

FORTSCHRITT-  
BERICHTE

**VDI**

Dr.-Ing. Hans Hasse, Kaiserslautern

**Anwendungen der Spektro-  
skopie in thermodyna-  
mischen Untersuchungen  
fluider Mischungen**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **458**

**VDI** VERLAG



**Anwendungen der Spektroskopie  
in thermodynamischen Untersuchungen  
fluider Mischungen**

vom

Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung der venia legendi für das Fachgebiet  
Technische Thermodynamik  
genehmigte Habilitationsschrift

von

**Dr.-Ing. Hans Hasse**  
aus Landau/Pfalz

eingereicht am: 20.09.95  
angenommen am: 31.01.96  
Habitationsvortrag am: 14.02.96  
Habilitation am: 14.02.96

Gutachter:

Prof. Dr. K. Bier  
Prof. Dr. C. Kreiter  
Prof. Dr. G. Maurer

Habitationskommission:

Prof. Dr. H.G. Hahn (Vorsitzender)  
Prof. Dr. H.J. Bart  
Prof. Dr. K. Bier  
Prof. Dr. C. Kreiter  
Prof. Dr. G. Maurer  
Prof. Dr. H. May



FORTSCHRITT-  
BERICHTE

**VDI**

Dr.-Ing. Hans Hasse, Kaiserslautern

# Anwendungen der Spektroskopie in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **458**

**VDI** VERLAG

Hasse, Hans

## Anwendungen der Spektroskopie in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr. 458. Düsseldorf: VDI Verlag 1996.  
166 Seiten, 60 Bilder, 4 Tabellen.

**Für die Dokumentation:** Spektroskopie – Thermodynamik – Fluide Mischungen – Chemische Reaktionen – Assoziation – Solvotation – H-Brückenbindungen – Solvatochrome Parameter – Lichtstreuung

Thermodynamische Modelle der Eigenschaften fluider Mischungen werden u. a. in der Verfahrenstechnik zur Auslegung thermischer Trennverfahren eingesetzt. Üblicherweise liegen diesen Modellen nur klassisch thermodynamische Daten zugrunde, z. B. Angaben zum Phasengleichgewicht. Die Einbeziehung spektroskopischer Daten bietet eine bislang nur wenig genutzte Möglichkeit zur Verbesserung thermodynamischer Modelle fluider Mischungen. Dies gilt insbesondere für komplexe Mischungen, in denen sich aufgrund von chemischen Reaktionen oder H-Brückenbindungen neue Spezies bilden. Die vorliegende Arbeit soll den Zugang zu diesem Arbeitsgebiet erleichtern, indem sowohl Grundlagen als auch Anwendungsbeispiele zusammengefaßt dargestellt werden. Behandelt werden u. a. Untersuchungen von chemisch reagierenden und assoziierenden Mischungen mit der IR- und der NMR-Spektroskopie, Anwendungen solvatochromer Parameter in der Thermodynamik und die Ermittlung thermodynamischer Daten von Polymerlösungen mit der Laserlichtstreuung.

### Die Reihen der FORTSCHRITT-BERICHTE VDI:

- |  |   |
|--|---|
| 1 Konstruktionstechnik/Maschinenelemente | 12 Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik                                      |
| 2 Fertigungstechnik                      | 13 Fördertechnik  |
| 3 Verfahrenstechnik                      | 14 Landtechnik/Lebensmitteltechnik                                      |
| 4 Bauingenieurwesen                      | 15 Umwelttechnik  |
| 5 Grund- und Werkstoffe                  | 16 Technik und Wirtschaft   |
| 6 Energieerzeugung                       | 17 Biotechnik   |
| 7 Strömungstechnik                       | 18 Mechanik/Bruchmechanik   |
| 8 Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik | 19 Wärmetechnik/Kältetechnik  |
| 9 Elektronik                             | 20 Rechnerunterstützte Verfahren<br>(CAD, CAM, CAE, CAP, CAQ, CIM, ...) |
| 10 Informatik/Kommunikationstechnik      | 21 Elektrotechnik   |
| 11 Schwingungstechnik                    |   |

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 1996

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung, vorbehalten.  
Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-9503

ISBN 3-18-345803-9

## Vorwort

Die vorliegende Habilitationsschrift entstand während meiner Tätigkeit als Oberingenieur am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Herr Prof. Dr. Maurer hat meine Arbeiten stets unterstützt und durch zahlreiche Anregungen bereichert. In unserer langjährigen Zusammenarbeit habe ich viel von ihm gelernt. Dafür sei ihm hier gedankt.

