurden und es mittlerweile einige Veröffentlichungen in der Literatur zu deren Performance gibt. Diese Modelle werden mit eNRTL[11, 37, 38] und LIQUAC[13, 39, 40, 41] bezeichnet und es besteht bereits eine große Parameterbasis in der Literatur für wässrige Lösungen und teilweise auch für Lösungsmittelgemische.

3.3.2 Gruppenbeitrags-g^E-Modelle

Um die Anzahl der benötigten Parameter möglichst gering zu halten wurde die Möglichkeit diskutiert, die systemrelevanten Moleküle durch Strukturgruppen darzustellen, wodurch sich in einem Multikomponentensystem die Anzahl der unterschiedlichen Strukturgruppen drastisch von der Anzahl der Komponenten unterscheiden kann, da sich diese aus einer vergleichsweise geringen Anzahl an Strukturgruppen zusammensetzen lassen.

Das erste Modell, welches diese Herangehensweise für Multikomponentensysteme zeigte, war das ASOG-Modell[42], welches schon in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde. Diese Abkürzung steht für '**A**nalytical **S**olution **o**f **G**roups' und beschreibt die Vorgehensweise, Moleküle durch bestimmte Strukturgruppen darzustellen. Außerdem wurde auch eine Erweiterung dieses Modells auf die Beschreibung von Elektrolytsystemen durchgeführt. Hieraus entstand dann das eASOG-Modell[14].

Auch das in der Industrie etabliertere UNIQUAC-Modell wurde um das Gruppenbeitragskonzept erweitert. Auf diese Weise entstand das UNIFAC-Modell[43], welches seit seiner Entwicklung eine solch wichtige Rolle einnahm, dass mehrere Artikel veröffentlicht wurden, um die Parameterbasis dieses Modells zu erweitern. Der momentan aktuellste Artikel datiert aus dem Jahr 2003[44]. Um eine bessere Beschreibung der Temperaturabhängigkeit zu gewährleisten, wurde für die anpassbaren Parameter des UNIFAC-Modells eine Temperaturabhängigkeit eingeführt und auf diese Weise entstand das mod. UNIFAC-Modell[45], dessen Parametermatrix mehrfach erweitert wurde. Der Vorteil bei diesem Modell besteht darin, dass auch Exzessenthalpien, Aktivitäskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und asymmetrische Systeme gut beschrieben werden. Der aktuellste Artikel über dieses Modell datiert aus dem Jahr 2006[46]. Auch das UNIFAC-Modell wurde als g^E-Modell für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen in Elektrolytmodellen verwendet und so konnten das eUNIFAC-Modell[15] und das sogenannte LIFAC-Modell[16] entwickelt werden, welche im Laufe der Zeit einigen Modifikationen unterzogen wurden. Hieraus entstand das mod. LIFAC-Modell[18], welches bei Lösungsmitteln welche nur aus einer Strukturgruppe bestehen (z.B.: Wasser oder Methanol) direkt in das mod. LIQUAC-Modell[18] übergeht.

Die wichtigsten Unterschiede des UNIFAC-Modells im Vergleich zum UNIQUAC-Modell sind im Folgenden noch einmal kurz vorgestellt. Im Großen und Ganzen können die Gleichungen (3.31) bis (3.37) verwendet werden, wobei jedoch bei der Gruppenbeitragsmethode die van der Waals-Volumina und van der Waals-Oberflächen der Komponenten (r_i und q_i) aus den Volumina und Oberflächen der Strukturgruppen (R_k, Q_k) berechnet werden müssen. Das bedeutet:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \tag{3.42}$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \tag{3.43}$$

Hierbei ist $\nu_k^{(i)}$ der stöchiometrische Koeffizient der Strukturgruppe k im Molekül i. Der residuale Anteil des Aktivitätskoeffizienten, welcher nun für jede Gruppe einzeln berechnet werden kann, muss des weiteren um einen Referenzwert vervollständigt werden, da die enthalpischen Wechselwirkungen im reinen Stoff additiv definitionsgemäß Null ergeben müssen, also ein Aktivitätskoeffizient von Eins für den Reinstoff erreicht werden muss. Das bedeutet:

$$\ln(\gamma_i^{res}) = \sum_k \nu_k^{(i)} \cdot \left(\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}\right) \tag{3.44}$$

Der erste Term in der Klammer bezeichnet den enthalpischen Term der Strukturgruppe in der betrachteten Mischung aller Strukturgruppen während der zweite Term den enthalpischen Anteil der Strukturgruppe im Reinstoff i bezeichnet. Im letzteren Term werden für die Molenbrüche lediglich die stöchiometrischen Koeffizienten der Strukturgruppen im Reinstoff dividiert durch die Gesamtzahl an Strukturgruppen eingesetzt, so dass bei der Summation dieser Terme über alle Strukturgruppen der Reinstoffkomponente Eins erhalten wird. Zur Berechnung dieser Terme geht man analog zu Gleichung (3.35) vor.

$$\ln\Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln\left(\sum_i^{groups} \{\Theta_i \Psi_{i,k}\}\right) - \sum_i^{groups} \left(\frac{\Theta_i \Psi_{k,i}}{\sum_j^{groups} \Theta_j \Psi_{j,i}}\right)\right] \tag{3.45}$$

Hierbei ist zu beachten, dass vor der Klammer in diesem Fall die Oberfläche der Strukturgruppe und nicht die Oberfläche des Moleküls steht und die Summen nun nicht mehr auf die Komponenten, sondern auf die Strukturgruppen bezogen werden. Auch bei der Berechnung für Θ ist darauf zu achten, dass die korrekten Molenbrüche (X_i) und Oberflächen (Q_i), welche sich aus den Strukturgruppen berechnen, verwendet werden. Die hieraus resultierenden Gleichungen sind:

$$\Theta_i = \frac{X_i Q_i}{\sum_j X_j Q_j} \tag{3.46}$$

$$X_k = \frac{\sum_i \nu_k^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_j^{groups} \nu_j^{(i)} x_i} \tag{3.47}$$

$$\Psi_{i,j} = \exp\left(-\frac{a_{i,j}}{T}\right) \tag{3.48}$$

Die Wechselwirkungsfunktion $\Psi_{i,k}$ kann hierbei direkt aus Gleichung (3.37) übernommen werden, wobei hier die anpassbaren Wechselwirkungsparameter der Strukturgruppen eingesetzt werden. Die große Anzahl bereits bestehender Parameter lässt sich besonders gut durch die aktuellen Parametermatrizen des UNIFAC-[47] und des mod. UNIFAC-Modells[48] verdeutlichen:

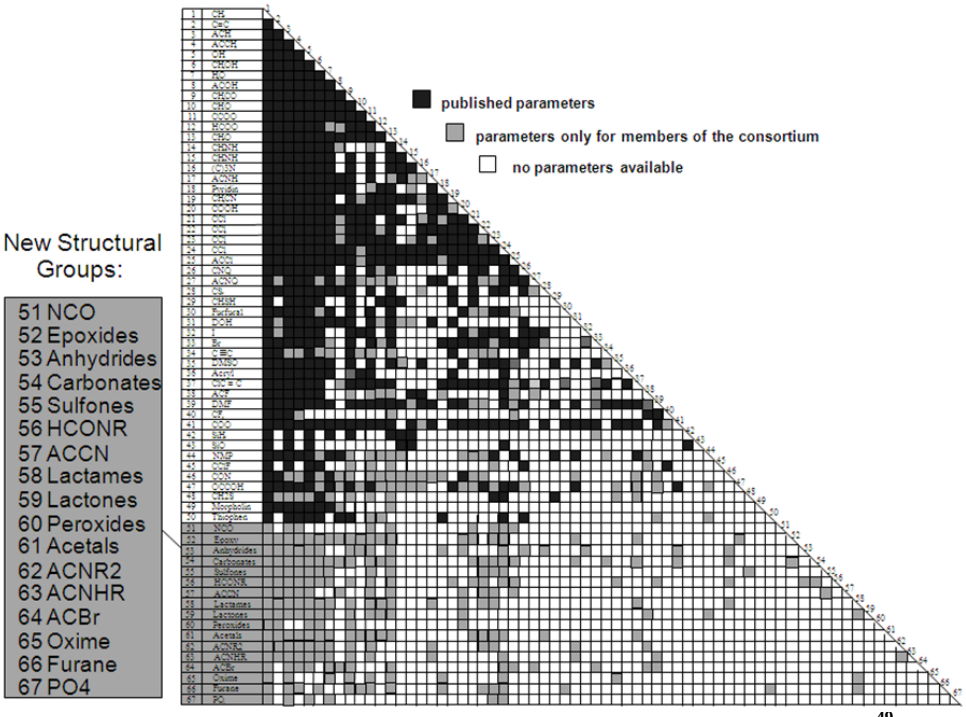


Abbildung 6: Abbildung der UNIFAC-Matrix mit vorhandenen Parametern[49]

3.3.3 Zustandsgleichungen

Im Gegensatz zu den vorgestellten Aktivitätskoeffizientenmodellen für die flüssige Phase, welche auf Gittermodellen beruhen, kann die Realität der Mischung auch durch den Fugazitätskoeffizienten, also einem Realitätsterm für die Dampfphase, beschrieben werden. Hierzu werden im Allgemeinen Zustandsgleichungen verwendet, welche sich von dem idealen Gasgesetz ableiten und, bis auf die Virialgleichung, empirische Erweiterungen dieses Gesetzes darstellen.

Das ideale Gasgesetz ist definiert als:

$$P \cdot v = R \cdot T \tag{3.49}$$

Um nun die Realität korrekt zu berücksichtigen wurde der Kompressibilitätskoeffizient definiert.

$$z \equiv \frac{Pv}{RT} = \frac{PV}{n_T RT} \tag{3.50}$$

Im Falle eines idealen Gases würde dieser genau Eins ergeben. Außerdem fließt der Kompressibilitätskoeffizient in die Berechnung des Fugazitätskoeffizienten in die bereits in Kapitel 2.2 erwähnte Gleichung (2.15) ein:

$$\ln\varphi_i = \frac{1}{RT}\int_V^{\infty}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V}\right]dV - \ln(z) \tag{3.51}$$

Für den Differenzialquotienten können unterschiedliche Zustandsgleichungen verwendet werden, welche sich jedoch generell von folgender allgemeinen Gleichung ableiten lassen:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Theta}{(v^2+\delta v+\varepsilon)} \tag{3.52}$$

b beschreibt in dieser Gleichung das Eigenvolumen der Komponente, also das Volumen, bei welchem keine weitere Kompression möglich ist ($P \rightarrow \infty$). Für $b = 0$ und $\Theta = 0$ ergibt sich wieder das ideale Gasgesetz (siehe Gleichung (3.49)). Eine Übersicht über verschiedene Formen von Zustandsgleichungen ist in der folgenden Tabelle 1 gegeben.

Zustandsgleichung	Θ	δ	ε
van der Waals	a	0	0
Redlich-Kwong	$a \cdot T^{-1/2}$	b	0
Soave-Redlich-Kwong	a(T)	b	0
Peng-Robinson	a(T)	2b	$-b^2$

Tabelle 1: Zusammenstellung unterschiedlicher Zustandsgleichungen

Die für die Berechnung nötigen Parameter *a* und *b* können aus kritischen Größen bestimmt werden. Aufgrund der Tatsache, dass sich am kritischen Punkt einer Komponente ein Sattelpunkt der Zustandsgleichung befindet, müssen an diesem Punkt die erste und zweite Ableitung der Zustandsgleichung den Wert Null ergeben. Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich dann durch Substitution die beiden Parameter erhalten. Für die Redlich-Kwong-Gleichung sind die Lösungen für die beiden Parameter *a* und *b* in den folgenden beiden Gleichungen kurz dargestellt:

$$a=0.42748\frac{R^2T_{kr}^{\frac{5}{2}}}{P_{kr}} \tag{3.53}$$

$$b=0.08664\frac{RT_{kr}}{P_{kr}} \tag{3.54}$$

Dieser Ansatz wird auch als das Zwei-Parameter-Korrespondenzprinzip bezeichnet. Ein weiterer Parameter ergibt sich bei der Betrachtung der Dampfdruckkurve eines beliebigen Stoffes. Trägt man den dekadischen Logarithmus des reduzierten Druckes (P/P_{kr}) gegen die reziproke reduzierte Temperatur $(T/T_{kr})^{-1}$ auf, so ergibt sich eine Gerade, bei welcher bei einer reduzierten Temperatur von $T_r = 0.7$ der Abstand zur idealen Kurve bestimmt wird. Dieser Abstand wird auch als azentrischer Faktor beschrieben und geht auf unterschiedliche Weise in die Berechnung der temperaturabhängigen *a*-Terme der Soave-Redlich-Kwong und der Peng-Robinson-Gleichung ein.

$$\omega \equiv -\log(P_r^s)_{Tr=0.7}-1.00 \tag{3.55}$$

Eine Berücksichtigung dieses Parameters in den Modellen wird auch als Drei-Parameter-Korrespondenzprinzip bezeichnet. Die Vorgehensweise zur Bestimmung des azentrischen Faktors ist exemplarisch in Abbildung 7 für Ethanol gezeigt.

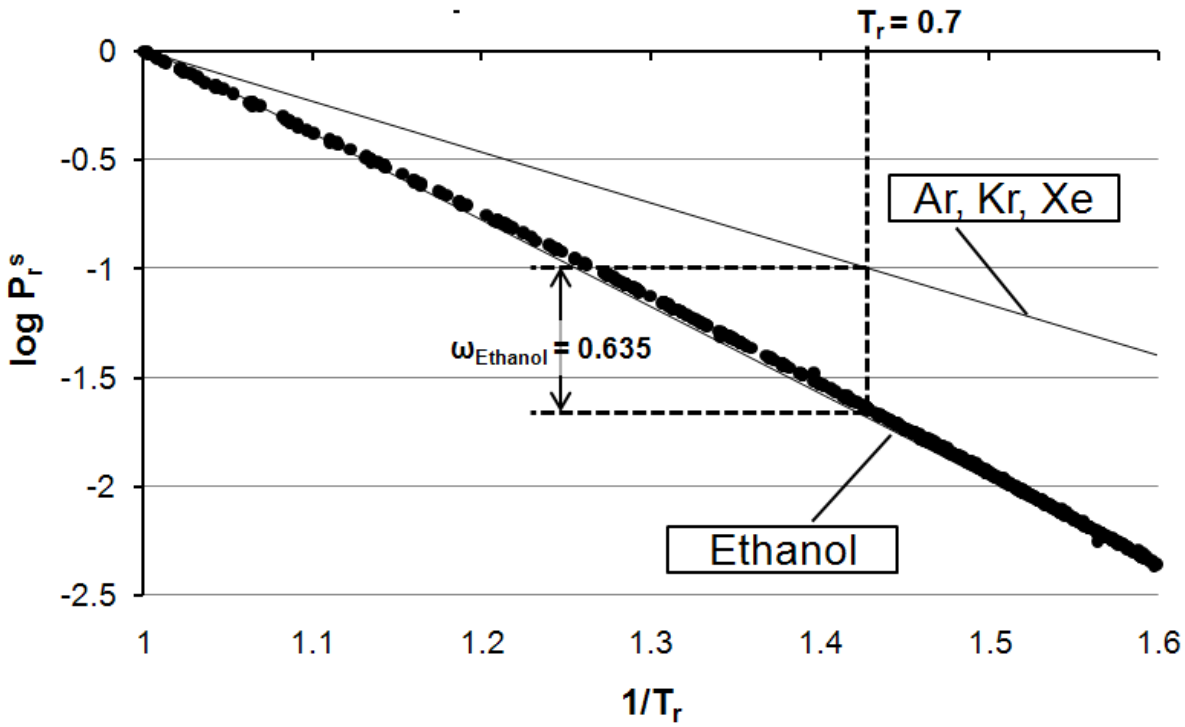


Abbildung 7: Bestimmung des azentrischen Faktors von Ethanol (inklusive exp. Daten aus der DDB[5])

Moderne leistungsfähige Zustandsgleichungen werden meist von der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung oder der Peng-Robinson-Gleichung abgeleitet. Der Vorteil beim Einsatz solcher Zustandsgleichungen ist die zuverlässige Beschreibung auch überkritischer Systeme, wobei im Vergleich zu Gittermodellen der Rechenaufwand weitaus höher ist. Auch eine Kombination der g^E-Modelle mit Zustandsgleichungen wurde in den letzten Jahrzehnten entwickelt. Zu den zwei wichtigsten Modellen, welche das Gruppenbeitragskonzept mit den Zustandsgleichungen verknüpfen, zählen das PSRK-Modell[19], welches als Gruppenbeitragskonzept das UNIFAC-Modell implementiert und als Zustandsgleichung die Soave-Redlich-Kwong- Gleichung verwendet, und das VTPR-Modell[20], welches als g^E-Modell auf mod. UNIFAC zurückgreift und die Zustandsgleichung von Peng-Robinson benutzt. Diese sogenannten Gruppenbeitragszustandsgleichungen wurden außerdem auf Elektrolytsysteme erweitert. Im Falle von PSRK[50] und VTPR[21] lassen sich hierbei in der Literatur unterschiedliche Berechnungsbeispiele und Parameter finden.

4 Das LIFAC*-Modell und das LIQUAC*-Modell

Das LIQUAC- und das LIFAC-Modell wurden aus den g^E-Modellen UNIQUAC und UNIFAC entwickelt, um die Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite in Elektrolytsystemen zu beschreiben. Es handelt sich hierbei um Modelle, welche aus drei Termen zusammengesetzt sind. Hierbei ist neben dem kurzreichweitigen Term auch der mittelreichweitige Term von Bedeutung, welcher aus dem Pitzer-Modell hergeleitet wird. Dieser Term beschreibt die indirekten Ladungseffekte zwischen den Teilchen wie die Wechselwirkungen Ladung-Dipol und Ladung-induzierter Dipol. Neben diesen beiden Termen wird des Weiteren noch die modifizierte Debye-Hückel-Theorie von Macedo[51] verwendet, welche nicht nur auf reine Lösungsmittel, sondern auch auf Lösungsmittelgemische anwendbar ist.

Im Folgenden soll auf die einzelnen Terme separat eingegangen und die benötigten Gleichungen erklärt werden. Anschließend wird kurz auf die Berechnung des zusammengesetzten Aktivitätskoeffizienten der Ionen und der Lösungsmittel und danach auf die bestehenden Probleme der bisherigen Modelle eingegangen. Schließlich werden einige Änderungen dieser originären Modelle vorgestellt, um die bestehenden Probleme zu beheben.

4.1 Long Range-Term

Der Term, welcher im LIQUAC- und LIFAC-Modell die langreichweitigen Beiträge zum Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt, ist hergeleitet aus der Debye-Hückel-Theorie (siehe Kapitel 3.1) und wird für Lösungsmittel und Ionen unterschiedlich berechnet. Der Grund hierfür ist die Ladung, welche bei den Ionen den Hauptanteil der Realität ausmacht, während dieser Anteil bei den Lösungsmitteln nicht vorhanden ist. Ein weiterer Grund für die unterschiedliche Berechnung ist der unterschiedliche Referenz- und Bezugszustand.Die Gleichungen für die Lösungsmittel (*sol*) und Ionen (*ion*) wurden von Fowler und Guggenheim[52] hergeleitet und sehen wie folgt aus:

$$\ln\left(\gamma_{sol}^{x,LR}\right) = \frac{2 \cdot A \cdot M_{sol} \cdot d_{mix}}{b^3 \cdot d_{sol}} \cdot \left[1 + b \cdot \sqrt{I} - \frac{1}{b \cdot \sqrt{I}} - 2\ln\left(b \cdot \sqrt{I}\right)\right] \tag{4.1}$$

$$\ln\left(\gamma_{ion}^{*,m,LR}\right) = -\frac{A \cdot z_{ion}^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} \tag{4.2}$$

Die Unterschiede in Referenz- und Bezugszustand sind durch die Indices der Aktivitätskoeffizienten dargestellt. Die Bezeichnung entspricht dabei der in Kapitel 2.3.1 und 2.3.2 eingeführten Nomenklatur. M_{sol} ist die Molmasse des betrachteten Lösungsmittels, während z_{ion} für die Ladung des betrachteten Ions steht. Die Ionenstärke I ist in der Einheit der Molalität gegeben und ist definiert durch folgende Gleichung:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{ion} z_{ion}^2 \cdot m_{ion} \tag{4.3}$$

Die Umrechnung der Konzentrationsmaße sowie ein minimaler Abstand von 4 pm wurden in die Berechnung der Debye-Hückel-Parameter mit einbezogen und ergeben jeweils eine Lösungsmittel- und temperaturunabhängige Konstante. Die Berechnung dieser Konstanten kann dem Anhang entnommen werden (Anhang A). Zur Berechnung unterschiedlicher Lösungsmittel fließt nun noch die Dichte d sowie die Dielektrizitätskonstante D als lösungsmittelspezifische Größe ein und auf diese Weise ergeben sich folgende Ausdrücke für die Parameter A und b:

$$A = 1.327757 \cdot 10^5 \frac{\sqrt{d_{mix}}}{(D_{mix}.T)^{\frac{3}{2}}} \tag{4.4}$$

$$b = 6.359696 \cdot \frac{\sqrt{d_{mix}}}{\sqrt{D_{mix} \cdot T}} \tag{4.5}$$

Die Mischungsdichte d_{mix} und die Dielektrizitätskonstante der Mischung D_{mix} können als Linearkombination der Dielektrizitätskonstanten der reinen Lösungsmittel mit dem salzfreien Volumenbruch berechnet werden.

$$d_{mix} = \sum_{sol} v'_{sol} \cdot d_{sol} \tag{4.6}$$

$$D_{mix} = \sum_{sol} v'_{sol} \cdot D_{sol} \tag{4.7}$$

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch die Verwendung der empirisch gefundenen Oster-Mischungsregel[53] für die Dielektrizitätskonstante, welche jedoch annähernd dieselben Ergebnisse liefert. Zur Verdeutlichung ist dies in der folgenden Abbildung 8 gezeigt.

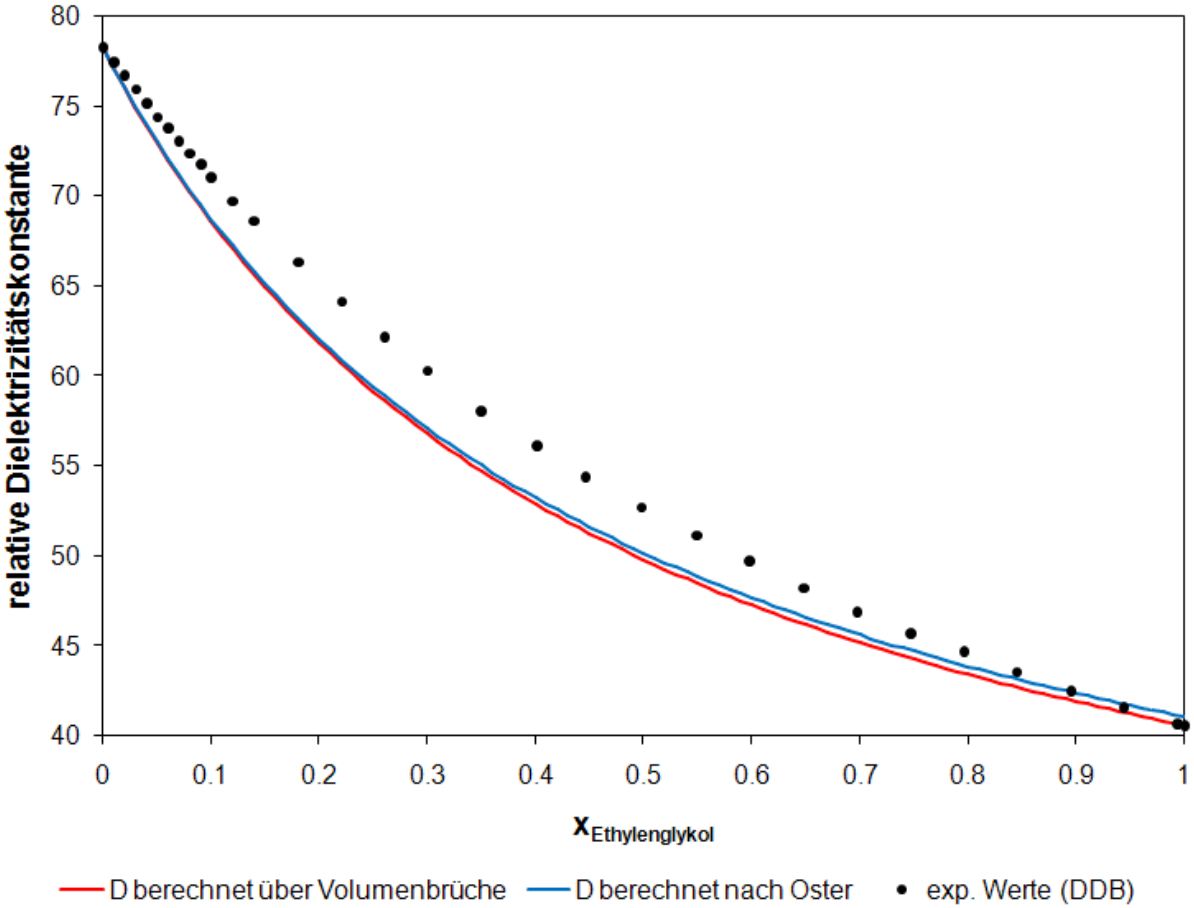


Abbildung 8: Dielektrizitätskonstante in der Mischung Wasser - Ethylenglykol bei T = 298.15 K

$$D_{mix} = D_{H2O} + \left[\frac{(D_{sol} - 1) \cdot (2 \cdot D_{sol} + 1)}{2 \cdot D_{sol}} - (D_{H2O} - 1)\right] \cdot v'_{sol} \tag{4.8}$$

Der salzfreie Volumenbruch v_{sol}‘ kann berechnet werden durch:

$$v'_{sol} = \frac{x'_{sol} \cdot v_{sol}}{\sum_{solv} x'_{solv} \cdot v_{solv}} = \frac{x'_{sol} \cdot \frac{M_{sol}}{d_{sol}}}{\sum_{solv} x'_{solv} \cdot \frac{M_{solv}}{d_{solv}}} \tag{4.9}$$

4.2 Middle Range-Term

Der Middle Range-Term des LIQUAC- und LIFAC-Modells ist abgeleitet von dem bereits in Kapitel 3.2 vorgestellten Pitzer-Modell und beschreibt die indirekten Effekte, welche durch die Ladung hervorgerufen werden. Hierzu zählen neben den Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen auch die Wechselwirkungen zwischen Ladungen und induzierten Dipolen. Für die Gibbs‘sche Exzessenthalpie wurde folgende empirische Gleichung angenommen:

$$\frac{G^{E,MR}}{R \cdot T} = \frac{1}{m_{sol}} \sum_{i=1}^{komp} \sum_{j=1}^{komp} B_{i,j} n_i n_j \tag{4.10}$$

Die Summen gehen hierbei über alle Komponenten im Elektrolytsystem und m_{sol} ist die Menge an Lösungsmittel in kg. Aufgrund der Tatsache, dass gleichgeladene Teilchen sich wegen der intermolekularen Abstoßung nicht in direkter Nachbarschaft zueinander aufhalten werden, kann Gleichung (4.10) um diesen Term gekürzt werden, so dass lediglich die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmitteln und den Ionen sowie zwischen Kationen und Anionen betrachtet werden müssen. Die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln untereinander müssen ebenfalls nicht berücksichtigt werden, da diese keine Ladung besitzen und im Middle Range-Term nur Ladungseffekte betrachtet werden. Die gekürzte Gleichung lautet dann:

$$\frac{G^{E,MR}}{R \cdot T} = \frac{1}{m_{sol}} \left(\sum_{sol} \sum_{ion} B_{sol,ion} n_{sol} n_{ion} + \sum_{k} \sum_{a} B_{k,a} n_k n_a \right) \tag{4.11}$$

Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationsmaße für die Aktivitätskoeffizienten ergeben sich zwei unterschiedliche Gleichungen, eine für die Lösungsmittelkomponenten und eine für die Ionen in der Lösung.

$$\ln\left(\gamma_{sol}^{x,MR}\right) = \sum_{ion}\left[m_{ion} \cdot B_{sol,ion}(I)\right] - \frac{M_{sol}}{M_{mix}}\sum_{solv}\left[\sum_{ion} x'_{solv} \cdot m_{ion} \cdot \left(B_{solv,ion}(I) + I \cdot \frac{\partial B_{solv,ion}(I)}{\partial I}\right)\right] - M_{sol}\sum_{k}\sum_{a}\left[m_k \cdot m_a \cdot \left(B_{k,a}(I) + I \cdot \frac{\partial B_{k,a}(I)}{\partial I}\right)\right] \tag{4.12}$$

$$\ln\left(\gamma_{ion}^{m,MR}\right) = \overbrace{\frac{1}{M_{mix}} \cdot \sum_{sol}\left[x'_{sol} \cdot B_{sol,ion}(I)\right]}^{\text{Term 1}} + \overbrace{\frac{z_{ion}^2}{2 \cdot M_{mix}} \cdot \sum_{sol}\sum_{ions}\left[x'_{sol} \cdot m_{ions} \cdot \frac{\partial B_{sol,ions}(I)}{\partial I}\right]}^{\text{Term 2}} + \overbrace{\sum_{ions}\left[m_{ions} \cdot B_{ions,ion}(I)\right]}^{\text{Term 3}} + \overbrace{\frac{z_{ion}^2}{2} \cdot \sum_{k}\sum_{a}\left[m_k \cdot m_a \cdot \frac{\partial B_{k,a}(I)}{\partial I}\right]}^{\text{Term 4}} \tag{4.13}$$

Diese Gleichungen gelten für das LIQUAC-Modell. Die Molmasse der Lösungsmittelmischung M_{mix} kann durch Linearkombination aus den molaren Massen der Reinstoffe mit den korrespondierenden salzfreien Molenbrüchen x_{sol}‘ erhalten werden:

$$M_{mix} = \sum_{sol}\left[x'_{sol} \cdot M_{sol}\right] \tag{4.14}$$

Um nun noch das Gruppenbeitragskonzept mit einfließen zu lassen, müssen lediglich geringfügige Änderungen in der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten für die Lösungsmittel durchgeführt werden, damit diese aus den Strukturgruppen berechenbar sind. Bei Lösungsmitteln, die lediglich aus einer Strukturgruppe bestehen, ergibt sich also eine Berechnung analog dem LIQUAC-Modell. Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten für die Ionen bei Lösungsmitteln aus mehreren Strukturgruppen bleibt in diesem Fall unverändert mit der Ausnahme, dass nicht mehr über die Lösungsmittel, sondern über alle vorhandenen Strukturgruppen in der Lösung aufsummiert wird. Der veränderte Term zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten für Lösungsmittelgruppen mit dem LIFAC-Modell ist im Folgenden dargestellt.

$$\ln\left(\gamma_{\mathrm{group}}^{\mathrm{x,MR}}\right) = \sum_{\mathrm{ion}}\left[\mathrm{m_{ion}} \cdot \mathrm{B_{group,ion}(I)}\right] - \frac{\mathrm{M_{group}} \cdot \sum_{\mathrm{sol}} \sum_{\mathrm{groups}} \nu_{\mathrm{groups}}^{(\mathrm{sol})} \cdot \mathrm{x'_{sol}}}{\mathrm{M_{mix}}}$$
$$\cdot \sum_{\mathrm{groups}}\left[\sum_{\mathrm{ion}} \mathrm{x'_{groups}} \cdot \mathrm{m_{ion}} \cdot \left(\mathrm{B_{groups,ion}(I)} + \mathrm{I} \cdot \frac{\partial \mathrm{B_{groups,ion}(I)}}{\partial \mathrm{I}}\right)\right] \tag{4.15}$$
$$- \mathrm{M_{group}} \sum_{\mathrm{k}} \sum_{\mathrm{a}}\left[\mathrm{m_k} \cdot \mathrm{m_a} \cdot \left(\mathrm{B_{k,a}(I)} + \mathrm{I} \cdot \frac{\partial \mathrm{B_{k,a}(I)}}{\partial \mathrm{I}}\right)\right]$$

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten eines Lösungsmittels kann nun aus den Strukturgruppen-Aktivitätskoeffizienten sowie den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_j^{(i)}$ der Strukturgruppen in dem betrachteten Reinstoff erfolgen.

$$\ln\left(\gamma_{\mathrm{sol}}^{\mathrm{x,MR}}\right) = \sum_{\mathrm{groups}}\left[\nu_{\mathrm{groups}}^{(\mathrm{sol})} \ln\left(\gamma_{\mathrm{groups}}^{\mathrm{x,MR}}\right)\right] \tag{4.16}$$

Da für die Ionen ein unterschiedlicher Referenzzustand verwendet wird, nämlich die unendlich verdünnte Lösung, muss Gleichung (4.13) noch um den Ausdruck für die Normierung auf die unendlich verdünnte Lösung erweitert werden (siehe Gleichung (2.22)). Da in Term 2 bis Term 4 die Molalitäten der Ionen stehen und diese am Punkt der unendlichen Verdünnung Null sind, fallen diese Terme weg und für den benötigten Term ergibt sich:

$$\ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{*,\mathrm{m,MR}}\right) = \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{m,MR}}\right) - \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{m},\infty\mathrm{MR}}\right) = \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{m,MR}}\right) - \frac{1}{\mathrm{M_{ref}}} \cdot \sum_{\mathrm{ref}}\left[\mathrm{x'_{ref}} \cdot \mathrm{B_{ref,ion}(I)}\right] \tag{4.17}$$

ref steht hierbei für ein Referenz-Lösungsmittel, welches in den originären Modellen als reines Wasser definiert wurde. Bei der Weiterentwicklung des LIFAC- und LIQUAC-Modells ergab sich, dass dieser Referenzzustand bei einer Ionenstärke von $I = 0$ liegen muss, und dass sich deshalb selbst in Elektrolytlösungen, welche nur Wasser als Lösungsmittel besitzen, dieser Term nicht mit dem ersten Term von Gleichung (4.13) heraus kürzen würde. Deshalb wurde ein korrigierter Referenzzustand im mod. LIFAC- und mod. LIQUAC-Modell eingeführt.

$$\ln\left(\gamma_{ion}^{*,m,MR}\right) = \ln\left(\gamma_{ion}^{MR}\right) - \ln\left(\gamma_{ion}^{\infty MR}\right) = \ln\left(\gamma_{ion}^{MR}\right) - \frac{1}{M_{ref}} \cdot \sum_{ref}\left[x'_{ref} \cdot B_{ref,ion}(I = 0)\right] \quad (4.18)$$

Neben den Molalitäten der Ionen m_i, den salzfreien Molenbrüchen der Lösungsmittel x'_{sol} oder Lösungsmittelgruppen (x'_{groups}), den stöchiometrischen Koeffizienten der Strukturgruppen $v_j^{(i)}$ und den Molmassen der Lösungsmittel M_{sol} oder Strukturgruppen M_{group}, ist des Weiteren die Kenntnis der *B*-Funktionen wichtig. Diese haben die simple, empirische Form:

$$B_{i,j}(I) = b_{i,j} + c_{i,j} \cdot \exp\left(a_1 \cdot \sqrt{I} + a_2 \cdot I\right) \quad (4.19)$$

Für die Ableitung nach der Ionenstärke ergibt sich:

$$\frac{\partial B_{i,j}(I)}{\partial I} = \left(\frac{a_1}{2 \cdot \sqrt{I}} + a_2\right) \cdot c_{i,j} \cdot \exp\left(a_1 \cdot \sqrt{I} + a_2 \cdot I\right) \quad (4.20)$$

a_1 und a_2 sind in diesen Gleichungen stoffunspezifische Konstanten und sind an eine Vielzahl experimenteller Daten angepasst. Zwischen den Modellen orig. LIQUAC bzw. orig. LIFAC und den modifizierten Formen mod. LIQUAC bzw. mod. LIFAC besteht ein Unterschied, da ein unterschiedlicher Referenzzustand angenommen wurde. Die Werte a_1 und a_2 sind außerdem unterschiedlich im Hinblick auf die Art der Wechselwirkung. So ergibt sich ein unterschiedlicher Wert für die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Ionen und für interionische Wechselwirkungen. Im Folgenden sind die *B*-Funktionen des mod. LIQUAC-/LIFAC-Modells gezeigt und die unterschiedlichen Werte für a_1 und a_2 können der Tabelle 2 entnommen werden. Zwischen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgruppen und Ionen ergibt sich:

$$B_{i,ion}(I) = b_{i,ion} + c_{i,ion} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.25 \cdot I\right) \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial B_{i,ion}(I)}{\partial I} = \left(\frac{-0.6}{\sqrt{I}} + 0.125\right) \cdot c_{i,ion} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.25 \cdot I\right) \quad (4.22)$$

Für die interionischen Wechselwirkungen ergibt sich:

$$B_{k,a}(I) = b_{k,a} + c_{k,a} \cdot \exp\left(-\sqrt{I} + 0.125 \cdot I\right) \tag{4.23}$$

$$\frac{\partial B_{k,a}(I)}{\partial I} = \left(\frac{-0.5}{\sqrt{I}} + 0.125\right) \cdot c_{k,a} \cdot \exp\left(-\sqrt{I} + 0.125 \cdot I\right) \tag{4.24}$$

Bei einer Ionenstärke von $I = 0$, also bei Vorliegen des Referenzzustandes ergibt sich für den Exponentialterm ein Wert von Eins und man erhält:

$$B_{k,ion}(I = 0) = b_{k,ion} + c_{k,ion} \tag{4.25}$$

Modell	a_1 (Sol-Ion)	a_1 (Ion-Ion)	a_2 (Sol-Ion)	a_2 (Ion-Ion)
Orig. LIQUAC/LIFAC	-1.2	-1	0.13	0.13
Mod. LIQUAC/LIFAC	-1.2	-1	0.25	0.125

Tabelle 2: Unterschiedliche Konstanten für die Berechnung der Middle Range-Funktionen

Erwähnt werden sollte in diesem Zusammenhang außerdem, dass bei den modifizierten Formen des LIQUAC- und LIFAC-Modells die Werte für a_2 bei einigen Salzen variiert wurden, um bessere Resultate, beispielsweise für Lithiumsalze, zu erhalten. Die Nomenklatur in der Literatur sieht für diese Modelle den Parameter $d_{c,a}$ oder d_{Salz} anstelle von a_2 vor, um eine Verwechslungsgefahr mit den Short Range-Parametern auszuschließen.

4.3 Short Range-Term

Für die Kräfte mit kurzer Reichweite, welche auch als Nachbarschaftseffekte bezeichnet werden können, werden in den Modellen LIQUAC und LIFAC das UNIQUAC- oder das UNIFAC-Modell verwendet. Hierbei ergibt sich für die Berechnung der Lösungsmittel und der Ionen zunächst keine Änderung zu den bereits in Kapitel 3.3 vorgestellten Gleichungen (3.31) bis (3.37) und (3.42) bis (3.47). Das bedeutet, dass die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und Lösungsmittel zunächst für den Referenzzustand der reinen Komponente berechnet werden und in der Einheit des Molenbruchs.

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{com}) + \ln(\gamma_i^{res}) \tag{4.26}$$

$$\ln(\gamma_i^{com}) = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \cdot \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right)\right] \tag{4.27}$$

$$\ln(\gamma_i^{res}) = q_i \cdot \left[1 - \ln\left(\sum_j^{groups} \{\Theta_j \Psi_{j,i}\}\right) - \sum_j^{groups} \left(\frac{\Theta_j \Psi_{i,j}}{\sum_k^{groups} \Theta_k \Psi_{k,j}}\right)\right] \tag{4.28}$$

Für die Aktivitätskoeffizienten der Ionen wird anschließend ein Term für den Referenzzustand der unendlich verdünnten Lösung hinzugefügt. Das bedeutet:

$$\ln(\gamma_{ion}^{*,x,SR}) = \ln(\gamma_{ion}^{x,com,SR}) - \ln(\gamma_{ion}^{x,com,\infty,SR}) + \ln(\gamma_{ion}^{x,res,SR}) - \ln(\gamma_{ion}^{x,res,\infty,SR}) \tag{4.29}$$

Für die abgezogenen Terme bei unendlicher Verdünnung für den kombinatorischen und residualen Anteil ergibt sich:

$$\begin{aligned} &\ln(\gamma_{ion}^{x,com,\infty,SR}) + \ln(\gamma_{ion}^{x,res,\infty,SR}) \\ &\quad = 1 - \frac{r_{ion}}{r_{ref}} + \ln\left(\frac{r_{ion}}{r_{ref}}\right) - 5q_{ion} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{ion} \cdot q_{ref}}{r_{ref} \cdot q_{ion}}\right) + \ln\left(\frac{r_{ion} \cdot q_{ref}}{r_{ref} \cdot q_{ion}}\right)\right] \\ &\quad + q_{ion} \cdot \left(1 - \ln(\Psi_{ref,ion}) - \Psi_{ion,ref}\right) \end{aligned} \tag{4.30}$$

Die Referenzwerte beziehen sich auf die unendlich verdünnte Lösung und können im Falle der van der Waals-Volumina und -Oberflächen direkt aus den Linearkombinationen der Volumina oder Oberflächen der Lösungsmittelkomponenten mit den korrespondierenden salzfreien Molenbrüchen berechnet werden:

$$r_{ref} = \sum_{sol} x'_{sol}\, r_{sol} \tag{4.31}$$

$$q_{ref} = \sum_{sol} x'_{sol}\, q_{sol} \tag{4.32}$$

Für die Mischungswerte der Psi-Funktionen $\Psi_{ref,i}$ und $\Psi_{i,ref}$ ergibt sich aus dem UNIQUAC- bzw. UNIFAC-Modell für die unendlich verdünnte Lösung:

$$\Psi_{ref,i} = \frac{\sum_{sol} q_{sol} x'_{sol} \Psi_{sol,i}}{\sum_{solv} q_{solv} x'_{solv}} \tag{4.33}$$

$$\Psi_{i,ref} = \sum_{sol} \frac{q_{sol} x'_{sol} \Psi_{i,sol}}{\sum_k q_k x'_k \Psi_{k,sol}} \tag{4.34}$$

4.4 Berechnung des Gesamt-Aktivitätskoeffizienten

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurden die unterschiedlichen Anteile kurz vorgestellt. Der Logarithmus des Gesamt-Aktivitätskoeffizienten einer Lösungsmittelkomponente und eines Ions in Lösung setzt sich additiv aus den Gleichungen (4.1), (4.12) und (4.26) bzw. (4.2), (4.13) und (4.26) zusammen:

$$\ln(\gamma_{sol}{}^{x}) = \ln(\gamma_{sol}{}^{x,LR}) + \ln(\gamma_{sol}{}^{x,MR}) + \ln(\gamma_{sol}{}^{x,SR}) \tag{4.35}$$

$$\ln(\gamma_{ion}{}^{*,m}) = \ln(\gamma_{ion}{}^{*,m,LR}) + \ln(\gamma_{ion}{}^{*,m,MR}) + \ln(\gamma_{ion}{}^{*,x,SR}) \tag{4.36}$$

Die Gleichung (4.36) ist auf diese Weise noch nicht ganz korrekt, da der Short Range-Term immer noch in der Einheit des Molenbruchs angegeben ist. Zur Umrechnung dieses Aktivitätskoeffizienten kann jedoch einfach die Gleichung (2.36) aus Kapitel 2.3.2 verwendet werden. Auf diese Weise erhält man:

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{ion}{}^{*,m}) = {} & \ln(\gamma_{ion}{}^{*,m,LR}) + \ln(\gamma_{ion}{}^{*,m,MR}) + \ln(\gamma_{ion}{}^{*,x,SR}) \\ & - \ln\left(\frac{M_{ref}}{M_{mix}} + M_{ref} \sum_{ions} m_{ions}\right) \end{aligned} \tag{4.37}$$

oder, falls man als Referenzlösungsmittel die reine Mischung wählt:

$$\ln(\gamma_{ion}{}^{*,m}) = \ln(\gamma_{ion}{}^{*,m,LR}) + \ln(\gamma_{ion}{}^{*,m,MR}) + \ln(\gamma_{ion}{}^{*,x,SR}) + \ln\left(\sum_{sol} x_{sol}\right) \tag{4.38}$$

Eine Beispielrechnung für die Berechnung eines Ionenaktivitätskoeffizienten mit Hilfe des orig. LIQUAC-Modells befindet sich im Anhang B.

4.5 Probleme der bisherigen LIQUAC- und LIFAC-Modelle

Einige Probleme, welche bei den originären Modellen auftreten, sollen im Folgenden angesprochen werden.

Zunächst wird für die Berechnung eine zuverlässige Beschreibung der Reinstoffdaten für Dichte und Dielektrizitätskonstante benötigt. Für die Dichte sind in der Dortmunder Datenbank verschiedene Korrelationsmodelle vorhanden, während dies für die Dielektrizitätskonstante bisher nicht der Fall war.

Die Temperaturabhängigkeit wird in den Weiterentwicklungen des orig. LIQUAC-Modells im ‚Short Range-Term' vernachlässigt, da keine Werte für a_{mn} mit angepasst wurden, obwohl diese Werte die einzige Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten repräsentieren. Der ‚Middle Range-Term' selbst besitzt keine Temperaturabhängigkeit, obwohl dieser den Hauptanteil des Aktivitätskoeffizienten bildet (siehe Abbildung 9).

Des Weiteren wurden, aufgrund der Reduktion der Parameterbasis, erst seit dem mod. LIQUAC- und mod. LIFAC-Modell *r*- und *q*-Werte für die Ionen berechnet, welche für die zuverlässige Beschreibung der Exzessentropie zuständig sind. In den frühen Modellen ist daher die zuverlässige Repräsentierung der Entropie-Effekte nicht gegeben.

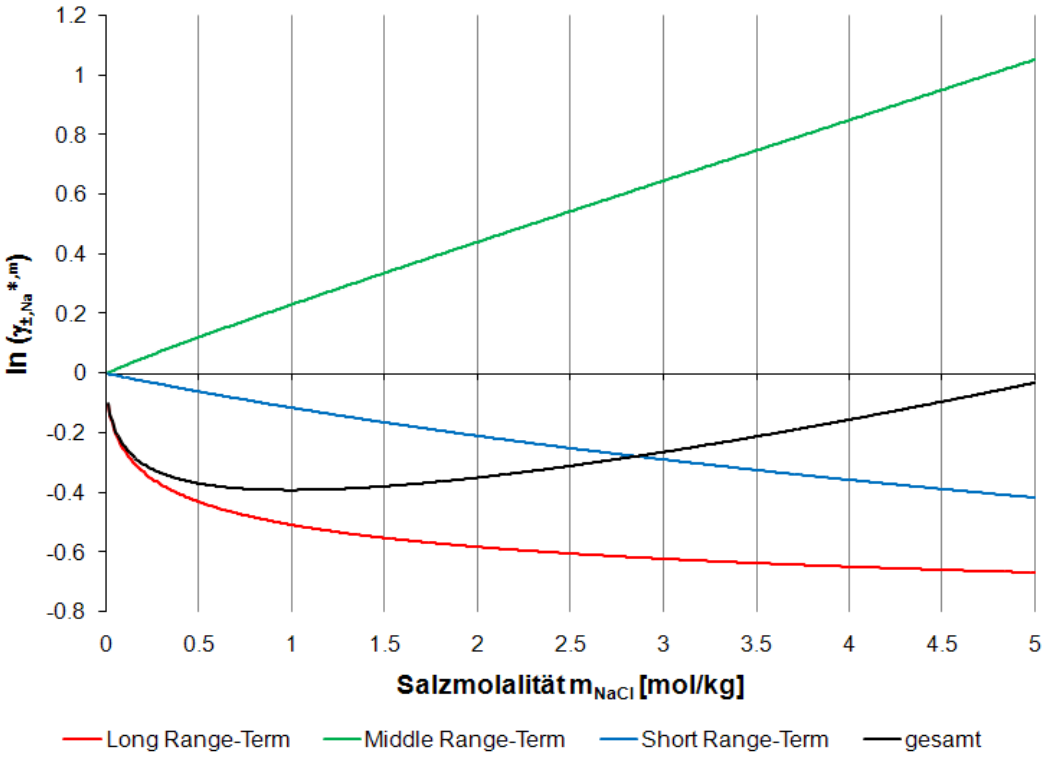


Abbildung 9: Darstellung der unterschiedlichen Beiträge zum Gesamtionenaktivitätskoeffizienten von Natrium in Kochsalz berechnet mit dem orig. LIQUAC-Modell

Das weitaus größte Problem ergibt sich jedoch bei der Betrachtung des Referenzzustandes des Middle Range-Terms des orig. LIQUAC- und des orig. LIFAC-Modells. Dieser ist nämlich als das reine Lösungsmittel bei der Ionenstärke *I* definiert worden, weshalb sich der erste Term und der Referenzzustandsterm des Middle Range-Terms bei diesen Modellen für reine Lösungsmittel heraus kürzen. Die Annahme der modifizierten Modelle ist hierbei besser gewählt, da sie auch der mathematischen Annahme der unendlich verdünnten Lösung besser entsprechen. Für die neuen Modelle LIQUAC* und LIFAC* stimmt auch die Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient des Salzes in unendlich verdünnter Lösungsmittelmischung auf Eins normiert ist (siehe Abbildung 10), wohingegen die traditionellen Modelle nicht gegen den Wert Eins streben, was zu einer problematischen Darstellung der experimentellen Werte führt.