Mein Dank gilt auch den Herren Dipl.-Ings. Albert, Asprien, Hahnenstein und Kany, die Wesentliches zu den hier vorgestellten Ergebnissen beigetragen haben. Daneben waren an den Arbeiten auch zahlreiche Studenten im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten oder als wissenschaftliche Hilfskräfte beteiligt. Erwähnen möchte ich auch die fruchtbaren Diskussionen mit Kollegen, wie den Herren Drs. Großmann und Thiel, sowie die stets freundliche Unterstützung durch Frau Reim und Herrn Mrawek.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat einen wichtigen Teil meiner Arbeiten durch die Gewährung einer Sachbeihilfe gefördert (DFG-Vorhaben Hs 1993/1-1,2). Finanzielle Unterstützung kam auch vom Bundesminister für Forschung und Technologie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen, und der Degussa AG, Wolfgang. Mein Dank gilt hier insbesondere Herrn Dr. Wolf sowie den Herren Profs. Drs. Frey und Plöcker.

Bei der VDI-Gesellschaft für Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen bedanke ich mich für die Anerkennung meiner Arbeiten durch die Verleihung des Arnold-Eucken-Preises 1995.

Für das Interesse, das sie meiner Arbeit durch ihre Mitwirkung im Habilitationsverfahren entgegengebracht haben, bedanke ich mich bei den Herren Profs. Drs. Bart, Bier, Hahn, Kreiter und May. Erwähnen möchte ich dabei, daß es Herr Prof. Bier war, der während meines Grundstudiums mein Interesse an der Thermodynamik geweckt hat.

Ohne daß sich meine Ehefrau Annette bereit erklärt hätte, für die Betreuung unserer Kinder Philipp und Felix ihre beruflichen Interessen für längere Zeit zurückzustellen, wäre diese Arbeit nicht zustandegekommen.

Kaiserslautern, im März 1996

Hans Hasse

So wurde es von mir gehört:

In alter Zeit gab es einen König, der befahl seinem Diener: 'Geh und versammle alle Blinden, welche in Sāvatti leben, und weise ihnen einen Elefanten!' Nachdem die Blinden versammelt und der Elefant herbeigeschafft war, sprach der Diener: Dies, ihr Blinden, ist ein Elefant', und führte sie zu dem Tier. Einige betasteten das Haupt des Tieres, andere seine Ohren, wieder andere ergriffen seinen Schwanz... Da fragte sie der König: 'So sagt nun, wem gleicht ein Elefant?' Die Blinden, die den Kopf des Elefanten betastet hatten, sagten: 'Ein Elefant, Herr, gleicht einem Kessel.' Diejenigen, die nur die Ohren befühlten, sprachen: 'Oh, ein Elefant gleicht einem Segel.' Und jene, die die Schwanzquaste ergriffen hatten, sprachen: 'Der Elefant gleicht fürwahr einem Besen'. Und die Blinden ereiferten sich und unter einigen entbrannte heftiger Streit. Darüber, fürwahr, belustigte sich der König. Doch als er diejenigen sah, die sich ob der Reden der anderen nur lachend abwandten, verstummte er.

nach Siddhattha Gotama 560 - 480 v.Chr.