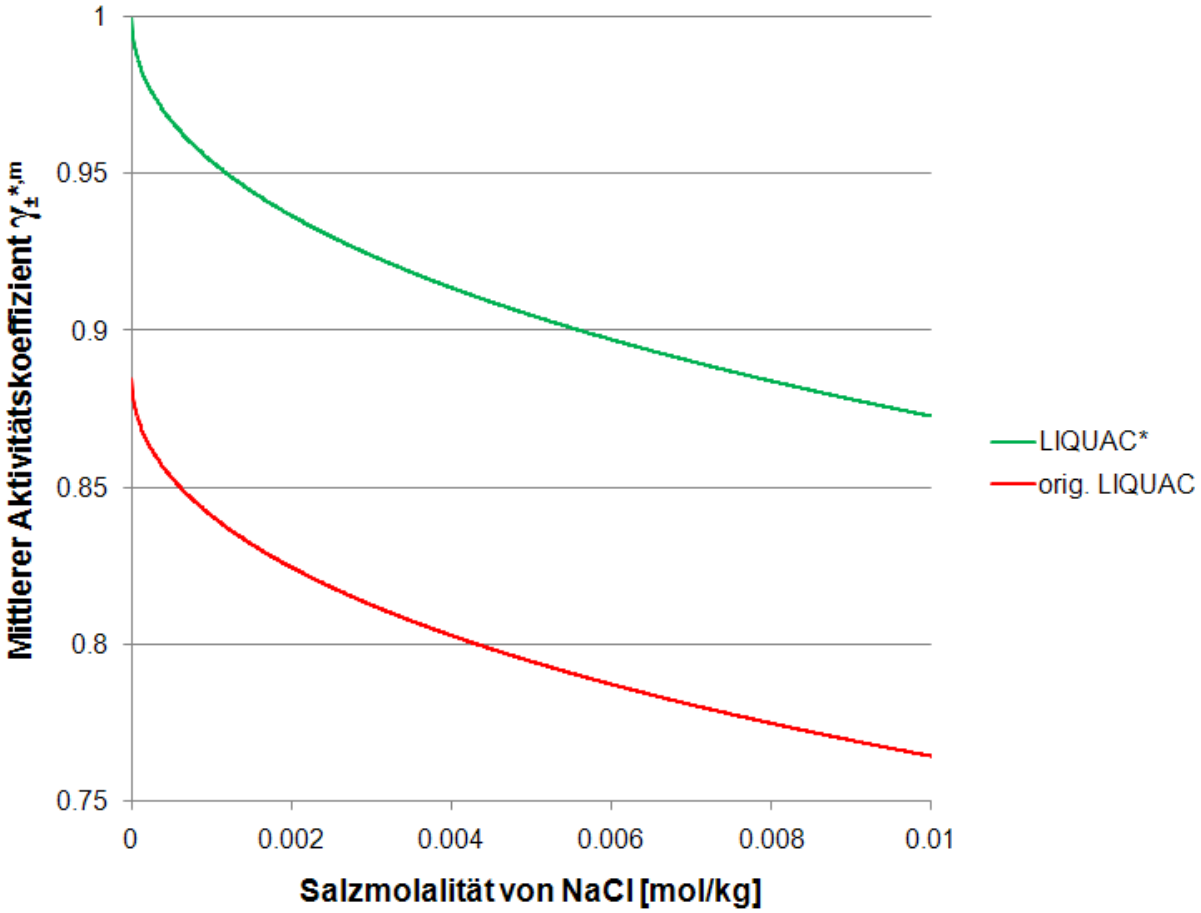


Abbildung 10: Verhalten des mittleren Salzaktivitätskoeffizienten in einem Lösungsmittelgemisch (Hier: NaCl in einer Mischung von Wasser und Methanol mit $x_{H2O} = 0.9$)

4.6 Veränderungen im Vergleich zu den bisherigen Modellen

Im folgenden Abschnitt sind die Veränderungen im Vergleich zu den originären Modellen angesprochen und genauer ausgeführt.

Zunächst wurde zur zuverlässigen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante für 18 unterschiedliche Lösungsmittel eine Polynomgleichung (Gleichung (4.39)) an experimentelle Daten der Dortmunder Datenbank[5] angepasst. Die erhaltenen Parameter, zusammen mit den gültigen Temperaturbereichen, befinden sich in Tabelle 24 des Tabellenanhangs. Ein Beispiel für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe dieser Parameter kann der Abbildung 11 entnommen werden.

$$D_{sol}(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4 \tag{4.39}$$

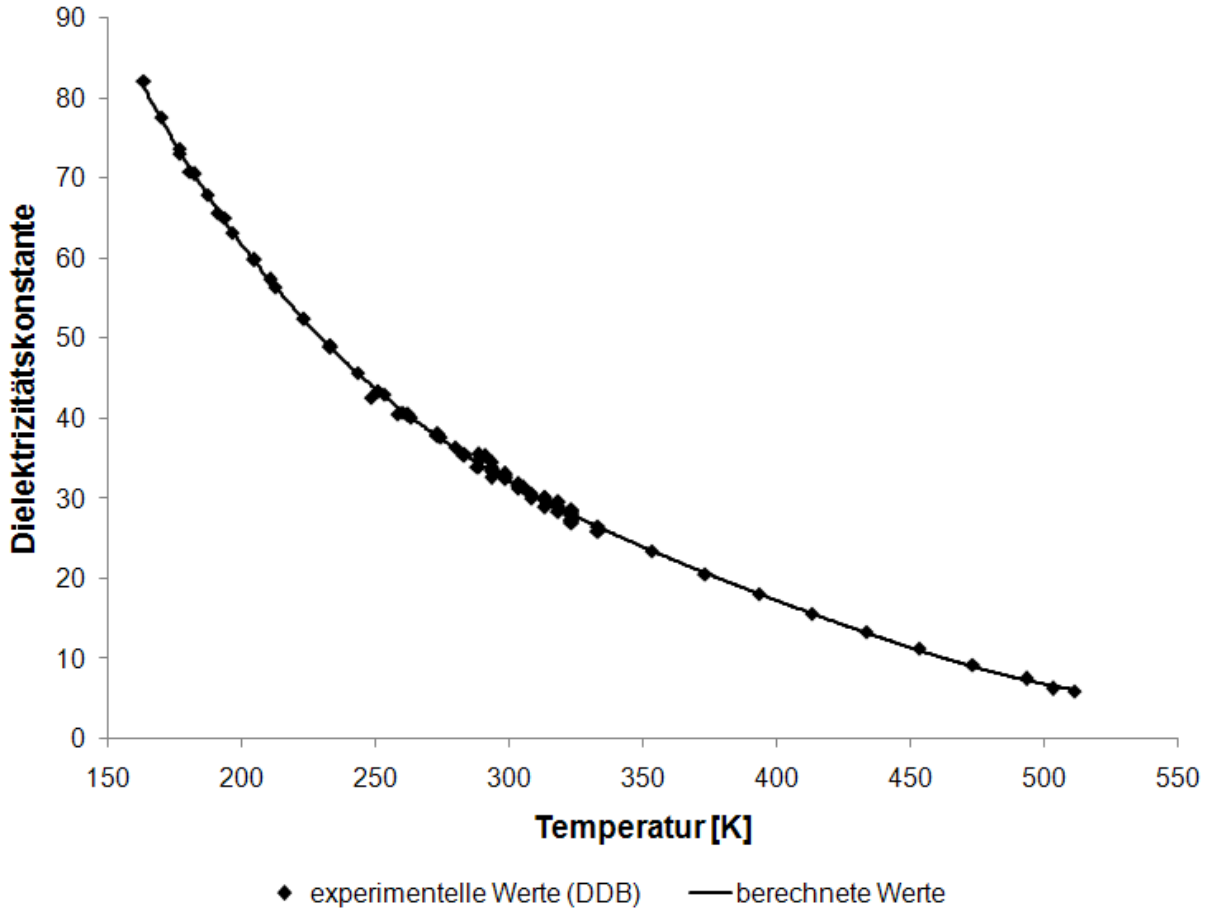


Abbildung 11: Experimentelle und berechnete relative Dielektrizitätskonstante am Beispiel von Methanol

Die weiteren durchgeführten Änderungen beziehen sich auf die Änderungen der Modellparameter und des Modells an sich. Hierbei wurden im ‚Short Range-Term' neue Werte für das van der Waals-Volumen und die van der Waals-Oberfläche der unterschiedlichen Ionen berechnet. Eine Beispielrechnung ist in Kapitel 5.1 gezeigt. Auf diese Weise wurden für 31 Kationen und für 30 Anionen, also für eine Gesamtanzahl von 61 Ionen, neue Werte bestimmt, welche in Tabelle 26 zusammengestellt sind. Auch die Parameter des ‚Short Range-Terms' a_{mn} wurden, im Gegensatz zu den modifizierten Modellen des LIQUAC-Modells bei der Parameteranpassung wieder berücksichtigt, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit und damit auch auf die Beschreibung von Salzlöslichkeiten haben.

Im ‚Middle Range-Term' wurden nicht nur die charakteristischen Parameter b_{mn} und c_{mn} neu angepasst, sondern auch die vorgeschlagenen d_{mn}-Werte von Kiepe[18] übernommen (welche den a_2 Werten des original LIQUAC-Modells entsprechen). Hierbei zeigte sich vor allem, dass für mehrfach geladene Ionen bessere Ergebnisse erzielt werden konnten, wenn diese nicht gegeben waren als:

$$\mathrm{d_{sol,ion}} = 0.25 \tag{4.40}$$

$$\mathrm{d_{Kat,Ani}} = 0.125 \tag{4.41}$$

sondern man eine Abhängigkeit zu der Ladungsdifferenz der unterschiedlichen Teilchen mit berücksichtigt. Hierbei fallen die Ladungszahlen z_i der Lösungsmittel heraus, da diese Null sind.

$$\mathrm{d_{sol,ion}} = \frac{0.25}{|\mathrm{z_{ion}}|} \tag{4.42}$$

$$\mathrm{d_{Kat,Ani}} = \frac{0.25}{|\mathrm{z_{Ani}} - \mathrm{z_{Kat}}|} \tag{4.43}$$

Für 1-1-Elektrolyte ergibt sich damit genau derselbe Zusammenhang wie in den Gleichungen (4.40) und (4.41). Des Weiteren wurde als Referenzzustand der Zustand der reinen Lösung bei einer Ionenstärke von $I = 0$ gewählt. Obwohl der Middle Range-Term keine eigene Temperaturabhängigkeit besitzt konnte durch Einführen unterschiedlicher Temperaturfunktionen und Parameter keine entscheidende Verbesserung der Berechnungsergebnisse erhalten werden. Aufgrund der Möglichkeiten des Modells im Hinblick auf Vorausberechnungen sollte auch die Anzahl der benötigten Parameter nicht unnötig vergrößert werden. Deshalb wurde auf eine Einführung einer Temperaturabhängigkeit des Middle Range-Terms verzichtet und die Temperaturabhängigkeit allein durch die anpassbaren Parameter des Short Range-Terms realisiert.

5 Modellparameter

Für die Bestimmung der Modellparameter des überarbeiteten LIQUAC- und LIFAC-Modells sollten diese zunächst in zwei Gruppen unterteilt werden. Die eine Gruppe von Parametern ist zugänglich aus Standardgrößen oder kann direkt aus Datenbanken entnommen werden. Zu dieser Gruppe von Modellparametern gehören die in Kapitel 5.1 erläuterten van der Waals-Volumina und -Oberflächen von Strukturgruppen, Molekülen und Ionen. Weiterhin sind auch die in Kapitel 5.2 angesprochenen Standardbildungsgrößen für unterschiedliche Lösungsmittel wichtig für die Berechnung von Salzlöslichkeiten von Hydratsalzen und Solvatsalzen. Die andere Gruppe von Parametern beinhaltet die nicht aus Standardgrößen zugänglichen Modellparameter, welche durch Anpassung an experimentelle Daten erhalten werden. Kapitel 5.3 beschreibt das Verfahren der Anpassung dieser Parameter, wobei in den Unterkapiteln zunächst das Auswahlverfahren einer geeigneten Parameterbasis angesprochen wird und anschließend genauer auf die Anpassungsprozedur eingegangen wird.

5.1 van der Waals-Volumina und -Oberflächen

Für die Bestimmung der van der Waals-Oberfläche und des van der Waals-Volumens einer Strukturgruppe, eines Ions oder eines Moleküls hat Bondi[36] eine Methode vorgestellt, welche sich auf einfache geometrische Gleichungen beschränkt und lediglich auf einige wenige atomare Größen angewiesen ist, wie dem Kovalenzradius und dem Atomradius. Die Vorgehensweise für die Berechnung ist im Folgenden ausführlich erläutert und soll anhand eines Beispiels verdeutlicht werden.

Zunächst stellt man sich zwei Atome eines Moleküls als zwei sich gegenseitig durchdringende Kugeln vor, welche eine gemeinsame Schnittfläche besitzen. In einer zweidimensionalen Skizze kann dies wie folgt verdeutlicht werden:

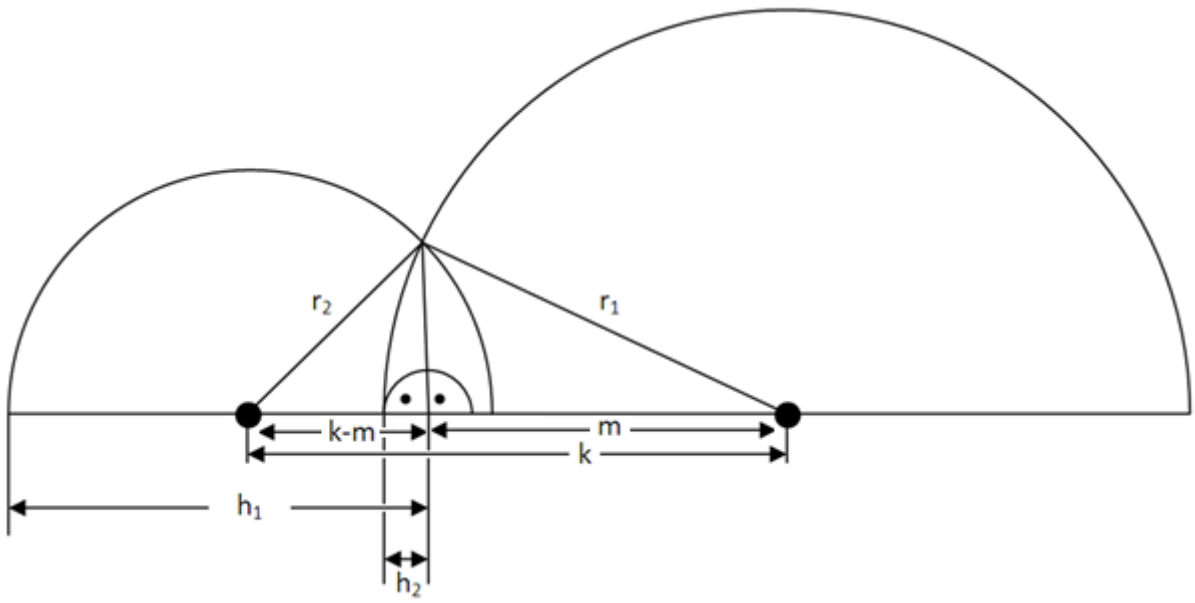


Abbildung 12: Skizze für die Berechnung des Volumens und der Oberfläche nach Bondi für ein zweiatomiges Molekül

Hierbei sind die Größen r_1 und r_2 sowie k messbare Größen und beschreiben die Atomradien bzw. die Bindungslänge zwischen zwei Atomen, welche durch den Abstand der beiden Atomzentren gegeben ist. Letztere kann aus den Kovalenzradien der Atome berechnet werden. Die benötigten Atomradien sind zugänglich aus den van der Waals'schen Atomradien[54]. Für die Werte der Kovalenzradien wurde im mod. LIFAC und mod. LIQUAC-Modell die Werte von Shannon[55 56] verwendet, während im aktuellen Modell die Werte für Ionen in wässrigen Lösungen von Marcus[57] und für die Berechnung von mehratomigen Ionen die Kovalenzradien von Cordero et al.[58] verwendet wurden. Für einige Ionen konnten bei Marcus keine Werte für Ionenradien gefunden werden, weshalb in diesen Fällen auf eine alternative Literaturquelle[59] ausgewichen werden musste.

Die Länge m kann aus den vorgegebenen Größen nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$m = \frac{{r_1}^2 - {r_2}^2 + k^2}{2 \cdot k} \tag{5.1}$$

Diese Beziehung erhält man, indem man die beiden Gleichungen der rechtwinkligen Dreiecke (mit r_1 bzw. r_2 als Hypotenuse) gegenseitig substituiert, welche eine gemeinsame Seite – die Schnittfläche der Atome - besitzen. Die Höhe des rechtwinkligen Dreiecks wird im Folgenden als a bezeichnet, kürzt sich aber beim Einsetzen ineinander heraus, weshalb diese Größe auf der Abbildung nicht kenntlich gemacht wurde.

$$r_1{}^2 = m^2 + a^2 \tag{5.2}$$

$$r_2{}^2 = a^2 + (k - m)^2 = a^2 + k^2 - 2 \cdot k \cdot m + m^2 \tag{5.3}$$

Aus Gleichung (5.1) kann man die beiden Größen h_1 und h_2 berechnen.

$$h_1 = r_2 + k - m \tag{5.4}$$

$$h_2 = r_1 - m \tag{5.5}$$

Um das Volumen des zweiatomigen Molekülfragments zu berechnen, bedient man sich der einfachen geometrischen Berechnungsarten für das Volumen und die Oberfläche einer Kugel. Diese sind gegeben als:

$$V_{Kugel} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \tag{5.6}$$

$$O_{Kugel} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \tag{5.7}$$

Da sich die Kugeln gegenseitig durchdringen ist außerdem die Kenntnis zur Berechnung eines Kugelabschnittes nötig. Dieser wird berechnet aus:

$$V_{Abschnitt} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot h \cdot (3a^2 + h^2) \text{ oder } \pi \cdot h^2 \cdot \left(r - \frac{h}{3}\right) \tag{5.8}$$

$$O_{Abschnitt} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h \tag{5.9}$$

In den gegebenen Gleichungen bezeichnet *r* den Radius der betrachteten Kugel, *h* ist die Höhe des Kugelabschnittes und *a* ist der Radius der abgeschnittenen Grundfläche. Das bedeutet für das Gesamtvolumen eines zweiatomigen Molekülfragments aus Kugeln, welche sich gegenseitig durchdringen:

$$V_{ges} = V_{Kugel\,1} + V_{Kugel\,2} - V_{Abschnitt\,1} - V_{Abschnitt\,2} \tag{5.10}$$

Und für die Oberfläche:

$$O_{ges} = O_{Kugel\ 1} + O_{Kugel\ 2} - O_{Abschnitt\ 1} - O_{Abschnitt\ 2} \tag{5.11}$$

Betrachtet man ein mehratomiges Molekül oder Molekülfragment kann es sinnvoll sein, zunächst das Volumen des Zentralatoms zu berechnen und daraufhin den Molekülfragmentabschnitt eines weiteren Atoms zu addieren *(Abschnitt 1)*. Als letztes wird dann nur noch der Abschnitt des Zentralatoms berechnet, welcher sich durch die Überlagerung des Zentralatoms mit dem Atomabschnitt des zweiten Atoms ergibt *(Abschnitt 2)*. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass das Volumen und die Oberfläche für das Zentralatom bei weiteren Nachbarschaftsatomen leicht additiv berechnet werden kann. Die Gleichungen für die Volumina sehen wie folgt aus:

$$V_{Zentralatom} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot {r_2}^3 \tag{5.12}$$

$$V_{Abschnitt\ 1} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot {h_1}^2 \cdot \left(r_1 - \frac{h_1}{3}\right) \tag{5.13}$$

$$V_{Abschnitt\ 2} = \pi \cdot {h_2}^2 \cdot \left(r_1 - \frac{h_2}{3}\right) \tag{5.14}$$

Für die Oberflächen ergeben sich dementsprechend:

$$O_{Zentralatom} = 4 \cdot \pi \cdot {r_2}^2 \tag{5.15}$$

$$O_{Abschnitt\ 1} = 2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot h_1 \tag{5.16}$$

$$O_{Abschnitt\ 2} = 2 \cdot \pi \cdot r_2 \cdot h_2 \tag{5.17}$$

Für die Berechnung der van der Waals-Oberflächen und -Volumina ist also nur die Kenntnis der van der Waals-Radien und der Kovalenz- bzw. Ionenradien zur Bestimmung der Bindungslängen nötig. Die für die Berechnung des UNIQUAC- und UNIFAC-Modells benötigten *r*- und *q*- Werte werden in relative Werte umgerechnet bezogen auf ein CH_2-Segment in einem hypothetisch geradlinigen Polymethylen, welches als kugelförmiges Segment angenommen wird. Die zugehörigen Werte für die Oberfläche und das Volumen dieses Referenzfragmentes sind: $O = 2{,}5 \cdot 10^9\ cm^2/mol$ bzw. $V = 15{,}17 cm^3/mol$

Die benötigten Werte für die 31 Ionen, wie Kovalenzradien, Ionenradien und van der Waalsschen Atomradien, können Tabelle 3, Tabelle 4 sowie Tabelle 25 des Tabellenanhangs entnommen werden. Die berechneten *r*- und *q*- Werte für die unterschiedlichen Ionen sind zu finden in Tabelle 26 des Tabellenanhangs.

Im Folgenden soll die angesprochene Berechnungsprozedur für das Nitrat-Ion NO_3^- exemplarisch gezeigt werden. Die korrespondierende Strukturformel ist Abbildung 13 gezeigt.

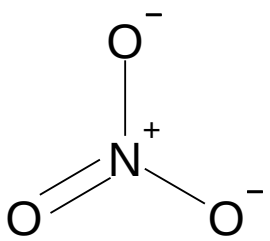


Abbildung 13: Chemische Darstellung des Nitrations NO_3^-

Für die Berechnung der Bindungslängen werden zunächst die Kovalenzradien der beteiligten Atome benötigt. Eine Übersicht zeigt Tabelle 3, wobei für einige Atome mehr als ein Kovalenzradius angegeben sind. Diese Werte beziehen sich dann auf Mehrfachbindungen dieses Elements mit anderen Atomen. Da es mehrere mesomere Grenzformeln für das Nitrat-Anion gibt, wird für die N-O-Bindung eine mittlere Bindungsordnung von 4/3 angenommen, da in zwei der drei stablisten mesomeren Grenzformeln eine Einfachbindung und in der letzten eine Doppelbindung zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom vorliegt.

								H	0.3
B	0.81	C	0.77 0.67 0.6	N	0.7 0.6 0.55	O	0.66 0.56 0.55	F	0.64
Al	1.25	Si	1.17	P	1.1	S	1.04	Cl	0.99
Ga	1.26	Ge	1.22	As	1.21	Se	1.17	Br	1.14
In	1.44	Sn	1.4	Sb	1.41	Te	1.37	I	1.33

Tabelle 3: Kovalenzradien einiger ausgewählter Atome in Å[58]

Durch diese Annahme ergibt sich für die Bindungslängen:

Einfachbindung (N-O): 0.66 + 0.7 = 1.36 Å

Doppelbindung (N=O): 0.56 + 0.6 = 1.16 Å

Mittlere Bindungslänge: 1.36 · 2/3 + 1.16 · 1/3 = 1.29 Å

Für die weitere Vorgehensweise benötigt man die van der Waals-Radien der Atome, welche gegeben sind in Tabelle 4.

Ag	1.72	**Ar**	1.88	**As**	1.85	**Au**	1.66
Br	1.85	**C**	1.7	**Cd**	1.58	**Cl**	1.75
Cu	1.4	**F**	1.47	**Ga**	1.87	**H**	1.2
He	1.4	**Hg**	1.55	**I**	1.98	**In**	1.93
K	2.75	**Kr**	2.02	**Li**	1.82	**Mg**	1.73
N	1.55	**Na**	2.27	**Ne**	1.54	**Ni**	1.63
O	1.52	**P**	1.8	**Pb**	2.02	**Pd**	1.63
Pt	1.72	**S**	1.8	**Se**	1.9	**Si**	2.1
Sn	2.17	**Te**	2.06	**Tl**	1.96	**U**	1.86
Xe	2.16	**Zn**	1.39				

Tabelle 4: Zusammenstellung einiger van der Waals-Radien unterschiedlicher Atome in Å[54]

Aus diesen Werten lässt sich nun nach Bondi zunächst das Volumen des Zentralatoms (Stickstoff) berechnen:

$$V_N = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot {r_N}^3 = 1.56 \cdot 10^{-23} \mathrm{cm}^3 \tag{5.18}$$

Das entspricht einem molaren Volumen von:

$$v_N = V_N \cdot N_A = 1.56 \cdot 10^{-23} \mathrm{cm}^3 \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \mathrm{mol}^{-1} = 9.395\ \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1} \tag{5.19}$$

Auf Grundlage von Abbildung 12 und den Gleichungen (5.12) bis (5.17) können nun die Sauerstoffatom-Abschnitte und der Abschnitt des Stickstoffatoms durch die Überlagerung berechnet werden.

$$\begin{aligned} V_{O-Abschnitt} &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (2.13 \cdot 10^{-8}\mathrm{cm})^2 \cdot \left(1.52 \cdot 10^{-8}\mathrm{cm} - \frac{2.13 \cdot 10^{-8}\mathrm{cm}}{3}\right) \\ &= 1.154 \cdot 10^{-23}\mathrm{cm}^3 \end{aligned} \tag{5.20}$$

$$\begin{aligned} V_{N-Abschnitt} &= \pi \cdot (8.693 \cdot 10^{-9}\mathrm{cm})^2 \cdot \left(1.55 \cdot 10^{-8}\mathrm{cm} - \frac{8.693 \cdot 10^{-9}\mathrm{cm}}{3}\right) \\ &= 2.992 \cdot 10^{-24}\mathrm{cm}^3 \end{aligned} \tag{5.21}$$

Für das Volumen des gesamten Ions erhält man schließlich einen Wert von:

$$v_{ges} = (V_N + 3 \cdot V_{O-Abschnitt} - 3 \cdot V_{N-Abschnitt}) \cdot N_A = 24.841 \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol}} \tag{5.22}$$

Für die Oberfläche *O* ergibt sich auf gleiche Weise ein Wert von $O = 3.963 \cdot 10^9$ *cm²/mol*. Durch die Normierung auf die Methylengruppe werden schließlich die folgenden dimensionslosen Werte für die relative Oberfläche und das relative Volumen erhalten:

$$r_i = 1.63757 \tag{5.23}$$

$$q_i = 1.58525 \tag{5.24}$$

5.2 Bildungsgrößen für Salze mit Solvaten

Für die Berechnung von *Solvat*salzen und im Speziellen von Salz*hydraten* ist neben der Kenntnis der Standardbildungsgrößen der Salze und Ionen auch die Kenntnis der Bildungsgrößen der Solvate von Bedeutung. Zu diesem Zweck wurden der NIST-Datenbank[60] die benötigten Standardbildungsenthalpien und Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien entnommen. Außerdem wurde für die Wärmekapazitäten der Lösungsmittel eine Polynomfunktion angepasst, welche den Verlauf der Temperaturabhängigkeit der in der Dortmunder Datenbank vorhandenen experimentellen Wärmekapazitäten gut beschreibt. Die verwendete Polynomfunktion hat eine analoge Form wie die Gleichung für die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten und kann der Gleichung (5.25) entnommen werden. Standardbildungsgrößen und Polynomparameter, inklusive gültiger Temperaturbereiche, sind zusammengetragen in Tabelle 27 des Tabellenanhangs. Die gültigen Temperaturbereiche beziehen sich auf die Temperaturbereiche, in denen experimentelle Daten für die Wärmekapazitäten in der Dortmunder Datenbank gefunden wurden. Nicht in der NIST Datenbank gefundene Standardbildungsgrößen für Δg_B^o oder Δh_B^o sind mit der Abkürzung n.v. (nicht vorhanden) gekennzeichnet.

$$c_P(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4 \tag{5.25}$$

5.3 Anpassen der Modellparameter

Bei der Anpassung der Modellparameter des vorgestellten Elektrolytmodells ist eine zuverlässige Datenbasis von existenzieller Bedeutung. Auch die Anpassungsprozedur als solches muss einen logischen Aufbau besitzen. Es muss eine vernünftige Zielfunktion gewählt und eine nachvollziehbare Datengewichtung vorgenommen werden. In den folgenden zwei Abschnitten soll deshalb auf die Auswahl der Datenbasis und die Anpassungsprozedur im Einzelnen eingegangen werden.

5.3.1 Auswahl der Datenbasis

Die Auswahl der Datenbasis für die Parameteranpassung stellt einen entscheidenden Faktor für eine erfolgreiche Modellentwicklung dar. Zunächst ist es wichtig festzulegen, an welche Arten von elektrolytspezifischen Daten eine Anpassung vorgenommen werden soll und mit welcher Begründung. Die weiteren Schritte liegen dann in der Evaluierung der Datenzuverlässigkeit und der Reduzierung der Datenmenge, bevor eine Anpassung vorgenommen werden kann.

Als Datenbasis wurde, neben dem konzentrationsabhängigen Verhalten der Aktivitätskoeffizienten der Salze ($\gamma_{\pm}$-Daten), auch das Verhalten der Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittel bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen (Φ-Daten) - genauer gesagt des osmotischen Koeffizienten - , das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Elektrolytsystemen (VLE-Daten), Salzlöslichkeitsdaten sowie Gefrierpunkterniedrigungen durch Salzeinfluss (SLE-Daten) verwendet. Da wässrige Salzsysteme in chemischen Prozessen eine enorme Bedeutung besitzen und deshalb die größte Datenbasis im Bereich der wässrigen Systeme zu finden ist, wurde bei der Anpassung der Modellparameter mit diesen Systemen begonnen.

Da Salze immer aus mindestens zwei ‘Systemkomponenten‘, nämlich einem Kation und einem Anion bestehen, können diese Wechselwirkungsparameter nicht separat betrachtet und angepasst werden. Aufgrund der relativ hohen Anzahl von zu Beginn anzupassenden Parametern sollte außerdem eine große Datenmenge zur Verfügung stehen. Damit wird gewährleistet, dass die angepassten Parameter auch für alle anderen Systeme welche diese Ionen enthalten verwendet werden können. Deshalb wurden für die Anpassung zunächst lediglich Systeme bestehend aus sechs Kationen und sechs Anionen verwendet, deren kombinierte Salze eine möglichst große Anzahl experimenteller Daten in der Dortmunder Datenbank besitzen. Diese Ionen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Kation	Anion
Li^+	Cl^-
Na^+	Br^-
K^+	I^-
Cs^+	NO_3^-
NH_4^+	SO_4^{2-}
Mg^{2+}	ClO_4^-

Tabelle 5: Angepasste Ionen

Die Kombination dieser Ionen führt zu einer Gesamtzahl von 36 Salzen, für welche die Parameter in wässriger Lösung angepasst werden.

Für die Zusammenstellung der Daten mussten diese zunächst gesichtet und evtl. fehlerhafte Datenpunkte und Datensätze aussortiert werden. Außerdem wurde darauf geachtet, dass die bestehende Datenbasis, wenn möglich, keine allzu alten Daten enthielt. Auf diese Weise konnte eine relativ zuverlässige Datenbasis geschaffen werden. Ein Beispiel für schlechtere Datenpunkte für die Anpassung kann der Abbildung 14 entnommen werden, in welcher die als fehlerhaft angenommenen Datenpunkte rot markiert sind. Werte, welche trotz roter Markierung sehr gut auf der beschriebenen Kurve liegen, gehören zu Datensätzen, welche zumindest einen fragwürdigen Datenpunkt besitzen und sind deshalb nicht für die Anpassung berücksichtigt worden, da eine ausreichend große Anzahl an Messdaten für dieses System zur Verfügung steht.

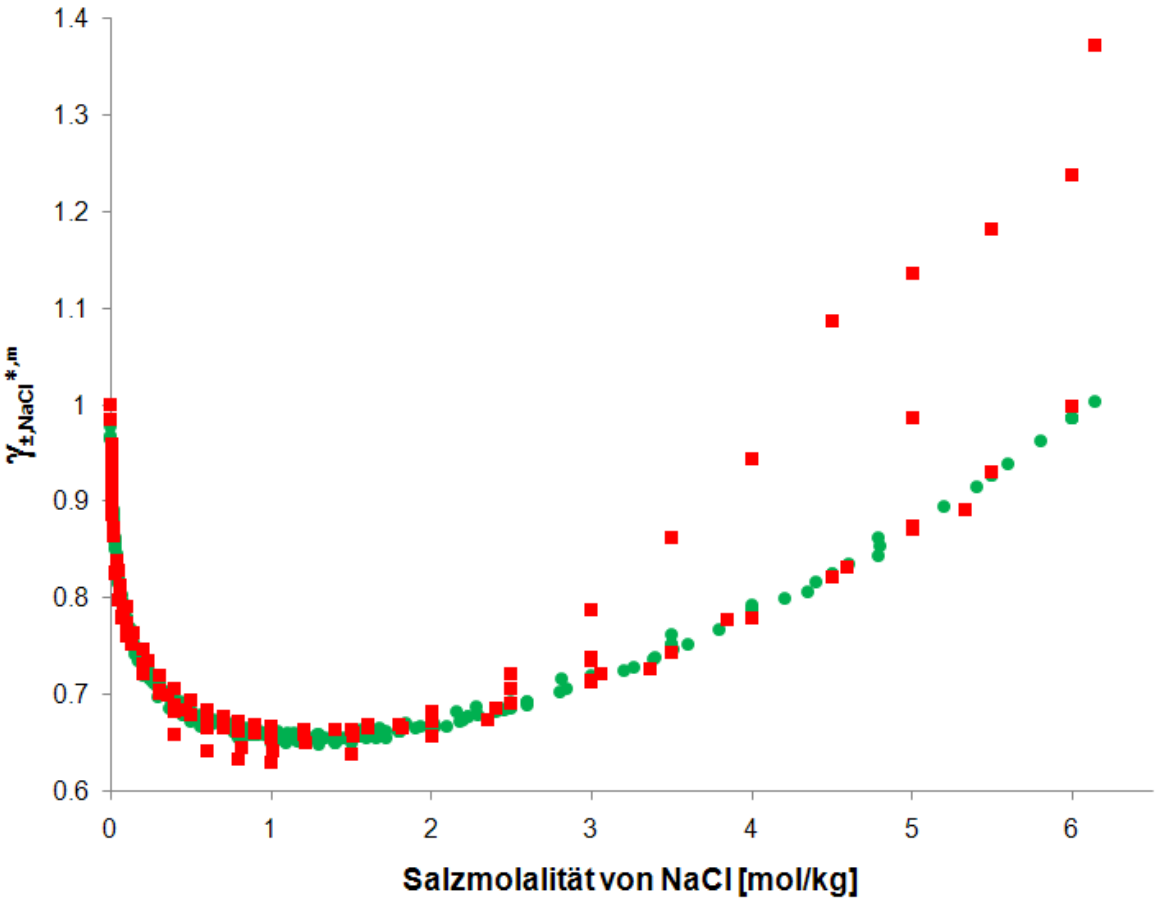


Abbildung 14: Experimentelle Daten für mittlere Salzaktivitätskoeffizienten im System Wasser – NaCl bei T = 298.15 K; gute (●) und fragwürdige (■) Datensätze

Aufgrund der Tatsache, dass auch isotherme Datensätze für Salzlöslichkeiten mit nur einem Messpunkt keine große Aussagekraft besitzen, wurden diese, wenn möglich, nicht verwendet. Durch dieses Vorgehen erhält man gleichzeitig eine Datenreduktion, welche zu einer Verringerung der Rechenzeit bei der Anpassung führt, ohne die Aussagekraft der Daten zu verringern. Wurden für einen isothermen Datenpunkt mehrere unterschiedliche Messwerte in der Dortmunder Datenbank gefunden, wurde diese Anzahl reduziert, indem nur die Werte gewählt wurden, welche in etwa dem Mittelwert aller betrachteten Werte entsprachen. Zumeist konnten solche Datensätze jedoch auch komplett herausgelassen werden, da genügend Daten zur Verfügung standen.

Da für ternäre Daten (H_2O und zwei Salze) meist nur wenige Datensätze zur Verfügung standen und diese nicht ausreichend auf ihre Glaubwürdigkeit überprüfbar waren, wurde bei dem Anpassungsverfahren, wenn nötig, diese Art von Daten herausgelassen und die benötigten Parameter überwiegend nur an binäre Datensätze (ein Lösungsmittel und ein Salz) angepasst. Ein weiteres Problem, gerade im Bereich der Salzlöslichkeiten, ergab sich durch die Hydratsalze, welche in unterschiedlichen Temperaturintervallen ausfallen können. Bei vielen Datensätzen ist beispielsweise zwar die maximale Löslichkeit eines Salzes gegeben, nicht jedoch das ausfallende Salz, welches auch ein Hydrat sein kann. Gerade bei Magnesiumsalzen stellt dies ein Problem dar, wenn zur Anpassung der Parameter die Löslichkeitsdaten komplett verwendet werden, wie in Abbildung 15 gezeigt. In diesem binären System können unterschiedliche Umwandlungspunkte verschiedener Hydratsalze ausgemacht werden, wobei die Löslichkeit nach den Gleichungen aus Kapitel 6.6 aus den Bildungsenthalpien der Hydratsalze berechnet werden müssen und nicht aus den Bildungsenthalpien der Anhydrate.

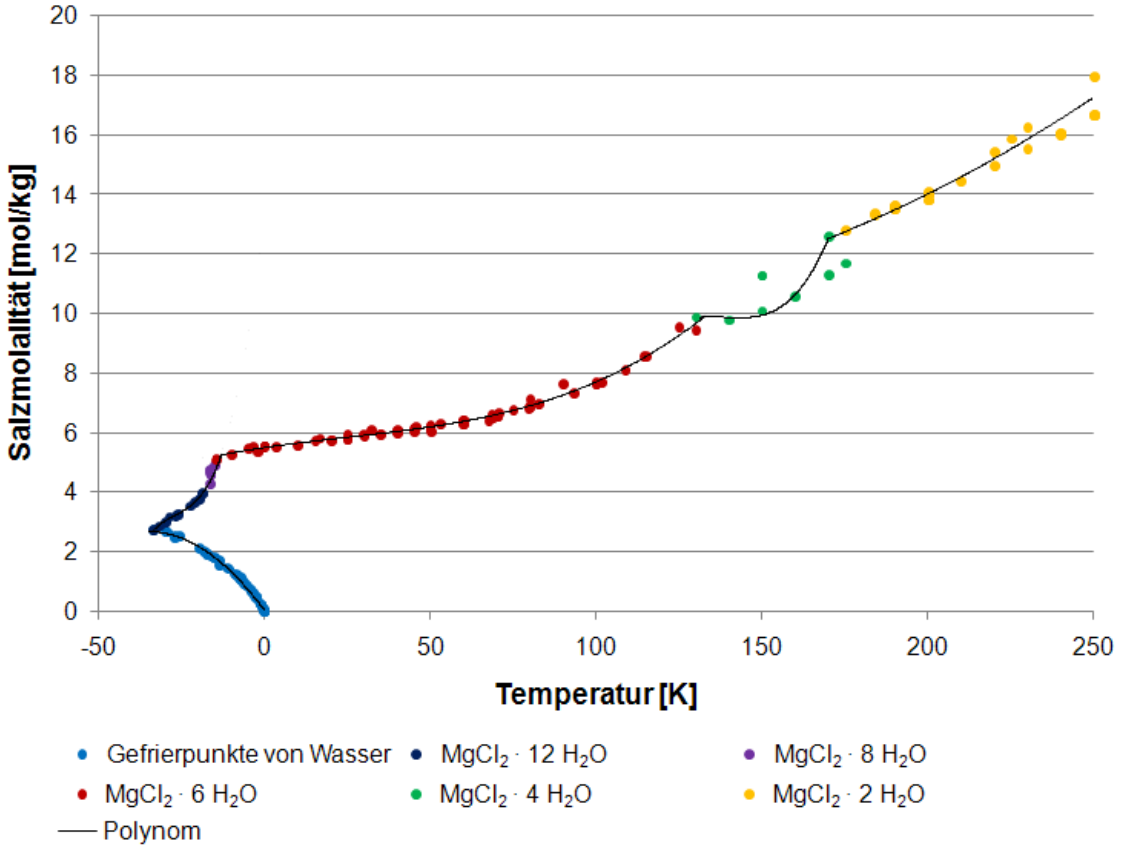


Abbildung 15: Die Bildung verschiedener Salzhydrate und experimentelle Werte der Salzlöslichkeiten

Die letzte hier angesprochene Datenreduktion bezieht sich auf die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit Elektrolyten. Da in der Anpassungsprozedur relative Abweichungen bei der Zielfunktion eine Rolle spielen, würden diese bei kleinen absoluten Druckabweichungen schon enorm große Werte aufweisen. Deshalb wurden VLE-Datensätze bei geringem Druck bei der Anpassung nicht mit berücksichtigt. Eine weitere Evaluierung kann erfolgen, wenn die Flächen- und Punkt-Tests nach van Ness[61] und Redlich-Kister[62] auf VLE-Daten angewendet werden, worauf hier jedoch verzichtet wurde.

Aus den oben beschriebenen Auswahlkriterien wurde folgende Datenbasis für wässrige Systeme bestimmt:

Art des Datensatzes	Anzahl an Datensätzen	Anzahl an Datenpunkten
$\gamma_{\pm}$-Datensätze	85	1846
Φ-Datensätze	84	2005
VLE-Datensätze	314	2306
SLE-Datensätze	555	2019
Gesamt	**1038**	**8176**

Tabelle 6: Zusammenstellung der Datenbasis zur Anpassung der Parameter wässriger Systeme

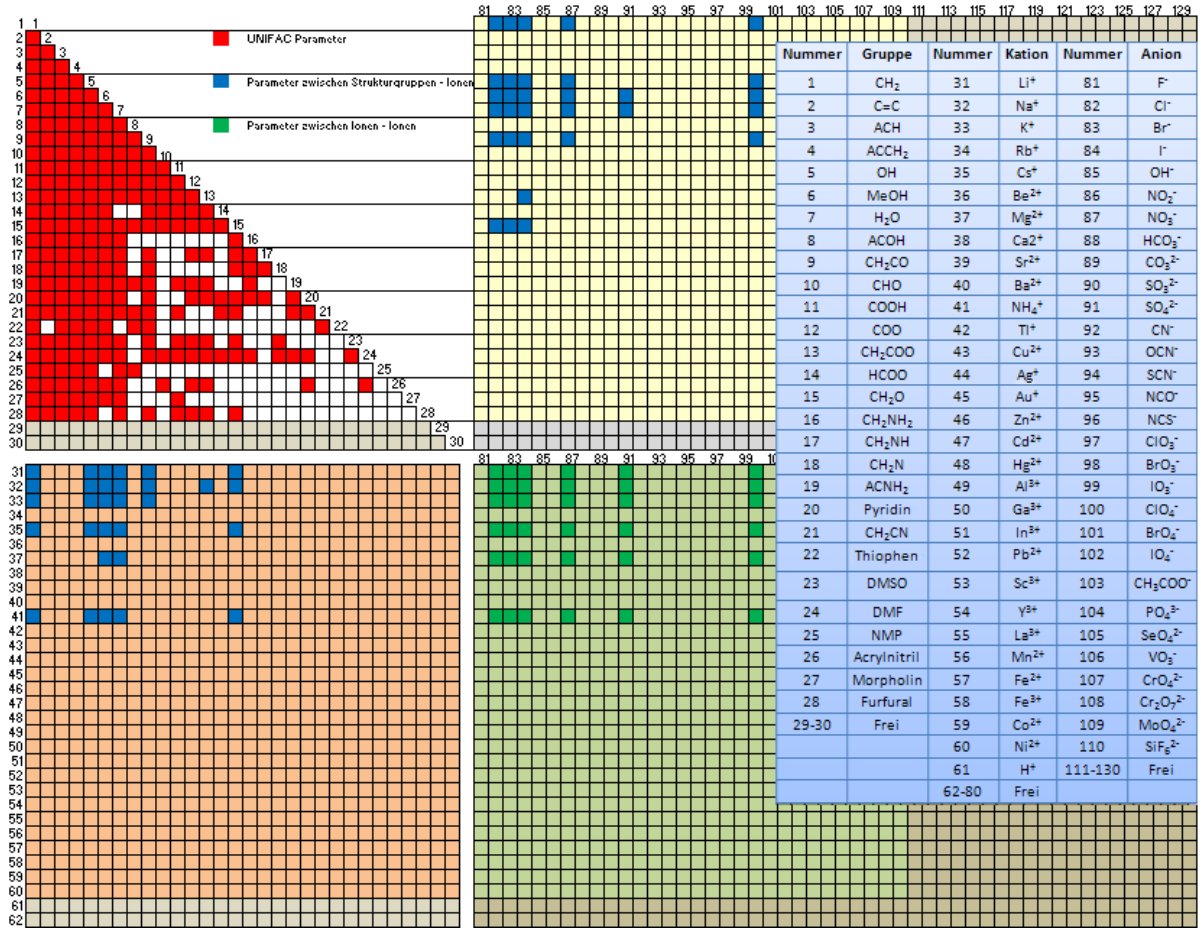
Aus der Tabelle kann man entnehmen, dass gerade im Bereich der wässrigen Elektrolytsysteme eine große Anzahl an Daten zur Verfügung steht. Diese wurden so aufbereitet, dass für jeden Datentypen eine möglichst gleichmäßige Verteilung (etwa 2000 Datenpunkte) verwendet wird.

Für Systeme mit organischen Lösungsmittelkomponenten stehen im Allgemeinen nicht so viele Daten zur Verfügung wie für rein wässrige Systeme, weshalb im Folgenden nur die Methanolsysteme als separate Systeme betrachtet werden. Alle anderen Lösungsmittel werden durch Strukturgruppen implementiert und in einer dritten Datenbasis zusammengefasst. In Tabelle 7 kann die Anzahl der Datenpunkte (DP) und Datensätze (DS) für die unterschiedlichen Datentypen entnommen werden. Hierbei kann man erkennen, dass zum Einen die gesamte Datenbasis kleiner ist als für die rein wässrigen Systeme und deshalb zum Anderen keine gute gleichmäßige Verteilung der Daten auf die unterschiedlichen Datentypen möglich ist.

System	Gesamt	$\gamma_{\pm}$-Daten	Φ-Daten	VLE-Daten	SLE-Daten
H_2O	1038 DS (8176 DP)	85 DS (1846 DP)	84 DS (2005 DP)	314 DS (2306 DP)	555 DS (2019 DP)
MeOH	260 DS (2347 DP)	8 DS (128 DP)	21 DS (310 DP)	81 DS (1167 DP)	150 DS (742 DP)
Aus UNIFAC-Gruppen zusammengesetzte Lösungsmittel	323 DS (4185 DP)	47 DS (916 DP)	18 DS (495 DP)	258 DS (2774 DP)	362 DS (2831 DP)*

Tabelle 7: Vergleich der unterschiedlichen zur Parameteranpassung verwendeten Datenbasen

Um die auf diese Weise angepasste Zahl von Parametern zu verdeutlichen, soll an dieser Stelle eine Parametermatrix (Abbildung 16) eingebracht werden. Im Vergleich zu der UNIFAC- oder mod. UNIFAC-Parametermatrix entsteht in diesem Fall kein Dreieck, da Wechselwirkungen zwischen Ionen gleicher Ladung nicht berücksichtigt werden müssen, da sich Teilchen gleicher Ladung in einer Elektrolytlösung aufgrund der interionischen Abstoßung ausreichend weit voneinander entfernt befinden.



Nummer	Gruppe	Nummer	Kation	Nummer	Anion
1	CH_2	31	Li^+	81	F^-
2	C=C	32	Na^+	82	Cl^-
3	ACH	33	K^+	83	Br^-
4	$ACCH_2$	34	Rb^+	84	I^-
5	OH	35	Cs^+	85	OH^-
6	MeOH	36	Be^{2+}	86	NO_2^-
7	H_2O	37	Mg^{2+}	87	NO_3^-
8	ACOH	38	$Ca2^+$	88	HCO_3^-
9	CH_2CO	39	Sr^{2+}	89	CO_3^{2-}
10	CHO	40	Ba^{2+}	90	SO_3^{2-}
11	COOH	41	NH_4^+	91	SO_4^{2-}
12	COO	42	Tl^+	92	CN^-
13	CH_2COO	43	Cu^{2+}	93	OCN^-
14	HCOO	44	Ag^+	94	SCN^-
15	CH_2O	45	Au^+	95	NCO^-
16	CH_2NH_2	46	Zn^{2+}	96	NCS^-
17	CH_2NH	47	Cd^{2+}	97	ClO_3^-
18	CH_2N	48	Hg^{2+}	98	BrO_3^-
19	$ACNH_2$	49	Al^{3+}	99	IO_3^-
20	Pyridin	50	Ga^{3+}	100	ClO_4^-
21	CH_2CN	51	In^{3+}	101	BrO_4^-
22	Thiophen	52	Pb^{2+}	102	IO_4^-
23	DMSO	53	Sc^{3+}	103	CH_3COO^-
24	DMF	54	Y^{3+}	104	PO_4^{3-}
25	NMP	55	La^{3+}	105	SeO_4^{2-}
26	Acrylnitril	56	Mn^{2+}	106	VO_3^-
27	Morpholin	57	Fe^{2+}	107	CrO_4^{2-}
28	Furfural	58	Fe^{3+}	108	$Cr_2O_7^{2-}$
29-30	Frei	59	Co^{2+}	109	MoO_4^{2-}
		60	Ni^{2+}	110	SiF_6^{2-}
		61	H^+	111-130	Frei
		62-80	Frei		

Abbildung 16: Bisherige Parametermatrix des LIFAC* Modells

Die zwischen Kationen und Anionen und zwischen Ionen und Wasser bzw. Methanol angepassten Parameter gelten neben dem LIFAC*-Modell auch für das LIQUAC*-Modell, da diese Lösungsmittel nur aus einer Strukturgruppe bestehen und deshalb das LIFAC*-Modell äquivalent mit dem LIQUAC*-Modell ist. Die Parameter, welche lediglich an eigene Messwerte (DMSO-Systeme) angepasst wurden, können dem experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen werden und sind in den Tabellen im Anhang C nicht mit aufgeführt, da die Datenbasis sehr gering war.

5.3.2 Anpassungsprozedur

Um eine zuverlässige Parameterbasis zu erhalten, welche auch auf Multikomponentensystemen angewendet werden kann, ist es wünschenswert, eine möglichst breite Datenbasis zu verwenden und alle Modellparameter simultan anzupassen. Das Problem bei einer solchen Anpassungsprozedur ist jedoch, dass ein enormer Zeitaufwand erforderlich ist und dass eine große Anzahl anpassbarer Parameter dazu führt, dass die verwendete Zielfunktion in einem lokalen Minimum endet. Daraufhin muss die Prozedur mit neuen Startwerten wiederholt werden, wobei der Versuch dem lokalen Minimum zu ‘entkommen‘ die Anpassungszeit enorm verlängert.

Deshalb wurde bei der Anpassung der Parameter entschieden, aus den Systemen der bereits erwähnten zwölf Ionen, zunächst nur Systeme bestehend aus Wasser und vier unterschiedlichen Ionen (Na^+, K^+, Cl^-, Br^-) zu verwenden. Diese Systeme wurden deshalb gewählt, da bei den entsprechenden Salzen eine sehr große Anzahl experimenteller Daten zur Verfügung steht und auch der Einfluss der Salze untereinander sehr gut untersucht und vermessen wurde. Daraufhin werden dann immer die Wechselwirkungsparameter eines neuen Ions angepasst, wobei alle aus diesem Ion kombinierbaren Salze berücksichtigt werden müssen. Beim Hinzufügen von beispielsweise Li^+ zu dieser Ionenbasis von vier Ionen, müssen die Daten der Salzsysteme Lithiumchlorid (LiCl) und Lithiumbromid (LiBr) berücksichtigt werden.

Auf diese Weise kann die benötigte Zeit für die Parameteranpassung auf ein Minimum reduziert und auch die Gefahr des ‘Festlaufens‘ der Zielfunktion in einem lokalen Minimum verringert werden. Sollte die Funktion doch einmal in einem lokalen Minimum landen, so kann dieses meist durch erneutes Starten der Anpassungsroutine mit den bereits iterierten Parametern und mit geeignet großen Schrittweiten leicht verlassen werden.

Im Anschluss an die Anpassungsprozedur werden die Parameter der Salze (*nur* die Parameter zwischen Kationen und Anionen) noch einmal separat angepasst und eventuell auftretende Verbesserungen durch neu iterierte Parameter übernommen.

Für die Iteration der Parameter selbst wird der Simplex-Algorithmus von Nelder und Mead verwendet, welcher auch als *Downhill-Verfahren*[63] bekannt ist. Dieser wird in den folgenden Abschnitten anhand einer Parameteranpassung zweier Parameter in Abbildung 17 kurz vorgestellt.

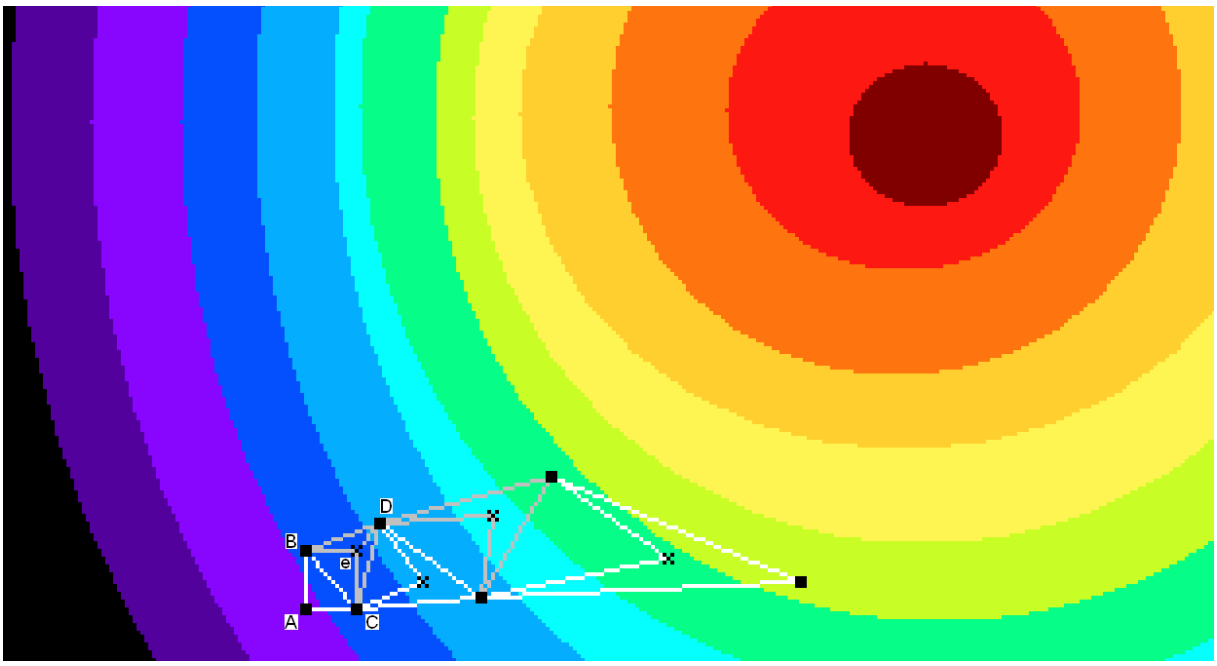


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Simplex-Verfahrens nach Nelder und Mead im zweidimensionalen Fall

Zunächst stellt man sich die beiden anzupassenden Parameter als Ortskoordinaten eines Punktes auf einer Fläche vor. Dieser Ausgangsparametersatz liegt auf dem Punkt *(A)* mit den Koordinaten P_A*=(Parameter1|Parameter2).* Für jeden Parameter, in diesem Fall also der x- und y-Wert des Punktes, wird eine initiale Schrittweite gegeben, mit Hilfe derer sich zwei weitere Parameterpunkte auf dieser Fläche bestimmen lassen *(B und C)*. Diese beiden Punkte sind gegeben durch die Punkte P_B*=(Parameter1|Parameter2+Schrittweite2)* und P_C*=(Parameter1+Schrittweite1|Parameter2)*. Die Gesamtzahl an Punkten, welche durch das Simplexverfahren erzeugt wird, ist also immer um Eins größer als die Anzahl der anzupassenden Parameter und beschreiben im zweidimensionalen Fall ein Dreieck, im dreidimensionalen Fall einen Tetraeder usw. Das heißt es wird immer die primitivste Form der jeweilig betrachteten Dimension gebildet.

Für diese drei Parametersätze wird nun eine sogenannte ‘Zielfunktion‘ bestimmt. Diese Funktion errechnet einen Funktionswert durch die Verwendung der jeweiligen Parametersätze. Die Qualität der berechneten Funktion ist in Abbildung 17 durch die farbigen Zonen gegeben, wobei die blauen Bereiche einen schlechten Wert für die Zielfunktion, die roten Bereiche einen guten Wert für die Zielfunktion symbolisieren.

Der Parametersatz mit dem schlechtesten Wert für die Zielfunktion *(A)* wird an der Mitte der Verbindungslinie zwischen *B* und *C*, welche im multidimensionalen Fall identisch mit dem Schwerpunkt der verbleibenden Punkte wäre, gespiegelt. Ergibt sich für den neuen Parametersatz *(e)* ein besserer Wert für die Zielfunktion als alle bisher berechneten Zielfunktions-Werte, wird dieser Punkt um den gleichen Betrag des Abstandes zwischen sich selbst und dem Schwerpunkt expandiert und man erhält einen neuen Parametersatz *(D)*. Das neue Dreieck aus Parametersätzen besteht nun aus den Punkten *B*, *C* und *D*.

Mit diesem neuen Dreieck verfährt man in gleicher Weise und iteriert, bis die reflektierten Werte keine Verbesserung mehr zu den ‘alten‘ Werten zeigen. In diesem Fall wird der Simplex dann komprimiert, d.h. der schlechteste Parametersatz wird um die Hälfte an den Schwerpunkt des übrigen Simplexes angenähert, bis keine signifikante Änderung mehr in den Parametern (Abbruchkriterium) oder Zielfunktionen auftritt oder eine vorgegebene Anzahl an Iterationen durchlaufen wurde.

Für die Parameteranpassung der LIFAC*- und LIQUAC*-Parameter wird die folgende Zielfunktion verwendet:

$$F_{min} = w_1 \cdot \Delta\text{Lösl.} + w_2 \cdot \Delta\gamma_{\pm} + w_3 \cdot \Delta\Phi + w_4 \cdot \Delta\text{Gefr.} + w_5 \cdot \Delta\text{VLE} \tag{5.26}$$

Die Multiplikatoren w_1 bis w_5 sind die Gewichtungsfaktoren der unterschiedlichen Datensatztypen. Die Delta-Werte sind hierbei die Abweichungen der unterschiedlichen Datentypen und werden im Falle von mittleren Salzaktivitätskoeffizienten ($\Delta\gamma_{\pm}$), Osmotischen Koeffizienten ($\Delta\Phi$) und Dampf-Flüssig-Gleichgewichten (ΔVLE) als relative Abweichung berechnet.

$$\Delta X = \frac{\sum_N \frac{|X_{N,exp} - X_{N,ber}|}{|X_{N,exp}|}}{N} \tag{5.27}$$

Hierbei steht *X* für die zu berechnende thermodynamische Eigenschaft, also dem mittlere Aktivitätskoeffizienten, dem osmotische Koeffizienten, der Dampfzusammensetzung oder dem Systemdruck und *N* steht für die Anzahl der Datenpunkte. Bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten wird derselbe Gewichtungsfaktor für die Abweichungen in der Dampfzusammensetzung (y_i) und des Druckes (*P*) verwendet.

Im Falle von Löslichkeiten (ΔLösl.) wird der Absolutwert der Differenz zwischen den *lnK‘s* verwendet, welche sich aus Standardbildungsgrößen ergeben bzw. aus dem Aktivitätskoeffizientenmodell berechnet werden bei vorgegebener Salzmolalität und Temperatur der Datenpunkte (siehe Kapitel 6.6):

$$\Delta \mathrm{Sol} = \frac{\sum_{\mathrm{N}} \left| \ln \mathrm{K}_{\mathrm{N,enth}} - \ln \mathrm{K}_{\mathrm{N,act}} \right|}{\mathrm{N}} \tag{5.28}$$

Eine ähnliche absolute Abweichung kann auch für die Bestimmung der Gefrierpunkte (ΔGefr.) aus Gleichung (6.36) hergeleitet werden. Der einzige Unterschied ist in diesem Fall, dass anstelle der *lnK’s* die Differenz zwischen rechter und linker Seite dieser Gleichung verwendet wird.

Die angepassten Parameter können aus Tabelle 14 bis Tabelle 16 des Anhangs C entnommen werden

6 Berechnung spezifischer Eigenschaften von Elektrolytsystemen

Wie bereits in Kapitel 5.3 angesprochen, gibt es für Elektrolytsysteme eine bestimmte Anzahl spezifischer Daten, welche für diese Systeme berechnet werden können. Hierzu zählen neben den mittleren Salzaktivitätskoeffizienten auch die osmotischen Koeffizienten der Lösungsmittel, die Auswirkungen eines Salzes auf die Siede- und Schmelzpunkttemperatur eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und die Löslichkeit eines Salzes in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Auch die Effekte auf ein mögliches Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht sind nicht unwichtig. Deshalb ist dieses Kapitel der Berechnung dieser elektrolytspezifischen Eigenschaften gewidmet. Es soll, neben der Berechnungsmethode der einzelnen Größen auch Beispiele mit unterschiedlichen Modellen berechnet und diese Berechnungen mit dem in dieser Arbeit vorgestellten erweiterten Modell verglichen werden.

6.1 Der mittlere Salzaktivitätskoeffizient ($\gamma_{\pm}$)

Die erste Größe, welche in Elektrolytsystemen eine entscheidende Bedeutung besitzt und an dieser Stelle angesprochen werden soll, ist der mittlere Salzaktivitätskoeffizient. Aufgrund der Tatsache, dass in einer Lösung die Salze als dissoziierte Ionen vorliegen, wäre eine Betrachtung der Einzelionenaktivitätskoeffizienten natürlich sinnvoll. Da lange Zeit jedoch angenommen wurde, dass diese Größe experimentell nicht zugänglich sei, wurde der mittlere Aktivitätskoeffizient für ein Salz eingeführt. Mittlerweile gibt es jedoch einige bekannte Literaturbeispiele, in welchen auch Einzelionenaktivitätskoeffizienten mit Hilfe von ionenselektiven Elektroden (ISE's) gemessen werden können[64, 65, 66]. Ein Beispiel hierfür stellt die pH-Elektrode dar, mit deren Hilfe sich selektiv die Aktivität der H_3O^+-Ionen in Lösung bestimmen lassen.

Geht man von der allgemein gültigen Gleichung für das chemische Potenzial *(μ)* aus, so lässt sich dieses auch als die Linearkombination aus dem chemischen Potenzial von Kationen *(μ_+)* und Anionen *(μ_-)* schreiben. Für den Bezugszustand der unendlichen Verdünnung *(*)* ergibt sich dann:

$$\mu_i = \mu_i^{*,0} + RT\ln\left(\varsigma_i \cdot \gamma_i^{*,\varsigma}\right) \tag{6.1}$$

$$\mu_\pm = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \tag{6.2}$$

Setzt man für μ_+ und μ_- die entsprechende Gleichung ein und fasst zusammen, dann erhält man:

$$\mu_\pm = \nu_+\mu_+^{*,0} + \nu_-\mu_-^{*,0} + RT\ln\left(\varsigma_+^{\nu_+}\varsigma_-^{\nu_-}\right) + RT\ln\left(\gamma_+^{*,\varsigma,\nu_+}\gamma_-^{*,\varsigma,\nu_-}\right) \tag{6.3}$$

Diese Gleichung besteht aus einem Standardterm, welcher sich aus den Standardpotenzialen der Ionen und den stöchiometrischen Koeffizienten *(ν)* zusammensetzt, einem Konzentrationsterm *(ς)* und einem Aktivitätsterm *(γ)*. Setzt man für die Klammerterme die mittlere Salzaktivität und die mittlere Konzentration ein, dann ergibt sich:

$$\mu_\pm = \mu_\pm^{*,0} + \nu RT\ln\left(\varsigma_\pm\gamma_\pm^{*,\varsigma}\right) \tag{6.4}$$

mit:

$$\varsigma_\pm^{\nu} = \varsigma_+^{\nu_+} \cdot \varsigma_-^{\nu_-} \tag{6.5}$$

$$\gamma_\pm^{*,\varsigma,\nu} = \gamma_+^{*,\varsigma,\nu_+} \cdot \gamma_-^{*,\varsigma,\nu_-} \tag{6.6}$$

wobei sich der mittlere stöchiometrische Koeffizient *ν* aus Addition der stöchiometrischen Koeffizienten der Ionen im betrachteten Elektrolyten ergibt:

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \tag{6.7}$$

Der mittlere Aktivitätskoeffizient, welcher bei der experimentellen Untersuchung von Elektrolytsystemen eine große Rolle spielt und beispielsweise aus Messungen der elektromotorischen Kraft (EMK-Messungen) bestimmt werden kann, lässt sich aus den Ionenaktivitätskoeffizienten durch folgenden Ausdruck berechnen:

$$\ln\left(\gamma_\pm^{*,\varsigma}\right) = \frac{\nu_+}{\nu}\ln\left(\gamma_+^{*,\varsigma}\right) + \frac{\nu_-}{\nu}\ln\left(\gamma_-^{*,\varsigma}\right) \tag{6.8}$$

6.2 Der osmotische Koeffizient von Lösungsmitteln (ϕ)

Für die Darstellung der Realität der Lösungsmittelkomponenten in Elektrolytsystemen wird üblicherweise der osmotische Koeffizient verwendet. Dieser ist definiert als das Verhältnis zwischen der logarithmischen Aktivität einer Lösungsmittelkomponente zum logarithmischen Molenbruch des betrachteten Lösungsmittels.

$$\varphi = \frac{\ln(a_i)}{\ln(x_i)} \tag{6.9}$$

Betrachtet man den Fall, dass lediglich eine Lösungsmittelkomponente im Elektrolytsystem vorliegt in welchem der Elektrolyt zu 100% dissoziiert vorliegt, kann der Molenbruch für diese Komponente *(s)* in folgender Weise durch die Stoffmengen *(n_s)* ausgedrückt werden:

$$\ln(x_s) = \ln\left(\frac{n_s}{n_s + \sum_{ion} n_{ion}}\right) \tag{6.10}$$

Die Stoffmengen der Ionen *(n_{ion})* können durch die Ionenmolalitäten und die molare Masse des betrachteten Lösungsmittels dargestellt werden. Wird diese Gleichung für den Molenbruch in Gleichung (6.9) eingesetzt, nach der Aktivität a_i umgestellt und anschließend die Lösungsmittelstoffmengen heraus gekürzt, so erhält man:

$$\ln(a_i) = -\varphi \cdot \ln\left(\frac{n_s + n_s M_s \sum_{ion} m_{ion}}{n_s}\right) = -\varphi \cdot \ln\left(1 + M_s \sum_{ion} m_{ion}\right) \tag{6.11}$$

Der Logarithmenterm kann durch eine Taylor-Reihenentwicklung dargestellt werden, welche nach dem ersten Glied abgebrochen wird. Diese Annahme ist gültig, da in den meisten Fällen die Molalität multipliziert mit der Molmasse des Lösungsmittels viel kleiner als Eins ist. Beispiel: Für eine einmolale Salzlösung eines 1-1-Elektrolyten in reinem Wasser wäre dieser Term *((1 mol/kg) + (1 mol/kg)) · 0.018015 kg/mol = 0.03603*. Aus dieser Vereinfachung, welche auch bei Berechnungen für den industriellen Maßstab verwendet wird, ergibt sich:

$$\ln(a_i) = -\Phi \cdot M_s \sum_{ion} m_{ion} \tag{6.12}$$

Aufgelöst nach dem *molalen* osmotischen Koeffizienten *Φ*, welcher sich durch die vorherige Annahme nur geringfügig vom *rationalen* osmotischen Koeffizienten *φ* unterscheidet, ergibt sich:

$$\Phi = -\frac{\ln(a_i)}{M_s \sum_{ion} m_{ion}} \tag{6.13}$$

6.3 Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Elektrolytlösungen

Zur Berechnung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhaltens (VLE) von Elektrolytsystemen kann man wie bei Nichtelektrolytsystemen vorgehen. Man nutzt zunächst aus, dass in den zwei unterschiedlichen Phasen (Flüssigkeit *L* und Dampf *V*) die gleichen chemischen Potenziale einer Komponente vorliegen. Dadurch ergibt sich dann das Isofugazitätskriterium.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{g}_i \tag{6.14}$$

$$\bar{g}_i = g_i^{rein}(T, P^o) + RT\ln\left(\frac{f_i}{f_i^o}\right) \tag{6.15}$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \ldots = f_i^\varphi \tag{6.16}$$

Für die Dampfphase kann die Fugazität nun durch den Fugazitätskoeffizienten ausgedrückt werden, welcher aus Zustandsgleichungen berechnet werden kann.

$$f_i^V = y_i \varphi_i^V P \tag{6.17}$$

Für die flüssige Phase gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Betrachtungsmethoden. Zum Einen ist es genau wie die Dampfphase möglich, diese auch mit Zustandsgleichungen zu beschreiben. Voraussetzung hierfür ist eine leistungsfähige Zustandsgleichung, welche in der Lage ist, auch die Eigenschaften der Flüssigkeit adäquat wiederzugeben, weshalb beispielsweise das ideale Gasgesetz (Gleichung (3.49)) eine schlechte Wahl für die Beschreibung wäre. Zum Anderen besteht die Möglichkeit der Betrachtung der flüssigen Phase über Gittermodelle, welche ursprünglich für Feststoffe entwickelt wurden. Bei dieser Berechnungsmethode werden Aktivitätskoeffizienten bestimmt, welche die Realität des Konzentrationsmaßes beschreiben. Außerdem muss noch eine Standardfugazität festgelegt werden.

$$f_i^L = x_i \varphi_i^L P \tag{6.18}$$

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \tag{6.19}$$

Die Standardfugazität *(f_i^o)* ist eine frei wählbare Fugazität, jedoch meist definiert als die Fugazität einer Flüssigkeit bei Systemdruck und Systemtemperatur. Sie kann ausgedrückt werden durch die folgende Gleichung:

$$f_i^o = \varphi_i^s P_i^s \exp \frac{v_i (P - P_i^s)}{RT} \tag{6.20}$$

Zur Vereinfachung wird der Exponentialterm als sogenannter *Poynting-Faktor* definiert, welcher die Kompressibilität der flüssigen Phase relativ zum Sättigungsdampfdruck beschreibt. Hierbei wird die Annahme gemacht dass das Molvolumen (v_i) annähernd konstant ist.

$$Poy_i = \exp \frac{v_i (P - P_i^s)}{RT} \tag{6.21}$$

Dadurch ergibt sich für die Fugazität der flüssigen Phase:

$$f_i^L = x_i \gamma_i \varphi_i^s P_i^s Poy_i \tag{6.22}$$

Das bedeutet, für die Beschreibung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten stehen prinzipiell zwei Wege zur Verfügung. Die eine Möglichkeit stellt die Beschreibung über Fugazitätskoeffizienten dar (6.23), während beim zweiten Weg die Realität der flüssigen Phase über Aktivitätskoeffizienten berechenbar ist (6.24). Hierbei wird ausgenutzt, dass der Poynting-Faktor für viele Komponenten nur marginal vom Wert Eins abweicht und des Weiteren, dass der Sättigungsfugazitätskoeffizient meist etwa gleich groß wie der Fugazitätskoeffizient der Dampfphase ist. Bei der Betrachtung komplexerer Systeme (wie beispielsweise assoziierender Verbindungen wie Carbonsäuren) oder hohen Drücken müssen diese Terme aber unter Umständen berücksichtigt werden.

$$x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V \tag{6.23}$$

$$x_i \gamma_i P_i^S = y_i P \tag{6.24}$$

6.4 Die Gefrierpunktserniedrigung

Für die Beschreibung der Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches kann die Schröder-van Laar-Gleichung[67, 68] verwendet werden. Ein Fest-Flüssig-Gleichgewicht kann berechnet werden, indem zunächst die Isofugazitätsbeziehung zwischen flüssiger und fester Phase mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten berechnet wird.

$$f_i^L = x_i^L \gamma_i^L f_i^{o,L} \tag{6.25}$$

$$f_i^S = x_i^S \gamma_i^S f_i^{o,S} \tag{6.26}$$

Beim Gleichsetzen der beiden Gleichungen erhält man, beim Auflösen nach dem Molenbruch der flüssigen Phase x_i^L:

$$x_i^L = \frac{x_i^S \gamma_i^S f_i^{o,S}}{\gamma_i^L f_i^{o,L}} \tag{6.27}$$

Da für den rein auskristallisierten Stoff ein Molenbruch von $x_i^s = 1$ gilt, kann für die Aktivität ($x_i^s \cdot \gamma_i^s$) der Wert Eins eingesetzt werden, da für einen reinen Stoff der Aktivitätskoeffizient auf den Wert Eins normiert ist (Referenzzustand). Durch diese Substitution erhält man:

$$x_i^L = \frac{f_i^{o,S}}{\gamma_i^L f_i^{o,L}} \tag{6.28}$$

Diese Beziehung gilt für eutektische Systeme zweier Komponenten, kann jedoch auch auf Systeme mit Mischkomponenten dieser beiden Stoffe angewandt werden, wenn diese Mischkomponenten als reine Komponenten betrachtet werden können und dementsprechend das System in mehrere eutektische Systeme zerlegt werden kann. Ein Beispiel für eine solche Vorgehensweise ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

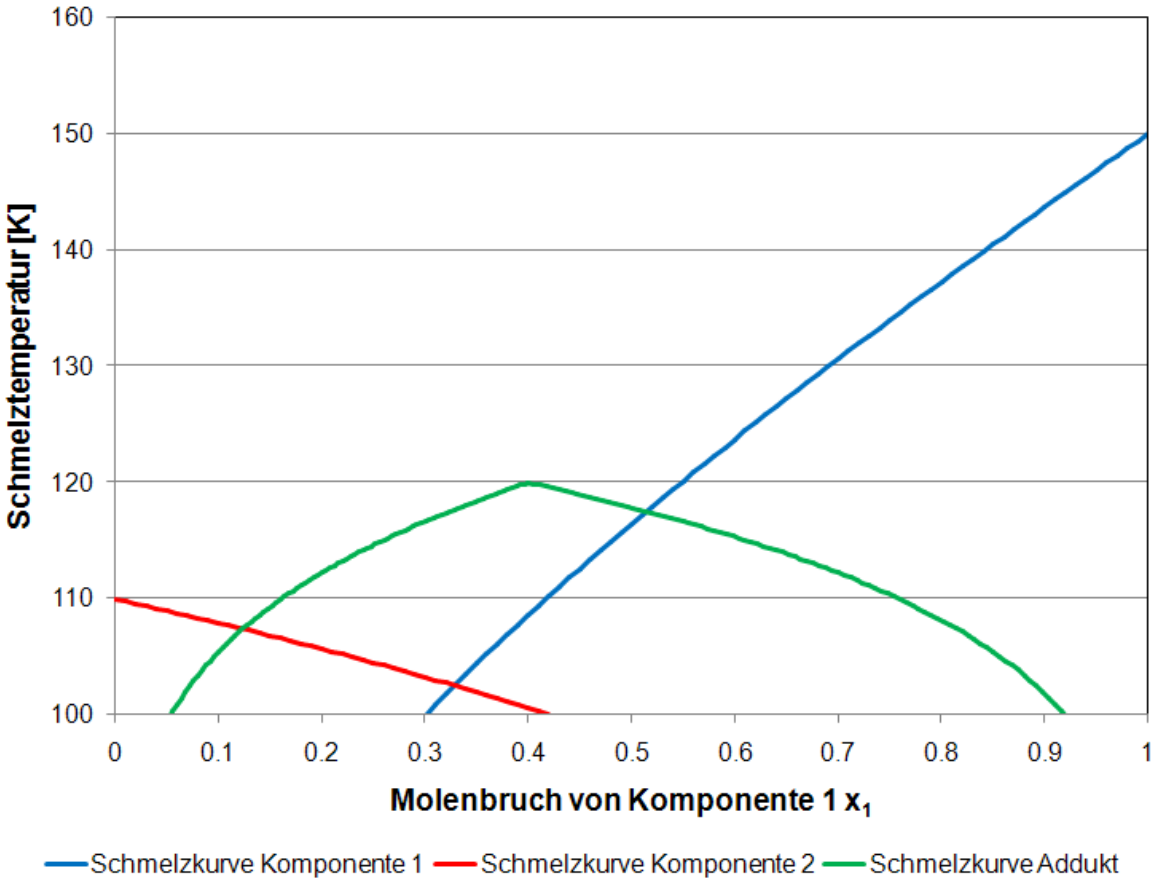


Abbildung 18: Beispiel für die Berechnung eines binären SLE-Diagramms mit einer Adduktkomponente der Zusammensetzung 0.4:0.6

Für die Standardfugazitäten wählt man zweckmäßigerweise die Fugazität der reinen Komponente bei Systemtemperatur und Systemdruck. Das bedeutet für die Flüssigkeit unterhalb des Tripelpunktes, dass die Standardfugazität einer unterkühlten Schmelze betrachtet wird. Für die Änderung der Gibbs‘schen Enthalpie vom unterkühlt flüssigen in den festen Zustand kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$\Delta g = RT\ln\left(\frac{f_i^{o,S}}{f_i^{o,L}}\right) \tag{6.29}$$

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann nun für Δg eingesetzt werden.

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s \tag{6.30}$$

Für die Enthalpie h, respektive die Entropie s, lassen sich drei Terme für das Erwärmen der Komponente bis zum Tripelpunkt, das Schmelzen und das Abkühlen bis zur ursprünglichen Temperatur T bestimmen. Dieses Vorgehen stellt einen Kreisprozess dar und man erhält für die Enthalpie und die Entropie die folgenden Ausdrücke:

$$\Delta h = \Delta h_{m,T_{tr,i}} + \Delta c_{P,i}\left(T - T_{tr,i}\right) \tag{6.31}$$

$$\Delta s = \frac{\Delta h_{m,T_{tr,i}}}{T_{tr,i}} + \Delta c_{P,i}\ln\left(\frac{T}{T_{tr,i}}\right) \tag{6.32}$$

Δc_P beschreibt hierbei die Differenz der molaren Wärmekapazität der Flüssigkeit und dem Feststoff. Eingesetzt ergibt sich dann für das Verhältnis der Standardfugazitäten zueinander:

$$\ln\left(\frac{f_i^{o,S}}{f_i^{o,L}}\right) = \overbrace{\frac{\Delta h_{m,T_{tr,i}}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{tr,i}}\right)}^{\text{Term 1}} - \overbrace{\frac{\Delta c_{P,i}\left(T_{tr,i} - T\right)}{RT}}^{\text{Term 2}} + \overbrace{\frac{\Delta c_{P,i}}{R}\ln\left(\frac{T_{tr,i}}{T}\right)}^{\text{Term 3}} \tag{6.33}$$

Da die Tripelpunkttemperatur nur für wenige Stoffe tabelliert vorliegt, geht man stattdessen von der Schmelztemperatur aus, da diese in etwa gleich groß ist (Beispiel Wasser: $T_{tr} = 273.16\ K$, $T_m = 273.15\ K$). Auch die Schmelzenthalpie ist in beiden Fällen nahezu identisch. Berücksichtigt man des Weiteren, dass die beiden Wärmekapazitäts-Terme (Term 2 und Term 3) ähnliche absolute Werte aufweisen und ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen, können diese heraus gekürzt werden und man erhält die Schröder-van Laar-Gleichung.

$$\ln\left(x_i^L \gamma_i^L\right) = -\frac{\Delta h_{m,i}}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right) \tag{6.34}$$

Stellt man diese Gleichung nach der Schmelztemperatur T um, so ergibt sich:

$$\frac{T_{m,i}}{1 - \left(\frac{\ln a_i \cdot R \cdot T_{m,i}}{\Delta h_{m,i}}\right)} = T \tag{6.35}$$

Da jedoch die Aktivität, bzw. der Aktivitätskoeffizient temperaturabhängig ist, sollte dieser mit der Schmelztemperatur auf einer Seite der Gleichung stehen, dann ergibt sich:

$$\frac{\ln a_i}{\left(1 - \frac{T_{m,i}}{T}\right)} = \frac{\Delta h_{m,i}}{R \cdot T_{m,i}} \tag{6.36}$$

Auf der rechten Seite steht ein konstanter Ausdruck und die Berechnung der Schmelztemperatur erfolgt über eine iterative Methode, bis der Wert der linken Seite der Gleichung dem konstanten Wert der rechten Seite entspricht.

6.5 Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

Zur Berechnung des Gleichgewichts zweier flüssiger Phasen (‘ und ‘‘) kann von der Isofugazitätsbeziehung zwischen beiden Phasen ausgegangen werden.

$$f_i^{L,'} = f_i^{L,''} = x_i^{L,'} \gamma_i^{L,'} f_i^{o,L,'} = x_i^{L,''} \gamma_i^{L,''} f_i^{o,L,''} \tag{6.37}$$

Als Standardfugazitäten werden die Fugazitäten der reinen Komponente bei Systemdruck und Systemtemperatur gewählt. In dem Fall zweier nicht mischbaren flüssigen Phasen bedeutet dies, dass diese beiden Standardfugazitäten den gleichen Wert besitzen und deshalb aus dem *Isofugazitätskriterium* ein *Isoaktivitätskriterium* wird.

$$x_i^{L,'} \gamma_i^{L,'} = x_i^{L,''} \gamma_i^{L,''} = a_i' = a_i'' \tag{6.38}$$

Das bedeutet für ein binäres System, dass Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht (LLE) vorliegt, wenn die Aktivitäten beider Komponenten in beiden Phasen mit unterschiedlichen Molenbrüchen identisch sind. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, ist im Folgenden ein Diagramm gezeigt, in welchem für ein binäres System die Aktivitäten (a_1 und a_2) gegeneinander aufgetragen sind. Im System Wasser - Ethanol ergibt sich kein LLE, da die Kurve (blaue Kurve) keinen Schnittpunkt mit sich selbst aufweist. Im Gegensatz hierzu erkennt man bei dem System Wasser - 1-Butanol einen Schnittpunkt (rote Kurve) der Aktivitätskurve mit sich selbst. Durch die Bestimmung der zugehörigen Molenbrüche am Schnittpunkt der Kurve kann die Zusammensetzung der beiden Phasen bestimmt werden. Die beiden Phasen bilden sich in etwa bei den Molenbrüchen $x_{H2O}‘=0.365$ und $x_{H2O}‘‘=0.975$.

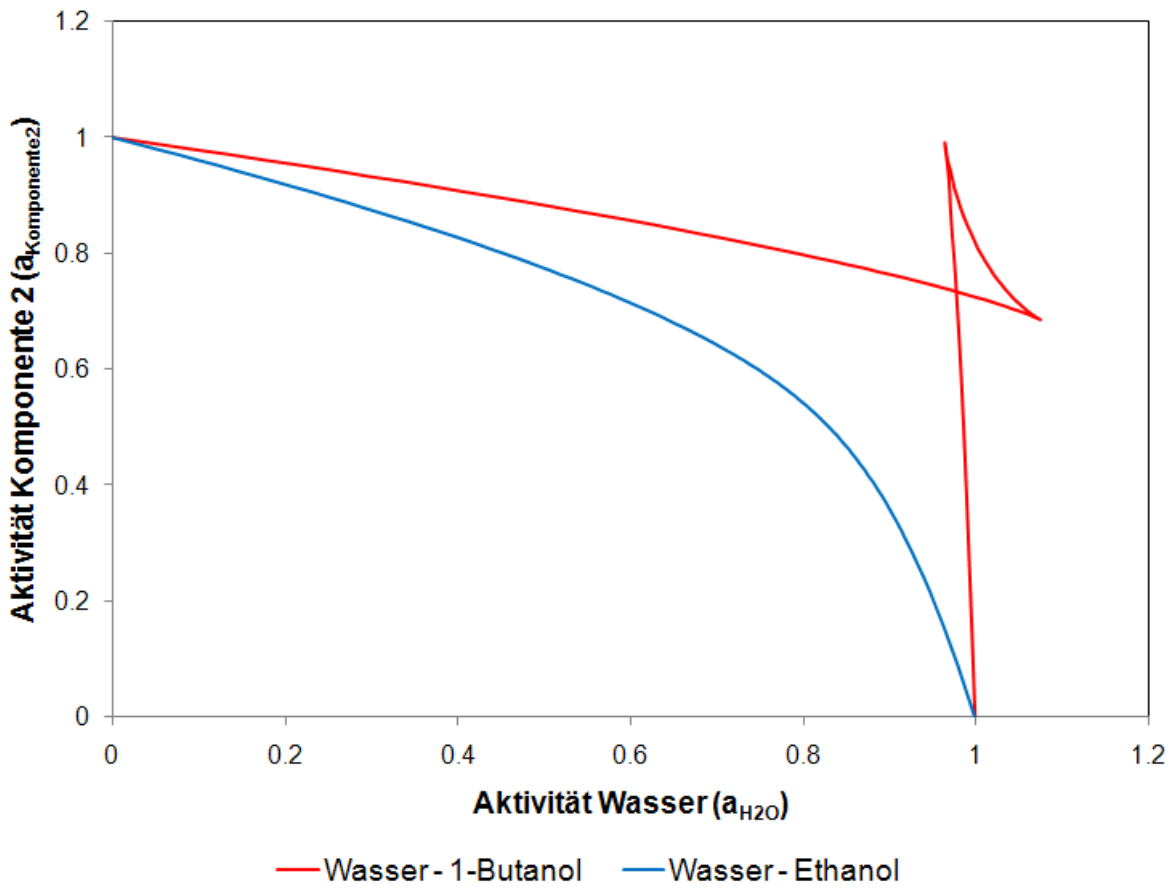


Abbildung 19: Grafische Bestimmung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes der Systeme Ethanol-Wasser und 1-Butanol-Wasser berechnet mit mod. UNIFAC[46]

Für die Vorstellung eines Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes in einem ternären Gemisch ist es das einfachste, sich in Abbildung 19 eine hypothetische z-Achse vorzustellen, auf welcher man den Molenbruch der dritten Komponente aufträgt. Hierdurch ändert sich der Verlauf der Aktivitätskurve und auch der Schnittpunkt verschiebt sich in z-Richtung. Man erhält auf diese Weise eine Schnittpunkt-Kurve, welche das LLE-Verhalten im ternären Gemisch beschreibt. Trägt man anstelle des Molenbruchs die Aktivität der dritten Komponente auf, dann ist es möglich, auf jeder der drei Grundflächen (a_1-a_2, a_2-a_3, a_1-a_3) ein LLE zu beobachten. Schneiden sich alle drei Schnittpunktkurven, welche von diesen Flächen ausgehen, dann liegt LLLE vor, welches aus drei flüssigen Phasen besteht. Aufgrund der Tatsache, dass es für diese Fälle in der Realität kaum technisch bedeutende Systeme gibt, ist für diesen Fall hier kein Beispiel gegeben. Es ist jedoch sogar gelungen ein System mit bis zu sieben nicht mischbaren flüssigen Phasen zu erzeugen (Abbildung 20).

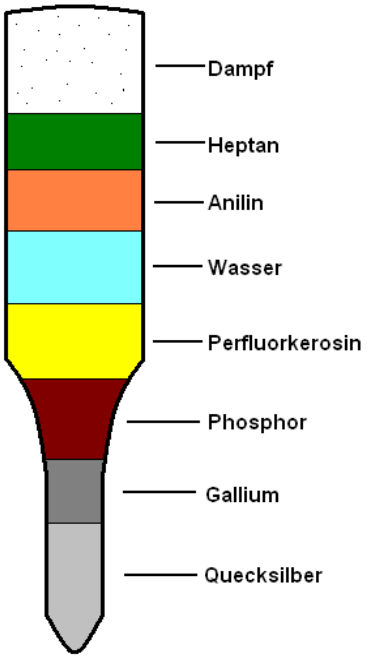


Abbildung 20: Exemplarische Abbildung von sieben unterschiedlichen flüssigen Phasen im Gleichgewicht[69]

Für die Berechnung eines LLEs in einem ternären Gemisch kann die *K-Faktor-Methode* verwendet werden. Diese soll im Folgenden kurz vorgestellt werden. Für die Berechnung, eines Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes wird zunächst der Molenbruch einer Komponente aus den korrespondierenden Stoffmengen der einzelnen Phasen dargestellt. Für eine Komponente *i* bedeutet dies in einer Phase ‘:

$$x_i' = \frac{n_i'}{\sum n_j'} = \frac{n_i'}{n_{ges}'} \tag{6.39}$$

Es wird ein System von zwei nicht mischbaren Phasen angenommen, in dem die Stoffmengen der Komponenten in zwei hypothetische Phasen aufgeteilt werden, welche sich - bezogen auf den Molenbruch - voneinander unterscheiden müssen. Für beide Phasen wird daraufhin der Aktivitätskoeffizient bei der betrachteten Temperatur bestimmt und getestet, ob das Isoaktivitätskriterium erfüllt ist. Ist dies nicht der Fall, muss ein neuer Wert für die erste Phase berechnet werden. Zu diesem Zweck gibt es eine mathematische Vorgehensweise, welche durch die folgenden Annahmen begründet ist:

Für die Gesamtstoffmenge einer Komponente in allen Phasen (im binären Fall also zwei Phasen) ergibt sich die Stoffmenge der Komponente in der betrachteten Mischung:

$$n_i = \sum_{\text{Phasen}} n_i^{\text{Phasen}} \tag{6.40}$$

Beachtet man das Isoaktivitätskriterium (6.38) und setzt die Stoffmengen ein, dann erhält man zwischen den zwei Phasen die folgende Beziehung:

$$\frac{n_i'}{n_{ges}'}\gamma_i' = \frac{n_i''}{n_{ges}''}\gamma_i'' \tag{6.41}$$

Für das Verhältnis der Stoffmengen der betrachteten Komponente in den beiden unterschiedlichen Phasen gilt also:

$$\frac{n_i''}{n_i'} = \frac{n_{ges}''\gamma_i'}{n_{ges}'\gamma_i''} \tag{6.42}$$

Bei Berücksichtigung von Gleichung (6.40) ergibt sich durch die Substitution in Gleichung (6.42):

$$\frac{n_{ges}''\gamma_i'}{n_{ges}'\gamma_i''} = \frac{n_i - n_i'}{n_i'} = \frac{n_i}{n_i'} - 1 \tag{6.43}$$

n_i‘ ist die neue Stoffmenge für Phase Eins und kann aus der Gleichung erhalten werden als:

$$n_i' = \frac{n_i}{1 + \frac{n_{ges}''\gamma_i'}{n_{ges}'\gamma_i''}} \tag{6.44}$$

Mit dieser neuen Stoffmenge kann nun erneut der Molenbruch zweier Phasen, die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten und eine weitere neue Stoffmenge berechnet werden. Nach einigen Iterationen dieses Verfahrens ist das Isoaktivitätskriterium erfüllt und man erhält die Molenbrüche der beiden Phasen des LLEs. Sollten beide Phasen dieselben Molenbrüche besitzen, dann ergibt sich für die angenommene Zusammensetzung keine Mischungslücke und es handelt sich um ein homogenes System an diesem Konzentrationspunkt.

6.6 Salzlöslichkeiten

Für die Berechnung von Löslichkeiten ist die Verwendung der Schröder-van Laar-Gleichung nicht geeignet, da diese in dem betrachteten Bereich hoch verdünnter Salzlösungen nur relativ ungenaue Resultate liefern würde. Aufgrund dessen wird auf eine alternative Berechnungsmethode zurückgegriffen. Bei dieser Methode macht man sich zu nutze, dass man die Gleichgewichtskonstante eines Salzes in Lösung über die Standardbildungsgrößen berechnen kann. Die auf diese Weise berechnete Gleichgewichtskonstante (*K*) wird auch als ‘Löslichkeitsprodukt‘ bezeichnet.

$$-\ln K = \frac{\Delta g^{o}_{R(aq)}(T_{ref})}{RT_{ref}} + \frac{\Delta h^{o}_{R(aq)}(T_{ref})}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) - \frac{1}{R}\int_{T_{ref}}^{T}\left[\frac{\int_{T_{ref}}^{T}\Delta c^{o}_{P,R(aq)}(T)dT}{T^2}\right]dT \qquad (6.45)$$

$\Delta g_R{}^o{}_{(aq)}(Tref)$ bezeichnet hierbei die molare Gibbs‘sche Standardreaktionsenthalpie bei der Referenztemperatur $(T_{ref} = 298.15\ K)$ eines Elektrolyten, welcher in wässriger Lösung *(aq)* in die entsprechenden Ionen zerfällt. Neben der Gibbs’schen Standardreaktionsenthalpie wird außerdem die freie Standardreaktionsenthalpie $(\Delta h_R{}^o{}_{(aq)}(Tref))$ und die Wärmekapazität $(c_{P,R}{}^o)$ der betreffenden Salze, Ionen und Lösungsmittel benötigt, um die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten richtig wiederzugeben. Die Standardreaktionsenthalpie und Gibbs’sche Standardreaktionsenthalpie lassen sich aus den einzelnen Beiträgen der Ionen, Lösungsmittel und des Salzes berechnen:

$$\Delta g_R(T_{ref}) = \nu_k \Delta g_{B,k}(T_{ref}) + \nu_a \Delta g_{B,a}(T_{ref}) + \nu_{H2O}\Delta g_{B,H2O}(T_{ref}) - \Delta g_{B,Salz}(T_{ref}) \qquad (6.46)$$

$$\Delta h_R(ref) = \nu_k \Delta h_{B,k}(T_{ref}) + \nu_a \Delta h_{B,a}(T_{ref}) + \nu_{H2O}\Delta h_{B,H2O}(T_{ref}) - \Delta h_{B,Salz}(T_{ref}) \qquad (6.47)$$

Diese Gleichungen gelten für Salze bestehend aus einer Kationen- und einer Anionensorte mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_k und ν_a. Der jeweils dritte Term bezieht sich auf im Salz vorhandenes Solvat (Hydrat), wie es beispielsweise bei dem Elektrolyten NaCl · 2 H_2O zu finden ist.

Nimmt man die Wärmekapazität als konstant über den betrachteten Temperaturbereich an, kann aus dem Integral von Gleichung (6.45) der folgende Ausdruck erhalten werden:

$$\left(\frac{1}{R}\right)\cdot\int_{T}^{T_{ref}}\frac{\int_{T}^{T_{ref}}\Delta c_{P,B}dT}{T^2}dT=\left(\nu_k c_{P,k}+\nu_a c_{P,a}+\nu_{H2O}c_{P,H2O}-c_{P,Salz}\right)\cdot\frac{\ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)+\frac{T_{ref}}{T}-1}{R} \tag{6.48}$$

Die für die Berechnung nötigen Standardbildungsgrößen und die Werte für die Wärmekapazitäten der Kationen, Anionen, Lösungsmittel und Salze können Tabelle 25, Tabelle 27 und Tabelle 28 des Tabellenanhangs entnommen werden. Für die Salze sind nur die Standardbildungsgrößen und Wärmekapazitäten der in dieser Arbeit relevanten Salze aufgeführt.

Um die Molalität bei der maximalen Löslichkeit zu bestimmen, kann die Gleichgewichtskonstante über Aktivitäten, analog dem Massenwirkungsgesetz, ausgedrückt werden. In der logarithmierten Form ergibt sich bei Verwendung von Molalitäten für Ionen und des Molenbruchs für das Kristallwasser:

$$-\ln K=-[\nu_+\ln(m_k\gamma_k{}^*)+\nu_-\ln(m_a\gamma_a{}^*)+\nu_{H2O}\ln(x_{H2O}\gamma_{H2O})] \tag{6.49}$$

Für die Bestimmung der Sättigungsmolalität muss nun bei einer bestimmten Temperatur die Salzmolalität gefunden werden, bei welcher der Wert aus Gleichung (6.49) dem berechneten Wert aus Gleichung (6.45) ergibt. Zur Berechnung dieser Molalität wird ein iteratives Verfahren durchgeführt, wobei anschaulich ein Schnittpunkt der Kurve aus Gleichung (6.49) mit dem konstanten Wert aus Gleichung (6.45) bestimmt wird. Ein Beispiel für das System NaCl - H_2O bei 298.15 K berechnet mit dem orig. LIQUAC Modell ist in der folgenden Abbildung gezeigt. Hier schneidet der Graph aus Gleichung (6.49) den konstanten Wert aus Gleichung (6.45) bei einer Salzmolalität von etwa 6 mol/kg.