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Formelzeichen	VIII
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen und chemische Reaktionen . . . . .	3
2.2 Physikalisch-chemische Modellierung fluider Mischungen . . . . .	5
2.2.1 Chemische Theorie . . . . .	6
2.2.2 Physikalische Theorie . . . . .	12
2.3 Spektroskopie . . . . .	16
2.3.1 Elektromagnetische Strahlung und Spektren . . . . .	16
2.3.2 Überblick über spektroskopische Techniken . . . . .	18
2.3.3 Lambert-Beersches Gesetz . . . . .	20
2.3.4 UV-VIS-Spektroskopie . . . . .	22
2.3.5 Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	24
2.3.6 IR-Spektroskopie . . . . .	26
2.3.7 Ramanspektroskopie . . . . .	28
2.3.8 NMR-Spektroskopie . . . . .	30
2.4 Laserlichtstreuung . . . . .	33
2.4.1 Klassische Lichtstreuung . . . . .	33
2.4.2 Dynamische Lichtstreuung . . . . .	36
<b>3 Untersuchungen assoziierender Mischungen</b>	<b>38</b>
3.1 Vorbemerkung und Überblick . . . . .	38
3.2 IR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Alkoholen . . . . .	43
3.2.1 Alkohole in inerten Lösungsmitteln . . . . .	44
3.2.2 Reine Alkohole . . . . .	52
3.2.3 Alkohole in solvatisierenden Lösungsmitteln . . . . .	53

3.3	NMR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Alkoholen . . . . .	55
3.4	Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung	57
3.4.1	Assoziationsmodelle . . . . .	58
3.4.2	Einbeziehung physikalischer Wechselwirkungen . . . . .	59
3.4.3	Assoziations-Zustandsgleichungen . . . . .	61
3.4.4	Assoziations- $G^E$ -Modelle . . . . .	61
3.4.4.1	Arbeiten aus der Literatur . . . . .	62
3.4.4.2	Eigene Arbeiten . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Untersuchungen zur Reaktivextraktion organischer Säuren</b>	<b>73</b>
<b>5</b>	<b>Untersuchungen chemisch reagierender Mischungen</b>	<b>77</b>
5.1	Formaldehydhaltige Mischungen . . . . .	77
5.1.1	NMR-spektroskopische Untersuchung . . . . .	79
5.1.2	Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung . . . . .	86
5.2	Wäßrige Lösungen saurer und basischer Gase . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Solvatochrome Parameter</b>	<b>95</b>
6.1	Solvatochrome Skalen $\pi^*$ , $\alpha$ und $\beta$ . . . . .	95
6.2	Linear Solvation Energy Relationships . . . . .	97
6.3	Thermodynamische Anwendungen . . . . .	99
6.3.1	Berechnung von Verteilungskoeffizienten . . . . .	100
6.3.2	Berechnung von Grenzaktivitätskoeffizienten . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Flüssigkeiten</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>Untersuchungen überkritischer Fluide</b>	<b>108</b>
8.1	Solvatochrome Parameter überkritischer Fluide . . . . .	108
8.2	Spektroskopische Untersuchung lokaler Eigenschaften . . . . .	110
8.2.1	Lokale Dichte . . . . .	110

8.2.2	Lokale Zusammensetzung . . . . .	112
8.2.3	Solute-Solute Wechselwirkungen . . . . .	114
8.3	H-Brückenbindungen in überkritischen Fluiden . . . . .	114
8.3.1	Solvatation . . . . .	115
8.3.2	Assoziation . . . . .	115
8.4	Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung	118
8.4.1	Chemische Theorie des Entrainereffekts . . . . .	118
8.4.2	SAFT- und LFHB-Modell . . . . .	120
<b>9</b>	<b>Untersuchungen wäßriger Polymerlösungen</b>	<b>125</b>
9.1	Anmerkungen zur Bestimmung osmotischer Virialkoeffizienten . . . . .	125
9.2	Untersuchung wäßriger Lösungen von Poly(ethylenglykol)en . . . . .	127
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>