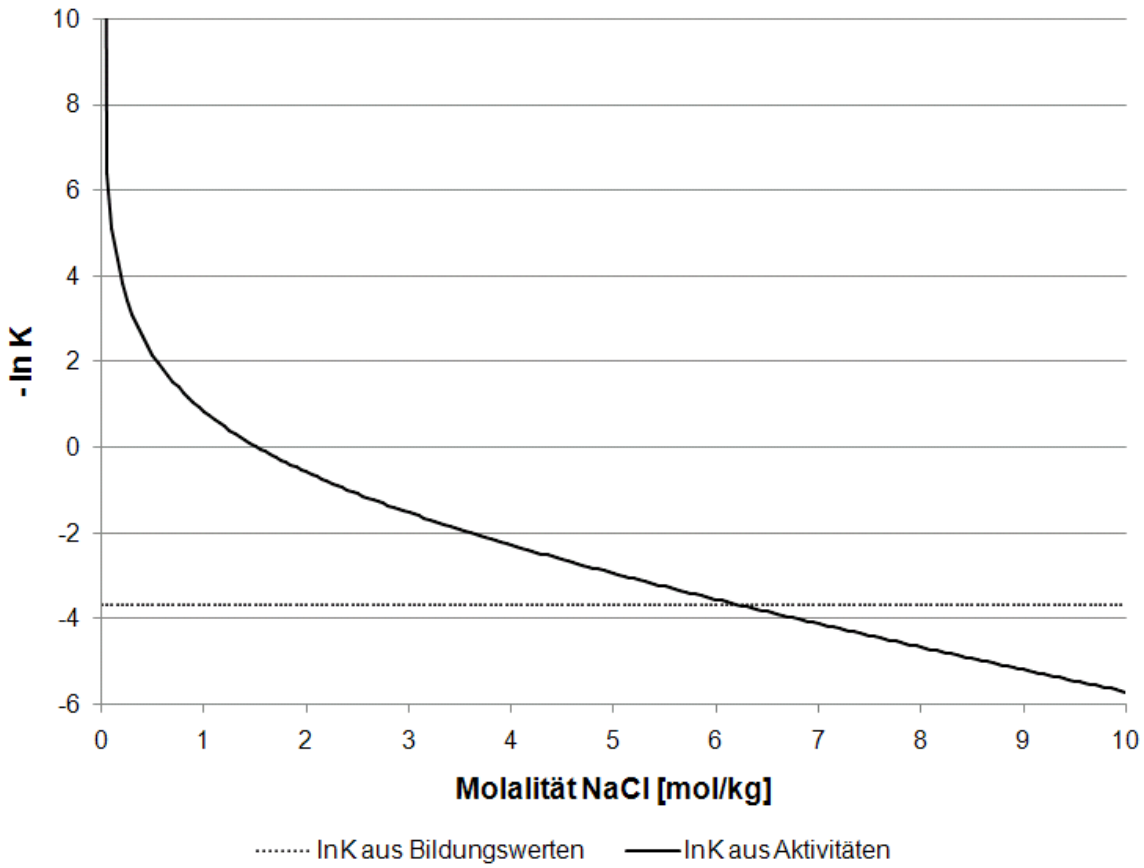


Abbildung 21: Bestimmung der Sättigungsmolalität des Systems NaCl - H_2O bei T = 298.15 K mit dem orig. LIQUAC Modell

Für wässrige Systeme stellt diese Vorgehensweise meist keine großen Probleme dar, jedoch ist die Berechnungsmethode für Elektrolytsysteme mit Lösungsmittelgemischen ungeeignet. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten über Standardbildungsgrößen nicht möglich ist, da diese meist nur für wässrige Systeme tabelliert sind. Um dieses Problem zu lösen, sind im Folgenden Abschnitt einige theoretische Annahmen vorgestellt, welche eine Berechnung dieser Systeme ermöglichen.

In zwei Gefäßen befindet sich eine gesättigte Salzlösung desselben Salzes. In einem der beiden Gefäße ist das Lösungsmittel reines Wasser, während in dem anderen Gefäß als Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vorliegt.

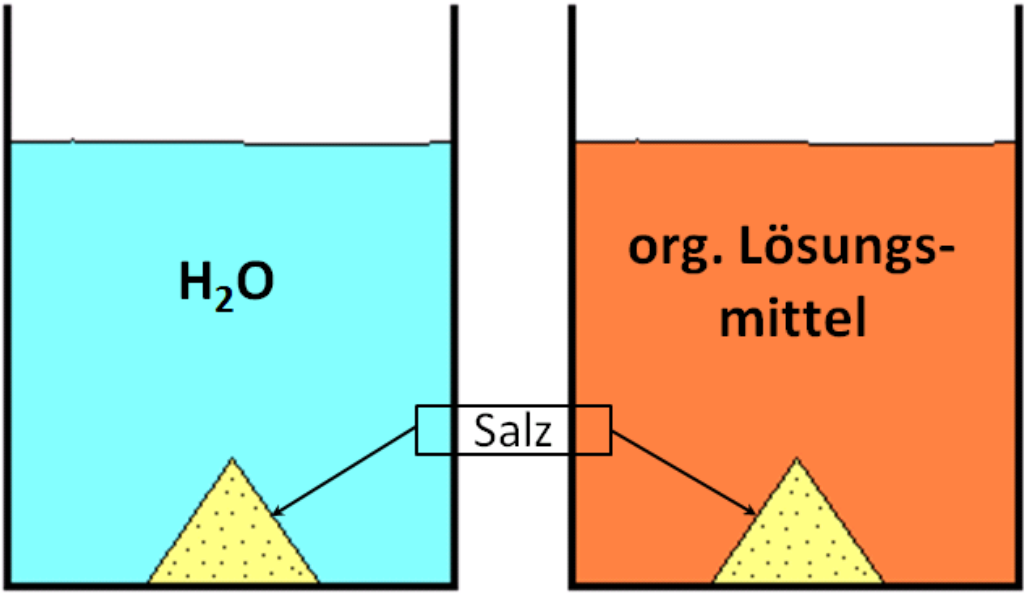


Abbildung 22: Gesättigte Salzlösungen (wässrige Lösung und organisches Lösungsmittel)

In beiden Lösungen ist das chemische Potenzial des Bodensatz-Salzes identisch. Es gilt, dass die chemischen Potenziale der Ionen in beiden Lösungen gleich sein müssen. Das bedeutet:

$$\mu_i = \mu_{i,org}^{*,o,m} + RT\ln\left(m_{i,org}\gamma_{i,org}^{*,m}\right) = \mu_{i,aq}^{*,o,m} + RT\ln\left(m_{i,aq}\gamma_{i,aq}^{*,m}\right) \tag{6.50}$$

Der Index *aq* bezeichnet in diesem Fall die rein wässrige Lösung, während der Index *org* die Lösung des organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches beschreibt. Stellt man diese Gleichung nach der konstanten Potenzialdifferenz geteilt durch *RT* um, dann ergibt sich:

$$\frac{\mu_{i,org}^{*,o,m} - \mu_{i,aq}^{*,o,m}}{RT} = \ln\left(\frac{m_{i,aq}\gamma_{i,aq}^{*,m}}{m_{i,org}\gamma_{i,org}^{*,m}}\right) \tag{6.51}$$

Der linke Term von Gleichung (6.51) stellt also den Korrekturterm dar, um die Aktivitäten der betrachteten Komponente von der wässrigen in die organische Phase zu transferieren. Eine Herangehensweise, um diese konstante Potenzialdifferenz zu berechnen, ergibt sich durch die Kombination der Gleichungen (2.25) und (2.29).

$$\mu_i = \mu_i^{*,o,m} + RT\ln\left(m_i\gamma_i^{*,m}\right) = \mu_i^{o,x} + RT\ln\left(x_i\gamma_i^{x}\right) \tag{6.52}$$

$$\mu_i^{*,o,m} = \mu_i^{o,x} + RT\ln\left(\frac{x_i\gamma_i^{x}}{m_i\gamma_i^{*,m}}\right) \tag{6.53}$$

Diese Gleichung kann nun für die chemischen Potenziale der wässrigen und der organischen Lösung in Gleichung (6.51) eingesetzt werden. Berücksichtigt man, dass die chemischen Standardpotenziale für die *Reinstoffe*, also die Salze gleich groß sind (d.h. für wässrige und organische Systeme kürzen sich diese bei Differenzbildung heraus), dann erhält man:

$$\begin{aligned}\frac{\mu_{i,org}^{*,o,m} - \mu_{i,aq}^{*,o,m}}{RT} &= \frac{\mu_{i,org}^{o,x} - RT\ln\left(\frac{x_{i,org}\gamma_{i,org}^{x}}{m_{i,org}\gamma_{i,org}^{*,m}}\right) - \mu_{i,aq}^{o,x} + RT\ln\left(\frac{x_{i,aq}\gamma_{i,aq}^{x}}{m_{i,aq}\gamma_{i,aq}^{*,m}}\right)}{RT} \\ &= \ln\left(\frac{x_{i,org}\gamma_{i,org}^{x}}{m_{i,org}\gamma_{i,org}^{*,m}}\right) - \ln\left(\frac{x_{i,aq}\gamma_{i,aq}^{x}}{m_{i,aq}\gamma_{i,aq}^{*,m}}\right)\end{aligned} \tag{6.54}$$

Da die Differenz der Standardpotenziale dividiert durch *RT* eine Konstante über den gesamten Konzentrationsbereich darstellen, ist diese Gleichung automatisch auch am Punkt der unendlich verdünnten Lösung des Salzes gültig. Dadurch lassen sich die Konzentrationsmaße heraus kürzen und es bleibt lediglich die molare Masse des Lösungsmittels:

$$\frac{\mu_{i,org}^{*,o,m} - \mu_{i,aq}^{*,o,m}}{RT} = \ln\left(\frac{M_{org}\gamma_{i,org}^{x}}{\gamma_{i,org}^{*,m}}\right) - \ln\left(\frac{M_{aq}\gamma_{i,aq}^{x}}{\gamma_{i,aq}^{*,m}}\right) \tag{6.55}$$

Die Aktivitätskoeffizienten der beiden Logarithmenbrüche können durch die Gleichungen (2.22) und (2.31) ineinander umgerechnet und dementsprechend vereinfacht werden. Wenn man außerdem noch die unendliche Verdünnung berücksichtigt, kann folgender Ausdruck erhalten werden:

$$\frac{\mu_{i,org}^{*,o,m} - \mu_{i,aq}^{*,o,m}}{RT} = \ln\left(\frac{\gamma_{i,org}^{m,\infty}}{\gamma_{i,aq}^{m,\infty}}\right) + \ln\left(\frac{M_{org}}{M_{aq}}\right) \tag{6.56}$$

Die rechte Seite von Gleichung (6.56) stellt also die Möglichkeit dar, die Standardpotenziale von der wässrigen in eine organische oder gemischtsolvente Lösung zu übertragen. Für den Quotienten der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung muss nun noch ein Term aus einem Aktivitätskoeffizientenmodell hergeleitet werden. Exemplarisch soll dies für das LIQUAC-Modell gezeigt werden. Da dieses Modell aus drei Termen besteht, müssen auch die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Terme bei unendlicher Verdünnung berechnet werden.

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{\gamma_{i,org}^{m,\infty}}{\gamma_{i,aq}^{m,\infty}}\right) &= \ln\left(\gamma_{i,org}^{m,\infty}\right) - \ln\left(\gamma_{i,aq}^{m,\infty}\right) \\ &= \ln\left(\gamma_{i,org}^{m,\infty,LR}\right) + \ln\left(\gamma_{i,org}^{m,\infty,MR}\right) + \ln\left(\gamma_{i,org}^{m,\infty,SR}\right) \\ &\quad - \left(\ln\left(\gamma_{i,aq}^{m,\infty,LR}\right) + \ln\left(\gamma_{i,aq}^{m,\infty,MR}\right) + \ln\left(\gamma_{i,aq}^{m,\infty,SR}\right)\right) \\ &= \mathrm{Term1} + \mathrm{Term2} + \mathrm{Term3}\end{aligned} \tag{6.57}$$

Für eine bessere Übersicht der folgenden Gleichungen werden für die drei Terme unterschiedliche Farben (grün → Long Range-Term, blau → Middle Range-Term und rot → Short Range-Term) gewählt und die Differenzen mit den Ausdrücken *Term1*, *Term2* und *Term3* abgekürzt. Aus den LIQUAC-Gleichungen (4.2), (4.13), (4.26), (4.27) und (4.28) kann dann der folgende Ausdruck für ein Ion *i* erhalten werden:

$$
\begin{aligned}
\ln\left(\frac{\gamma_{i,org}^{m,\infty}}{\gamma_{i,aq}^{m,\infty}}\right) = & \left(\left(-\frac{z_i^2 A_{org}\sqrt{I_{org}}}{1+b_{org}\sqrt{I_{org}}}\right) - \left(-\frac{z_i^2 A_{aq}\sqrt{I_{aq}}}{1+b_{aq}\sqrt{I_{aq}}}\right)\right) \\
& + \left(\left(\overbrace{\frac{B_{i,org}(I)\cdot x'_{org}}{M_{org}}}^{\text{Termteil1}} + \overbrace{\left[\frac{z_i^2}{2M_{org}}\right]\sum_{ion}\left(B'_{org,ion}(I)\cdot x'_{org}\cdot m_{ion}\right)}^{\text{Termteil2}}\right.\right. \\
& \left. + \overbrace{\sum_{ion}\left(B_{i,ion}(I)\cdot m_{ion}\right)}^{\text{Termteil3}} + \overbrace{\left[\frac{z_i^2}{2}\right]\sum_{k}\sum_{a}\left(B'_{k,a}(I)\cdot m_k\cdot m_a\right)}^{\text{Termteil4}}\right) \\
& - \left(\overbrace{\frac{B_{i,aq}(I)\cdot x'_{aq}}{M_{aq}}}^{\text{Termteil5}} + \overbrace{\left[\frac{z_i^2}{2M_{aq}}\right]\sum_{ion}\left(B'_{aq,ion}(I)\cdot x'_{aq}\cdot m_{ion}\right)}^{\text{Termteil6}}\right. \\
& \left.\left. + \overbrace{\sum_{ion}\left(B_{i,ion}(I)\cdot m_{ion}\right)}^{\text{Termteil7}} + \overbrace{\left[\frac{z_i^2}{2}\right]\sum_{k}\sum_{a}\left(B'_{k,a}(I)\cdot m_k\cdot m_a\right)}^{\text{Termteil8}}\right)\right) \\
& + \left(\ln\left(\gamma_{i,org}^{com}\right) + \ln\left(\gamma_{i,org}^{res}\right) - \left(\ln\left(\gamma_{i,aq}^{com}\right) + \ln\left(\gamma_{i,aq}^{res}\right)\right)\right)
\end{aligned}
\tag{6.58}
$$

Für den roten Term (*Term3*), welcher aus dem Short Range-Term stammt, kann die Umrechnung auf die Molalität (siehe Gleichung (4.38)) im Falle der unendlichen Verdünnung vernachlässigt werden, da die Molenbrüche der Lösungsmittel additiv Eins ergeben und sich somit für den Logarithmus ein Wert von Null einstellt. Die grünen Terme (*Term1*, LR-Term) werden beim Einsetzen der Ionenstärke von *I=0* gleich Null, das heißt, sie kürzen sich heraus. Analoges gilt jeweils für die Termteile 2, 3 und 4 bzw. 6, 7 und 8 des blauen Anteils (*Term2*, MR-Term), da die Molalitäten der Ionen im Falle der unendlichen Verdünnung Null ergeben.

$$\text{Term1} = \left(-\frac{z_i^2 A\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}}\right) - \left(-\frac{z_i^2 A\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}}\right) \xrightarrow{\text{wird zu}} 0 \tag{6.59}$$

$$\text{Term2} = \left(\frac{B_{i,org}(I=0)}{M_{org}}\right) - \left(\frac{B_{i,aq}(I=0)}{M_{aq}}\right) \tag{6.60}$$

Beim Einsetzen des kombinatorischen und residualen Anteils für den roten Term (*Term3*, SR-Term) kann folgende Gleichung erhalten werden:

$$\begin{aligned}
\text{Term3} &= \ln\left(\gamma_{i,org}^{com}\right) + \ln\left(\gamma_{i,org}^{res}\right) - \left(\ln\left(\gamma_{i,aq}^{com}\right) + \ln\left(\gamma_{i,aq}^{res}\right)\right) \\
&= \left(\cancel{1} - V_{i,org} + \ln\left(V_{i,org}\right) - 5q_i\left[\cancel{1} - \frac{V_{i,org}}{F_{i,org}} + \ln\left(\frac{V_{i,org}}{F_{i,org}}\right)\right]\right) \\
&+ \left(q_i\left\{\cancel{1} - \ln\sum_j\left(\frac{q_j x_j \Psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k}\right) - \sum_j\left(\frac{q_j x_j \Psi_{i,j}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,j}}\right)\right\}\right) \\
&- \left(\cancel{1} - V_{i,aq} + \ln\left(V_{i,aq}\right) - 5q_i\left[\cancel{1} - \frac{V_{i,aq}}{F_{i,aq}} + \ln\left(\frac{V_{i,aq}}{F_{i,aq}}\right)\right]\right) \\
&- \left(q_i\left\{\cancel{1} - \ln\sum_j\left(\frac{q_j x_j \Psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k}\right) - \sum_j\left(\frac{q_j x_j \Psi_{i,j}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,j}}\right)\right\}\right)
\end{aligned} \tag{6.61}$$

Die durchgestrichenen Zahlen in den einzelnen Teiltermen von *Term3* kürzen sich aufgrund der Differenzbildung heraus. Fasst man nun die dunkelroten (kombinatorischen) und hellroten (residualen) Terme zusammen, ist es sinnvoll, die Differenzen und Quotienten der verschiedenen Terme zu berechnen, welche die Werte V_i und F_i enthalten. Da eine unendlich verdünnte Lösung betrachtet wird, können die Molenbrüche der Ionen *i* gleich Null gesetzt werden. Daraus ergeben sich folgende vier Beziehungen:

$$V_{i,aq} - V_{i,org} = \frac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + r_{aq} x_{aq}} - \frac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + \sum_{org} r_{org} x_{org}} = r_i \left(\frac{1}{r_{aq} x_{aq}} - \frac{1}{\sum_{org} r_{org} x_{org}} \right) \tag{6.62}$$

$$\frac{V_{i,org}}{V_{i,aq}} = \frac{\dfrac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + \sum_{org} r_{org} x_{org}}}{\dfrac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + r_{aq} x_{aq}}} = \frac{r_{aq}}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}} \tag{6.63}$$

$$\frac{V_{i,org}}{F_{i,org}} - \frac{V_{i,aq}}{F_{i,aq}} = \frac{\dfrac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + \sum_{org} x_{org}\, r_{org}}}{\dfrac{q_i}{\sum_{ions} q_{ions} x_{ions} + \sum_{org} x_{org}\, q_{org}}} - \frac{\dfrac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + r_{aq} x_{aq}}}{\dfrac{q_i}{\sum_{ions} q_{ions} x_{ions} + q_{aq} x_{aq}}}$$
$$= \frac{\dfrac{r_i}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}}}{\dfrac{q_i}{\sum_{org} x_{org}\, q_{org}}} - \frac{\dfrac{r_i}{r_{aq}}}{\dfrac{q_i}{q_{aq}}} = \frac{r_i \left(\sum_{org} x_{org}\, q_{org}\right)}{\left(\sum_{org} x_{org}\, r_{org}\right) q_i} - \frac{r_i q_{aq}}{r_{aq} q_i} \tag{6.64}$$
$$= \frac{r_i}{q_i} \cdot \left(\frac{\sum_{org} x_{org}\, q_{org}}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}} - \frac{q_{aq}}{r_{aq}} \right)$$

$$\frac{\dfrac{V_{i,aq}}{F_{i,aq}}}{\dfrac{V_{i,org}}{F_{i,org}}} = \frac{V_{i,aq} \cdot F_{i,org}}{F_{i,aq} \cdot V_{i,org}} = \frac{\dfrac{q_i}{\sum_{ions} q_{ions} x_{ions} + \sum_{org} x_{org}\, q_{org}} \cdot \dfrac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + r_{aq} x_{aq}}}{\dfrac{r_i}{\sum_{ions} r_{ions} x_{ions} + \sum_{org} x_{org}\, r_{org}} \cdot \dfrac{q_i}{\sum_{ions} q_{ions} x_{ions} + q_{aq} x_{aq}}}$$
$$= \frac{q_{aq} \cdot \left(\sum_{org} x_{org}\, r_{org}\right)}{r_{aq} \cdot \left(\sum_{org} x_{org}\, q_{org}\right)} \tag{6.65}$$

Setzt man diese Ausdrücke in den dunkelroten Term von Gleichung (6.61) ein, dann erhält man:

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Term3} = {} & r_i\left(\frac{1}{r_{aq}} - \frac{1}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}}\right) + \ln\left(\frac{r_{aq}}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}}\right) + 5\cancel{q_i} \cdot \frac{r_i}{\cancel{q_i}} \\
& \cdot \left(\frac{\sum_{org} x_{org}\, q_{org}}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}} - \frac{q_{aq}}{r_{aq}}\right) + 5q_i \cdot \ln\left(\frac{q_{aq} \cdot \left(\sum_{org} x_{org}\, r_{org}\right)}{\left(\sum_{org} x_{org}\, q_{org}\right) \cdot r_{aq}}\right) \\
& + \left(q_i\left\{-\ln \sum_{org}\left(\frac{q_{org} x_{org} \Psi_{org,i}}{\sum_{k,org} q_k x_k}\right) - \sum_{org}\left(\frac{q_{org} x_{org} \Psi_{i,org}}{\sum_{k,org} q_k x_k \Psi_{k,j}}\right)\right\}\right) \\
& - \left(q_i\left\{-\ln \sum_{aq}\left(\frac{q_{aq} x_{aq} \Psi_{aq,i}}{\sum_{k,aq} q_k x_k}\right) - \sum_{aq}\left(\frac{q_{aq} x_{aq} \Psi_{i,aq}}{\sum_{k,aq} q_k x_k \Psi_{k,aq}}\right)\right\}\right)
\end{aligned}
\tag{6.66}
$$

Den hellroten Term (Term 3b) dieser Gleichung kann man nun noch vereinfachend schreiben, indem man kürzt.

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Term3b} = {} & -q_i \ln \sum_{j,org}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k}\right) - q_i \sum_{j,org}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{i,j}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,j}}\right) \\
& - \left(-q_i \ln \sum_{j,aq}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k}\right) - q_i \sum_{j,aq}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{i,j}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,j}}\right)\right) \\
& = q_i \sum_{j,aq}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{i,j}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,j}}\right) - q_i \sum_{j,org}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{i,j}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,j}}\right) + q_i \ln \sum_{j,aq}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k}\right) \\
& - q_i \ln \sum_{j,org}\left(\frac{q_j x_j \Psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k}\right) \\
& = q_i\left(\frac{\cancel{q_{aq} x_{aq}} \Psi_{i,aq}}{\sum_k \cancel{q_k x_k \Psi_{k,aq}}} - \frac{\sum_{org} q_{org} x_{org} \Psi_{i,org}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,org}}\right) \\
& + q_i \ln\left(\frac{\Psi_{aq,i}}{\frac{\sum_{org} q_{org} x_{org} \Psi_{org,i}}{\sum_{org} q_{org} x_{org}}}\right) \\
& = q_i \ln\left(\Psi_{aq,i} / \frac{\sum_{org} q_{org} x_{org} \Psi_{org,i}}{\sum_{org} q_{org} x_{org}}\right) + q_i\left(\Psi_{i,aq} - \sum_{org} \frac{q_{org} x_{org} \Psi_{i,org}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,org}}\right)
\end{aligned}
\tag{6.67}
$$

Auf diese Weise erhält man dann für den gesamten Ausdruck des Korrekturterms:

$$\begin{aligned}
\ln\left(\frac{\gamma_{i,org}^{m,\infty}}{\gamma_{i,aq}^{m,\infty}}\right) + \ln\frac{M_{org}}{M_{aq}} &= \ln\left(\gamma_{i,org}^{m,\infty}\right) - \ln\left(\gamma_{i,aq}^{m,\infty}\right) + \ln\frac{M_{org}}{M_{aq}} = \omega_i \\
&= 0 + \frac{B_{i,org}(I=0)}{M_{org}} - \frac{B_{i,aq}(I=0)}{M_{aq}} + r_i\left(\frac{1}{r_{aq}} - \frac{1}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}}\right) \\
&+ \ln\left(\frac{r_{aq}}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}}\right) + 5r_i\left(\frac{\sum_{org} x_{org}\, q_{org}}{\sum_{org} x_{org}\, r_{org}} - \frac{q_{aq}}{r_{aq}}\right) \\
&+ 5q_i \ln\left(\frac{q_{aq}\cdot\left(\sum_{org} x_{org}\, r_{org}\right)}{\left(\sum_{org} x_{org}\, q_{org}\right)\cdot r_{aq}}\right) \\
&+ q_i \ln\left(\Psi_{aq,i} / \frac{\sum_{org} q_{org} x_{org} \Psi_{org,i}}{\sum_{org} q_{org} x_{org}}\right) \\
&+ q_i\left(\Psi_{i,aq} - \sum_{org} \frac{q_{org} x_{org} \Psi_{i,org}}{\sum_k q_k x_k \Psi_{k,org}}\right) + \ln\frac{M_{org}}{M_{aq}}
\end{aligned} \tag{6.68}$$

Dieser Term wird im Folgenden mit ω_i bezeichnet. Möchte man nun die Gleichgewichtskonstante in einem Lösungsmittelgemisch berechnen, kann man dies erreichen, indem man zunächst die Gleichgewichtskonstante für die wässrige Lösung berechnet und anschließend die Transferkoeffizienten von der wässrigen in die organische Lösung ω_i für die unterschiedlichen Teilchen (Ionen und Hydratwasser) berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
-\ln K = &\frac{\Delta g_{R(aq)}^{0}(T_{ref})}{RT_{ref}} + \frac{\Delta h_{R(aq)}^{0}(T_{ref})}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \\
&- \frac{1}{R}\int_{T_{ref}}^{T}\left[\frac{\int_{T_{ref}}^{T} \Delta c_{P,R(aq)}^{0}(T)\,dT}{T^2}\right]dT + \left(\nu_+\omega_+ + \nu_-\omega_- + \nu_{H2O}\omega_{H2O}\right)
\end{aligned} \tag{6.69}$$

Da für das Hydratwasser der Aktivitätskoeffizient über das chemische Potenzial des Reinstoffes dargestellt wird, kann dieser Term vernachlässigt werden, da die Differenz der chemischen Standardpotenziale von Wasser zwischen wässriger Lösung und organischer Lösung Null ergibt (vgl. Annahmen der Gleichungen (6.50) und (6.51)).

6.7 Analyse des Modells und Vergleich mit anderen Elektrolytmodellen

In diesem Kapitel soll eine Analyse der Performance des neuen LIQUAC*- bzw. LIFAC*-Modells erfolgen und außerdem ein Vergleich mit den Resultaten der bisher entwickelten Modelle vorgestellt werden. Ein spezielles Augenmerk soll hierbei auf die Entwicklung der LIQUAC-Modelle und deren Erweiterungen gelegt werden, wobei die Verbesserungen im neu entwickelten Modell herausgearbeitet werden sollen. Angefangen wird bei rein wässrigen Systemen, wobei im Folgenden auch die Lösungsmittelgemische untersucht werden im Hinblick auf die Berechnung thermodynamisch wichtiger Größen.

6.7.1 Wässrige Systeme

Abbildung 4 kann entnommen werden, dass die ursprünglich entwickelte Debye-Hückel-Theorie in der Lage ist, die Aktivitätskoeffizienten eines Salzes in stark verdünnten Lösungen gut zu beschreiben. Ab einer Ionenstärke von etwa 0.1 mol/kg Lösungsmittel treten aber bereits signifikante Abweichungen vom theoretischen Verhalten auf. In der folgenden Abbildung ist dieser Sachverhalt noch einmal verdeutlicht, wobei außerdem die durch das orig. LIQUAC- und das LIQUAC*-Modell erhaltenen Resultate abgebildet sind. Als System wurde eine wässrige Elektrolytlösung von NaCl gewählt.

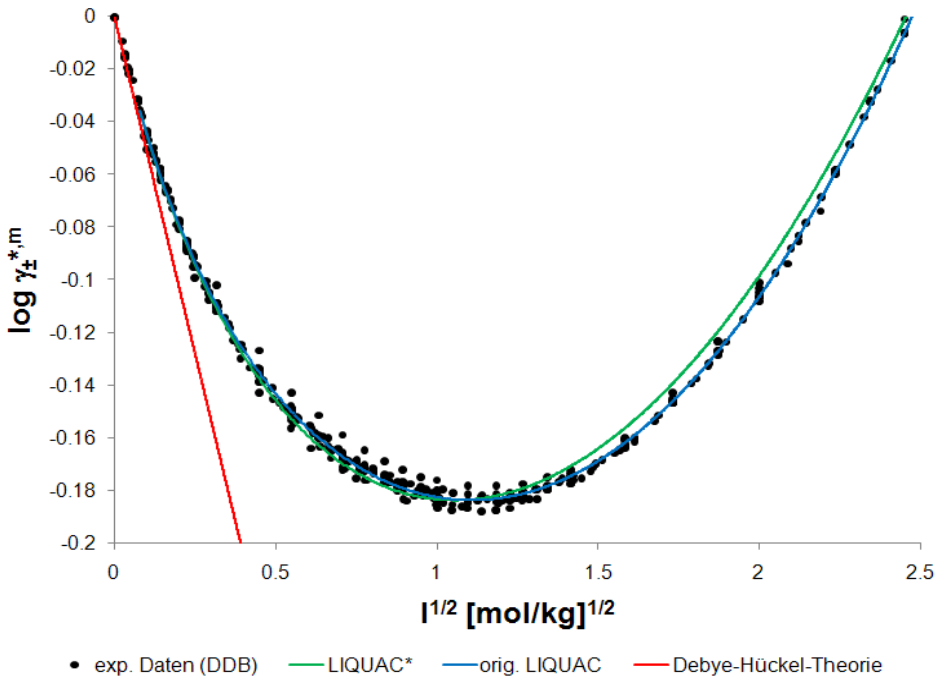


Abbildung 23: Ergebnisse des orig. LIQUAC- und des LIQUAC*-Modells für mittlere Salzaktivitätskoeffizienten ($\gamma_{\pm}$) im System H2O - NaCl bei 298.15 K im Vergleich zur traditionellen Debye-Hückel-Theorie

Bei diesem Vergleich kann erkannt werden, dass das Debye-Hückel-Gesetz nur für sehr verdünnte Elektrolytsysteme zuverlässig anwendbar ist, während die Modelle LIQUAC und LIQUAC* die experimentellen Daten bis hin zu hohen Konzentrationen gut wiedergeben können.

In den folgenden Abbildungen sind der Verlauf der mittleren Salzaktivitätskoeffizienten ($\gamma_{\pm}$) und des osmotischen Koeffizienten (Φ) von Wasser für die sechs angepassten Bromid-Salze (siehe Tabelle 5) für die Modelle orig. LIQUAC, mod. LIQUAC und LIQUAC* bei einer Temperatur von 298.15 K gezeigt. Für alle drei Modelle kann für beide Größen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gefunden werden. Für das Ammoniumbromid liegen die Werte nur bis zu einer Molalität von 0.5 mol/kg vor, weshalb dieses Salz auf den Abbildungen der osmotischen Koeffizienten nicht zu erkennen ist.

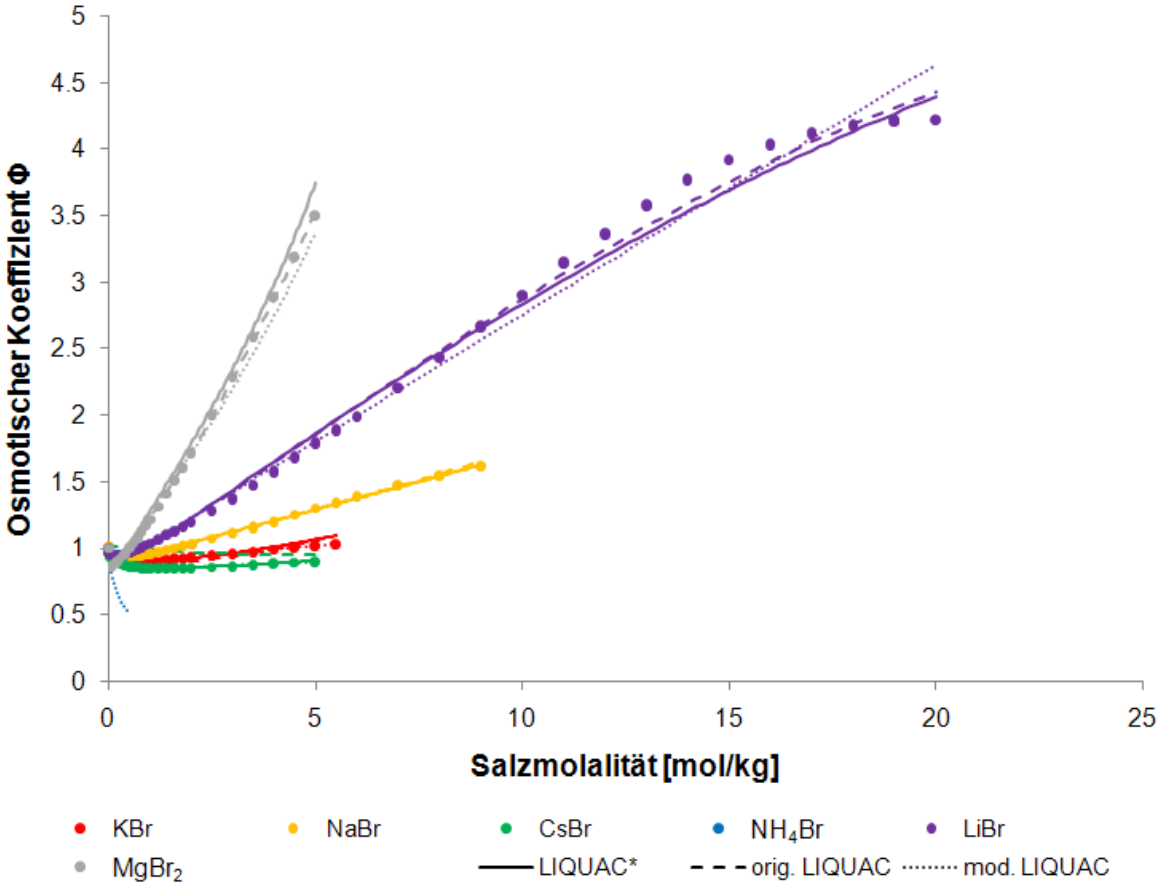


Abbildung 24: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung osmotischer Koeffizienten in wässrigen Lösungen bei T = 298.15 K

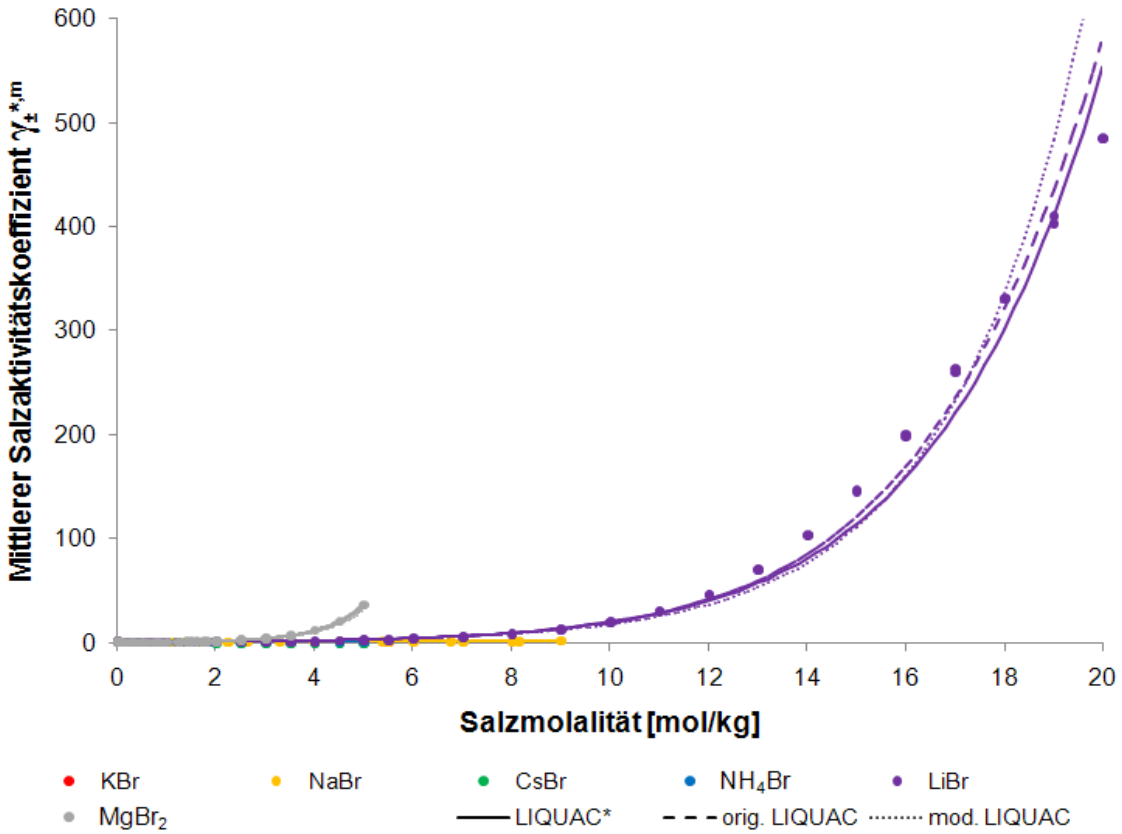


Abbildung 25: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung mittlerer Salz-Aktivitätskoeffizienten in hoch konzentrierten wässrigen Lösungen bei T = 298.15 K

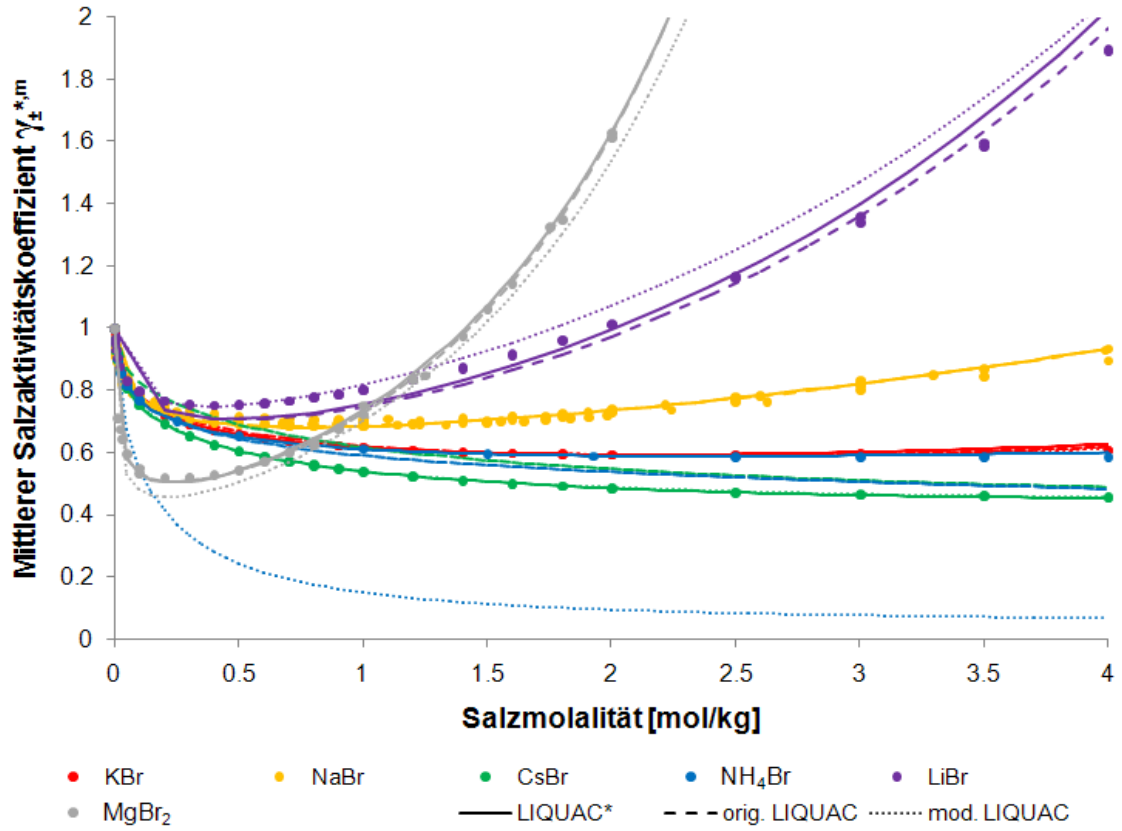


Abbildung 26: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung mittlerer Salz-Aktivitätskoeffizienten im moderaten Salzkonzentrationsbereich wässriger Lösungen bei T = 298.15 K

Direkt mit dem osmotischen Koeffizienten in rein wässrigen Systemen verbunden ist die Siedepunktserhöhung. Wird auch diese zuverlässig beschrieben, dann kann auch die Temperaturabhängigkeit der osmotischen Koeffizienten zuverlässig wiedergegeben werden. Im Folgenden ist die Siedepunkterhöhung bei der Zugabe unterschiedlicher Salze bei Atmosphärendruck gezeigt. Verglichen werden hier wieder die drei unterschiedlichen LIQUAC-Modelle.

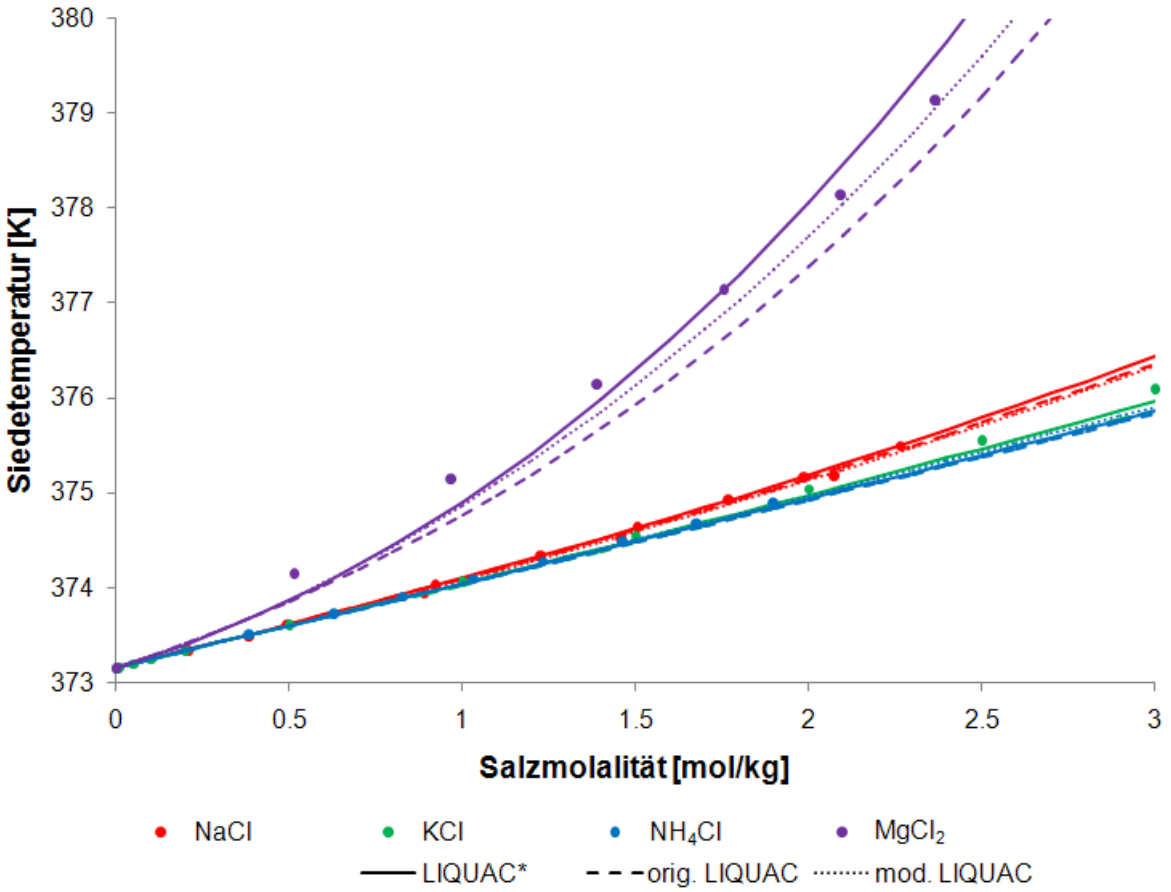


Abbildung 27: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung von Siedepunktserhöhungen des Wassers für vier unterschiedliche Salze

Wird außer diesen thermodynamischen Größen auch die Löslichkeit zuverlässig beschrieben, dann wird auch die Temperaturabhängigkeit für die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Salze zuverlässig berücksichtigt. Im Folgenden werden einige Löslichkeiten von Salzen exemplarisch dargestellt. Wieder werden die drei unterschiedlichen LIQUAC-Modelle miteinander verglichen.

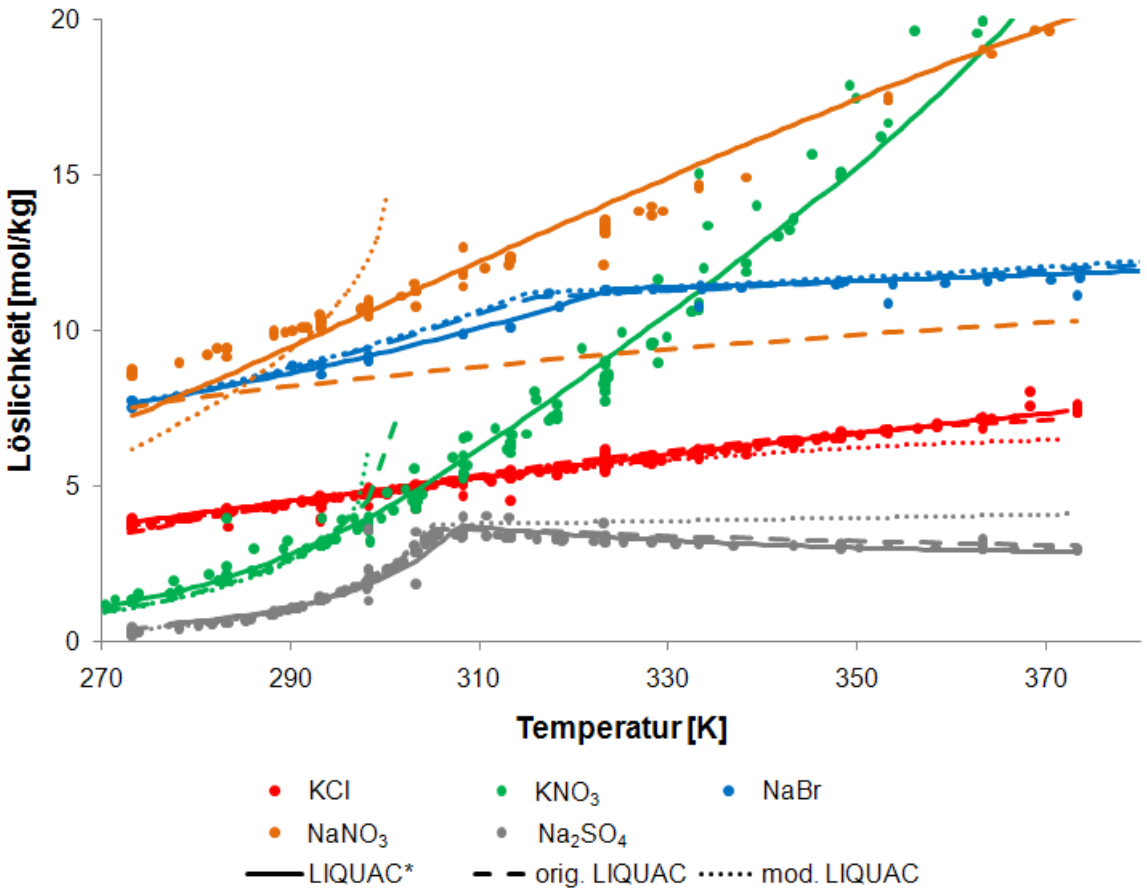


Abbildung 28: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung von Salzlöslichkeiten in rein wässrigen Lösungen

Aus diesen Beispielen kann ersehen werden, dass sowohl die Löslichkeiten, als auch die Umwandlungspunkte der Hydrate bei tiefer Temperatur (blaue Kurve: NaBr · 2 H_2O, Graue Kurve: Na_2SO_4 · 10 H_2O) gut wiedergegeben werden können. Für das orig. LIQUAC-Modell und auch für das mod. LIQUAC-Modell sind jedoch bereits bei diesen ‘einfachen‘ Salzen gravierende Abweichungen zu erkennen, wie zum Beispiel bei Nitrat-Salzen bei erhöhter Temperatur. Die Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers kann allerdings mit allen Modellen gut beschrieben werden, wie Abbildung 29 für einige ausgewählte Salze zu entnehmen ist.

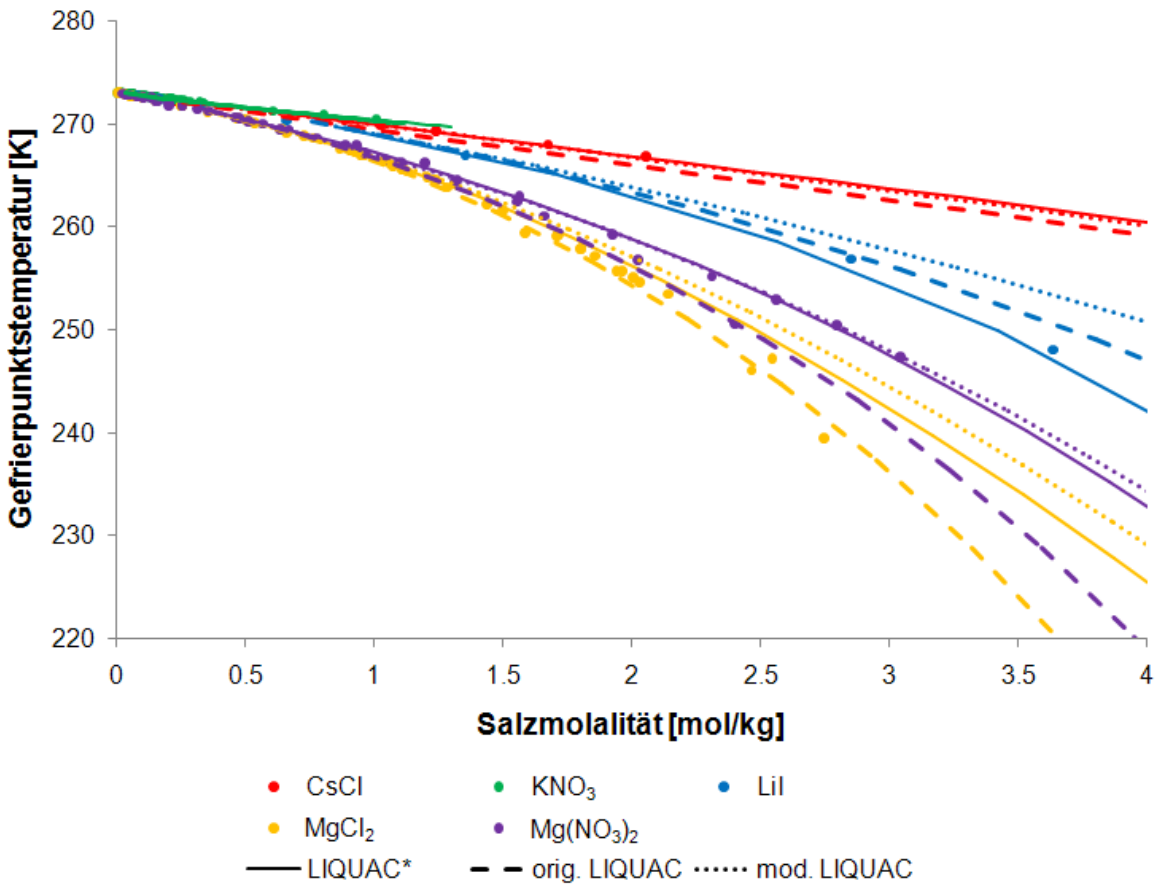


Abbildung 29: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigungen von Wasser für einige ausgewählte Salze

Für die Beschreibung der gegenseitigen Löslichkeiten kann ein sog. ‘Jänecke-Diagramm‘ verwendet werden. In diesem können verschiedene Salzzusammensetzungen aufgetragen und anhand der Flächen das ausfallende Salz identifiziert werden. Ein Beispiel eines mit dem LIQUAC*-Modell berechneten ‘einfachen‘ Jänecke-Diagramms befindet sich in Abbildung 30. Die farblich gefüllten Kreise in dieser Abbildung sind experimentelle Daten der univarianten Umwandlungspunkte. Die jeweiligen Farben innerhalt der Kreise stellen die Salze dar, zwischen denen der Umwandlungspunkt liegt.

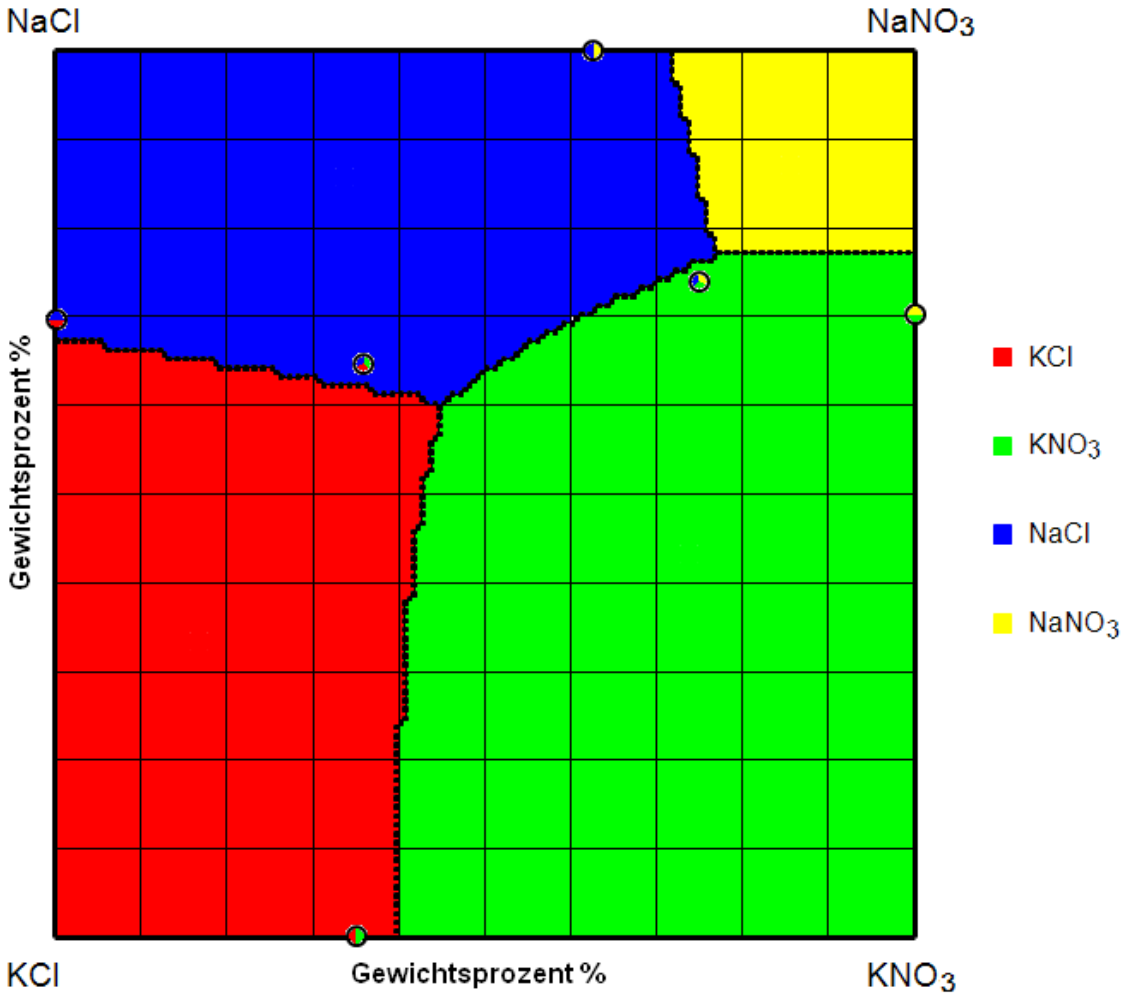


Abbildung 30: Exemplarisches Jänecke-Diagramm zur Verdeutlichung des Effektes gegenseitiger Löslichkeit berechnet mit dem LIQUAC*-Modell

Der primitivste Fall einer gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit ist der Salzeinfluss eines Elektrolyten auf die Löslichkeit eines anderen Elektrolyten. In der folgenden Abbildung sind drei Beispiele gezeigt, wie sich die Qualität der Berechnung der unterschiedlichen LIQUAC-Modelle unterscheidet. Gerade bei Nitrat-Salzen liefern die traditionellen Modellen (in diesem Fall orig. LIQUAC) oft fragwürdige Resultate.

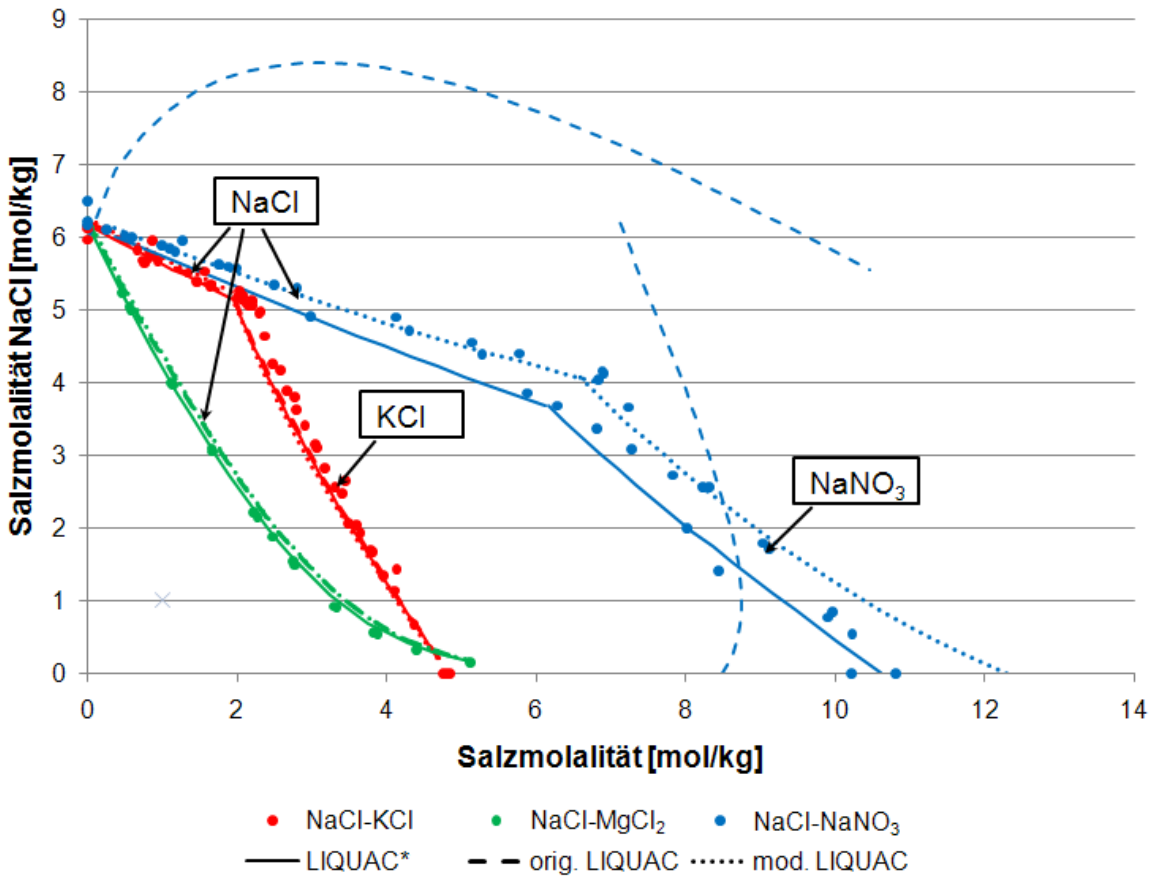


Abbildung 31: Effekt auf die Löslichkeit von NaCl bei T = 298.15 K nach Zugabe eines weiteren Elektrolyten berechnet mit den drei LIQUAC-Modellen

Es wurden in den betrachteten Fällen jeweils zwei Salze verwendet, welche zumindest ein identisches Ion besitzen, da ansonsten durch die Kombination der Ionen zusätzliche Salze ausfallen können (beispielsweise NaCl in einem System aus Wasser mit NaBr und KCl).

Um die Abweichungen der unterschiedlichen elektrolytspezifischen Eigenschaften besser zu verdeutlichen, sind im Folgenden noch Grafiken gezeigt, in welchen die experimentellen Werte gegen die zugehörigen berechneten Werte aufgetragen sind. Zunächst soll das Augenmerk auf den Abweichungen des mittleren Salzaktivitätskoeffizienten ($\gamma_{\pm}$) liegen. Hierzu ist die folgende Abbildung einmal für hohe Konzentrationen und einmal für moderate Salzkonzentrationen gezeigt.

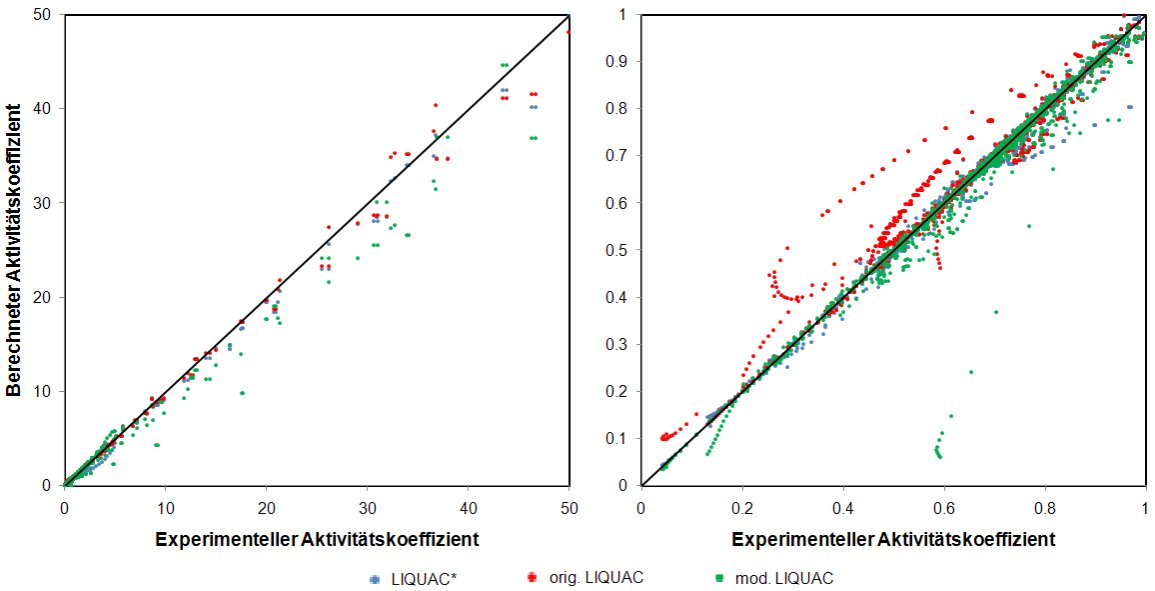


Abbildung 32: Abweichungen von experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten mittleren Salzaktivitätskoeffizienten für wässrige Systeme bei T = 298.15 K für alle 36 angepasste Salze

Aus den beiden Darstellungen kann erkannt werden, dass alle drei Modelle relativ gut in der Lage sind, die mittleren Aktivitätskoeffizienten zu beschreiben, obwohl beim orig. LIQUAC-Modell einige Werte gerade im Bereich geringer Salzkonzentrationen auftreten, welche eine geringe Abweichung aufweisen.

Bei der Betrachtung der osmotischen Koeffizienten (Φ, Abbildung 33) kann ein ähnliches Verhalten erkannt werden. Wieder sind im Bereich von Konzentrationen um ein mol/kg deutliche Abweichungen für orig. LIQUAC und mod. LIQUAC zu erkennen. In diesem Fall ist jedoch außerdem eine beinahe senkrechte Linie für das LIQUAC*-Modell zu sehen. Der Grund für dieses Phänomen wird bei der Betrachtung der Löslichkeiten erläutert.

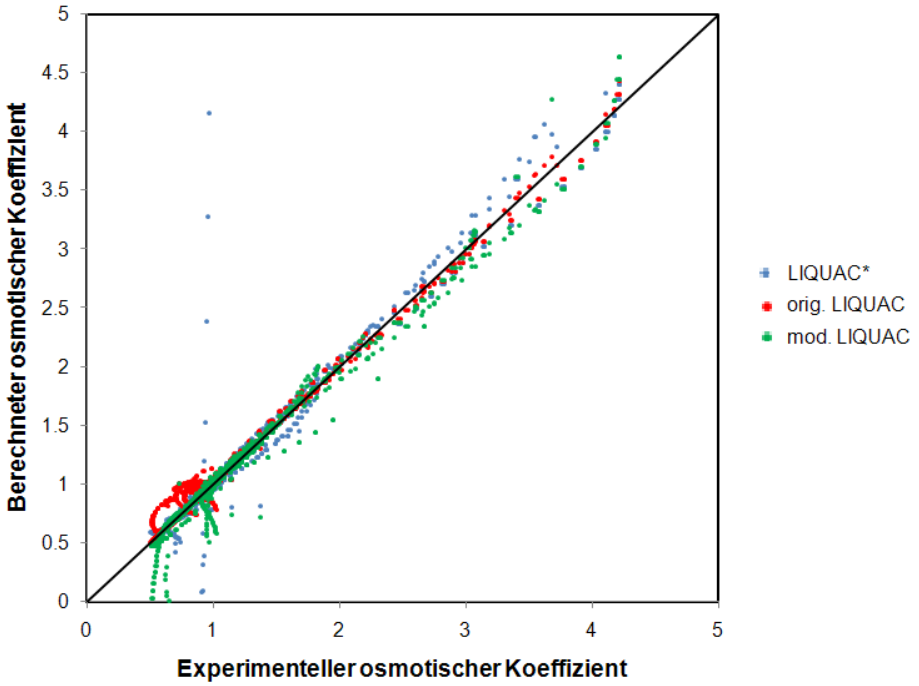


Abbildung 33: Abweichungen von experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten osmotischen Koeffizienten für wässrige Systeme bei T = 298.15 K für alle 36 angepasste Salze

Diese guten Übereinstimmungen von berechneten und experimentellen osmotischen Koeffizienten (Φ) wirken sich natürlich dann auch auf eine zuverlässige Beschreibung der Siedepunktserhöhung aus, wie der folgenden Grafik zu entnehmen ist.

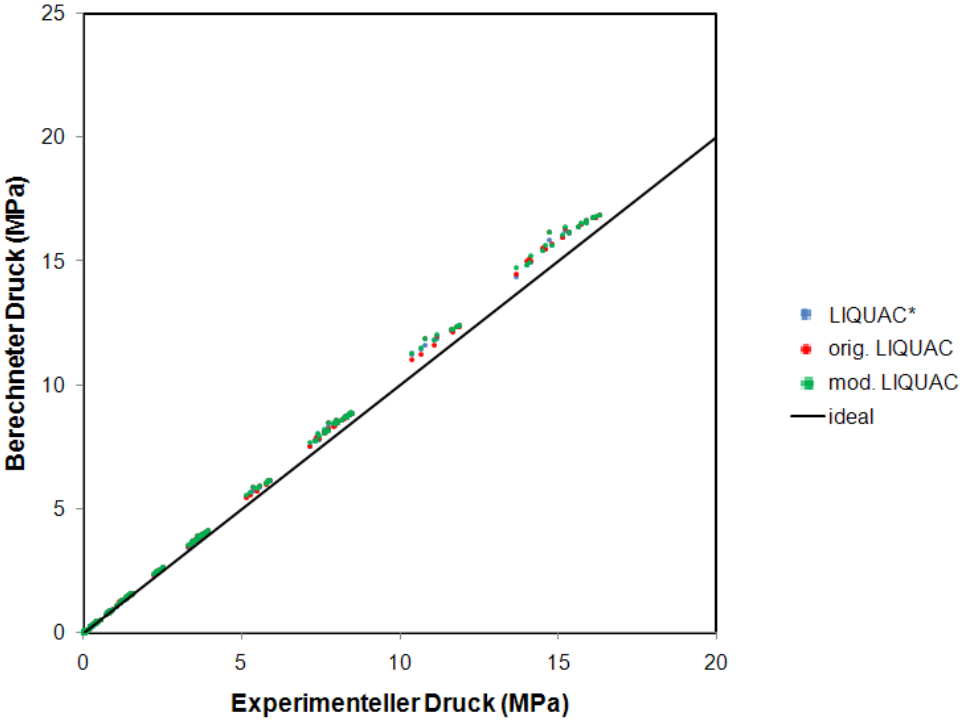


Abbildung 34: Abweichungen von experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten Dampfdrücken für wässrige Systeme für alle 36 angepasste Salze bis zu Temperaturen von etwa 650 K

In allen drei gezeigten Abbildungen sind keine eklatanten Unterschiede zwischen den drei Modellen auszumachen, obwohl das neue Modell LIQUAC* im Vergleich zu den älteren Modellen geringfügig bessere Resultate liefert. Eine Ausnahme bildet der bereits angesprochene eine Datensatz mit osmotischen Koeffizienten, welcher dazu führt, dass sich eine beinahe senkrechte Linie im Abweichungsdiagramm ergibt. Betrachtet man nun die Salzlöslichkeiten in wässrigen Systemen als Abweichungsdiagramm, werden die folgenden beiden Abbildungen erhalten.

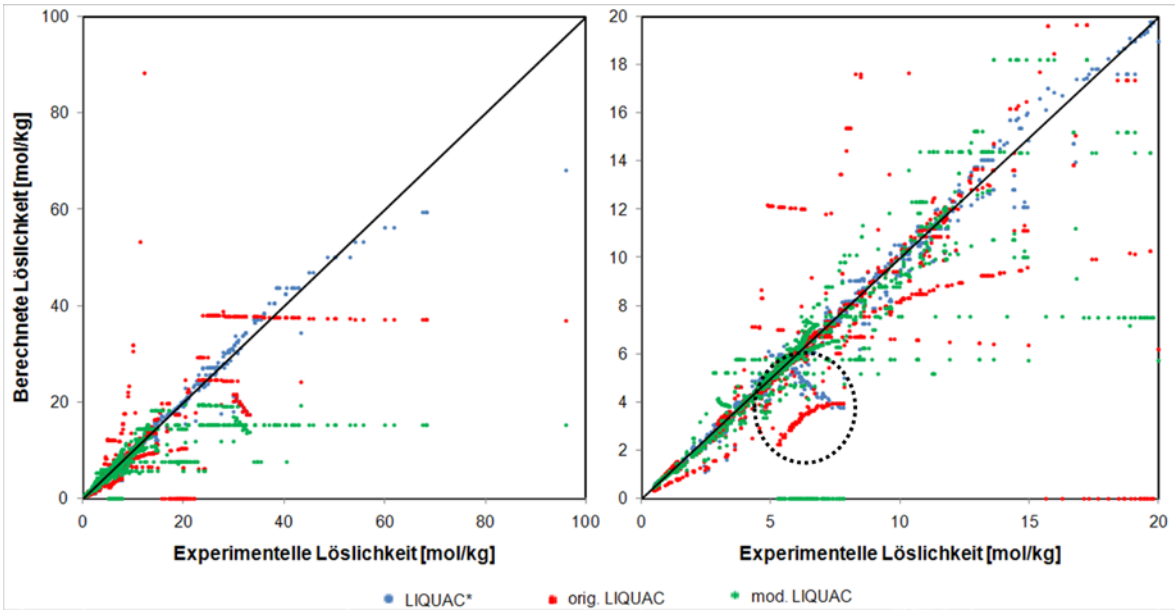


Abbildung 35: Abweichungen zwischen experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten Salzlöslichkeiten für wässrige Systeme für alle 36 angepasste Salze Im Temperaturbereich von etwa 273.15 K bis 373.15 K

In diesem Diagramm kann erkannt werden, dass die berechneten und die experimentellen Salzlöslichkeiten deutlich höhere Abweichungen für die älteren LIQUAC-Modelle aufweisen, wobei diese teils sogar eine konstante Salzlöslichkeit für steigende Temperaturen vorhersagen, während die reale Salzlöslichkeit steigt. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte LIQUAC*-Modell ermöglicht hier eine deutlich verbesserte Beschreibung von Salzlöslichkeiten. Eine Ausnahme ergibt sich für NH_4I, welches von keinem der drei hier dargestellten Modelle vernünftig berechnet werden kann. Die zugehörigen Werte sind in der rechten Abbildung durch einen Kreis hervorgehoben. Interessanterweise ist gerade dieses Salz auch der Grund dafür, warum sich im Diagramm für den osmotischen Koeffizienten für das LIQUAC*-Modell eine senkrechte Linie ergibt. Der Grund ist, dass für dieses Salz die Standardbildungsgrößen nicht vorhanden sind und deshalb fälschlicherweise gleich Null gesetzt wurden. Passt man diese mit an und fittet die

Modellparameter an die experimentellen Werte für osmotische Koeffizienten, dann erhält man für dieses Salz die folgenden Graphen:

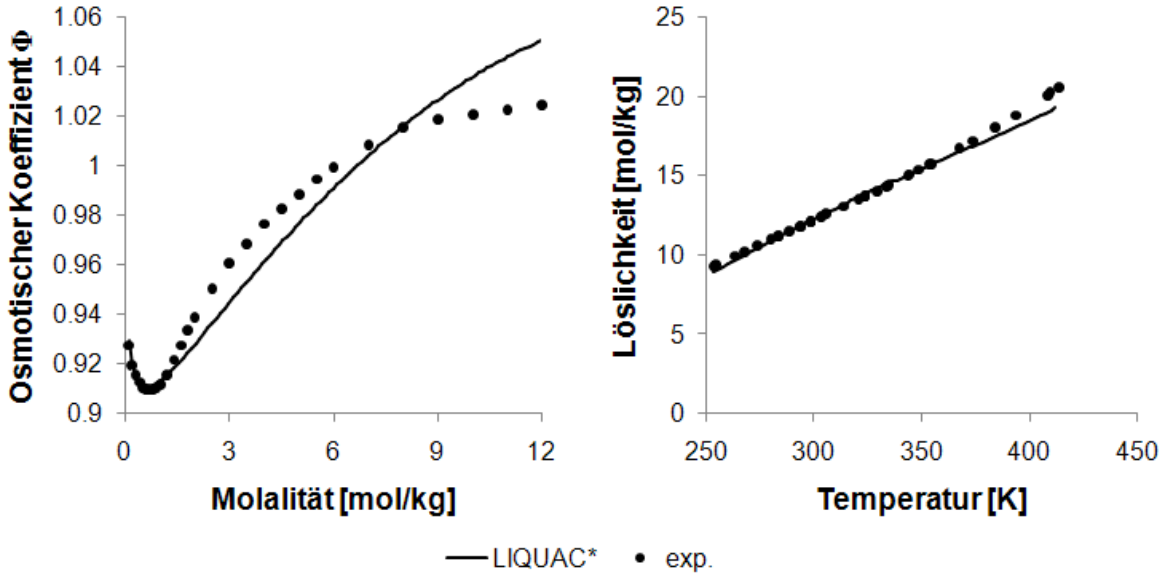


Abbildung 36: Beschreibung des osmotischen Koeffizienten bei T = 298.15 K und der Salzlöslichkeit von NH_4I nach Anpassung der Standardbildungsgrößen

Zwar werden die osmotischen Koeffizienten immer noch nicht zu 100 % richtig beschrieben, jedoch sind die Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Werten relativ gering. Die angepassten Bildungsgrößen für das Salz (NH_4I) sind:

Δg_B^o = -120.489 kJ·mol^{-1}

Δh_B^o = -191.575 kJ·mol^{-1}

c_P = -0.364 J·mol^{-1}·K^{-1}

Erwähnt werden soll hierbei noch, dass der Wert der Wärmekapazität lediglich eine angepasste Größe ist und keinerlei thermodynamische Bedeutung besitzt, da negative Wärmekapazitäten von stabilen Stoffen nicht existieren. Außerdem konnten im Nachhinein noch Werte für dieses Salz in der Literatur[70] gefunden werden, welche in der gleichen Größenordnung liegen, wie die angepassten Werte (Δg_B^o = -112.5 kJ·mol^{-1}, Δh_B^o = -201.42 kJ·mol^{-1}). Das bedeutet, dass das LIQUAC*-Modell durchaus auch zur Bestimmung fehlender Standardbildungsgrößen verwendet werden kann. Um die Verbesserung des neuen Modells noch einmal herauszustellen, sind der folgenden Tabelle die prozentualen Abweichungen über alle berechneten Werte gelistet. Die Datenbasis ist hierbei für alle Modelle gleich und kann der Tabelle 6 des Kapitels 5.3.1 entnommen werden.

Datentyp	Orig. LIQUAC	Mod. LIQUAC	LIQUAC*
$\gamma_{\pm}$-Daten	4.68 %	3.49 %	2.28 %
Φ-Daten	3.58 %	3.45 %	7.63%*[3] (~2.2 %)
VLE-Daten	3.53 %	4.51 %	4.26 %
Löslichkeiten	47.06 %	22.89 %	5.21 %

Tabelle 8: Relative Abweichungen der drei LIQUAC-Modelle für unterschiedliche Datentyp-Kategorien in wässriger Lösung

Natürlich macht es bei einem Modell, welches die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten richtig wiedergibt auch Sinn, Bildungsgrößen anzupassen, wenn diese nicht vorhanden sind. Dies ist vor allem der Fall bei vielen Solvat-Salzen wie z.B. $NaCl \cdot 2\ H_2O$. Da das System bestehend aus H_2O, Na^+ und Cl^- von dem Modell sehr gut wiedergegeben wird, macht es Sinn, die Bildungsgrößen für dieses intermediär ausfallende Salz an experimentelle Daten zu fitten. Ergebnisse dieser Anpassungsprozedur können der Abbildung 37 entnommen werden. Man erkennt, dass das Fest-Flüssig-Gleichgewicht zwischen Wasser und NaCl sowohl im Hinblick auf die Gefrierpunktserniedrigung als auch im Hinblick auf die Beschreibung der Löslichkeit und der Umwandlungspunkte zwischen Hydratsalz und Anhydrat richtig beschrieben werden kann.

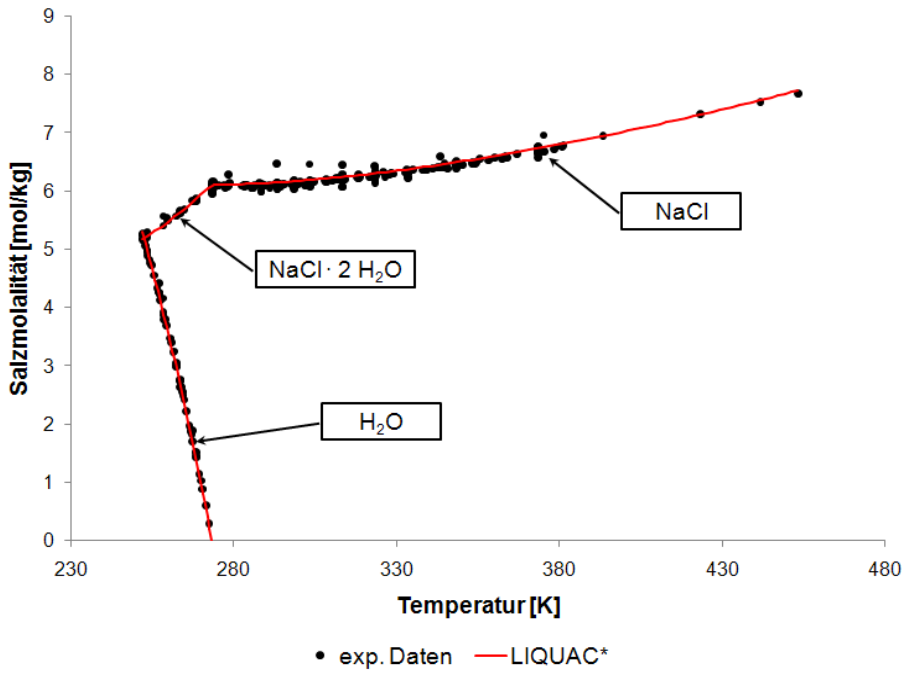


Abbildung 37: Beschreibung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts zwischen Wasser und Natriumchlorid mit dem LIQUAC*-Modell nach Anpassung der Bildungsgrößen des Dihydrats

[3] Die relative Abweichung bei den osmotischen Datensätzen mit dem Sternchen steht für die Abweichung bevor eine neue Anpassung für das Ammoniumiodid durchgeführt wurde. Die Werte in Klammern stehen für die Abweichung, welche nach erneuter Anpassung inklusive der Standardbildungsgrößen erhalten wurde.

Die angepassten Standardbildungsgrößen für NaCl · 2 H_2O sind:

Δg_B^o = -858.20 kJ·mol^{-1}

Δh_B^o = -1001.74 kJ·mol^{-1}

Ein c_P Wert wurde nicht angepasst, da Daten für dieses Salz nur in einem sehr geringen Temperaturbereich vorliegen.

6.7.2 Lösungsmittelgemische

In Lösungsmittelgemischen haben der Einsalz- und Aussalzeffekt und die Löslichkeit eine entscheidende Bedeutung. Deshalb ist es wichtig auch in Lösungsmittelgemischen die Aktivitäten der Lösungsmittel und Elektrolyte zuverlässig zu beschreiben. In Abbildung 38 ist der Einfluss verschiedener Mengen $LiNO_3$ auf das Verhalten des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (Methanol-Aceton) inklusive der Berechnung mit dem LIFAC*-Modell gezeigt.

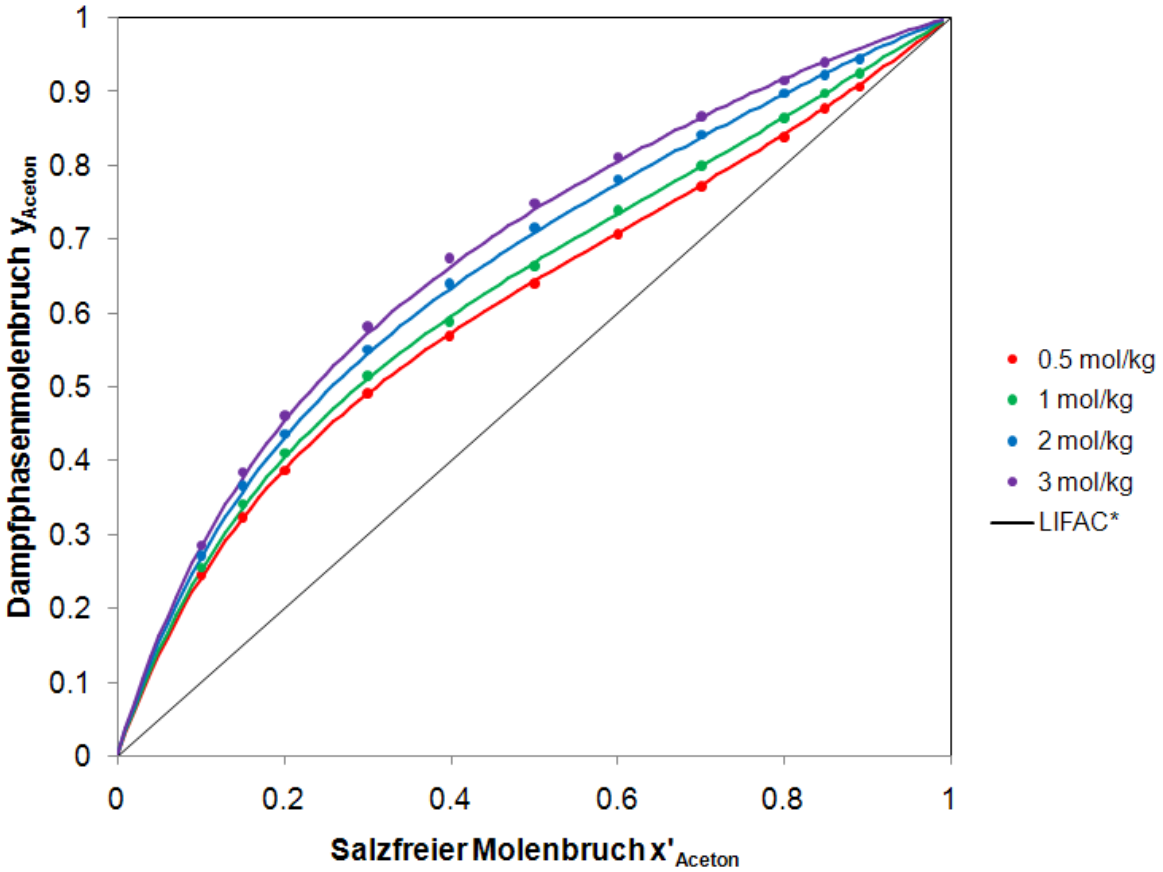


Abbildung 38: Auswirkungen des Aussalzeffektes am Beispiel des Systems Aceton-Methanol-Lithiumnitrat berechnet mit dem LIFAC*-Modell

Weiterhin ist auch die Beschreibung der Veränderung der Löslichkeiten in Lösungsmittelgemischen - besonders bei Kristallisationsprozessen - von technischer Bedeutung.

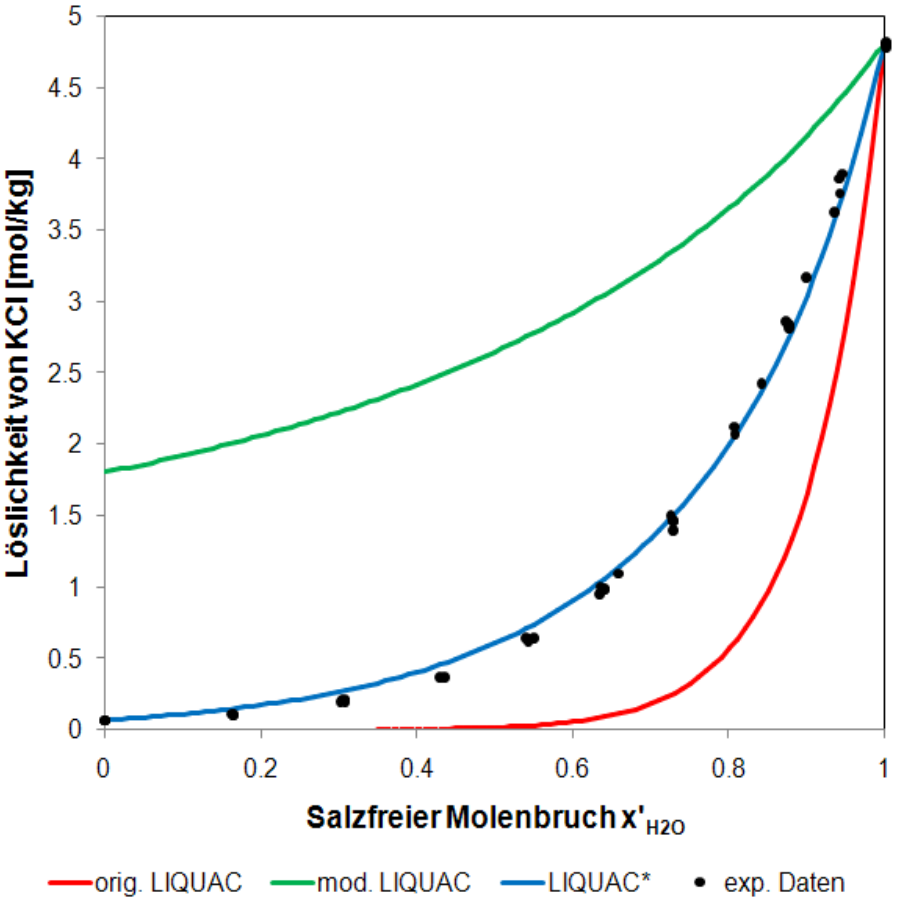


Abbildung 39: Beschreibung der Salzlöslichkeiten in Lösungsmittelgemischen am Beispiel des Systems Wasser-Methanol-Kaliumchlorid bei T = 298.15 K

Gerade in diesem Bereich können für die Modelle orig. LIQUAC und mod. LIQUAC einige Schwächen festgestellt werden. Das neue LIQUAC*-Modell ist jedoch auch bei diesen Systemen in der Lage, den korrekten Verlauf wiederzugeben.

Betrachtet man Lösungsmittel, welche aus mehreren unterschiedlichen Strukturgruppen bestehen, dann bietet sich die Berechnung mit Hilfe des LIFAC*-Modells an. Nach Anpassung der Parameter können jedoch zum Teil fragwürdige Resultate bei der Berechnung von Löslichkeiten (siehe Abbildung 40) erhalten werden. Das liegt daran, dass die aus den Aktivitäten berechnete -lnK-Kurve mehrere Schnittpunkte mit dem aus Bildungsgrößen berechneten Wert aufweisen kann (Abbildung 41).

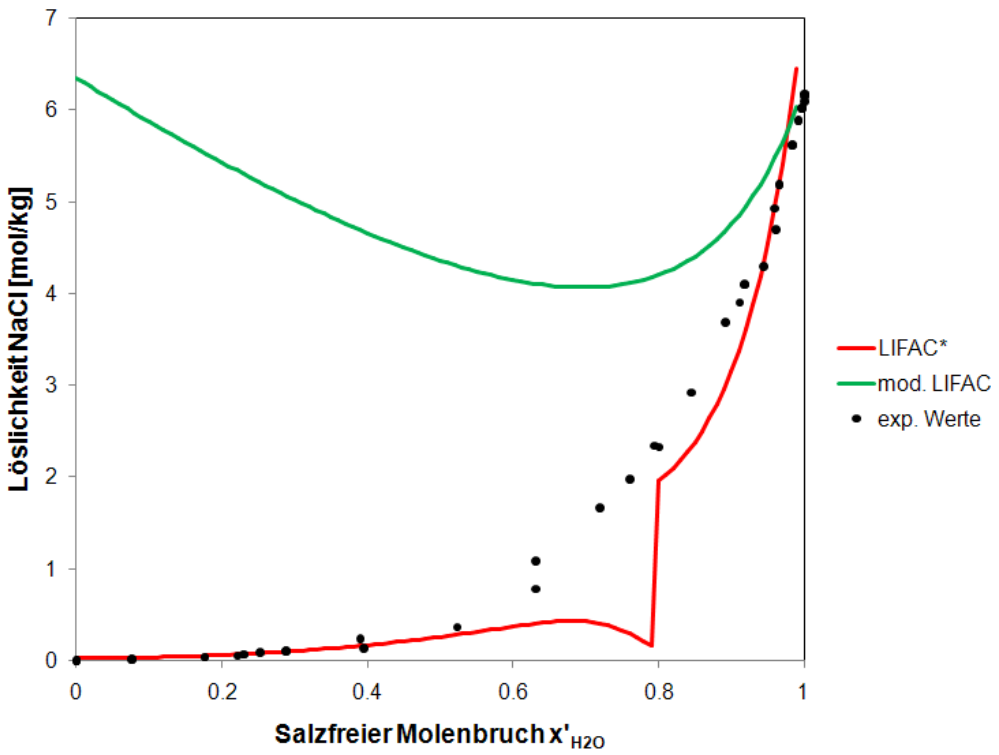


Abbildung 40: Probleme bei der Anpassung der Salzlöslichkeiten in Lösungsmitteln bestehend aus mehreren Strukturgruppen (System: Wasser-Ethanol-NaCl bei T = 298.15 K)

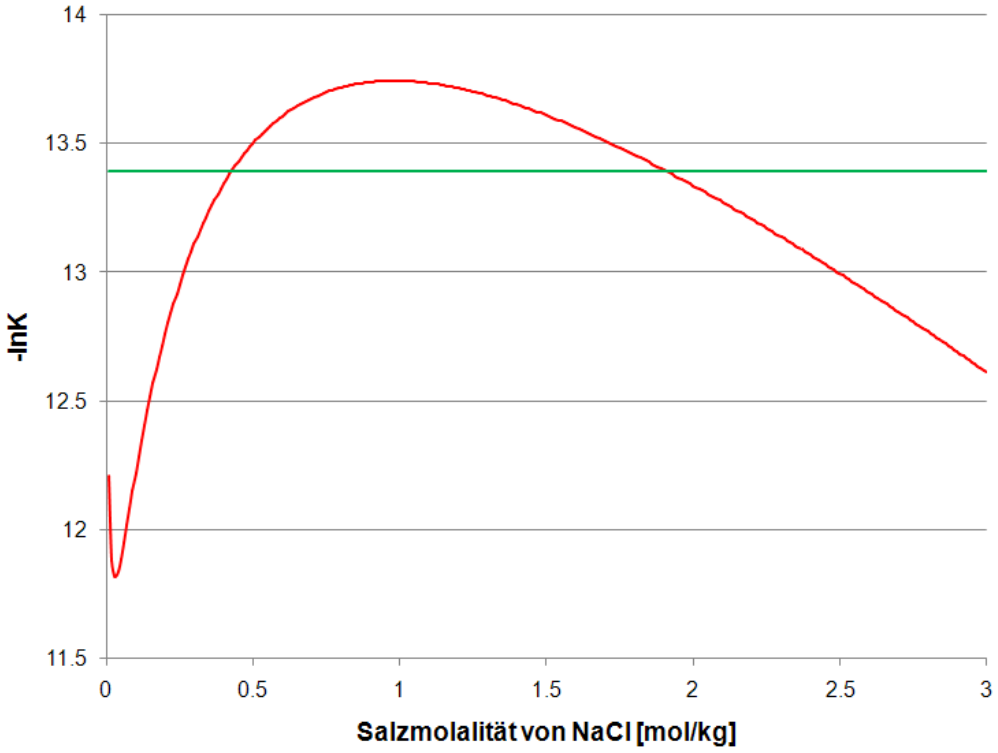


Abbildung 41: Zweifacher Schnittpunkt für die Bestimmung von Löslichkeiten für das System Wasser-Ethanol-NaCl bei T = 298.15 K bei einem salzfreien Molenbruch von x'_{H2O} = 0.7 ($\gamma_{\pm NaCl}$(m=0.425 mol/kg)=0.0029 ; $\gamma_{\pm NaCl}$(m=1.915mol/kg)=0.00065)

Der wahrscheinlichste Grund für dieses Phänomen ist eine Unausgewogenheit der anzupassenden Parameter im Vergleich zur Menge experimenteller Daten. Ein weiteres Problem entsteht, wenn experimentelle Werte nicht über den kompletten Konzentrationsbereich vorhanden sind. Zwar werden die Löslichkeiten dann im angepassten Bereich gut beschrieben, aber eine Extrapolation kann zu falschen Resultaten führen. Werden den experimentellen Daten sinnvolle Werte hinzugefügt, kann jedoch eine bessere Beschreibung erreicht werden. Die LIFAC*-Parameter, welche in dieser Arbeit angegeben sind, sollten bei Lösungsmitteln bestehend aus mehreren Strukturgruppen lediglich für die Berechnung von Aussalzeffekten (VLE) verwendet werden, da die Anpassung an Löslichkeiten für diese Systeme aufgrund des bereits angesprochenen Problems nicht vorgenommen wurde. Die Verwendung des LIQUAC*-Modells kann in diesem Fall allerdings bessere Resultate liefern, wie erste Anpassungen an Lösungsmittel bestehend aus nur einer Strukturgruppe (Methanol und DMSO) zeigen.

7 Experimentelle Untersuchungen von Elektrolytsystemen

Im Rahmen der Dissertation wurden auch einige Messungen durchgeführt, um thermodynamische Eigenschaften von Elektrolytsystemen zu bestimmen. Spezielles Augenmerk wurde auf die Bestimmung des Fest-Flüssig-Gleichgewichtsverhaltens in komplexeren Systemen gelegt. Die Bestimmung dieses Gleichgewichts kann in zwei Subdisziplinen der Messmethodik gegliedert werden. Zum Einen wäre da die Bestimmung von Salzlöslichkeiten und zum Anderen die Bestimmung von Schmelzpunkterniedrigungen von Lösungsmitteln bei Zugabe von Elektrolyten. In den folgenden Kapiteln sollen die Messmethoden und Ergebnisse dargestellt und auch der spezielle Fall der spontanen Bildung zweier flüssiger Phasen bei Elektrolytzugabe zu einem vollständig mischbaren binären Lösungsmittelgemischs soll betrachtet werden.

7.1 Messapparatur zur Bestimmung von Salzlöslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen

Für die experimentelle Bestimmung von Salzlöslichkeiten wurde die gleiche Apparatur verwendet wie für die Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen. Den einzigen Unterschied stellt die Messmethode zur Bestimmung der thermodynamischen Größen dar. Ein Bild der Messapparatur kann Abbildung 42 entnommen werden.

Abbildung 42: Messapparatur für die Bestimmung von Salzlöslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen[71]

In Abbildung 42 kann man die Messzelle erkennen (A), welche sich in einem Probenraum (F) befindet, welcher mit Ethanol als Wärmeübertragungsmedium (E) gefüllt ist. Dieser Probenraum kann durch einen Thermostaten (D) (Firma Lauda, Modell RP1845, ±0,01 K) beheizt und gekühlt werden. Um einen Wärmeaustausch mit der Umgebung nahezu auszuschließen ist die Messzelle zudem von einer weiteren Umwandung umgeben, in welcher ein Vakuum vorherrscht (G). Um das Auskondensieren von Luftfeuchtigkeit auszuschließen ist es weiterhin möglich, sämtliche Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchzuführen (I), um keinen ungewollten Einfluss auf den vorher eingestellten Flüssigphasenmolenbruch zu erhalten. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Messzelle zu gewährleisten, befindet sich in dieser noch ein Magnetrührer und die Temperatur wird mittels eines Pt100-Widerstandsthermometers bestimmt (B) (Fluke, Hart Scientific 1560 Black Stack with SPRT module 2560, ±0,005K). Die Auswertung kann über das *Black Stack* erfolgen, welches auch grafikfähig ist, um neben konstanten Temperaturen auch die Temperaturentwicklung bei Rampenprogrammen vernünftig beobachten zu können.