## Abkürzungen und Formelzeichen

## lateinisch

$A, B, C, D$	Stoffe A, B, C, D
$A$	assoziiierende Komponente, insbesondere Alkohol
$A$	Absorption
$A$	Fläche unter einem NMR-Signal
$A_{22}, A_{222}$	2. bzw. 3. osmotischer Virialkoeffizient
$Ar$	aromatische Gruppe
ATR	attenuated total reflectance (abgeschwächte Totalreflexion)
$a, b$	Parameter der Lorentz-Gauß Funktion
$a$	molare Helmholtz Energie
$a_i$	Aktivität der Komponente $i$
$a_{ij}$	UNIQUAC- (bzw. UNIFAC-) Wechselwirkungsparameter
$a_{22}, a_{222}$	Koeffizienten einer Reihenentwicklung von $\mu_2$
$C$	Konstante
$C$	Vorfaktor einer LSER
CT	Charge-Transfer
$c$	Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle
$c$	Molarität (Molzahl / Volumen), oder: Masse / Volumen
$\bar{c}$	pauschale Molarität
$c_{Di}, c_{P_0}$	Molarität der in Dimeren bzw. Oligomeren gebundenen Alkoholmoleküle
calc.	berechnet
corr.	korreliert
$Di$	Dimer
$d$	Abstand, Schichtdicke
$E$	Energie
$E$	endständige $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe in $\text{MG}_n$
$E$	Extinktion
$\bar{E}$	integrale Extinktion
EPA, EPD	Elektronenpaarakzeptor, -donor
$Et$	Ethanol
exp.	experimentell
$FA$	Formaldehyd
FT	Fourier-Transformation
$f_i$	Fugazität der Komponente $i$
$G$	Gibbssche Energie
$g$	molare Gibbssche Energie
$g_r$	radiale Verteilungsfunktion
$H_0$	Magnetfeldstärke
$HF_n$	Poly(oxymethylen)hemiformal
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\bar{h}^E$	pauschale molare Exzeßenthalpie

$I$	Intensität
IR	infrarot
$i$	spektrale Intensität
$i$	Komponente bzw. Gruppe
$i$	Anzahl der CH <sub>2</sub> O-Gruppen in einem Formaldehyd-Oligomeren
$j$	Komponente bzw. Gruppe
$K$	optische Konstante
$K$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
$K_c, K_x, K_\xi, K_\phi$	Gleichgewichtskonstanten, gebildet mit Konzentrationen
$\bar{K}$	alle Gleichgewichtskonstanten eines Assoziationsmodells
$K_j$	Verteilungskoeffizient des Stoffes $j$ (Quotient der Molaritäten $c_j$ )
$k, k^*$	reaktionskinetische Konstanten (Hinreaktion, Rückreaktion)
$k$	Boltzmann-Konstante
$k$	Proportionalitätsfaktor
LFHB	Lattice Fluid Hydrogen Bond Theorie (vgl. Abschnitt 2.2.2)
LM	Lösungsmittel
LSER	Linear Solvation Energy Relationship
liq	Flüssigkeit
$M$	Molmasse
MCP	Methylcyclopentan
Me	Methanol
MG	Methylenglykol
$MG_i, MG_n$	Poly(oxymethylen)glykol
$M_i$	nicht endständige CH <sub>2</sub> O-Gruppe in $MG_n$
$Mo$	Monomer
$Mo$	CH <sub>2</sub> O-Gruppe in Methylenglykol
$m$	Masse
$m$	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem 1-Alkanol
$\bar{m}$	pauschale Molalität (pauschale Molzahl / 1000 g Lösungsmittel)
$N$	Anzahl der Komponenten einer Mischung
$N_A$	Avogadro-Zahl
$N_i$	Anzahl von Gitterplätzen (besetzt mit $i$ )
$N_{ij}$	Anzahl von Gitterplätzen (benachbart zu $j$ , besetzt mit $i$ )
NH	n-Hexan
NIR	nahes Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
NRTL	G <sup>E</sup> -Modell von Renon und Prausnitz (1968)
$n$	Anzahl der Moleküle in einem Assoziat
$n$	Brechungsindex
$n$	Molzahl
$\bar{n}$	pauschale Molzahl
$\bar{n}$	mittlere Anzahl der Moleküle pro Oligomer
$P(\theta)$	Winkelfunktion
PEG	Poly(ethylenglykol) (nachgestellte Zahl gibt Anhaltswert für Molmasse)