7.2 Verfahren zur Bestimmung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten

Die Bestimmung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten kann bei Elektrolytsystemen in zwei verschiedene Messtechniken eingeteilt werden. Diese sind zum Einen die Bestimmung von Salzlöslichkeiten und zum Anderen die Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen. Beiden Messmethoden ist im Folgenden ein separater Abschnitt gewidmet, in welchen die Messtechniken vorgestellt werden sollen.

7.2.1 Salzlöslichkeiten

Bei der Messung von Salzlöslichkeiten in Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen wird zunächst das zu untersuchende Lösungsmittelgemisch hergestellt. Handelt es sich bei dem Salz um ein Salz mit stark exothermer Lösungsenthalpie, wird dieses zunächst in reinem Wasser gelöst, und im Folgenden wird die zusätzliche Lösungsmittelkomponente hinzu dosiert, um Verdampfungsverluste und somit eine Änderung des salzfreien Molenbruchs zu vermeiden. Bei Salzen, welche nur einen geringen oder endothermen Enthalpieeffekt beim Lösungsvorgang aufweisen, kann die Lösung bereits vor der Salzzugabe erstellt werden. Im Folgenden wird die Mischung mit dem zu betrachtenden Salz gesättigt, so dass ein Bodensatz in der Lösung zurückbleibt. Dann wird die Messzelle bei der zu untersuchenden Temperatur thermostatisiert und bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts gerührt. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurden mindestens fünf Stunden veranschlagt, wobei diese Zeit je nach Salz durchaus variieren konnte. Dann wird der Rührer ausgeschaltet und das Bodensatz-Salz setzt sich langsam am Boden ab. Nach etwa 30 bis 60 Minuten kann dann mit einer Spritze eine Probe aus der klaren Flüssigkeit genommen werden, wobei darauf zu achten ist, dass keine ungelösten Salzpartikel in die Spritze gezogen werden dürfen, da diese das Messergebnis verfälschen würden. Die Probe wird nun in ein vorher abgewogenes (W_1) Probengefäß gefüllt und nach der Zugabe erneut gewogen (W_2). Daraufhin wird das Probengefäß zwecks Lösungsmittelverdampfung für mehrere Stunden in einen Ofen gestellt, wobei die Temperatur langsam erhöht werden sollte, um ein Überkochen der Lösung infolge von Siedeverzügen zu verhindern. Nach erneuter Einwaage des Probengefäßes (W_3), welches nun lediglich noch mit dem Salz gefüllt sein sollte, kann über die folgende Beziehung die Löslichkeit des Salzes ermittelt werden.

$$\text{Löslichkeit}\left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right] = \frac{(W_3 - W_1)}{M_{Salz} \cdot (W_2 - W_3)} \tag{7.1}$$

M_{Salz} ist hierbei die molare Masse des vermessenden Salzes in kg·mol^{-1} und W_1-W_3 sind die vorher bestimmten Massen des Probengefäßes in kg.

Um zuverlässige Werte zu erhalten, wurden die erhaltenen Resultate im Nachhinein visuell kontrolliert und gegebenenfalls für einige Punkte neue Messungen durchgeführt. Um des Weiteren reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen wurden die Messungen der Löslichkeit jeweils dreimal durchgeführt und der Mittelwert der drei Messungen verwendet.

Zunächst wurde vor der eigentlichen Messung ein Testsystem vermessen und mit Daten der Dortmunder Datenbank verglichen (siehe Abbildung 43). Die Ungenauigkeiten der Messwerte liegen für die präsentierte Methode bei etwa ± 0.03 mol/kg.

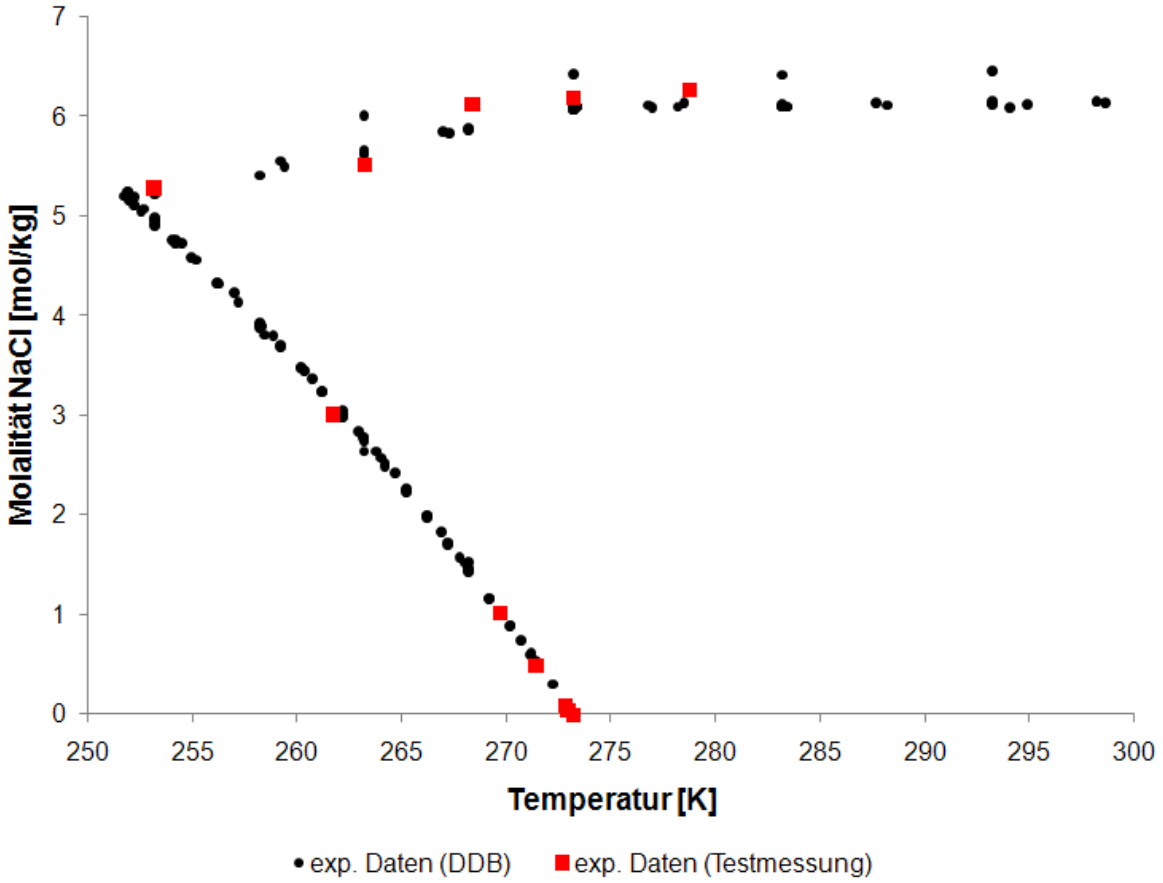


Abbildung 43: Messung von Löslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen für das Testsystem Wasser-Natriumchlorid

7.2.2 Gefrierpunktserniedrigungen

Für die experimentelle Bestimmung von Gefrierpunkten wird dieselbe Apparatur verwendet, wie bei der Bestimmung von Salzlöslichkeiten. Lediglich das methodische Vorgehen unterscheidet sich. Zunächst wird, wie bereits in Kapitel 7.2.1 erwähnt, die zu untersuchende Lösung hergestellt und in die Apparatur gefüllt. Hierbei muss nun nicht nur der salzfreie Molenbruch, sondern auch die Salzkonzentration exakt vorgegeben werden. Daraufhin wird die Lösung mit Hilfe des Thermostaten herunter gekühlt, bis eine Lösungsmittelkomponente auskristallisiert. Aufgrund von Übersättigungseffekten lässt sich die Lösung jedoch teilweise enorm unter den eigentlichen Kristallisationspunkt unterkühlen, weshalb diese erste Messmethode nur dazu dient, einen ungefähren Anhaltspunkt über die Kristallisationstemperatur zu bekommen. Diese initiale Anfangstemperatur ist nicht die Temperatur bei welcher die erste Keimbildung erfolgt, sondern die Temperatur, auf welche sich die Lösung erwärmt, nachdem die ersten Kristalle in der Lösung erschienen sind. Dieser Wert liegt je nach System bis zu einigen K unterhalb der eigentlichen Kristallisationstemperatur. Deshalb wird nach erneutem Schmelzen der Kristalle in der Messzelle eine Temperatur leicht unterhalb dieser Temperatur eingestellt, wobei noch keine Kristalle in Lösung beobachtet werden sollten. Für die Erzeugung von Kristallisationskeimen werden nun lediglich ein paar Tropfen flüssigen Stickstoffs in die Lösung geträufelt und anschließend ein Temperaturprogramm gefahren. Die Heizrate wird hierbei auf etwa zwei bis drei K pro Stunde eingestellt, um einen möglichst genauen Wert für den Gefrierpunkt zu erhalten. Ein typisches Temperaturprofil beim Aufheizen kann Abbildung 44 entnommen werden, wobei am Gefrierpunkt ein ‘Knick‘ in der Kurve beobachtet werden kann. Dieser Knick in der T-t-Kurve kommt dadurch zustande, dass am Gefrierpunkt die zugeführte Wärmemenge für das Aufbringen der Kristallisationsenthalpie bzw. der Lösungsenthalpie verwendet wird. Das Aufheizen wird für jeden Messpunkt zumindest einmal wiederholt, wobei als effektiver Wert für die Temperatur der Mittelwert verwendet wird.

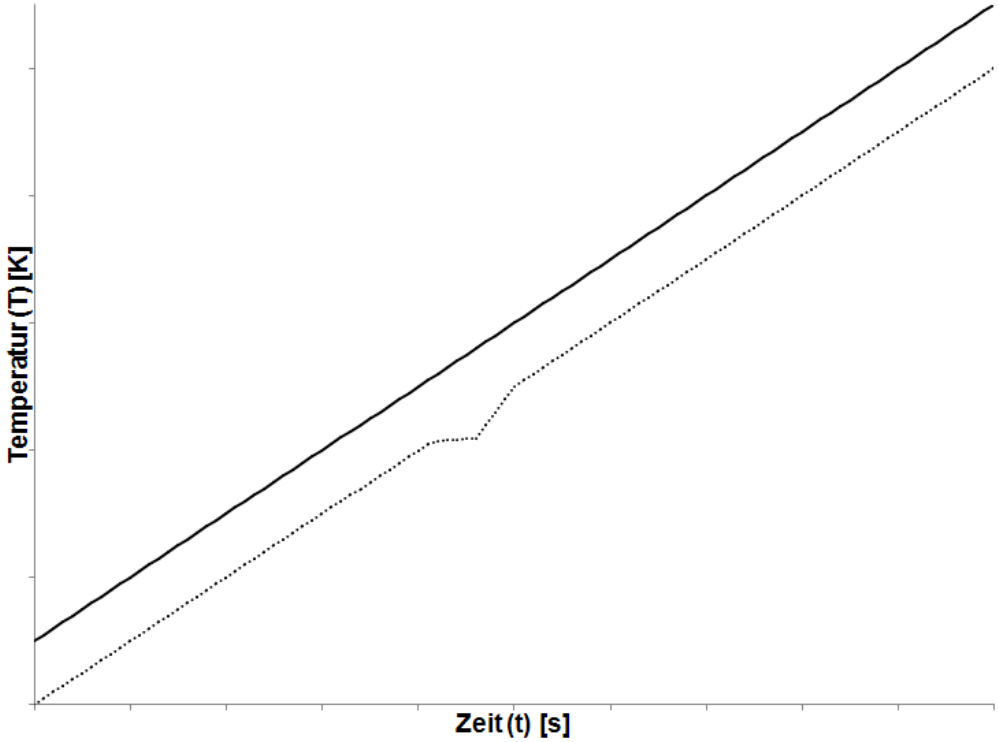


Abbildung 44: Typischer Temperaturverlauf beim Erwärmen einer Lösung über den Gefrierpunkt hinaus (— Temperatur des Thermostaten, ··· Temperatur der Lösung)

Für sehr niedrige Gefrierpunkte ist diese Methode jedoch nicht geeignet, da sich Probleme mit der Viskosität des zu pumpenden Mediums (Ethanol) ergeben. Des Weiteren bilden sich bei tiefen Temperaturen (< -50°C) Schlieren durch auskondensierendes Wasser in der Thermostat-Flüssigkeit, wodurch eine gute Beobachtbarkeit des Gefrierpunktes nicht weiterhin möglich ist. Um einen kostenintensiven Tausch der Thermostatflüssigkeit zu vermeiden, wurde für die geringeren Temperaturen eine vereinfachte Methode verwendet. In einem normalen Dewar-Gefäß wurde die zu untersuchende Lösung vorgelegt und mit flüssigem Stickstoff zur Kristallisation gebracht. Unter manuellem Rühren erwärmt sich nun die Lösung durch die Raumtemperatur, wobei die Temperaturkurve mit einem Thermometer beobachtet wird. Aufgrund der erhöhten Heizrate kann bei dieser Methode jedoch keine so hohe Genauigkeit erreicht werden, wie bei der ersten vorgestellten Methode. Die Ungenauigkeiten liegen bei etwa ± 0.05 K für die erste Methode und bei etwa ± 0.85 K für die Dewar-Methode.

7.3 Verfahren zur Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Ein zugefügtes Salz hat auch einen Einfluss auf eine bereits vorhandene Mischungslücke. Ein Beispiel hierfür ist das System Wasser-2-Butanol-NaCl, in welchem die Mischungslücke bei der Salzzufuhr breiter wird. Ein weiteres Beispiel ist das Auftreten einer Mischungslücke in einem ansonsten homogenen System, wie es im System Wasser-Propanol-NaCl der Fall ist. Dieses kann mit dem neuen LIQUAC*-Modell in folgender Weise beschrieben werden:

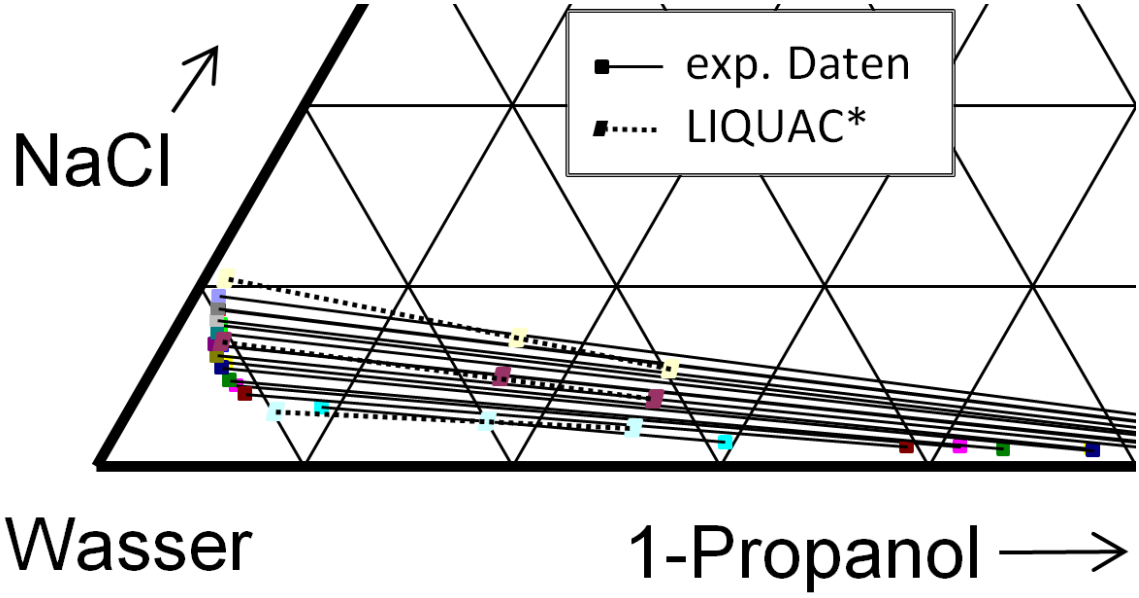


Abbildung 45: Auftreten einer Mischungslücke unter Salzeinfluss am Beispiel des Systems Wasser-1-Propanol-NaCl bei T = 298.15 K

Aus dieser Abbildung kann ersehen werden, dass der Einfluss des Salzes nicht nur einen Einfluss auf eine bereits vorhandene Mischungslücke besitzt sondern sogar zum Auftreten einer Mischungslücke in einem ansonsten homogenen System führen kann. Im Gegensatz zu den älteren Modellen orig. LIQUAC und mod. LIQUAC kann zumindest das auftreten dieser Mischungslücke berechnet werden. Bei den älteren Modellen wird das System als ein homogenes System beschrieben und es kann keine Mischungslücke ausgemacht werden.

Für die experimentelle Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten wird zunächst der salzfreie Molenbruch hergestellt, wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben und daraufhin eine vorher definierte Menge Salz hinzugegeben, so dass sich zwei flüssige Phasen bilden. Nach der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts (Rühren und thermostatisieren für etwa fünf Stunden) wird von beiden flüssigen Phasen eine Probe genommen und die Salzkonzentration in beiden Phasen bestimmt (analog Kapitel 7.2.1). Für die Bestimmung der unterschiedlichen Molenbrüche von Wasser und DMSO würde im Normalfall die Gaschromatographie verwendet. Um jedoch möglichen Schäden an der Säule durch die Ablagerung des Salzes vorzubeugen, wurde für diese Untersuchung eine andere Vorgehensweise gewählt. Im Falle des Systems DMSO-Wasser, welches in dieser Arbeit hauptsächlich untersucht wurde, kann von der wässrigen Phase ein NMR aufgenommen werden, wobei der Wasser-Peak und der DMSO-Peak gut voneinander getrennt aufgelöst werden können. Als Lösungsmittel wird D_2O verwendet, welches eine sehr hohe Reinheit besitzen und dementsprechend wenig H_2O enthalten darf, damit der Wasser-Peak nicht zusätzlich vergrößert und damit das Ergebnis verfälscht wird. Es kann von dem Lösungsmittel vorher eine Referenzmessung durchgeführt werden mit einer vorher eingewogenen Menge an Referenzlösungsmittel (beispielsweise getrocknetes Aceton). Dadurch kann die prozentuale Menge an H_2O im D_2O bestimmt werden, und diese Menge kann im Folgenden bei den NMR-Messungen mit einbezogen werden. Durch das Peakflächenverhältnis lässt sich dann die genaue salzfreie Zusammensetzung in der flüssigen, wasserhaltigen Phase bestimmen. Für die DMSO-reiche Phase müsste analog ein NMR mit DMSO-D6 erstellt werden, da die Verwendung von D_2O zum Auftreten eines LLEs im NMR-Röhrchen führen würde. Da aber die salzfreien Molenbrüche dieser Phase bei Kenntnis der salzfreien Molenbrüche der wässrigen Phase, der beiden Salzkonzentrationen und der Ausgangsmolenbrüche grafisch ermittelt werden kann, wird auf diese Weise eine zusätzliche kostenintensive Messung ausgespart. Die Bestimmung der fehlenden Molenbrüche ist in der folgenden Abbildung exemplarisch an einem Beispielwert gezeigt und im nachfolgenden Abschnitt genauer beschrieben.

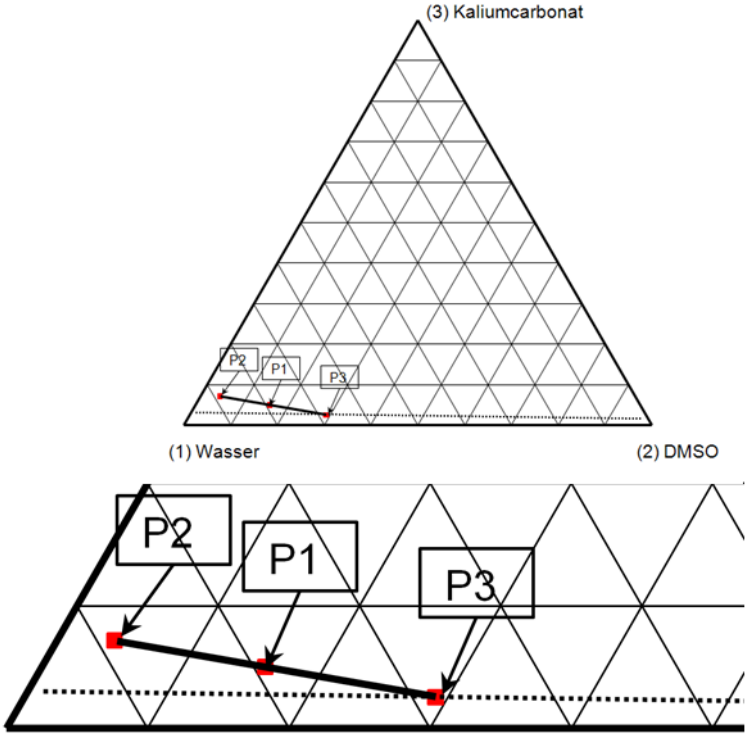


Abbildung 46: Schematische Darstellung zur Bestimmung der fehlenden salzfreien Molenbrüche für die korrekte Beschreibung des LLE-Verhaltens

Der Punkt *P1* beschreibt die vorher eingestellte Konzentration der Lösung, in welcher alle drei benötigten Molenbrüche bekannt sind. Der Punkt *P2* ist ebenfalls vollständig bekannt, da durch die Messung der Salzkonzentration in der wässrigen Lösung und die NMR-Messung zur Bestimmung des salzfreien Molenbruchs der Lösungsmittel alle Größen zur Verfügung stehen. Außerdem ist die Salzkonzentration in der DMSO-reicheren Phase gemessen worden, welche in dem Diagramm durch die gepunktete Linie dargestellt wird. Der Schnittpunkt der Geraden der gemessenen Punkte mit der gepunkteten Linie ergibt nun den noch fehlenden Punkt der Konnode für das LLE-Verhalten und aus diesem Punkt können die salzfreien Molenbrüche der Lösungsmittel zurückgerechnet werden. Für die Auswertung wurde ein automatisierter Excel-Sheet verwendet. Angemerkt sei hierbei noch, dass die gepunktete Linie keine Parallele zur Grundlinie darstellt, da die Molenbrüche in einer einmolalen Salzlösung in DMSO und einer einmolalen Salzlösung in Wasser unterschiedlich sind aufgrund der unterschiedlichen molaren Massen der Lösungsmittel.

7.4 Ergebnisse der Messungen

Die hier betrachteten und vermessenen Systeme bestehen aus Wasser und DMSO als Lösungsmittelgemisch, da dieses System ein gutes eutektisches Verhalten zeigt, welches außerdem mit der UNIFAC-Methode gut berechenbar ist. Weiterhin sind beide Lösungsmittel aus nur einer Strukturgruppe aufgebaut, so dass in diesem Fall das UNIFAC- und das UNIQUAC-Modell identische Resultate liefern. Außerdem können für diese Lösungsmittel besonders leicht Aussagen für aufgenommene NMR-Spektren getroffen werden, da beide Stoffe lediglich ein Signal generieren. Als Salz wurde neben Natriumchlorid und Kaliumchlorid auch Kaliumcarbonat gewählt, welches in diesem System zum Auftreten eines Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichtes führt. Gemessen wurden für die Systeme H_2O-DMSO-NaCl (bzw. KCl) jeweils die Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen sowie die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischung, während für das System H_2O-DMSO-K_2CO_3 die Gefrierpunktserniedrigung und das LLE-Verhalten vermessen wurde.

Zunächst wird der Einfluss der beiden 1-1-Elektrolyte auf das binäre Lösungsmittelgemisch untersucht. Die experimentellen Daten hierzu können Tabelle 17 bis Tabelle 20 aus dem Anhang D entnommen werden. Einige Resultate sind in den folgenden Abbildungen zusammen mit den korrelierten Daten des LIQUAC*-Modells dargestellt.

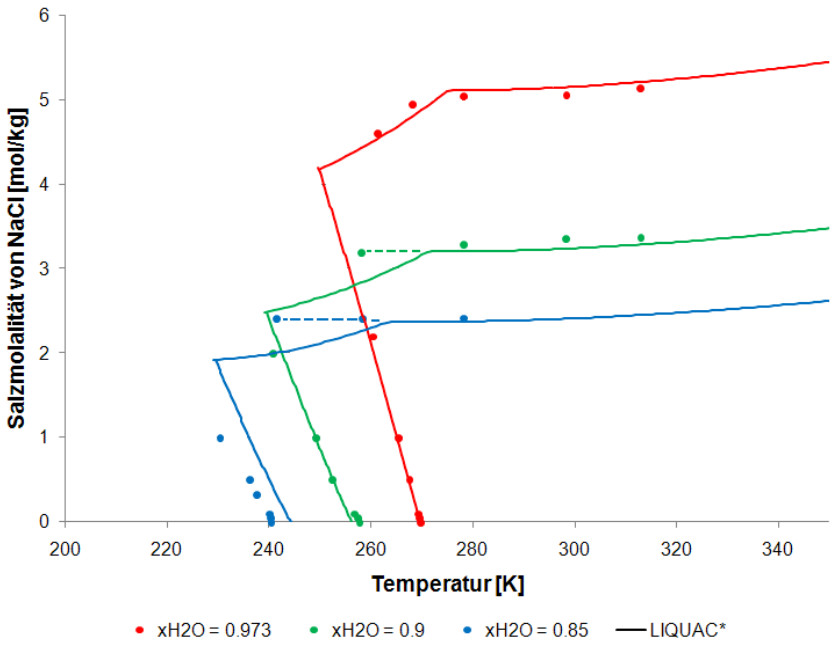


Abbildung 47: Auszug aus den experimentellen Ergebnissen für die Löslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen des Systems Wasser-DMSO-NaCl inklusive berechneter Ergebnisse mit korrelierten LIQUAC* Parametern

Das neuere Modell ist in der Lage, die experimentellen Daten mit guter Genauigkeit wiederzugeben. Hierbei können nicht nur die Löslichkeiten, sondern auch die Gefrierpunktserniedrigung gut beschrieben werden. Bei erhöhten DMSO-Konzentrationen ergeben sich leichte Abweichungen, welche auf die Ungenauigkeiten des zugrunde liegenden UNIFAC-Modells zurückzuführen sind. Die Steigungen der Gefrierpunktskurven werden zuverlässig wiedergegeben. Die LIQUAC*-Parameter für dieses System befinden sich in Tabelle 23 in Anhang D. Auch für das orig. LIQUAC- und das mod. LIQUAC-Modell sollten sich bei der Korrelation dieser Daten ähnlich gute Resultate ergeben. Für das orig. LIQUAC-Modell stehen derweil schon Parameter zur Verfügung, mit welchen jedoch eine Beschreibung der Werte nicht möglich ist, da eine Erhöhung der Löslichkeit von NaCl mit steigendem DMSO-Gehalt vorausgesagt wird.

Im Falle des 1-2-Elektrolyten K_2CO_3 kommt es bereits bei sehr geringen Salzkonzentrationen zur Ausbildung eines Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes, weshalb in diesem Fall keine experimentellen Daten für die Löslichkeit in diesem Lösungsmittelgemisch gemessen werden konnten. Es wurde jedoch analog zu den 1-1-Elektrolyten die Auswirkung auf die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, wobei die gemessenen Werte der Tabelle 21 im Anhang D entnommen werden können. Weiterhin wurde auch der Einfluss des Salzes auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht untersucht. Die erhaltenen Werte können der Tabelle 22 des Anhangs D entnommen werden. Außerdem ist in der folgenden Abbildung der Einfluss auf die Gefrierpunktserniedrigung zusammen mit der Korrelation mittels des LIQUAC*-Modells grafisch dargestellt. Zusätzlich sind die experimentellen Daten über das LLE-Verhalten auch dargestellt (Abbildung 48 und Abbildung 49).

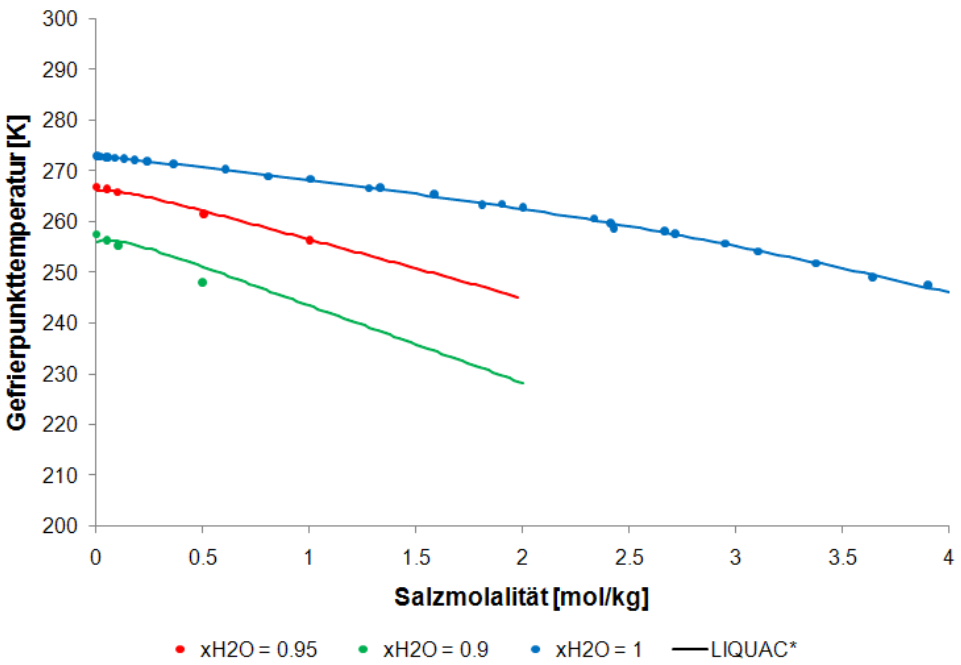


Abbildung 48: Experimentell gemessene Gefrierpunktserniedrigung im System Wasser-DMSO-K_2CO_3 zusammen mit berechneten Werten für das LIQUAC*-Modell

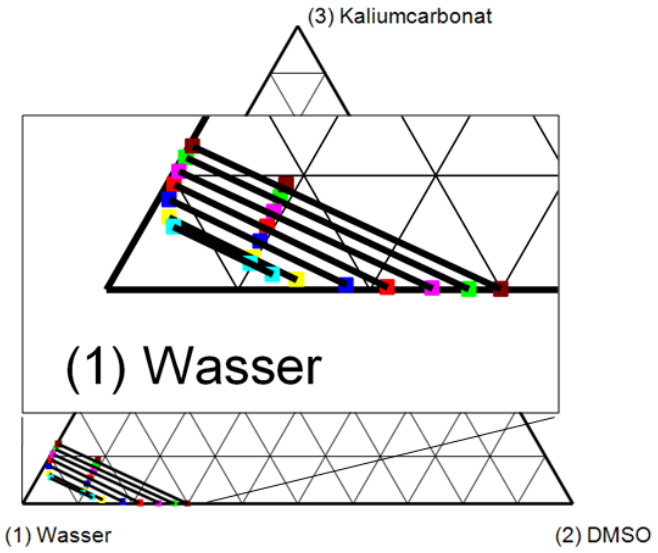


Abbildung 49: Experimentell bestimmte LLE-Daten für das System Wasser-DMSO-K_2CO_3 mit der Methode aus Kapitel 7.3

Die korrelierten Parameter, welche für die Berechnung der experimentellen Gefrierpunkte verwendet wurden, finden sich in Tabelle 23 in Anhang D.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte eine überarbeitete Version der bereits vorhandenen Modelle LIQUAC und LIFAC vorgestellt werden, welches in der Lage ist, neben mittleren Salzaktivitätskoeffizienten und osmotischen Koeffizienten das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und auch das Fest-Flüssig-Gleichgewicht von Elektrolytsystemen zuverlässig zu beschreiben. Es wurden dabei vor allem im Bereich der Salzlöslichkeiten Fortschritte im Hinblick auf die Genauigkeit erzielt. Hierbei ist zusätzlich zu bemerken, dass die Genauigkeit bei der Berechnung von $\gamma_{\pm}$-Daten, Φ-Daten und VLE-Daten beibehalten werden konnte.

Für die Berechnung wurden verschiedene Daten, wie etwa die Dielektrizitätskonstante der betrachteten Lösungsmittel, Wärmekapazitäten und Standardbildungsgrößen von Lösungsmitteln und Salzen sowie Oberflächen und Volumina der Ionen benötigt. Alle diese Werte wurden entweder in der Literatur wie der NIST Datenbank oder der Dortmunder Datenbank recherchiert, an temperaturabhängige Messwerte angepasst oder, sofern möglich, aus literaturbekannten Berechnungsvorschriften berechnet und sind in dieser Arbeit hinterlegt. Wird anstelle des UNIFAC-Modells das mod. UNIFAC-Modell verwendet, ist auch eine Anpassung der van der Waals-Volumina und -Oberflächen möglich, welche zu verbesserten Resultaten führen könnte.

Weiterhin wurde eine mathematisch und thermodynamisch korrekte Herleitung für die Berechnung von Salzlöslichkeiten in Lösungsmittelgemischen präsentiert und das überarbeitete LIQUAC-Modell mit den traditionellen LIQUAC-Modellen verglichen und seine Stärken gerade in diesem Bereich herausgestellt.

Es wurde des Weiteren gezeigt, dass das LIQUAC*-Modell eine gute Korrelierbarkeit von experimentellen Fest-Flüssig-Gleichgewichtsdaten ermöglicht und auch extrapolativ in der Lage ist, experimentelle Daten gut wiederzugeben (beispielsweise gegenseitige Löslichkeiten). Außerdem wurden einige grundlegende Probleme wie der Referenzzustand im Middle Range-Term oder die zuverlässige Temperaturabhängigkeit der originären Modelle behoben und auf diese Weise ein thermodynamisch konsistentes LIFAC-Modell geschaffen, welches für Moleküle mit nur einer Strukturgruppe direkt in das LIQUAC-Modell übergeht. Im Falle sehr verdünnter Elektrolytsysteme geht dieses Modell in das korrespondierende g^E-

Modell UNIQUAC oder UNIFAC über, wodurch dieses Modell, neben dem bereits etablierten eNRTL-Modell, besonders für die Anwendung in Prozesssimulatoren geeignet erscheint.

Da das LIQUAC*-Modell die Aktivitätskoeffizienten der unterschiedlichen Komponenten zuverlässig wiedergibt, sollte es auch möglich sein das Auftreten und Verhalten von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten zu beschreiben und auch eine Anwendung für die Berechnung von Zellspannungen (EMK) ist möglich. Des Weiteren können bei der Anpassung der Parameter für das H^+-Kation und das OH^--Anion mit diesem Modell die pH-Werte in wässrigen Lösungen zuverlässig beschrieben werden. Für Lösungsmittelgemische müssten jedoch zuvor die Probleme des LIFAC*-Modells behoben werden. Grundsätzlich könnten diese Probleme durch Modifikationen des Middle Range-Terms oder die Verwendung des mod. UNIFAC-Modells für den Short Range-Term ausgemerzt werden und damit das Gruppenbeitragselektrolytmodell für die Beschreibung von Elektrolytsystemen weiterentwickelt werden. Hierbei sei noch einmal angemerkt, dass in diesem Fall auch die Werte der Dielektrizitätskonstanten und der Dichte aus Gruppenbeiträgen berechnet werden sollten, da ansonsten die Werte für jedes Lösungsmittel vorhanden sein müssten und damit der Vorteil der Gruppenbeitragsmethode verloren ginge.

Die Highlights dieser Arbeit können unter folgenden Punkten zusammengefasst werden:

- Anpassung von Polynomen zur Beschreibung der temperaturabhängigen Dielektrizitätskonstante und Wärmekapazität unterschiedlicher Lösungsmittel
- Aufbau einer Datenbank mit Standardbildungsgrößen für Lösungsmittel, Ionen und Salzen und gleichzeitige Revision bereits vorhandener Daten in der Dortmunder Datenbank
- Berechnung van der Waals'scher Größen für sphärische und nicht-sphärische Ionen
- Evaluierung der bisherigen Elektrolytmodelle
- Korrektur des Bezugszustandes im Middle Range-Term für Lösungsmittelgemische
- Anpassung von Modellparametern für LIQUAC* und LIFAC* für wässrige Systeme und einige Lösungsmittelgemische für sechs Kationen und sechs Anionen
- Entwicklung eines Programmpakets zur Berechnung des Phasengleichgewichtsverhaltens von Elektrolytsystemen

In der Zukunft sollte die Parameterbasis des LIQUAC*-Modells sukzessiv erweitert werden, da dieses momentan noch relativ limitiert in der Anwendbarkeit ist. Nichts desto trotz können für die betrachteten Mischungen bereits gute bis exzellente Resultate erhalten werden, sogar für die Daten, welche nicht in die Parameteranpassung mit eingeflossen sind. Eine weitere Herausforderung stellt außerdem die Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode für das Elektrolytmodell dar, beispielsweise durch Modifikationen des Middle Range-Terms des bereits vorhandenen LIFAC*-Modells.

Summary and Conclusion

In this work a revised form of the traditional LIQUAC and LIFAC model is presented which is capable of not only calculating mean salt activity coefficients, osmotic coefficients but also the vapor-liquid equilibrium and the solid-liquid equilibrium of electrolyte containing systems. Mainly in the area of salt solubilities the accuracy of the prediction was increased, whereas the accuracy for the other calculated values could be maintained.

For the calculation method different data was needed like the dielectric constant of the solvents, the heat capacity and standard energies of formation of solvents and salts as well as surface areas and volumes of the ions. All these values were either taken from the literature, for example from the NIST data bank or the Dortmund Bata Bank, fitted to temperature dependent data or, if possible, calculated from literature calculation rules and are attached in this work. If instead of the UNIFAC model the mod. UNIFAC model is chosen to represent the sort range term, then a fitting of the van der Waals volume and surface area is possible and can lead to better results.

Furthermore a mathematical and thermodynamic correct derivation for the calculation of salt solubilities in solvent mixtures is presented and the revised model is compared to the traditional models and the strengths of the new model are pointed out.

Additionally, it was shown that the LIQUAC* model shows a good correlation capability concerning solid-liquid equilibrium data. It is also capable of calculating thermodynamic data in an extrapolative region (e.g. mutual solubility). Moreover some fundamental problems of the original models like the reference state of the middle range term and the reliable description of the temperature dependence were resolved and this way a thermodynamic consistent LIFAC model was created which for solvents consisting only of one structural group directly fades into the LIQUAC model. In the case of very dilute electrolyte solutions this model fades into the corresponding g^E model UNIQUAC or UNIFAC which makes this model interesting especially for process simulators besides the already established eNRTL model.

Since in the LIQUAC* model the activity coefficients of the different compounds are correctly described it should also be possible to calculate the behavior of liquid-liquid equilibrium correctly and an application for the calculation of voltages in electrochemical cells (EMF) seems also possible. Furthermore when the parameters for the cation H^+ and the anion OH^- are correctly fitted, it is also possible to use this model to calculate pH values in aqueous solutions. For the calculation in mixed solvents the problems of the LIFAC* model have to be solved first. In principle these problems could be overcome by modifying the middle range term in the future or by using the mod. UNIFAC model for the representation of the short range term. In combination to this it should be mentioned that in this case also the values for the dielectric constant and density should be calculated from group contributions since otherwise the values for each compound must be available. That would lower the advantages of a group contribution model in general.

The highlights of this work can be summarized by the following bullet points:

- Fitting of polynomial parameters for the description of the temperature dependence of the relative dielectric constant and heat capacity of different solvents
- Research of standard enthalpies of formation for different solvents, ions and salts and creation of a data bank and revision of already available data in the Dortmund Data Bank
- Calculation of van der Waals parameters for spherical and non spherical ions
- Evaluation of existing electrolyte models
- Correction of the standard state of the middle range term for mixed solvents
- Fitting of model parameters for LIQUAC* and LIFAC* for aqueous systems and some solvent mixtures for six cations and six anions
- Developments of a program package for the calculation thermodynamic data of electrolyte systems

However in the future the parameter base of the LIQUAC* model should be successively enlarged since at the moment the application range is quite limited. Nevertheless for the solutions considered, up to excellent results could be achieved even for data that has not been taken into account in the parameter optimization process. A further challenge is then to develop a group contribution method for electrolyte models e.g. by modifying the already existing LIFAC* model.

Anhänge

A Berechnung der Debye-Hückel-Koeffizienten

Die Berechnung der Debye-Hückel-Koeffizienten *A* und *b* des Long Range-Terms des LIQUAC- und LIFAC- Modells kann durch die in Kapitel 3.1 hergeleitete Debye-Hückel-Theorie erläutert werden.

Nach dieser kann der Parameter *A* berechnet werden, indem man das Eigenvolumen der Ionen vernachlässigt. Aus der Gleichung (3.24) ergibt sich dann Gleichung (3.25), welche im Folgenden noch einmal rekapituliert sind:

$$\ln\gamma_i = -\frac{1}{2} \cdot z_i \cdot e_0 \cdot \frac{N_A \cdot z_i \cdot e_0}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot (\beta + \alpha) \cdot R \cdot T} = -z_i^2 \cdot A \cdot I^{\frac{1}{2}} \tag{A.1}$$

$$A = \left(\frac{e_0^2}{4 \cdot k \cdot T \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2 \cdot N_A}{\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{A.2}$$

Multipliziert man diese Gleichung aus und entfernt die Temperatur und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels aus dem Term, welche nachfolgend in einem Extraterm zusammengefasst werden, dann erhält man:

$$A = \left(\frac{2 \cdot e_0^6 \cdot N_A}{(4 \cdot k \cdot \varepsilon_0)^3 \cdot \pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{T \cdot \varepsilon_r}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{A.3}$$

Im ersten Term dieser Gleichung stehen lediglich Naturkonstanten, weshalb sich ein konstanter Ausdruck ergibt, welcher nicht von der Temperatur und nicht von der Wahl des Lösungsmittels abhängig ist.

Die zur Berechnung dieses Terms nötigen Naturkonstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Konstante	Wert	Einheit
e_0	$1.602 \cdot 10^{-19}$	C
N_A	$6.023 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
k	$1.38 \cdot 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
ε_0	$8.854 \cdot 10^{-12}$	$C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$
π	3.141	-

Tabelle 9: Benötigte Naturkonstanten zur Berechnung des Debye-Hückel-Koeffizienten A

Beim Einsetzen dieser Werte ergibt sich dann der folgende Ausdruck:

$$A = \left(\frac{2 \cdot e_0^6 \cdot N_A}{(4 \cdot k \cdot \varepsilon_0)^3 \cdot \pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{T \cdot \varepsilon_r}\right)^{\frac{3}{2}} = 1.32925 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T \cdot \varepsilon_r}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{A.4}$$

Diese Gleichung entspricht, mit Ausnahme der Dichte, welche oberhalb des Bruchstriches eingeführt wird, genau der Gleichung für den Debye-Hückel-Koeffizienten, welcher für das LIQUAC- und LIFAC-Modell Verwendung findet.

Wird das Eigenvolumen des Ions α in die Betrachtung der Debye-Hückel-Theorie mit einbezogen, was zu einer besseren Beschreibung für höher konzentrierte Lösungen führt, kann für den Parameter *b* aus Gleichung (A.1) der folgende Ausdruck hergeleitet werden:

$$b = \frac{A \cdot 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot R}{0.5 \cdot e^2 \cdot N_A} \cdot \alpha \cdot \ T \cdot \varepsilon_r \tag{A.5}$$

R ist die universelle Gaskonstante und gegeben als $8.314\ J \cdot mol^{-} \cdot K^{-1}$. Wird nun außerdem für den Ionenradius α ein thermodynamisch sinnvoller Wert von *4 Å* angenommen, dann ergibt sich folgende Beziehung:

$$b = 6.3649 \cdot \left(\frac{1}{T \cdot \varepsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{A.6}$$

Die leichten Abweichungen der hier berechneten Werte von den im Modell verwendeten Parametern sind mit Ungenauigkeiten beim Runden zu erklären.

B Beispielrechnung für das orig. LIQUAC-Modell

Im folgenden Beispiel soll für eine 1.5 molale Natriumsulfat-Lösung in reinem Wasser bei einer Temperatur von 298.15 K der mittlere Aktivitätskoeffizient des Salzes berechnet werden. Hierzu wird zunächst ausführlich auf die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Natrium-Kationen in der Lösung eingegangen und dann der zusätzlich benötigte Wert für die Sulfat-Anionen gegeben.

Die vorgegebenen Werte für dieses Berechnungsbeispiel sind die Temperatur und die Salzmolalität des Natriumsulfats:

Temperatur (T): 298.15 K

Salzmolalität (m_{Salz}): 1.5 mol·kg^{-1}

Die Aktivitäten der Ionen kann durch das LIQUAC-Modell berechnet werden, welches sich aus drei Termen, dem „Long Range-“, dem „Middle Range-“ und dem „Short Range-Term“ zusammensetzt, wobei noch ein zusätzlicher Korrekturterm am Ende eingeht, um die unterschiedlichen Bezugszustände des „Short Range-Terms“ (Molenbruch/Molalität) ineinander umzurechnen (siehe Kapitel 4):

$$\ln(\gamma_{\mathrm{ion}}{}^{*,\mathrm{m}}) = \ln(\gamma_{\mathrm{ion}}{}^{*,\mathrm{m,LR}}) + \ln(\gamma_{\mathrm{ion}}{}^{*,\mathrm{m,MR}}) + \ln(\gamma_{\mathrm{ion}}{}^{*,\mathrm{x,SR}}) - \ln\left(\frac{\mathrm{M_{ref}}}{\mathrm{M_{mix}}} + \mathrm{M_{ref}}\sum_{\mathrm{ions}} \mathrm{m_{ions}}\right) \tag{B.1}$$

Die Berechnung dieser vier Terme soll im Folgenden Schritt für Schritt für die Natrium-Ionen in der Lösung erläutert werden und am Ende wird außerdem das Ergebnis der Rechnung für den Aktivitätskoeffizienten der Sulfat-Ionen in Lösung gegeben. Aus diesen beiden Aktivitätskoeffizienten wird dann der mittlere Salzaktivitätskoeffizient ermittelt.

1. Der Long Range-Term:

Der aus der Debye-Hückel-Theorie hergeleitete Term des LIQUAC-Modells für die langreichweitigen Kräfte in Elektrolytsystemen hat für die Aktivitätskoeffizienten von Ionen in Lösung die allgemeine Form (siehe Gleichung (4.2)):

$$\ln\left(\gamma_i^{*,m,LR}\right) = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} \tag{B.2}$$

Für die Berechnung dieses Terms werden folgende Werte benötigt:

- Die Ladung der Ionen:

$$z_{Na^+} = +1 \text{ und } z_{SO_4{}^{2-}} = -2 \tag{B.3}$$

- Die Molalitäten der Ionen:

  Die Molalitäten der Ionen können aus der gegebenen Salzmolalität des Natriumsulfats ermittelt werden. Da beim Lösungsvorgang eines Mols Salz zwei Mole Natrium-Kationen aber nur ein Mol Sulfat-Anionen gebildet werden, ergeben sich für die Ionenmolalitäten in Lösung zwei unterschiedliche Werte. Diese Werte sind:

$$m_{Na^+} = 3\frac{mol}{kg} \text{ und } m_{SO_4{}^{2-}} = 1.5\frac{mol}{kg} \tag{B.4}$$

- Die Dielektrizitätskonstante und Dichte für reines Wasser bei 298.15 K:

  Die Dichte kann nach Berechnungsvorschriften bestimmt werden, welche in der Dortmunder Datenbank bereits implementiert sind. Für die Dielektrizitätskonstante wurde, wie bereits in Kapitel 4.6 erwähnt, für verschiedene Lösungsmittel ein Polynom angepasst. Die hieraus resultierenden Werte ergeben für die Dichte und die relative Dielektrizitätskonstante einen Wert von:

$$d_{H_2O} = 994.99\frac{kg}{m^3} \text{ und } D_{H_2O} = 78.248 \tag{B.5}$$

Diese Werte können in die Gleichungen für die Berechnung der Debye-Hückel-Parameter eingesetzt werden. Auf diese Weise werden die folgenden Werte erhalten:

$$A = 1.327757 \cdot 10^5 \frac{\sqrt{d_{mix}}}{(D_{mix} \cdot T)^{\frac{3}{2}}} = 1.327757 \cdot 10^5 \frac{\sqrt{994.99}}{(78.248 \cdot 298.15)^{\frac{3}{2}}} = 1.1754 \tag{B.6}$$

$$b = 6.359696 \cdot \frac{\sqrt{d_{mix}}}{\sqrt{D_{mix} \cdot T}} = 6.359696 \cdot \frac{\sqrt{994.99}}{\sqrt{78.248 \cdot 298.15}} = 1.3134 \tag{B.7}$$

Für die Ionenstärke ergibt sich nach Gleichung (4.3) ein Wert von:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{ion} z_{ion}^2 \cdot m_{ion} = \frac{1}{2} \cdot \left(1^2 \cdot 3 \frac{mol}{kg} + 2^2 \cdot 1.5 \frac{mol}{kg}\right) = 4.5 \frac{mol}{kg} \tag{B.8}$$

Setzt man alle gegebenen und berechneten Werte in Gleichung (B.2) ein, dann erhält man für den Long Range-Term des orig. LIQUAC-Modells für die Natrium-Kationen einen Wert von:

$$\ln\left(\gamma_{Na^+}^{*,m,LR}\right) = -\frac{A \cdot z_{Na^+}^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} = -\frac{1.1754 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{4.5}}{1 + 1.3134 \cdot \sqrt{4.5}} = -0.6585 \tag{B.9}$$

2. Der Middle Range-Term:

Der aus dem Pitzer-Modell hergeleitete Term, welcher im LIQUAC-Modell[13] die mittelreichweitigen Kräfte beschreibt kann den Gleichungen (4.13) und (4.17) entnommen werden.

$$\begin{aligned}\ln\left(\gamma_i^{*,m,MR}\right) = & \overbrace{\frac{1}{M_{mix}} \cdot \sum_{sol}\left[x'_{sol} \cdot B_{sol,i}(I)\right]}^{Term1} \\ & + \overbrace{\frac{z_i^2}{2 \cdot M_{mix}} \cdot \sum_{sol}\sum_{ions}\left[x'_{sol} \cdot m_{ions} \cdot \frac{\partial B_{sol,ions}(I)}{\partial I}\right]}^{Term2} \\ & + \overbrace{\sum_{ions}\left[m_{ions} \cdot B_{ions,i}(I)\right]}^{Term3} + \overbrace{\frac{z_i^2}{2} \cdot \sum_{k}\sum_{a}\left[m_k \cdot m_a \cdot \frac{\partial B_{k,a}(I)}{\partial I}\right]}^{Term4} \\ & - \overbrace{\frac{B_{ref,ion}(I)}{M_{ref}}}^{Term5}\end{aligned} \tag{B.10}$$

Für die charakteristischen Wechselwirkungsfunktionen *B* und die korrespondierenden Ableitungen nach der Ionenstärke *δB/δI* sind für das LIQUAC-Modell die folgenden Ausdrücke gegeben:

Für die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Ionen gilt:

$$B_{sol,ion}(I) = b_{sol,ion} + c_{sol,ion} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \tag{B.11}$$

$$\frac{\partial B_{sol,ion}(I)}{\partial I} = \left(\frac{-0.6}{\sqrt{I}} + 0.13\right) \cdot c_{sol,ion} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \tag{B.12}$$

Für die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen gilt:

$$B_{k,a}(I) = b_{k,a} + c_{k,a} \cdot \exp\left(-\sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \tag{B.13}$$

$$\frac{\partial B_{k,a}(I)}{\partial I} = \left(\frac{-0.5}{\sqrt{I}} + 0.13\right) \cdot c_{k,a} \cdot \exp\left(-\sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \tag{B.14}$$

Besonders herausgestellt werden soll noch einmal, dass der erste Term im Exponentialterm für die beiden *B*-Funktionen einen unterschiedlichen Multiplikator besitzt. Da für das LIQUAC-Modell als Referenzlösungsmittel reines Wasser gewählt wurde und die Normierung des Middle Range-Terms auf die Lösung bei einer Ionenstärke *I* bezogen wurde, sind M_{ref} und M_{mix} gleich und damit auch Term1 und Term5 von Gleichung (B.10). Deshalb reicht die Betrachtung der Terme zwei bis vier für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten aus. Die weiteren benötigten Größen für die Berechnung des Middle Range-Terms sind im Folgenden gegeben:

- Die Masse der Mischung und von reinem Wasser:

$$M_{mix} = M_{H_2O} = 0.018015 \frac{kg}{mol} \tag{B.15}$$

- Die Ladung des Natrium-Kations:

$$z_{Na^+} = +1 \tag{B.16}$$

- Der salzfreie Molenbruch von Wasser:

$$x'_{H_2O} = 1 \tag{B.17}$$

- Die Molalitäten der Ionen:

$$m_{Na^+} = 3 \frac{mol}{kg} \quad \text{und} \quad m_{SO_4{}^{2-}} = 1.5 \frac{mol}{kg} \tag{B.18}$$

- Die bereits in Gleichung (B.8) berechnete Ionenstärke:

$$I = 4.5 \frac{mol}{kg} \tag{B.19}$$

- Die systemspezifischen Middle Range-Wechselwirkungsparameter:

  Im Unterschied zum Long Range Term werden in diesem Term außerdem anpassbare Parameter benötigt (*b* und *c*), welche vorher an experimentelle Daten angepasst wurden. Eine Auflistung der benötigten systemspezifischen Parameter kann Tabelle 10 entnommen werden.

Parameter	Wert
$b_{H2O,Na+}$	-7.432
$b_{H2O,SO42-}$	14.28
$b_{Na+,SO42-}$	0.06311
$c_{H2O,Na+}$	1.576
$c_{H2O,SO42-}$	-3.151
$c_{Na+,SO42-}$	0.3924

Tabelle 10: Systemspezifische Modellparameter zur Berechnung des Middle Range Terms

Im Folgenden finden sich die Berechnungen für die Wechselwirkungsfunktionen (*B*) und die korrespondierenden Ableitungen nach der Ionenstärke (*δB/δI*), wobei diese der Übersichtlichkeit halber grau unterlegt sind:

$$\begin{aligned} B_{H2O,Na^+}(I) &= b_{H2O,Na^+} + c_{H2O,Na^+} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \\ &= -7.432 + 1.576 \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{4.5} + 0.13 \cdot 4.5\right) = -7.21014 \end{aligned} \tag{B.20}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{H2O,Na^+}(I)}{\partial I} &= \left(\frac{-0.6}{\sqrt{I}} + 0.13\right) \cdot c_{H2O,Na^+} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \\ &= \left(\frac{-0.6}{\sqrt{4.5}} + 0.13\right) \cdot 1.576 \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{4.5} + 0.13 \cdot 4.5\right) = -0.0339 \end{aligned} \tag{B.21}$$

$$\begin{aligned} B_{H2O,SO_4^{2-}}(I) &= b_{H2O,SO_4^{2-}} + c_{H2O,SO_4^{2-}} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \\ &= 14.28 + (-3.151) \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{4.5} + 0.13 \cdot 4.5\right) = 13.83647 \end{aligned} \tag{B.22}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{H2O,SO_4^{2-}}(I)}{\partial I} &= \left(\frac{-0.6}{\sqrt{I}} + 0.13\right) \cdot c_{H2O,SO_4^{2-}} \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \\ &= \left(\frac{-0.6}{\sqrt{4.5}} + 0.13\right) \cdot (-3.151) \cdot \exp\left(-1.2 \cdot \sqrt{4.5} + 0.13 \cdot 4.5\right) = 0.0678 \end{aligned} \tag{B.23}$$

$$\begin{aligned} B_{Na^+,SO_4^{2-}}(I) &= b_{Na^+,SO_4^{2-}} + c_{Na^+,SO_4^{2-}} \cdot \exp\left(-\sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \\ &= 0.06311 + 0.3924 \cdot \exp\left(-\sqrt{4.5} + 0.13 \cdot 4.5\right) = 0.14754 \end{aligned} \tag{B.24}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_{Na^+,SO_4^{2-}}(I)}{\partial I} &= \left(\frac{-0.5}{\sqrt{I}} + 0.13\right) \cdot c_{Na^+,SO_4^{2-}} \cdot \exp\left(-\sqrt{I} + 0.13 \cdot I\right) \\ &= \left(\frac{-0.5}{\sqrt{4.5}} + 0.13\right) \cdot 0.3924 \cdot \exp\left(-\sqrt{4.5} + 0.13 \cdot 4.5\right) = -0.00892 \end{aligned} \tag{B.25}$$

Setzt man diese berechneten Werte in Gleichung (B.10) ein, dann erhält man für den Middle Range-Term des Aktivitätskoeffizienten der Natrium-Kationen in der Lösung das folgende Ergebnis:

$$\begin{aligned} \ln\left(\gamma_{Na^+}^{*,m,MR}\right) &= \overbrace{\frac{z_i^2}{2 \cdot M_{mix}} \cdot \sum_k \sum_{ions} \left[x_k' \cdot m_{ions} \cdot \frac{\partial B_{k,ions}(I)}{\partial I}\right]}^{Term2} + \overbrace{\sum_{ions} \left[m_{ions} \cdot B_{ions,Na^+}(I)\right]}^{Term3} \\ &+ \overbrace{\frac{z_i^2}{2} \cdot \sum_{kat} \sum_{ani} \left[m_{kat} \cdot m_{ani} \cdot \frac{\partial B_{kat,ani}(I)}{\partial I}\right]}^{Term4} \\ &= \overbrace{\frac{1^2}{2 \cdot 0.018015} \cdot (1 \cdot 3 \cdot (-0.0339) + 1 \cdot 1.5 \cdot 0.0678)}^{Term2} \\ &+ \overbrace{(1.5 \cdot 0.14754)}^{Term3} + \overbrace{\frac{1^2}{2} \cdot \left(1.5 \cdot 3 \cdot (-0.00892)\right)}^{Term4} \\ &= -0.0009 + 0.2213 - 0.0200 = 0.2004 \end{aligned} \tag{B.26}$$

3. Der Short Range-Term (UNIQUAC):

Der aus dem UNIQUAC-Modell hergeleitete Short Range-Term zur Berechnung der kurzreichweitigen Nachbarschafts-Wechselwirkungen kann den Gleichungen (4.26) bis (4.28) entnommen werden. Für ein Ion hat dieser die allgemeine Form:

$$\ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{*,x,SR}\right) = \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{com,x,SR}\right) - \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{com,x,\infty,SR}\right) + \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{res,x,SR}\right) - \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{res,x,\infty,SR}\right) \tag{B.27}$$

Der kombinatorische (entropische) Anteil für das Natrium-Kation wird berechnet durch:

$$\ln\left(\gamma_{\mathrm{i}}^{com,x,SR}\right) = 1 - V_{\mathrm{i}} + \ln V_{\mathrm{i}} - 5q_{\mathrm{i}} \cdot \left[1 - \frac{V_{\mathrm{i}}}{F_{\mathrm{i}}} + \ln\left(\frac{V_{\mathrm{i}}}{F_{\mathrm{i}}}\right)\right] \tag{B.28}$$

V_i und F_i werden aus den van der Waals-Volumina (q_i) und -Oberflächen (r_i) und den korrespondierenden Molenbrüchen der Systemkomponenten in folgender Weise berechnet:

$$V_{\mathrm{i}} = \frac{r_{\mathrm{i}}}{\sum_{\mathrm{j}} x_{\mathrm{j}} r_{\mathrm{j}}} \tag{B.29}$$

$$F_{\mathrm{i}} = \frac{q_{\mathrm{i}}}{\sum_{\mathrm{j}} x_{\mathrm{j}} q_{\mathrm{j}}} \tag{B.30}$$

Der residuale (enthalpische) Anteil wird beim UNIQUAC Modell berechnet durch die folgende Gleichung:

$$\ln\left(\gamma_{\mathrm{i}}^{res,x,SR}\right) = q_{\mathrm{i}} \cdot \left[1 - \ln\left(\sum_{\mathrm{j}}^{\mathrm{groups}} \left\{\Theta_{\mathrm{j}} \Psi_{\mathrm{j,i}}\right\}\right) - \sum_{\mathrm{j}}^{\mathrm{groups}} \left(\frac{\Theta_{\mathrm{j}} \Psi_{\mathrm{i,j}}}{\sum_{\mathrm{k}}^{\mathrm{groups}} \Theta_{\mathrm{k}} \Psi_{\mathrm{k,j}}}\right)\right] \tag{B.31}$$

Die Oberflächenbrüche und Ψ-Funktionen sind gegeben durch die folgenden Beziehungen:

$$\Theta_{\mathrm{i}} = \frac{x_{\mathrm{i}} q_{\mathrm{i}}}{\sum_{\mathrm{j}} x_{\mathrm{j}} q_{\mathrm{j}}} \tag{B.32}$$

$$\Psi_{\mathrm{i,j}} = \exp\left(-\frac{a_{\mathrm{i,j}}}{T}\right) \tag{B.33}$$

Die beiden Normierungsterme für die Umrechnung auf die unendlich verdünnte Lösung können aus Gleichung (B.28) und Gleichung (B.31) durch Einsetzen einer Salzmolalität von Null erhalten werden. Summiert man beide Terme, dann erhält man:

$$\begin{aligned}\ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{com,x,\infty,SR}}\right) + \ln\left(\gamma_{\mathrm{ion}}^{\mathrm{res,\infty,SR}}\right) \\ = 1 - \frac{r_{\mathrm{ion}}}{r_{\mathrm{ref}}} + \ln\left(\frac{r_{\mathrm{ion}}}{r_{\mathrm{ref}}}\right) - 5q_{\mathrm{ion}} \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{\mathrm{ion}} \cdot q_{\mathrm{ref}}}{r_{\mathrm{ref}} \cdot q_{\mathrm{ion}}}\right) + \ln\left(\frac{r_{\mathrm{ion}} \cdot q_{\mathrm{ref}}}{r_{\mathrm{ref}} \cdot q_{\mathrm{ion}}}\right)\right] \\ + q_{\mathrm{ion}} \cdot \left(1 - \ln\left(\Psi_{\mathrm{ref,ion}}\right) - \Psi_{\mathrm{ion,ref}}\right)\end{aligned} \quad \text{(B.34)}$$

Die Werte r_{ref} und q_{ref} bezeichnen hierbei das van der Waals-Volumen bzw. die van der Waals-Oberfläche des Referenzlösungsmittels (reines Wasser). Auch die Ψ-Funktionen dieser Gleichung beziehen sich auf das Referenzlösungsmittel (reines Wasser).

Aus den bisher vorgestellten Gleichungen für die Berechnung des Short Range-Terms des Aktivitätskoeffizienten für das Natrium-Kation kann ersehen werden, dass die folgenden Größen für die Berechnung benötigt werden:

- Die van der Waals-Größen der systemspezifischen Komponenten:

  Die für die Berechnung benötigten van der Waals-Volumina und -Oberflächen des originalen LIQUAC-Modells sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

	r_i	q_i
H_2O	0.92	1.40
Na^+	1.00	1.00
SO_4^{2-}	1.00	1.00

Tabelle 11: Relative van der Waals Oberflächen und Volumina der betrachteten Systemkomponenten

  Für die Oberflächenterme (Θ) und die Volumen- und Oberflächenbrüche dividiert durch die Molenbrüche (V_i und F_i) ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte:

Gruppe	Θ_i	V_i	F_i
H_2O	0.9453	0.9935	1.0219
Na^+	0.0365	1.0799	0.7299
SO_4^{2-}	0.0182	1.0799	0.7299

Tabelle 12: Oberflächenbrüche der betrachteten Komponenten sowie Volumen- und Oberflächenterme dividiert durch die Molenbrüche

- Die molare Masse der Lösungsmittel

  Da in diesem System von reinem Wasser als Lösungsmittel ausgegangen wird, ist lediglich der folgende Wert vonnöten:

$$M_{mix} = M_{H_2O} = 0.018015 \frac{kg}{mol} \tag{B.35}$$

- Die effektiven Molenbrüche der Systemkomponenten:

  Ausgehend von dem salzfreien Molenbruch der Lösungsmittel und der Salzmolalitäten können die effektiven Molenbrüche der einzelnen Komponenten auf die folgende Weise berechnet werden. Für Lösungsmittel, in diesem Fall also reines Wasser, gilt:

$$x_{sol} = \frac{x'_{sol}}{1 + M_{mix} \sum_{ions} m_{ions}} \tag{B.36}$$

  Für die Ionen kann die folgende Gleichung verwendet werden:

$$x_i = \frac{m_i \cdot M_{mix}}{1 + M_{mix} \sum_{ions} m_{ions}} \tag{B.37}$$

  Daraus folgt für die Molenbrüche:

$$x_{H_2O} = 0.925 \tag{B.38}$$

$$x_{Na^+} = 0.050 \tag{B.39}$$

$$x_{SO_4^{2-}} = 0.025 \tag{B.40}$$

- Die anpassbaren Short Range-Wechselwirkungsparameter:

  Es werden, analog zum Middle Range-Term, auch in diesem Term anpassbare Wechselwirkungsparameter für die Berechnung benötigt (a_{mn}), welche für das LIQUAC-Modell der Literatur[13] entnommen werden können. Diese sind zusammen mit den berechneten Ψ-Funktionen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

a_{mn} [K]	H_2O	Na^+	SO_4^{2-}
H_2O	0	219.4	-364
Na^+	-299.8	0	269.3
SO_4^{2-}	789.4	-919.1	0

Ψ_{mn}	H_2O	Na^+	SO_4^{2-}
H_2O	1	0.4791	3.3901
Na^+	2.7334	1	0.40526
SO_4^{2-}	0.07082	21.817	1

Tabelle 13: Benötigte Wechselwirkungsparameter a_{mn}, sowie die zugehörigen berechneten Ψ-Funktionen

Bei der Verwendung dieser gegebenen Werte können für den kombinatorischen und residualen Anteil sowie den Normierungsterm des Short Range-Terms des Aktivitätskoeffizienten der Natrium-Kationen die folgenden Ergebnisse erhalten werden:

$$\begin{aligned}\ln\left(\gamma_{Na^+}^{com,x,SR}\right) &= 1 - V_{Na^+} + \ln V_{Na^+} - 5q_{Na^+} \cdot \left[1 - \frac{V_{Na^+}}{F_{Na^+}} + \ln\left(\frac{V_{Na^+}}{F_{Na^+}}\right)\right] \\ &= 1 - 1.0799 + \ln(1.0799) - 5 \cdot 1 \cdot \left[1 - \frac{1.0799}{0.7299} + \ln\left(\frac{1.0799}{0.7299}\right)\right] \\ &= 0.43593\end{aligned} \tag{B.41}$$

$$\begin{aligned}\ln\left(\gamma_{Na^+}^{res,x,SR}\right) &= Q_{Na^+} \cdot \left[1 - \ln\left(\sum_j^{groups} \{\Theta_j \Psi_{j,Na^+}\}\right) - \sum_j^{groups} \left(\frac{\Theta_j \Psi_{Na^+,j}}{\sum_k^{groups} \Theta_k \Psi_{k,j}}\right)\right] \\ &= 1 \\ &\cdot \Bigg[1 - \ln(0.9453 \cdot 0.4791 + 0.0365 \cdot 1 + 0.0182 \cdot 21.817) \\ &- \Bigg(\frac{0.9453 \cdot 2.7334}{0.9453 \cdot 1 + 0.0365 \cdot 2.7334 + 0.0182 \cdot 0.07082} \\ &+ \frac{0.0365 \cdot 1}{0.9453 \cdot 0.4791 + 0.0365 \cdot 1 + 0.0182 \cdot 21.817} \\ &+ \frac{0.0182 \cdot 0.40526}{0.9453 \cdot 3.3901 + 0.0365 \cdot 0.40526 + 0.0182 \cdot 1}\Bigg)\Bigg] \\ &= 1 - \ln(0.8874) - 2.5128 = -1.3934\end{aligned} \tag{B.42}$$

$$\begin{aligned}
&\ln\left(\gamma_{Na^+}^{com,x,\infty,SR}\right) + \ln\left(\gamma_{Na^+}^{res,\infty,SR}\right) \\
&\quad = 1 - \frac{r_{Na^+}}{r_{H_2O}} + \ln\left(\frac{r_{Na^+}}{r_{H_2O}}\right) - 5q_{Na^+} \\
&\quad \cdot \left[1 - \left(\frac{r_{Na^+} \cdot q_{H_2O}}{r_{H_2O} \cdot q_{Na^+}}\right) + \ln\left(\frac{r_{Na^+} \cdot q_{H_2O}}{r_{H_2O} \cdot q_{Na^+}}\right)\right] + q_{Na^+} \\
&\quad \cdot \left(1 - \ln\left(\Psi_{H_2O,Na^+}\right) - \Psi_{Na^+,H_2O}\right) \\
&\quad = 1 - \frac{1}{0.92} + \ln\left(\frac{1}{0.92}\right) - 5 \cdot 1 \cdot \left[1 - \left(\frac{1 \cdot 1.4}{0.92 \cdot 1}\right) + \ln\left(\frac{1 \cdot 1.4}{0.92 \cdot 1}\right)\right] + 1 \\
&\quad \cdot (1 - \ln(0.4791) - 2.7334) = -0.4916
\end{aligned} \tag{B.43}$$

Durch Kombination der erhaltenen Ergebnisse erhält man für den Short Range Term:

$$\begin{aligned}
\ln\left(\gamma_{ion}^{*,x,SR}\right) &= \ln\left(\gamma_{ion}^{com,x,SR}\right) + \ln\left(\gamma_{ion}^{res,x,SR}\right) - \left(\ln\left(\gamma_{ion}^{com,x,\infty,SR}\right) + \ln\left(\gamma_{ion}^{res,x,\infty,SR}\right)\right) \\
&= 0.43593 - 1.3934 + 0.4916 = -0.4658
\end{aligned} \tag{B.44}$$

Um den Aktivitätskoeffizienten noch in die Einheit der Molalität umzuwandeln, benötigt man den Umrechnungsterm aus Gleichung (B.1). Dieser ergibt beim Einsetzen der benötigten Stoffgrößen:

$$\begin{aligned}
\ln\left(\gamma_{ion}^{*,m,SR}\right) &= \ln\left(\gamma_{ion}^{*,x,SR}\right) - \ln\left(\frac{M_{ref}}{M_{mix}} + M_{sol}\sum_{ions} m_{ions}\right) \\
&= \ln\left(\gamma_{ion}^{*,x,SR}\right) - \ln\left(\frac{0.018015}{0.018015} + 0.018015 \cdot 4.5\right) \\
&= \ln\left(\gamma_{ion}^{*,x,SR}\right) - 0.077949
\end{aligned} \tag{B.45}$$

4. Berechnung des Gesamt-Ionenaktivitätskoeffizienten und des mittleren Salzaktivitätskoeffizienten

Kombiniert man die erhaltenen Aktivitätskoeffizienten für Short Range-, Middle Range- und Long Range-Term, also die Ergebnisse der Gleichungen (B.9), (B.26), sowie (B.44) und (B.45), dann erhält man für den Gesamtaktivitätskoeffizienten des Natrium-Ions einen Wert von:

$$\begin{aligned}\ln\left(\gamma_{Na^+}^{*,m}\right) &= \ln(\gamma_{Na^+}{}^{*,m,LR}) + \ln(\gamma_{Na^+}{}^{*,m,MR}) + \ln(\gamma_{Na^+}{}^{*,x,SR}) \\ &\quad - \ln\left(\frac{M_{ref}}{M_{mix}} + M_{sol}\sum_{ions} m_{ions}\right) \\ &= -0.6585 + 0.2004 - 0.4658 - 0.0779 = -1.002\end{aligned} \tag{B.46}$$

Oder in exponentieller Schreibweise: $\gamma_{Na^+}^{*,m} \approx 0.3671$

Eine analoge Rechnung für das Sulfat-Anion ergibt für den Short Range-Term einen Wert von $\ln\left(\gamma_{SO_4^{2-}}{}^{*,x,SR}\right) = -0.9198$, für den Middle Range-Term einen Wert von $\ln\left(\gamma_{SO_4^{2-}}{}^{*,m,MR}\right) = 0.3587$ und für den Long Range-Term einen Wert von $\ln\left(\gamma_{SO_4^{2-}}{}^{*,m,LR}\right) = -2.63415$, wobei der Korrekturterm für den Short Range-Term für beide Ionen gleich ist. Kombiniert man die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse, dann erhält man für das Sulfat-Anion einen Aktivitätskoeffizienten von:

$$\ln\left(\gamma_{SO_4^{2-}}^{*,m}\right) = -2.63415 + 0.3587 + (-0.9198) - 0.0779 = -3.2732 \tag{B.47}$$

Oder in exponentieller Schreibweise: $\gamma_{SO_4^{2-}{}^+} \approx 0.03789$

Für die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten eines Salzes gilt nach Gleichung (6.8) die folgende Beziehung:

$$\ln\left(\gamma_{\pm}^{*,m}\right) = \frac{v_+}{v}\ln(\gamma_+^{*,m}) + \frac{v_-}{v}\ln(\gamma_-^{*,m}) \tag{B.48}$$

Beim Einsetzen der erhaltenen Werte ergibt sich für das Salz Na_2SO_4 in Wasser mit einer Molalität von 1.5 mol/kg bei einer Temperatur von 298.15 K:

$$\gamma_{\pm,Na_2SO_4}^{*,m} = \sqrt[\nu_{ges}]{\left(\gamma_{Na^+}^{*,m}\right)^{\nu_{Na^+}} \cdot \left(\gamma_{SO_4^{2-}}^{*,m}\right)^{\nu_{SO_4^{2-}}}} = \sqrt[3]{0.3671^2 \cdot 0.03789^1} = 0.1722 \quad \text{(B.49)}$$

Experimentelle Daten der Dortmunder Datenbank legen Nahe, dass der mittlere Aktivitätskoeffizient im Bereich um 0.17 liegen muss und damit stimmt der berechnete Aktivitätskoeffiziente gut mit den experimentellen Befunden überein.

C Angepasste LIFAC*- und LIQUAC*- Parameter

Die Parameter des LIFAC*- bzw. LIQUAC*- Modells können in drei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden:

- Parameter, welche aus dem UNIFAC-Modell übernommen werden können. Diese Parameter beschreiben die Wechselwirkungen zwischen Strukturgruppen untereinander und es werden nur die ‘Short Range-Parameter‘ a_{mn} benötigt.
- Parameter, welche die Wechselwirkungen zwischen Strukturgruppen und Ionen beschreiben.
- Parameter, welche die Wechselwirkungen zwischen Ionen untereinander beschreiben.

i	j	Gruppe i	Gruppe j	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	i	j	Gruppe i	Gruppe j	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]
1	5	CH_3	OH	986.50	156.40	6	9	CH_3-OH	CH_3-CO	23.390	108.65
1	6	CH_3	CH_3-OH	697.20	16.510	6	13	CH_3-OH	CH_2-COO	-10.720	249.63
1	7	CH_3	H_2O	1318.0	300.00	6	15	CH_3-OH	CH_3-O	-128.60	238.40
1	9	CH_3	CH_3-CO	476.40	26.760	6	23	CH_3-OH	DMSO	-399.30	695.00
1	13	CH_3	CH_2-COO	232.10	114.80	7	9	H_2O	CH_3-CO	-195.40	472.50
1	15	CH_3	CH_3-O	251.50	83.360	7	13	H_2O	CH_2-COO	72.870	200.80
1	23	CH_3	DMSO	526.50	50.490	7	15	H_2O	CH_3-O	540.50	-314.70
5	6	OH	CH_3-OH	-137.10	249.10	7	23	H_2O	DMSO	-139.00	-240.00
5	7	OH	H2O	353.50	-229.10	9	13	CH_3-CO	CH_2-COO	-213.70	372.20
5	9	OH	CH_3-CO	84.000	164.50	9	15	CH_3-CO	CH_3-O	-103.60	191.10
5	13	OH	CH_2-COO	101.10	245.40	9	23	CH_3-CO	DMSO	-44.580	110.40
5	15	OH	CH_3-O	28.060	237.70	13	15	CH_2-COO	CH_3-O	-235.70	461.30
5	23	OH	DMSO	-202.10	-25.870	13	23	CH_2-COO	DMSO	52.080	41.570
6	7	CH_3-OH	H_2O	-180.95	289.60	15	23	CH_3-O	DMSO	128.80	-93.510

Tabelle 14: UNIFAC-Parameter für das LIFAC*- und LIQUAC*-Modell aus der Literatur[44]

i	j	Gruppe i	Ion j	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	c_{ij}	# DP
1	31	CH_3	Li^+	4224.7	-996.50	-0.1430	-0.1490	2302
1	32	CH_3	Na^+	820.09	99.122	0.5990	-0.2480	970
1	33	CH_3	K^+	-38925	12010	1.6660	2.1210	278
1	35	CH_3	Cs^+	3398.2	-701.34	-0.4410	-1.1270	233
1	41	CH_3	NH_4^+	54.075	5944.2	4.6220	-0.2690	199
1	82	CH_3	Cl^-	-827.12	210.37	-0.1900	0.3340	958
1	83	CH_3	Br^-	1154.8	394.01	2.1470	0.2730	1342
1	84	CH_3	I^-	-7881.3	2618.9	0.2620	-0.5290	1216
1	87	CH_3	NO_3^-	-21.998	5013.3	7.6400	0.4090	260
1	100	CH_3	ClO_4^-	-6450.5	1566.5	1.5910	0.2880	206
5	31	OH	Li^+	161.06	-813.33	-0.3500	0.3540	1472
5	32	OH	Na^+	1674.3	1349.6	0.0980	0.5670	768
5	33	OH	K^+	28308	-918.36	-2.3180	-3.8130	280
5	35	OH	Cs^+	-3324.7	269.57	1.8560	2.5070	62
5	41	OH	NH_4^+	8568.3	-579.51	-8.4110	0.6630	161
5	82	OH	Cl^-	2055.1	856.88	0.2120	-0.6930	748
5	83	OH	Br^-	-341.13	1072.8	1.7760	-0.6280	773
5	84	OH	I^-	-5992.3	-461.91	-0.7100	1.9210	1060
5	87	OH	NO_3^-	-1566.2	4702.6	-8.7680	-0.8360	126
5	100	OH	ClO_4^-	371.17	1526.9	0.6750	-0.6570	45
6	31	CH_3-OH	Li^+	457.54	-1097.7	-1.5360	0.4620	1423
6	32	CH_3-OH	Na^+	-638.64	-82.300	0.0500	0.4470	863
6	33	CH_3-OH	K^+	539.58	-54.099	-0.2250	0.4450	469
6	35	CH_3-OH	Cs^+	1820.0	-298.52	-0.0260	1.5490	56
6	37	CH_3-OH	Mg^{2+}	-2244.6	-651.99	3.2840	-1.2310	26
6	41	CH_3-OH	NH_4^+	1584.6	786.63	-0.4210	0.4530	288
6	82	CH_3-OH	Cl^-	-222.05	-305.13	0.8500	-0.4100	867
6	83	CH_3-OH	Br^-	-793.97	562.00	0.2890	-0.4690	999
6	84	CH_3-OH	I^-	-1887.2	-771.09	2.3400	0.1510	430
6	87	CH_3-OH	NO_3^-	-323.64	6703.6	5.2700	-0.3730	378
6	91	CH_3-OH	SO_4^{2-}	776.14	499.14	1.2290	-0.6180	290
6	100	CH_3-OH	ClO_4^-	-647.12	1523.5	-1.8910	0.1300	161
7	31	H_2O	Li^+	-1850.2	-1057.1	-0.7630	-0.0260	1794
7	32	H_2O	Na^+	-104.42	-233.53	0.0250	-0.0250	3220
7	33	H_2O	K^+	62.168	-23.145	-0.1110	-0.0260	4060
7	35	H_2O	Cs^+	148.42	119.67	0.8270	-0.0260	1409
7	37	H_2O	Mg^{2+}	-25.907	733.99	0.9820	-0.0320	816
7	41	H_2O	NH_4^+	-499.78	-140.69	-0.1230	-0.0260	1599

i	j	Gruppe i	Ion j	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	c_{ij}	# DP
7	82	H_2O	Cl^-	48.089	121.67	0.2880	0.0250	5039
7	83	H_2O	Br^-	94.754	-112.72	-0.0240	0.0260	1954
7	84	H_2O	I^-	27.716	-140.98	0.8930	0.0250	1486
7	87	H_2O	NO_3^-	363.28	1091.2	2.7930	0.0260	2080
7	91	H_2O	SO_4^{2-}	307.30	1578.1	0.4820	0.0380	1597
7	100	H_2O	ClO_4^-	81.546	-177.88	-1.1180	0.0260	498
9	31	CH_3-CO	Li^+	2580.4	-765.04	-0.7570	0.2610	830
9	32	CH_3-CO	Na^+	753.84	1183.6	-2.9080	0.2260	142
9	33	CH_3-CO	K^+	-8485.0	15283	-4.6440	-2.1130	85
9	82	CH_3-CO	Cl^-	-1088.2	2112.4	-0.0640	0.1490	104
9	83	CH_3-CO	Br^-	-5624.9	101.29	0.9070	-0.2060	505
9	84	CH_3-CO	I^-	-3596.0	709.77	6.2430	0.6240	153
9	87	CH_3-CO	NO_3^-	891.16	1193.1	0.0420	-0.3420	134
9	100	CH_3-CO	ClO_4^-	-2297.6	2623.0	-2.5140	-0.3900	161
13	32	CH_2-COO	Na^+	-418.15	358.57	1.0500	1.5810	325
13	84	CH_2-COO	I^-	-2566.9	355.03	-0.9040	2.1540	325
15	31	CH_3-O	Li^+	2868.2	769.36	4.3680	-14.699	135
15	32	CH_3-O	Na^+	-2714.0	-1162.7	-1.9000	0.9490	60
15	35	CH_3-O	Cs^+	-253.79	3818.2	-4.5350	1.2410	171
15	41	CH_3-O	NH_4^+	-3226.5	-653.06	-5.5380	-2.6850	29
15	82	CH_3-O	Cl^-	-1752.6	143.29	-0.0640	-0.4460	135
15	83	CH_3-O	Br^-	859.18	755.31	-1.5850	-0.4030	196
15	84	CH_3-O	I^-	7906.0	-124.26	-2.0270	0.3480	61
15	100	CH_3-O	ClO_4^-	-543.39	104.54	2.1560	5.6170	3

Tabelle 15: Angepasste LIFAC*-Parameter zwischen Strukturgruppen und Ionen (# DP ist die Anzahl der Datenpunkte in der Datenbasis, in welchen der Parameter benötigt wird)

i	j	Kation i	Anion j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	c_{ij}	# DP
31	82	Li^+	Cl^-	-1153.3	168.93	0.3220	-0.5930	1169
31	83	Li^+	Br^-	-1417.8	-706.04	0.4090	-0.3570	1911
31	84	Li^+	I^-	-1634.2	-225.89	0.3410	1.0330	556
31	87	Li^+	NO_3^-	2610.2	548.57	0.1290	-0.0820	788
31	91	Li^+	SO_4^{2-}	1342.2	-1121.0	-0.0240	-1.4150	182
31	100	Li^+	ClO_4^-	-99.868	45.759	0.0530	0.0270	451
32	82	Na^+	Cl^-	-859.37	844.52	0.1980	-0.0410	1820
32	83	Na^+	Br^-	-292.99	449.63	0.1930	-0.0200	684
32	84	Na^+	I^-	-67.149	-264.52	0.2580	-0.0440	1100
32	87	Na^+	NO_3^-	-21.782	39.350	0.0640	0.0790	465
32	91	Na^+	SO_4^{2-}	-881.98	125.53	0.2060	-0.2690	524
32	100	Na^+	ClO_4^-	-43.722	33.743	0.0630	0.0620	150
33	82	K^+	Cl^-	33.180	61.031	0.1000	-0.1790	1638
33	83	K^+	Br^-	-766.65	295.33	0.1680	0.1240	736
33	84	K^+	I^-	-666.31	-281.92	0.1530	0.2480	872
33	87	K^+	NO_3^-	-374.30	-490.85	0.1050	-0.2220	577
33	91	K^+	SO_4^{2-}	-386.38	169.79	0.0710	-0.5090	520
33	100	K^+	ClO_4^-	1717.2	873.47	0.2380	-1.1200	100
35	82	Cs^+	Cl^-	-321.15	662.20	0.1320	-0.4420	555
35	83	Cs^+	Br^-	263.60	-360.74	0.1300	-0.3090	250
35	84	Cs^+	I^-	355.48	-466.42	0.2040	-0.4340	264
35	87	Cs^+	NO_3^-	-483.89	709.21	0.1460	-0.2230	312
35	91	Cs^+	SO_4^{2-}	309.87	-791.99	0.3630	0.3630	80
35	100	Cs^+	ClO_4^-	781.78	213.78	0.1550	-1.1800	47
37	82	Mg^{2+}	Cl^-	-739.09	645.53	0.6310	0.2270	298
37	83	Mg^{2+}	Br^-	-61.403	-1162.9	0.7410	1.0850	119
37	84	Mg^{2+}	I^-	-245.96	-1213.1	0.9470	0.8370	66
37	87	Mg^{2+}	NO_3^-	105.58	-339.91	0.5450	1.6320	155
37	91	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	-1240.7	3722.5	0.6050	-1.2140	189
37	100	Mg^{2+}	ClO_4^-	-1417.0	-773.31	1.1060	2.5780	81
41	82	NH_4^+	Cl^-	862.56	49.600	0.0350	-0.1430	828
41	83	NH_4^+	Br^-	748.63	81.166	0.0480	-0.1670	183
41	84	NH_4^+	I^-	7907.3	31560	0.0210	-0.0565	103
41	87	NH_4^+	NO_3^-	214.92	58.618	0.0110	0.0000	348
41	91	NH_4^+	SO_4^{2-}	-813.58	-419.00	0.2780	0.7900	130
41	100	NH_4^+	ClO_4^-	-517.54	-1107.2	0.1990	-0.2640	79

Tabelle 16: Angepasste interionische Wechselwirkungsparameter des LIFAC*-Modells (# DP ist die Anzahl der Datenpunkte in der Datenbasis, in welchen der Parameter benötigt wird)

D Experimentelle Untersuchungen von Elektrolytsystemen

Gefrierpunkts-temperatur [K]	Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Salzmolalität von NaCl [mol/kg]	Ausfallendes Lösungsmittel	Gefrierpunkts-temperatur [K]	Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Salzmolalität von NaCl [mol/kg]	Ausfallendes Lösungsmittel
273.117	1.000	0.000	H_2O	225.917*	0.603	0.049	DMSO
269.723	0.973	0.000	H_2O	242.859	0.501	0.050	DMSO
257.739	0.899	0.000	H_2O	258.303	0.404	0.050	DMSO
240.369	0.847	0.000	H_2O	270.834	0.300	0.050	DMSO
222.417*	0.800	0.000	H_2O	272.757	1.000	0.102	H_2O
217.268*	0.751	0.000	H_2O	269.318	0.973	0.100	H_2O
217.955*	0.700	0.000	DMSO	256.720	0.899	0.099	H_2O
221.254*	0.650	0.000	DMSO	240.057	0.847	0.099	H_2O
225.730*	0.603	0.000	DMSO	221.710*	0.800	0.101	H_2O
243.806	0.501	0.000	DMSO	226.249*	0.603	0.101	DMSO
258.362	0.404	0.000	DMSO	242.758	0.501	0.101	DMSO
271.071	0.300	0.000	DMSO	237.593	0.847	0.325	H_2O
279.326	0.200	0.000	DMSO	271.414	1.000	0.500	H_2O
285.326	0.103	0.000	DMSO	267.537	0.973	0.502	H_2O
291.661	0.000	0.000	DMSO	252.359	0.899	0.500	H_2O
272.941	1.000	0.050	H_2O	236.088	0.848	0.500	H_2O
269.523	0.973	0.051	H_2O	269.628	1.000	1.030	H_2O
257.395	0.899	0.050	H_2O	265.357	0.973	1.001	H_2O
240.310	0.847	0.051	H_2O	249.125	0.899	0.999	H_2O
221.880*	0.800	0.049	H_2O	230.342	0.848	1.000	H_2O
216.220*	0.751	0.050	H_2O	240.662	0.899	2.001	H_2O
217.737*	0.700	0.050	DMSO	260.298	0.973	2.201	H_2O
221.130*	0.650	0.050	DMSO	261.628	1.000	3.003	H_2O

Tabelle 17: Experimentelle Gefrierpunktserniedrigungen im System H_2O-DMSO bei Zugabe von NaCl gemessen nach der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Methode bzw. der Dewar-Methode (*)[71]

Gefrierpunkts-temperatur [K]	Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Salzmolalität von KCl [mol/kg]	Ausfallendes Lösungsmittel
269.546	0.973	0.050	H_2O
256.253	0.900	0.050	H_2O
239.623	0.850	0.050	H_2O
269.460	0.973	0.100	H_2O
255.846	0.900	0.100	H_2O
269.420	0.973	0.117	H_2O
267.601	0.973	0.501	H_2O
252.498	0.900	0.500	H_2O
265.488	0.973	1.000	H_2O
248.893	0.900	1.000	H_2O

Tabelle 18: Experimentelle Gefrierpunktserniedrigungen im System H_2O-DMSO bei Zugabe von KCl nach der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Methode[71]

Temperatur [K]	Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Löslichkeit von NaCl [mol/kg]	Ausfallendes Salz	Temperatur [K]	Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Löslichkeit von NaCl [mol/kg]	Ausfallendes Salz
243.220	0.601	0.6714	NaCl	278.149	0.850	2.4198	NaCl
258.387	0.601	0.6844	NaCl	298.213	0.862	2.4341	NaCl
278.222	0.601	0.6810	NaCl	313.182	0.862	2.4402	NaCl
298.157	0.601	0.6846	NaCl	258.140	0.900	3.1975	NaCl
312.946	0.601	0.6978	NaCl	278.221	0.900	3.2924	NaCl
243.213	0.650	0.8587	NaCl	298.316	0.900	3.3578	NaCl
258.208	0.650	0.8593	NaCl	313.003	0.900	3.3720	NaCl
278.193	0.650	0.8519	NaCl	258.382	0.918	3.3901	NaCl *2 H_2O
298.174	0.650	0.8513	NaCl	268.159	0.918	3.6522	NaCl
312.711	0.651	0.8658	NaCl	278.152	0.918	3.6239	NaCl
242.933	0.719	1.0579	NaCl	297.963	0.918	3.6765	NaCl
257.702	0.719	1.0558	NaCl	312.932	0.918	3.7095	NaCl
278.252	0.718	1.1553	NaCl	257.919	0.950	4.0507	NaCl
298.024	0.718	1.1928	NaCl	267.985	0.950	4.3533	NaCl *2 H_2O
312.714	0.718	1.2215	NaCl	278.006	0.950	4.4347	NaCl
243.123	0.750	1.3203	NaCl	298.266	0.950	4.4216	NaCl
258.231	0.750	1.3692	NaCl	312.966	0.950	4.4954	NaCl
278.138	0.750	1.3826	NaCl	261.205	0.973	4.6060	NaCl *2 H_2O
298.317	0.750	1.4150	NaCl	268.040	0.973	4.9551	NaCl
313.275	0.750	1.4319	NaCl	278.173	0.973	5.0450	NaCl
242.859	0.800	1.7753	NaCl	298.345	0.973	5.0605	NaCl
258.172	0.800	1.7629	NaCl	312.905	0.973	5.1442	NaCl
278.171	0.800	1.7751	NaCl	253.166	1.000	5.2790	NaCl *2 H_2O
298.150	0.800	1.8543	NaCl	258.367	1.000	5.5250	NaCl *2 H_2O
313.000	0.800	1.8883	NaCl	278.702	1.000	6.1376	NaCl
241.448	0.850	2.4087	NaCl	298.350	1.000	6.1986	NaCl
258.318	0.850	2.4124	NaCl	313.165	1.000	6.2775	NaCl

Tabelle 19: Experimentelle Salzlöslichkeiten von NaCl im System H_2O-DMSO nach der in Kapitel 7.2.1 vorgestellten Methode[71]

Temperatur [K]	Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Löslichkeit von KCl [mol/kg]	Ausfallendes Salz
243.173	0.850	0.5658	KCl
258.052	0.850	0.7561	KCl
268.079	0.850	0.8567	KCl
278.356	0.850	1.0343	KCl
298.495	0.850	1.3332	KCl
313.065	0.850	1.6543	KCl
258.167	0.900	1.2372	KCl
268.205	0.900	1.3816	KCl
278.211	0.900	1.6165	KCl
298.070	0.900	2.0515	KCl
312.875	0.900	2.3543	KCl
263.017	0.973	2.5300	KCl
268.126	0.973	2.7101	KCl
278.056	0.973	3.1376	KCl
297.988	0.973	3.7527	KCl
312.933	0.973	4.2819	KCl

Tabelle 20: Experimentelle Löslichkeiten von KCl im System H2O-DMSO nach der in Kapitel 7.2.1 vorgestellten Methode[71]

Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Salzmolalität von K_2CO_3 [mol/kg]	Gefrierpunkts-temperatur [K]	Salzfreier Molenbruch von Wasser (x'_{H2O})	Salzmolalität von K_2CO_3 [mol/kg]	Gefrierpunkts-temperatur [K]
0.98	0.0000	271.278	0.94	0.0000	265.628
0.98	0.0508	271.049	0.94	0.0503	264.899
0.98	0.0995	270.512	0.94	0.1009	264.439
0.98	1.0008	264.596	0.94	0.5004	259.421
0.98	0.4491	267.883	0.94	0.9988	253.717
0.96	0.0000	268.756	0.92	0.0000	261.970
0.96	0.0503	268.294	0.92	0.0502	261.231
0.96	0.0986	267.714	0.92	0.1006	260.356
0.96	0.500	264.222	0.92	0.5011	254.102
0.96	1.0005	259.381	0.90	0.0000	257.739
0.96	1.9995	248.981	0.90	0.0494	256.469
0.95	0.5016	261.770	0.90	0.1004	255.524
0.95	0.000	267.056	0.90	0.4983	248.269
0.95	0.0499	266.642	0.88	0.0000	252.898
0.95	0.0999	266.061	0.88	0.0505	251.418
0.95	1.0005	256.606	0.88	0.1009	250.041

Tabelle 21: Experimentelle Gefrierpunktserniedrigungen im System Wasser-DMSO bei der Zugabe von K_2CO_3 nach der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Methode[72]

T = 273.15 K

x_{H2O} (exp)	x_{DMSO} (exp)	x_{K2CO3} (exp)	x_{H2O} (H2O Phase)	x_{DMSO} (H2O Phase)	x_{K2CO3} (H2O Phase)	x_{H2O} (DMSO Phase)	x_{DMSO} (DMSO Phase)	x_{K2CO3} (DMSO Phase)
0.85007	0.09445	0.05548	0.90286	0.00466	0.09249	0.78542	0.21271	0.00187
0.87429	0.09714	0.02857	0.92080	0.01251	0.06669	0.85057	0.14271	0.00672
0.87885	0.09765	0.02350	0.92419	0.01537	0.06044	0.86271	0.12829	0.00900
0.82733	0.09193	0.08074	0.88089	0.00349	0.11562	0.72778	0.27148	0.00074
0.86199	0.09578	0.04223	0.91230	0.00688	0.08082	0.81815	0.17861	0.00324
0.83844	0.09316	0.06841	0.89128	0.00366	0.10506	0.75856	0.24028	0.00116

T = 298.15 K

x_{H2O} (exp)	x_{DMSO} (exp)	x_{K2CO3} (exp)	x_{H2O} (H2O Phase)	x_{DMSO} (H2O Phase)	x_{K2CO3} (H2O Phase)	x_{H2O} (DMSO Phase)	x_{DMSO} (DMSO Phase)	x_{K2CO3} (DMSO Phase)
0.85002	0.09445	0.05554	0.90235	0.00571	0.09194	0.78526	0.21233	0.00241
0.82719	0.09191	0.08091	0.88169	0.00286	0.11545	0.72434	0.27497	0.00068
0.86187	0.09576	0.04237	0.91264	0.00850	0.07885	0.81566	0.18009	0.00426
0.87432	0.09715	0.02853	0.92068	0.01600	0.06333	0.85087	0.14009	0.00905
0.83849	0.09317	0.06834	0.89310	0.00353	0.10337	0.75176	0.24672	0.00151
0.87906	0.09767	0.02327	0.92152	0.02338	0.05510	0.86704	0.11942	0.01354
0.81740	0.09082	0.09178	0.87173	0.00287	0.12540	0.69997	0.29928	0.00074

Tabelle 22: Experimentelle Ergebnisse des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichts im System Wasser-DMSO-K_2CO_3 bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (exp – eingestellte Molenbrüche; H_2O Phase – wasserreichere Phase; DMSO Phase – DMSO reichere Phase)[72]

i	j	Gruppe i	Gruppe j	a_{ij} [K]	a_{ji} [K]	b_{ij}	c_{ij}
23	32	DMSO	Na^+	-812.78	469.38	0.6411	0.0062
23	33	DMSO	K^+	1284.8	2211.9	-0.1731	0.3451
23	82	DMSO	Cl^-	863.42	525.67	1.1423	0.0834
7	89	H_2O	CO_3^{2-}	1168.3	321.51	-13.941	0.0911
23	89	DMSO	CO_3^{2-}	-154.81	3502.2	-59.684	-5.5511
33	89	K^+	CO_3^{2-}	-351.14	-1482.1	0.3611	14.176

Tabelle 23: Zusätzlich benötigte LIQUAC*-Wechselwirkungsparameter für die Berechnung von Abbildung 47 und Abbildung 48

E Tabellenanhang

Komponente	Parameter a	Parameter b [K^{-1}]	Parameter c [K^{-2}]	Parameter d [K^{-3}]	Parameter e [K^{-4}]	T_{min} [K]	T_{max} [K]
Aceton	52.361	-0.1066	0	0	0	278	333
Ethanol	191.95	-1.3540	3.8877E-03	-4.1286E-06	0	163	353
Ethylacetat	12.937	-0.0235	0	0	0	195	333
Benzol	2.8360	-0.0019	0	0	0	278	353
1-Butanol	77.005	-0.2799	2.6699E-04	0	0	201	391
Chloroform	16.411	-0.0614	7.4304E-05	0	0	211	343
Cyclohexan	2.4624	-0.0015	0	0	0	281	333
Dichlormethan	8.8000	0	0	0	0	293	293
1,4-Dioxan	2.7426	-0.0018	0	0	0	293	363
Essigsäurebutylester	9.4812	-0.0153	0	0	0	273	333
Methylacetat	15.824	-0.0299	0	0	0	278	333
2-Propanol	109.60	-0.4392	4.5917E-04	0	0	178	472
Methanol	301.67	-2.3343	7.9275E-03	-1.2858E-05	7.9640E-09	163	511
1-Propanol	129.85	-0.5867	7.3139E-04	0	0	139	370
Pyridin	25.344	-0.0403	0	0	0	273	398
Dimethylsulfoxid	84.429	-0.1268	0	0	0	288	398
Tetrahydrofuran	22.578	-0.0688	6.2032E-05	0	0	218	473
Wasser	289.82	-1.1480	1.7843E-03	-1.0530E-06	0	273	643

Tabelle 24: Angepasste Polynom-Parameter und zugehöriger Temperaturbereich zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels

Ion	Δg_B^{o}[4] [kJ·mol^{-1}]	Δh_B^{o}[4] [kJ·mol^{-1}]	c_P[4] [J·mol^{-1}·K^{-1}]	Molare Masse [g·mol^{-1}]	Radius [pm]
Lithium (Li^+)	-293.31	-278.49	68.6	6.94	71
Natrium (Na^+)	-261.905	-240.12	176.7	22.99	97
Kalium (K^+)	-283.27	-252.38	21.8	39.1	141
Rubidium (Rb^+)	-283.98	-251.17	n.v.	85.47	150
Cäsium (Cs^+)	-292.02	-258.28	-10.5	132.91	173
Beryllium (Be^{2+})	-379.73	-382.8	n.v.	9.01	23
Magnesium (Mg^{2+})	-454.8	-466.85	n.v.	24.31	70
Kalzium (Ca^{2+})	-553.543	-542.832	n.v.	40.08	103
Strontium (Sr^{2+})	-559.48	-545.8	n.v.	87.62	125
Barium (Ba^{2+})	-560.77	-537.64	n.v.	137.33	143
Ammonium (NH_4^+)	-79.31	-132.51	79.9	18.04	[5]
Thallium (Tl^+)	-32.4	5.36	n.v.	204.38	84
Kupfer (II) (Cu^{2+})	65.49	64.77	n.v.	63.54	72
Silber (Ag^+)	77.107	105.579	21.8	107.87	102
Gold (I) (Au^+)	n.v.	n.v.	n.v.	196.97	137
Zink (Zn^{2+})	-147.06	-153.89	46	65.39	70
Cadmium (Cd^{2+})	-77.612	-75.9	n.v.	112.41	91
Quecksilber (Hg^{2+})	164.4	171.1	n.v.	200.59	103
Aluminium (Al^{3+})	-485	-531	n.v.	26.98	50
Gallium (Ga^{3+})	n.v.	n.v.	n.v.	69.72	62
Indium (In^{3+})	n.v.	n.v.	n.v.	114.82	76
Blei(II) (Pb^{2+})	-24.43	-1.7	n.v.	207.98	132
Blei (IV) (Pb^{+4})	n.v.	n.v.	n.v.	207.2	84
Scandium (Sc^{3+})	-586.6	-614.2	n.v.	44.96	83
Yttrium (Y^{3+})	-693.8	-723.4	n.v.	88.91	97
Lanthan (La^{+3})	-683.7	-707.1	-13	138.91	114

[4] Werte aus der DDB

Ion	Δg_B^{o}[4] [kJ·mol^{-1}]	Δh_B^{o}[4] [kJ·mol^{-1}]	c_P[4] [J·mol^{-1}·K^{-1}]	Molare Masse [g·mol^{-1}]	Radius [pm]
Mangan (II) (Mn^{2+})	-228.1	-220.75	50	54.94	80
Eisen (II) (Fe^{2+})	-78.9	-89.1	n.v.	55.85	72
Eisen (III) (Fe^{3+})	-4.7	-48.5	21.8	55.85	64
Kobalt (II) (Co^{2+})	-54.4	-58.2	n.v.	58.93	72
Nickel (II) (Ni^{2+})	-45.6	-54	n.v.	58.71	67
Wasserstoff (H^{+})	n.v.	n.v.	n.v.	1.01	[5]
Fluorid (F^{-})	-278.79	-332.63	-106.7	19	124
Chlorid (Cl^{-})	-131.228	-167.159	-136.4	35.45	180
Bromid (Br^{-})	-104.16	-119.57	-72.3	79.91	198
Iodid (I^{-})	-51.57	-55.19	-142.3	126.9	220
Hydroxid (OH^{-})	-157.244	-229.994	-148.5	17.01	[5]
Nitrit (NO_2^{-})	-32.2	-104.6	-97.5	46.01	[5]
Nitrat (NO_3^{-})	-111.3	-207.4	-86.6	62	[5]
Hydrogencarbonat (HCO_3^{-})	-586.77	-691.99	n.v.	61.02	[5]
Carbonat (CO_3^{2-})	-527.81	-677.14	n.v.	60.01	[5]
Sulfit (SO_3^{2-})	-486.5	-635.5	n.v.	80.06	[5]
Sulfat (SO_4^{2-})	-744.53	-909.27	-293	96.06	[5]
Cyanid (CN^{-})	172.4	150.6	n.v.	26.02	[5]
Thiocyanat (SCN^{-})	92.71	76.44	-40.2	58.08	[5]
Chlorat (ClO_3^{-})	-7.95	-103.97	-7.95	83.45	[5]
Bromat (BrO_3^{-})	18.6	-67.07	n.v.	127.9	[5]
Iodat (IO_3^{-})	-128	-221.3	n.v.	174. 9	[5]
Perchlorat (ClO_4^{-})	-8.52	-129.33	n.v.	99.45	[5]
Perbromat (BrO_4^{-})	118.1	13	n.v.	143. 9	[5]
Periodat (IO_4^{-})	-58.5	-151.5	n.v.	190. 9	[5]

[5] Bei diesen Ionen handelt es sich um mehratomige Molekülionen, welche nach Bondi berechnet werden. Eine Angabe von Ionenradien ist aufgrund der Tatsache, dass diese Ionen eine teils große Abweichung der Sphärizität von dem Wert Eins besitzen, nur wenig sinnvoll.

Ion	Δg_B^{o4} [kJ·mol^{-1}]	Δh_B^{o4} [kJ·mol^{-1}]	c_P^4 [J·mol^{-1}·K^{-1}]	Molare Masse [g·mol^{-1}]	Radius [pm]
Acetat (CH_3COO^-)	-369.31	-486.01	-6.3	59.04	[5]
Phosphat (PO_4^{3-})	-1018.7	-1277.4	n.v.	94.97	[5]
Selenat (SeO_4^{2-})	-441.3	-599.1	n.v.	142.96	[5]
Vanadat (V) (VO_3^-)	-783.6	-888.3	n.v.	98.94	[5]
Chromat (CrO_4^{2-})	-727.75	-881.15	n.v.	115.99	[5]
Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$)	-1301.1	-1490.3	n.v.	215.99	[5]
Molybdat (MoO_4^{2-})	-836.3	-997.9	n.v.	159.94	[5]
Hexafluorosilikat (SiF_6^{2-})	n.v.	n.v.	n.v.	142.08	[5]

Tabelle 25: Standardbildungsgrößen und Wärmekapazitäten bei T_{ref} = 298.15 K molare Masse und Ionenradien für unterschiedliche Ionen in wässriger Lösung

Kationen	r	q	Anionen	r	q
Lithium (Li^+)	0.0595	0.1526	Fluorid (F^-)	0.3171	0.4655
Natrium (Na^+)	0.1518	0.2849	Chlorid (Cl^-)	0.9699	0.9809
Kalium (K^+)	0.4662	0.6019	Bromid (Br^-)	1.2910	1.1869
Rubidium (Rb^+)	0.5613	0.6812	Iodid (I^-)	1.8944	1.5327
Cäsium (Cs^+)	0.8611	0.9061	Hydroxid (OH^-)	0.6757	0.7873
Beryllium (Be^{2+})	0.0065	0.0350	Nitrit (NO_2^-)	1.2836	1.2854
Magnesium (Mg^{2+})	0.0571	0.1484	Nitrate (NO_3^-)	1.6376	1.5853
Calcium (Ca^{2+})	0.1817	0.3212	Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	1.8271	1.71134
Strontium (Sr^{2+})	0.3248	0.4730	Carbonat (CO_3^{2-})	1.7381	1.6259
Barium (Ba^{2+})	0.4863	0.6191	Sulfit (SO_3^{2-})	2.0260	1.8506
Ammonium (NH_4^+)	1.0429	1.2126	Sulfat (SO_4^{2-})	2.3614	2.1243
Thallium(I) (Tl^+)	0.5501	0.6721	Cyanid (CN^-)	1.0884	1.0888
Kupfer (Cu^{2+})	0.0621	0.1570	Cyanat (OCN^-)	1.4036	1.3457
Silber (Ag^+)	0.1765	0.3150	Thiocyanat (SCN^-)	1.8001	1.6241
Gold (Au^+)	0.4277	0.5682	Isocyanat (NCO^-)	1.4036	1.3457
Zink (Zn^{2+})	0.0571	0.1484	Isothiocyanat (NCS^-)	1.8000	1.6241
Cadmium (Cd^{2+})	0.1253	0.2507	Chlorat (ClO_3^-)	1.9317	1.7860
Quecksilber (Hg^{2+})	0.1817	0.3212	Bromat (BrO_3^-)	2.1131	1.9056
Aluminium (Al^{+3})	0.0208	0.0757	Iodat (IO_3^-)	2.3770	2.0717
Gallium (Ga^{3+})	0.0396	0.1164	Perchlorat (ClO_4^-)	2.2702	2.0643
Indium (In^{3+})	0.0730	0.1749	Perbromat (BrO_4^-)	2.4581	2.1872
Blei (Pb^{2+})	0.3825	0.5275	Periodat (IO_4^-)	2.7306	2.3583
Scandium (Sc^{3+})	0.0647	0.1613	Acetat (CH_3COO^-)	2.1648	1.9683
Yttrium (Y^{3+})	0.1518	0.2849	Phosphat (PO_4^{3-})	2.4455	2.2074
Lanthan (La^{3+})	0.2464	0.3935	Selenat (SeO_4^{2-})	2.5402	2.2330
Mangan (Mn^{2+})	0.0852	0.1938	Vanadat (VO_3^-)	2.3986	2.0767
Eisen(II) (Fe^{2+})	0.0621	0.1570	Chromat (CrO_4^{2-})	2.6159	2.2327
Eisen (III) (Fe^{3+})	0.0436	0.1240	Dichromat ($Cr_2O_7^{2-}$)	4.9850	4.0901
Kobalt (Co^{2+})	0.0621	0.1570	Molybdat (MoO_4^{2-})	2.9090	2.5226
Nickel (Ni^{2+})	0.0500	0.1359	Hexafluorosilicat (SiF_6^{2-})	3.1080	2.5823
Wasserstoff (H^+)	1E-12	1E-12			

Tabelle 26: Relative van der Waals-Oberflächen (q) und -Volumina (r) unterschiedlicher Ionen berechnet nach Bondi[36]

Komponente	Δg_B^o [kJ·mol^{-1}]	Δh_B^o [kJ·mol^{-1}]	c_P^a [J·mol^{-1}·K^{-1}]	c_P^b [J·mol^{-1}·K^{-2}]	c_P^c [J·mol^{-1}·K^{-3}]	c_P^d [J·mol^{-1}·K^{-4}]	T_{min} [K]	T_{max} [K]
Acetamid	-187.67	-300.50	58.992	2.9130E-01	0	0	370	400
Acetonitril	88.662	40.560	271.26	2.1116E00	7.8930E-03	-9.4965E-06	234.17	328.15
Aceton	-156.15	-249.40	132.00	-1.996E-01	5.8810E-04	0	180.73	333.15
Ethylendiamin	93.313	-63.010	148.08	8.214E-02	0	0	293.25	334.33
Ethanol	-172.70	-276.00	133.71	-5.3524E-01	1.5644E-03	0	158.5	383.15
Diethylether	-114.00	-271.20	119.52	1.7636E-01	0	0	151.53	299.39
Ameisensäure	-362.36	-425.00	67.308	1.6754E-01	-2.0351E-04	0	275.28	385.75
Ameisensäureethylester	n.v.	-394.20	144.30	0	0	0	298.15	298.15
Anilin	150.29	31.300	139.53	1.7684E-01	0	0	270.22	453.15
Ethylacetat	-337.54	-480.57	207.71	-4.6899E-01	1.1523E-03	0	195.7	340.33
Benzol	163.35	48.950	122.09	-1.4928E-01	6.4978E-04	0	280	383.15
1-Butanol	-162.31	-328.00	200.72	-8.0396E-01	2.4346E-03	0	188.22	373.35
2-Butanon	-152.75	-273.30	162.08	-1.6816E-01	5.2666E-04	0	190.81	353.15
Dibutylether	n.v.	-378.00	278.15	0	0	0	298.15	298.15
N,N-Dimethylformamid	n.v.	-293.40	158.67	-1.8866E-01	5.1330E-04	0	212.6	323.15
Dimethoxymethan	n.v.	n.v.	156.91	-1.9266E-01	6.9676E-04	0	171.08	307.77
Benzaldehyd	7.3480	-87.100	138.63	-1.9253E-01	4.3942E-04	0	218.03	359.96
Essigsäurebutylester	n.v.	-609.60	317.47	-1.2800E00	4.4820E-03	-4.1728E-06	175.89	364.33
Methylacetat	n.v.	-445.89	169.32	-3.6181E-01	9.0264E-04	0	176.7	298.15
Essigsäure	-387.86	-483.52	51.837	2.3943E-01	0	0	288.15	350.82
Flusssäure	n.v.	n.v.	68.218	-2.7282E-01	7.3737E-04	0	197.89	319.05
Hydrazin	149.45	50.630	359.51	2.3591E00	6.8163E-03	-6.1739E-06	274.69	464.15
2-Propanol	-137.47	-302.54	436.69	3.8505E00	1.3871E-02	-1.3772E-05	188.32	473.15
Methanol	-165.98	-238.40	108.03	-3.7982E-01	9.7097E-04	0	175.49	383.15
4-Methyl-2-Pentanon	n.v.	n.v.	139.79	2.4200E-01	0	0	298.15	318.15
2-Methyl-1-Propanol	-165.78	-334.60	207.53	-9.6234E-01	2.9331E-03	0	175.25	363.18
Phosgen	-194.56	-244.40	180.80	9.7116E-01	37875E-03	-4.7829E-06	139.95	279.4
Propionsäure	-384.17	-510.80	140.00	-2.0353E-01	8.2588E-04	0	254.82	353.06
Pyridin	182.13	99.960	126.97	-1.7038E-01	6.3665E-04	0	230	353.15
Salpetersäure	n.v.	n.v.	118.92	-2.9984E-02	0	0	238.57	302.89
Salzsäure	n.v.	n.v.	51.648	3.9068E-02	0	0	158.97	188.13

Komponente	Δg_B [kJ·mol^{-1}]	Δh_B [kJ·mol^{-1}]	c_P^a [J·mol^{-1}·K^{-1}]	c_P^b [J·mol^{-1}·K^{-2}]	c_P^c [J·mol^{-1}·K^{-3}]	c_P^d [J·mol^{-1}·K^{-4}]	T_{min} [K]	T_{max} [K]
Schwefelsäure	n.v.	n.v.	70.664	2.2792E-01	0	0	287.66	305.67
Dimethylsulfoxid	-98.972	-203.40	105.45	1.5262E-01	0	0	288.15	423.15
Tert. Butanol	-182.92	-359.20	239.69	2.3015E00	-2.5252E-03	0	298.15	453.15
Tetrahydrofuran	-2372.7	-2505.8	145.29	-4.2923E-01	11957E-03	0	161.56	338.9
Wasser	-237.15	-285.83	132.04	-4.4552E-01	1.1136E-03	-8.6436E-07	273.15	373.15
p-Xylol	111.51	-24.400	132.91	1.4150E-02	5.0536E-04	0	250	573.15
Ammoniak	n.v.	n.v.	59.833	6.8318E-02	0	0	197.84	270
Wasserstoffperoxid	n.v.	n.v.	68.402	7.6444E-02	0	0	273.15	461.15
N,N-Dimethylacetamid	n.v.	-300.10	-202.74	3.8758E00	-1.3793E-02	1.6833E-05	249.41	335.71
Essigsäureanhydrid	n.v.	-625.00	168.29	0	0	0	303.15	303.15
Essigsäurepropylester	n.v.	n.v.	103.76	3.0630E-01	0	0	298.15	380
Essigsäurepentylester	n.v.	n.v.	-776.84	7.1514E00	-1.6563E-02	1.3431E-05	300	580
Diethylenglykol	n.v.	-628.50	48.967	8.2294E-01	-5.7947E-04	0	273.15	513.15
4-Methyl-3-Penten-2-on	n.v.	-220.98	354.68	-1.6660E00	3.6791E-03	0	298.15	373.15
Formamid	n.v.	-251.00	131.33	-2.2253E-01	4.8133E-04	0	276.79	328.15
1,2-Cyanoethan	225.39	143.40	116.35	1.3166E-01	0	0	334.05	347.63
Deuteriumoxid	n.v.	n.v.	183.84	-6.1119E-01	9.2222E-04	0	274.34	346.15
1,2-Diethoxyethan	n.v.	-453.50	189.23	2.2643E-01	0	0	288.15	323.15
Iodwasserstoffsäure	n.v.	n.v.	78.657	-8.2261E-02	0	0	222.37	237.81
Harnstoff	473.43	347.90	-1226.7	3.3366E00	0	0	408.15	411.15
Piperazin	n.v.	-41.800	91.010	4.8415E00	-5.0000E-03	0	413.15	473.15

Tabelle 27: Standardbildungsgrößen bei T_{ref} = 298.15 K und Polynomparameter für die Berechnung der Wärmekapazitäten der Flüssigkeit für unterschiedliche Komponenten aus der DDB und der Literatur[60]

Salz	Δg_B^o [kJ·mol^{-1}]	Δh_B^o [kJ·mol^{-1}]	c_P [J·mol^{-1}·K^{-1}]
NH_4Br	-175.20	-270.83	96.00
NH_4Cl	-203.60	-314.00	84.10
NH_4I	-120.49	-191.58	-0.364
NH_4NO_3	-183.87	-365.56	139.3
NH_4ClO_4	-88.75	-295.31	n.v.
$(NH_4)_2SO_4$	-901.67	-1180.85	187.5
CsBr	-391.41	-405.81	52.93
CsCl	-414.53	-443.04	52.47
CsI	-340.58	-346.60	52.80
$CsNO_3$	-406.50	-506.00	n.v.
$CsClO_4$	-314.26	-443.09	108.3
Cs_2SO_4	-1323.58	-1443.02	134.9
LiBr	-341.63	-350.91	48.94
LiCl	-384.01	-408.26	48.03
LiI	-269.67	-270.08	50.28
$LiNO_3$	-381.10	-483.13	1.000
$LiClO_4$	n.v.	-381.00	n.v.
Li_2SO_4	-1321.70	-1436.49	117.6
$MgBr_2$	-503.80	-524.30	0
$MgCl_2$	-592.07	-641.62	71.38
MgI_2	-358.20	-364.00	n.v.
$Mg(NO_3)_2$	-589.40	-790.65	141.9
$Mg(ClO_4)_2$	n.v.	-568.90	n.v.
$MgSO_4$	-1170.60	-1284.90	96.48
KBr	-380.47	-393.80	52.316
KCl	-409.34	-431.30	51.30
KI	-324.89	-327.90	52.93
KNO_3	-394.86	-494.63	96.40
$KClO_4$	-303.10	-432.80	112.4
K_2SO_4	-1321.30	-1431.80	131.5
NaBr	-349.27	-361.41	51.89
NaBr · 2 H_2O	-828.65	-948.05	-1.500
NaCl	-384.02	-411.12	50.50
NaCl · 2 H_2O	-858.20	-1001.74	n.v.
NaI	-281.50	-292.00	52.20
$NaNO_3$	-367.01	-467.98	93.04
$NaClO_4$	-254.85	-383.30	n.v.
Na_2SO_4	-1269.85	-1387.82	128.2
Na_2SO_4 · 10 H_2O	-3646.85	-4327.26	-246.6

Tabelle 28: Standardbildungsgrößen und Wärmekapazitäten bei T_{ref} = 298.15 K für verschiedene ausgewählte Salze (Werte aus der Dortmunder Datenbank[5])

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenstellung unterschiedlicher Zustandsgleichungen 37

Tabelle 2: Unterschiedliche Konstanten für die Berechnung der Middle Range-Funktionen 46

Tabelle 3: Kovalenzradien einiger ausgewählter Atome in Å[58] 59

Tabelle 4: Zusammenstellung einiger van der Waals-Radien unterschiedlicher Atome in Å[54] 59

Tabelle 5: Angepasste Ionen 62

Tabelle 6: Zusammenstellung der Datenbasis zur Anpassung der Parameter wässriger Systeme 65

Tabelle 7: Vergleich der unterschiedlichen zur Parameteranpassung verwendeten Datenbasen 66

Tabelle 8: Relative Abweichungen der drei LIQUAC-Modelle für unterschiedliche Datentyp-Kategorien in wässriger Lösung 108

Tabelle 9: Benötigte Naturkonstanten zur Berechnung des Debye-Hückel-Koeffizienten A.... 131

Tabelle 10: Systemspezifische Modellparameter zur Berechnung des Middle Range Terms 137

Tabelle 11: Relative van der Waals Oberflächen und Volumina der betrachteten Systemkomponenten 140

Tabelle 12: Oberflächenbrüche der betrachteten Komponenten sowie Volumen- und Oberflächenterme dividiert durch die Molenbrüche 140

Tabelle 13: Benötigte Wechselwirkungsparameter a_{mn}, sowie die zugehörigen berechneten Ψ-Funktionen 142

Tabelle 14: UNIFAC-Parameter für das LIFAC*- und LIQUAC*-Modell aus der Literatur[44] 146

Tabelle 15: Angepasste LIFAC*-Parameter zwischen Strukturgruppen und Ionen (# DP ist die Anzahl der Datenpunkte in der Datenbasis, in welchen der Parameter benötigt wird) 148

Tabelle 16: Angepasste interionische Wechselwirkungsparameter des LIFAC*-Modells (# DP ist die Anzahl der Datenpunkte in der Datenbasis, in welchen der Parameter benötigt wird) 149

Tabelle 17: Experimentelle Gefrierpunktserniedrigungen im System H_2O-DMSO bei Zugabe von NaCl gemessen nach der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Methode bzw. der Dewar-Methode (*)[71] 150

Tabelle 18: Experimentelle Gefrierpunktserniedrigungen im System H_2O-DMSO bei Zugabe von KCl nach der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Methode[71] 151

Tabelle 19: Experimentelle Salzlöslichkeiten von NaCl im System H_2O-DMSO nach der in Kapitel 7.2.1 vorgestellten Methode[71] 152

Tabelle 20: Experimentelle Löslichkeiten von KCl im System H2O-DMSO nach der in Kapitel 7.2.1 vorgestellten Methode[71] 153

Tabelle 21: Experimentelle Gefrierpunktserniedrigungen im System Wasser-DMSO bei der Zugabe von K_2CO_3 nach der in Kapitel 7.2.2 vorgestellten Methode[72] 154

Tabelle 22: Experimentelle Ergebnisse des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichts im System Wasser-DMSO-K_2CO_3 bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (exp – eingestellte Molenbrüche; H_2O Phase – wasserreichere Phase; DMSO Phase – DMSO reichere Phase)[72] 155

Tabelle 23: Zusätzlich benötigte LIQUAC*-Wechselwirkungsparameter für die Berechnung von Abbildung 47 und Abbildung 48 156

Tabelle 24: Angepasste Polynom-Parameter und zugehöriger Temperaturbereich zur Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels 157

Tabelle 25: Standardbildungsgrößen und Wärmekapazitäten bei T_{ref} = 298.15 K molare Masse und Ionenradien für unterschiedliche Ionen in wässriger Lösung..... 160

Tabelle 26: Relative van der Waals-Oberflächen (q) und -Volumina (r) unterschiedlicher Ionen berechnet nach Bondi[36] 161

Tabelle 27: Standardbildungsgrößen bei T_{ref} = 298.15 K und Polynomparameter für die Berechnung der Wärmekapazitäten der Flüssigkeit für unterschiedliche Komponenten aus der DDB und der Literatur[60] 163

Tabelle 28: Standardbildungsgrößen und Wärmekapazitäten bei T_{ref} = 298.15 K für verschiedene ausgewählte Salze (Werte aus der Dortmunder Datenbank[5])..... 164

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines industriellen chemischen Prozesses[1] 2

Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der Bildung einer Solvathülle um die dissoziierten Ionen in Lösung 14

Abbildung 3: Die Aktivität einiger ausgewählter Salze mit dem LIQUAC-Modell im Vergleich zur hypothetisch idealen Lösung 18

Abbildung 4: Die Debye-Hückel-Theorie für unterschiedliche Elektrolyt-Typen in wässriger Lösung bei T = 298.15 K im Vergleich zu experimentellen Werten 21

Abbildung 5: Darstellung der unterschiedlichen Zelltypen in einer binären Lösung beim NRTL-Modell 31

Abbildung 6: Abbildung der UNIFAC-Matrix mit vorhandenen Parametern[49] 35

Abbildung 7: Bestimmung des azentrischen Faktors von Ethanol (inklusive exp. Daten aus der DDB[5]) 38

Abbildung 8: Dielektrizitätskonstante in der Mischung Wasser - Ethylenglykol bei T = 298.15 K 41

Abbildung 9: Darstellung der unterschiedlichen Beiträge zum Gesamtionenaktivitätskoeffizienten von Natrium in Kochsalz berechnet mit dem orig. LIQUAC-Modell 49

Abbildung 10: Verhalten des mittleren Salzaktivitätskoeffizienten in einem Lösungsmittelgemisch (Hier: NaCl in einer Mischung von Wasser und Methanol mit x_{H2O} = 0.9) 50

Abbildung 11: Experimentelle und berechnete relative Dielektrizitätskonstante am Beispiel von Methanol 51

Abbildung 12: Skizze für die Berechnung des Volumens und der Oberfläche nach Bondi für ein zweiatomiges Molekül 55

Abbildung 13: Chemische Darstellung des Nitrations NO_3^- 58

Abbildung 14: Experimentelle Daten für mittlere Salzaktivitätskoeffizienten im System Wasser – NaCl bei T = 298.15 K; gute (●) und fragwürdige (■) Datensätze .. 63

Abbildung 15: Die Bildung verschiedener Salzhydrate und experimentelle Werte der Salzlöslichkeiten 65

Abbildung 16: Bisherige Parametermatrix des LIFAC* Modells 67

Abbildung 17: Schematische Darstellung des Simplex-Verfahrens nach Nelder und Mead im zweidimensionalen Fall 69

Abbildung 18: Beispiel für die Berechnung eines binären SLE-Diagramms mit einer Adduktkomponente der Zusammensetzung 0.4:0.6 78

Abbildung 19: Grafische Bestimmung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes der Systeme Ethanol-Wasser und 1-Butanol-Wasser berechnet mit mod. UNIFAC[46] 82

Abbildung 20: Exemplarische Abbildung von sieben unterschiedlichen flüssigen Phasen im Gleichgewicht[69] 83

Abbildung 21: Bestimmung der Sättigungsmolalität des Systems NaCl - H_2O bei T = 298.15 K mit dem orig. LIQUAC Modell 87

Abbildung 22: Gesättigte Salzlösungen (wässrige Lösung und organisches Lösungsmittel).. 88

Abbildung 23: Ergebnisse des orig. LIQUAC- und des LIQUAC*-Modells für mittlere Salzaktivitätskoeffizienten ($\gamma_{\pm}$) im System H2O - NaCl bei 298.15 K im Vergleich zur traditionellen Debye-Hückel-Theorie 96

Abbildung 24: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung osmotischer Koeffizienten in wässrigen Lösungen bei T = 298.15 K 97

Abbildung 25: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung mittlerer Salz-Aktivitätskoeffizienten in hoch konzentrierten wässrigen Lösungen bei T = 298.15 K 98

Abbildung 26: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung mittlerer Salz-Aktivitätskoeffizienten im moderaten Salzkonzentrationsbereich wässriger Lösungen bei T = 298.15 K 98

Abbildung 27: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung von Siedepunktserhöhungen des Wassers für vier unterschiedliche Salze 99

Abbildung 28: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung von Salzlöslichkeiten in rein wässrigen Lösungen 100

Abbildung 29: Ergebnisse der LIQUAC-Modelle für die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigungen von Wasser für einige ausgewählte Salze 101

Abbildung 30: Exemplarisches Jänecke-Diagramm zur Verdeutlichung des Effektes gegenseitiger Löslichkeit berechnet mit dem LIQUAC*-Modell 102

Abbildung 31: Effekt auf die Löslichkeit von NaCl bei T = 298.15 K nach Zugabe eines weiteren Elektrolyten berechnet mit den drei LIQUAC-Modellen 103

Abbildung 32: Abweichungen von experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten mittleren Salzaktivitätskoeffizienten für wässrige Systeme bei T = 298.15 K für alle 36 angepasste Salze 104

Abbildung 33: Abweichungen von experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten osmotischen Koeffizienten für wässrige Systeme bei T = 298.15 K für alle 36 angepasste Salze 105

Abbildung 34: Abweichungen von experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten Dampfdrücken für wässrige Systeme für alle 36 angepasste Salze bis zu Temperaturen von etwa 650 K . 105

Abbildung 35: Abweichungen zwischen experimentell beobachteten und mit den drei unterschiedlichen LIQUAC-Modellen berechneten Salzlöslichkeiten für wässrige Systeme für alle 36 angepasste Salze Im Temperaturbereich von etwa 273.15 K bis 373.15 K 106

Abbildung 36: Beschreibung des osmotischen Koeffizienten bei T = 298.15 K und der Salzlöslichkeit von NH_4I nach Anpassung der Standardbildungsgrößen..... 107

Abbildung 37: Beschreibung des Fest-Flüssig-Gleichgewichts zwischen Wasser und Natriumchlorid mit dem LIQUAC*-Modell nach Anpassung der Bildungsgrößen des Dihydrats..... 108

Abbildung 38: Auswirkungen des Aussalzeffektes am Beispiel des Systems Aceton-Methanol-Lithiumnitrat berechnet mit dem LIFAC*-Modell..... 109

Abbildung 39: Beschreibung der Salzlöslichkeiten in Lösungsmittelgemischen am Beispiel des Systems Wasser-Methanol-Kaliumchlorid bei T = 298.15 K 110

Abbildung 40: Probleme bei der Anpassung der Salzlöslichkeiten in Lösungsmitteln bestehend aus mehreren Strukturgruppen (System: Wasser-Ethanol-NaCl bei T = 298.15 K) 111

Abbildung 41: Zweifacher Schnittpunkt für die Bestimmung von Löslichkeiten für das SystemWasser-Ethanol-NaCl bei T = 298.15 K bei einem salzfreien Molenbruch von x'_{H2O} = 0.7 ($\gamma_{\pm NaCl}$(m=0.425 mol/kg)=0.0029 ; $\gamma_{\pm NaCl}$(m=1.915mol/kg)=0.00065) 111

Abbildung 42: Messapparatur für die Bestimmung von Salzlöslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen[71] 114

Abbildung 43: Messung von Löslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen für das Testsystem Wasser-Natriumchlorid..... 116

Abbildung 44: Typischer Temperaturverlauf beim Erwärmen einer Lösung über den Gefrierpunkt hinaus (— Temperatur des Thermostaten, ··· Temperatur der Lösung) 118

Abbildung 45: Auftreten einer Mischungslücke unter Salzeinfluss am Beispiel des Systems Wasser-1-Propanol-NaCl bei T = 298.15 K 119

Abbildung 46: Schematische Darstellung zur Bestimmung der fehlenden salzfreien Molenbrüche für die korrekte Beschreibung des LLE-Verhaltens..... 121

Abbildung 47: Auszug aus den experimentellen Ergebnissen für die Löslichkeiten und Gefrierpunktserniedrigungen des Systems Wasser-DMSO-NaCl inklusive berechneter Ergebnisse mit korrelierten LIQUAC* Parametern..... 122

Abbildung 48: Experimentell gemessene Gefrierpunktserniedrigung im System Wasser-DMSO-K_2CO_3 zusammen mit berechneten Werten für das LIQUAC*-Modell 124

Abbildung 49: Experimentell bestimmte LLE-Daten für das System Wasser-DMSO-K_2CO_3 mit der Methode aus Kapitel 7.3..... 124

Literaturverzeichnis

[1] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A.; *Technische Chemie.* Wiley VCH, Weinheim, **2006**.

[2] Vercher, E.; Peña, M. P.; Martinez-Andreu, A.; *Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol + Water + Potassium Nitrate.* J. Chem. Eng. Data, **1996.** 41: S.66-69.

[3] Furter, W. F.; Cook, R. A.; *Salt effect in distillation: A literature review.* Int. J. of Heat and Mass Trans., **1967.** 10(1): S.23-36.

[4] Furter, W. F.; *Salt Effect in Distillation: A Literature Review II.* Can. J. Chem. Eng., **1977.** 55(3): S.229-239.

[5] *Dortmunder Datenbank;* DDB Software & SeparationTechnology; (Zugriff: 01. **2010**). www.ddbst.de.

[6] Debye, P.; Hückel, E.; *Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigungen und verwandte Eigenschaften.* Physikalische Zeitschrift, **1923.** 9(5): S.185-206.

[7] Pitzer, K. S.; *Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations.* J. Phys. Chem., **1973.** 77(2): S.268-277.

[8] Pitzer, K. S.; Mayorga, G.; *Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent.* J. Phys. Chem., **1973.** 77(19): S.2300-2308.

[9] Pitzer, K. S.; Mayorga, G.; *Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and Osmotic Coefficients for 2-2 Electrolytes.* J. Sol. Chem., **1974.** 3(7): S.539-546.

[10] Pitzer, K. S.; Kim, J. J.,; *Thermodynamics of Electrolytes. IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes.* J. Am. Chem. Soc., **1974.** 96(18): S.5701-5707.

[11] Chen, C.- C.; Evans, L. B.; *A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems.* AIChE J., **1986.** 32(3): S.444-454.

[12] Zhao, E.; Yu, M.; Sauvé, R. E.; Khoshkbarchi, M. K.; *Extension of the Wilson model to electrolyte solutions.* Fluid Phase Equilib., **2000.** 173: S.161-175.

[13] Li, J.; Polka, H.- M.; Gmehling, J.; *A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems 1. Model and results for strong electrolytes.* Fluid Phase Equilib., **1994.** 94: S.89-114.

[14] Kawaguchi, Y.; Kanai, H.; Kajiwara, H.; Arai, Y.; *Correlation for Activities of Water in Aqueous Electrolyte Solutions Using ASOG Model.* J. Chem. Eng. Japan, **1981.** 14(3): S.243-246.

[15] Christensen, C.; Sander, B.; Fredenslund, Å.; *Towards the Extension of UNIFAC to Mixtures with Electrolytes.* Fluid Phase Equilib., **1983.** 13: S.297-309.

[16] Yan, W.; Tophoff, M.; Rose, C.; Gmehling, J.; *Prediction of vapor-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept.* Fluid Phase Equilib., **1999.** 162: S.97-113.

[17] Andreae, J. L.; *Die Löslichkeit fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.* J. Prakt. Chem., **1884.** 29: S.456-477.

[18] Kiepe, J.; Noll, O.; Gmehling, J.; *Modified LIQUAC and Modified LIFAC - A Further Development of Electrolyte Models for the Reliable Prediction of Phase Equilibria with Strong Electrolytes.* Ind. Eng. Chem. Res., **2006.** 45: S.2361-2373.

[19] Holderbaum, T.; Gmehling, J.; *PSRK: A Group-Contribution Equation of State based on UNIFAC.* Fluid Phase Equilib., **1991.** 70(1): S.251-265.

[20] Ahlers, J.; Gmehling, J.; *Development of an universal group contribution equation of state. I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state.* Fluid Phase Equilib., **2001.** 191(10): S.177-188.

[21] Collinet, E.; Gmehling, J.; *Prediction of Phase Equilibria with Strong Electrolytes with the Help of the Volume Translated Peng-Robinson Group Contribution Equation of State (VTPR).* Fluid Phase Equilib., **2006.** 246(1-2): S.111-118.

[22] Gmehling, J.; Kolbe, B.; *Thermodynamik.* Wiley VCH, Weinheim, **1992**.

[23] *Fortgeschrittenen-Praktikum der physikalischen Chemie - Der Aktivitätskoeffizient - Theorie;* Erlangen, Universiät; (Zugriff: 03. **2011**). http://www.chemie.uni-erlangen.de/pctc/praktikum/f_praktikum/aktivitaetskoeffizient/node1.html.

[24] Atkins, P. W.; Höpfner, A.; *Physikalische Chemie, dritte korrigierte Auflage.* Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

[25] Wedler, G.; *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Auflage.* Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.

[26] Meyberg, K.; Vachenauer, P.; *Höhere Mathematik 1. 6. korr. Auflage.* Springer Verlag, Berlin, **2001**.

[27] Bromley, L. A.; *Approximate individual ion values of β (or B) in extended Debye-Hückel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298.15 K.* J. Chem. Thermodyn., **1972.** 4: S.669-673.

[28] Bromley, L. A.; *Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions.* AIChe J., **1973.** 19(2): S.313-320.

[29] Renon, H.; *Electrolyte Solutions.* Fluid Phase Equilib., **1986.** 30: S.181-195.

[30] Loehe, J. R.; Donohue, M. D.; *Recent Advances in Modeling Thermodynamic Properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems.* AIChE J., **1997.** 43(1): S.180-195.

[31] Wilson, G. M.; *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing.* J. Am. Chem. Soc., **1964.** 86(1): S.127-130.

[32] Flory, P. J.; *Thermodynamics of high polymer solutions.* J. Chem. Phys, **1941.** 9(8): S.660-661.

[33] Huggins, M. L.; *Solutions of Long Chain Compounds.* J. Chem. Phys., **1941.** 9(5): S.440.

[34] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M.; *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems.* AIChE J., **1975.** 21(1): S.116-128.

[35] Renon, H.; Prausnitz, J. M.; *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures.* AIChE J., **1968.** 14(1): S.135-144.

[36] Bondi, A.; *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses.* J. Wiley & Sons, New York, **1968**.

[37] Chen, C.- C.; Bokis, C. P.; Mathias, P.; *Segment-Based Excess Gibbs Energy Model for Aqueous Organic Electrolytes.* AIChE J., **2001.** 47(11): S.2593-2602.

[38] Chen, C.- C.; Song, Y.; *Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems.* AIChE J., **2004.** 50(8): S.1928-1941.

[39] Polka, H.- M.; Li, J.; Gmehling, J.; *A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems 2. Results and Comparison with other models.* Fluid Phase Equilib., **1994.** 94: S.115-127.

[40] Li, J.; Lin, Y.; Gmehling, J.; *gE Model for Single- and Mixed-Solvent Electrolyte Systems. 3. Prediction of Salt Solubilities in Aqueous Electrolyte Systems.* Ind. Eng. Chem. Res., **2005.** 44: S.1602-1609.

[41] Huang, J.; Li, J.; Gmehling, J.; *Prediction of solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor-liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model.* Fluid Phase Equilib., **2009.** 275(1): S.8-20.

[42] Wilson, G. M.; Deal, C. H.; *Activity Coefficients and Molecular Structure. Activity Coefficients in Changing Environments-Solutions of Groups.* Ind. Eng. Chem. Fundam., **1962.** 1: S.20-23.

[43] Fredenslund, Å.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M.; *Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures.* AIChE J., **1975.** 21(6): S.1086-1099.

[44] Wittig, R.; Lohmann, J.; Gmehling, J.; *Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension.* Ind. Eng. Chem. Res., **2003.** 42: S.183-188.

[45] Weidlich, U.; Gmehling, J.; *A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and* $\gamma\infty$. Ind. Eng. Chem. Res., **1987.** 26: S.1372-1381.

[46] Jakob, A.; Grensemann, H.; Lohmann, J.; Gmehling, J.; *Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5.* Ind. Eng. Chem. Res., **2006.** 45: S.7924-7933.

[47] *The UNIFAC Consortium (UNIFAC Matrix);* Gmehling, J.; (Zugriff: 5. **2010**). http://unifac.ddbst.com/UNIFAC%20Matrix.htm.

[48] *The UNIFAC Consortium (mod. UNIFAC Matrix);* Gmehling, J; (Zugriff: 5. **2010**). http://unifac.ddbst.com/Mod.%20UNIFAC%20Matrix.htm.

[49] *The UNIFAC Consortium;* Gmehling, J.; (Zugriff: 5. **2010**). http://unifac.ddbst.com/.

[50] Kiepe, J.; Horstmann, S.; Fischer, K.; Gmehling, J.; *Application of the PSRK Model for Systems Containing Strong Electrolytes.* Ind. Eng. Chem. Res., **2004.** 43(20): S.6607-6615.

[51] Macedo, E. A.; Skovborg, P.; Rasmussen, P.; *Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures.* Chem. Eng. Sci., **1990.** 45(4): S.875-882.

[52] Fowler, R. H.; Guggenheim, E. A.; *Statistical Thermodynamics.* Cambridge University Press, London, **1949**.

[53] Oster, G.; *The dielectric properties of liquid mixtures.* J. Am. Chem. Soc., **1946.** 68: S.2036-2041.

[54] Nyburg, S. C.; Faerman, C. H.; *A Revision of van der Waals Atomic Radii for Molecular Crystals: N, O, F, S, Cl, Se, Br and I Bonded to Carbon.* Acta Cryst., **1985.** 41: S.274-279.

[55] Shannon, R. D.; *Revised values of effective ionic radii.* Acta Cryst., **1970.** 26: S.1046-1048.

[56] Shannon, R. D.; *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.* Acta Cryst., **1976.** 32: S.751-767.

[57] Marcus, Y.; *Ionic Radii in Aqueous Solutions.* Chem. Rev., **1988.** 88: S.1475-1498.

[58] Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S.; *Covalent radii revisited.* Dalton Trans., **2008.** 4: S.2832-2838.

[59] *Rutherford Online - Lexikon der Elemente 2006;* (Zugriff: 05. **2010**). http://www.uniterra.de/rutherford/tab_ior.htm.

[60] *NIST Chemistry WebBook;* (Zugriff: 5. **2010**). http://webbook.nist.gov/chemistry/.

[61] van Ness, H. C.; *Thermodynamics in the Treatment of (vapor + liquid) equilibria.* J. Chem. Thermodyn., **1995.** 27: S.113-134.

[62] Redlich, O.; Kister, A. T.; *Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions x-y-t Relations in a Binary System.* Ind. Eng. Chem., **1948.** 40(2): S.341-345.

[63] Nelder, J. A.; Mead, R.; *A Simplex Method for Function Minimization.* Comp. J., **1965.** 7(4): S.308-313.

[64] Wilczek-Vera, G.; Vera, J. H.; *On the measurement of individual ion activities.* Fluid Phase Equilib., **2005.** 236: S.96-110.

[65] Zhuo, K. W.; Dong, W. W.; Wang, J.; *Activity Coefficients of Individual Ions in Aqueous Solutions of Sodium Halides at 298.15 K.* Fluid Phase Equilib., **2008.** 274: S.80-84.

[66] Rodil, E.; Arce, A.; Wiczek-Vera, G.; Vera, J.H.; *Measurement of Ion Activity Coefficients in Aqueous Solutions of Mixed Electrolyte with a Common Ion: NaNO3 + KNO3, NaCl + KCl, and NaBr + NaCl.* J. Chem. Eng. Data, **2009.** 54(2): S.345-350.

[67] Schröder, I.; *Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur.* Z. Phys. Chem., **1893.** 11: S.449-465.

[68] van Laar, J. J.; *L'allure des courbes de fusion d'alliages solides et d'amalgames.* Arch. Neerl., **1903.** 8(11): S.264-284.

[69] Hildebrand, J. H.; *Seven Liquid Phases in Equilibrium.* J. Phys. Chem., **1949.** 53(6): S.944-947.

[70] Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halo, I.; *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units.* J. Phys. Chem. Ref. Data, **1982.** 11(suppl. No. 2): S.1-392.

[71] Decker, S.; *Untersuchung des Phasengleichgewichtsverhaltensternärer Systeme bestehend aus zwei Lösungsmitteln und einem Elektrolyten.* Bachelorarbeit, Oldenburg, **2010**.

[72] Heß, S.; *Untersuchung des Phasengleichgewichtsverhaltens ternärer Systeme bestehend aus 2 Lösungsmitteln und einem 2-1 Elektrolyten.* Bachelorarbeit, Oldenburg, **2011**.

LEBENSLAUF

ANGABEN ZUR PERSON

Name:	*Mohs, André*	
Geburtsdatum:	*01.11.1981*	
Geburtsort:	*Ankum*	
Familienstand:	*ledig*	
Nationalität:	*deutsch*	
Konfession:	*römisch-katholisch*	
Führerschein:	*Klassen:*	*A1, A, B, M, L*
Eltern:	*Vater:*	*Werner Mohs, Fernmeldetechniker*
	Mutter:	*Renate Mohs geb. Hagen, Einzelhandelskauffrau*
Geschwister:	*Bruder:*	*Ingo Mohs, IT- Systemelektroniker*

SCHULBILDUNG

08.1988 - 07.1992:	Grundschule für Schüler aller Bekenntnisse in Fürstenau
08.1992 - 07.2001:	Integrierte Gesamtschule in Fürstenau
07.1998:	Erweiterter Sekundarabschluss I (Realschulabschluss)
07.2001:	Erreichen der allgemeinen Hochschulreife (Abitur)

WEHRDIENST UND STUDIUM

07.2001 - 08.2001:	Aushilfstätigkeit bei der Firma Meurer Maschinen GmbH & Co. KG in Fürstenau	
09.2001 - 07.2002:	Grundwehrdienst:	Pommernkaserne in Fürstenau
	Sanitätslehrgang:	Henning-von-Tresckow-Kaserne in Oldenburg
09.2002 - 08.2008:	Diplomstudiengang der Chemie an der Carl von Ossietzky Universität in Oldenburg	
08.2008:	Abschluss des Studiums der Technischen Chemie mit einer Diplomarbeit zum Thema: *Vergleich verschiedener Methoden zur Erweiterung der Matrix der UNIFAC-Methode*	

09.2008 - 05.2011: Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Technische Chemie von Prof. Dr. J. Gmehling

05.2011: Abschluss der Forschungsarbeit mit abschließender Dissertation zum Thema: *Weiterentwicklung eines auf der LIQUAC- und LIFAC-Methode basierenden Modells zur Berechnung von Salzlöslichkeiten in Lösungsmittelgemischen*

KURSE UND BESONDERE KENNTNISSE:

11.2007: Blockveranstaltung zum Thema: *Einführung in den Prozesssimulator Aspen Plus,* (Dozent: Prof. Dr. J. Rarey)

02.2011: GvT-Kurs (Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e.V.) zum Thema: *Grundlagen zur Auswahl, Synthese und Auslegung thermischer Trennprozesse,* (Dozenten: Prof. Dr. J. Gmehling, Prof. Dr. J. Rarey)

PC- Kenntnisse: Microsoft Office (Word, Excel, Powerpoint, Access) inklusive integrierter Programmiersprache Visual Basic for Application
Mathcad
Datenrecherche mittels Dortmunder Datenbank & Software Package
Prozesssimulationssoftware Aspen Plus
Verschiedene Programmiersprachen (speziell Visual Basic, Java, C^{++})

Laborpraxis: Grundkenntnisse im Rahmen des Studiums der Chemie

Sprachen: Sehr gute Englischkenntnisse und Grundkenntnisse in Französisch

VERÖFFENTLICHUNGEN UND VORTRÄGE:

Drei Veröffentlichungen in wissenschaftlich anerkannten Fachzeitschriften:

AIChE J.,	*55(6),*	*S.1614–1625,*	*2009.*
Ind. Eng. Chem. Res.,	*49(10),*	*S.4981–4988,*	*2010.*
Fluid Phase Equilib.,	*304(1-2),*	*S.12-20,*	*2011.*

Zwei Vorträge im Rahmen des UNIFAC-Konsortiums:

09.2008: *Titel:* The Gani UNIFAC-Method

09.2010: *Titel:* Calculation of Electrolyte Solution Properties using LIQUAC

10.2010: *Poster-Vortrag im Rahmen des VDI Thermodynamik-Kolloquiums in Bayreuth*

Anfertigung von Abbildungen für ein neues Thermodynamik-Buch:

J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey, Chemical Thermodynamics for Process Simulation, *WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2011*

(André Mohs)

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den 23.08.2011 _____

(André Mohs)