$P_o$	Oligomer
$p$	Druck
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$
$p_i^s$	Dampfdruck der reinen Komponente $i$
$p_u$	Umgebungsdruck
$q_i$	UNIQUAC- (bzw. UNIFAC-) Oberflächenparameter
$R$	universelle Gaskonstante
$R$	Abstandsparameter
$R$	Alkylrest
$\bar{R}$	mittlerer Trägheitsradius
$R_E$	Exzeß Rayleigh-Verhältnis
$r, s, t$	stöchiometrische Faktoren (Solvatation)
$r$	Abstand
$r_i$	UNIQUAC- (bzw. UNIFAC-) Größenparameter
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory (vgl. Abschnitt 2.2.2)
$s$	molare Entropie
$s$	Summenterm
$T$	Temperatur (Kelvinskala)
$T$	Transmission
$Tri$	Trioxan
$t$	Zeit
$U$	Potential zwischenmolekularer Wechselwirkungen
$u$	molare innere Energie
UNIFAC	$G^E$ -Gruppenbeitragsmodell von Fredenslund et al. (1975)
UNIQUAC	$G^E$ -Modell von Abrams et al. (1975)
UV	ultraviolett
$V$	Volumen
VIS	visible (sichtbar)
$v$	molares Volumen
$v_i^\infty$	partielles molares Volumen der unendlich verdünnten Komponente $i$
$W$	Wasser
$x$	Ortskoordinate
$x_i$	Molanteil der Komponente $i$ (insbesondere: Flüssigphase)
$\bar{x}_i$	pauschaler Molanteil der Komponente $i$ (insbesondere: Flüssigphase)
$\underline{x}$	Zusammensetzung
$x_{ij}^*$	lokaler Molenbruch von Molekülen $i$ in der Umgebung von Molekülen $j$
$y_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Gasphase
$\bar{y}_i$	pauschaler Molanteil der Komponente $i$ in der Gasphase
$z$	Koordinationszahl

## griechisch

$\alpha, \beta$	solvatochrome Parameter (Acidität, Basizität)
$\alpha, \beta$	stöchiometrische Faktoren (Komponenten A, B)
$\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \lambda, \tau$	empirische Funktionen solvatochromer Parameter

$\Gamma$	Proportionalitätsfaktor
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\tilde{\gamma}_i$	pauschaler Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\tilde{\gamma}_{i,j}^{\infty}$	pauschaler Grenzaktivitätskoeffizient des Stoffs $i$ im Lösungsmittel $j$
$\Delta$	Differenz
$\Delta_i$	chemische Verschiebung des Signals der Spezies $i$
$\delta$	chemische Verschiebung
$\delta$	Polarisierbarkeitsparameter
$\delta$	Deformationsschwingung
$\delta_H$	Hildebrandscher Löslichkeitsparameter
$\varepsilon$	Energieparameter
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
$\bar{\varepsilon}$	integraler Extinktionskoeffizient
$\zeta$	Flächenanteil
$\zeta$	Größe, die mit einer LSER korreliert wird
$\zeta$	Lage einer Bande im Spektrum (Maß für $\Delta E$ beim betrachteten Übergang)
$\zeta_i$	Anteil der Alkoholmoleküle im Zustand $i$
$\Theta$	Winkel zwischen einfallendem Strahl und Beobachtungsrichtung
$\kappa$	Volumenparameter
$\Lambda$	Proportionalitätsfaktor
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$
$\tilde{\mu}_i$	pauschales chemisches Potential der Komponente $i$
$\nu$	Frequenz
$\nu$	Valenzschwingung
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
$\xi$	Konzentrationsmaß (allgemein)
$\xi$	Zusammensetzung
$\Phi$	Quantenausbeute der Fluoreszenz
$\pi, \pi^*$	$\pi$ -Orbital (Grundzustand, angeregter Zustand)
$\pi^*$	solvatochromer Parameter (Polarität/Polarisierbarkeit)
$\rho$	molare Dichte
$\rho_{\text{spez}}$	spezifische Dichte
$\phi_i$	UNIQUAC-Volumenbruch der Komponente $i$
$\varphi_i$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$
$\tilde{\varphi}_i$	pauschaler Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$
$\Psi$	Kohäsionsenergiedichte
$\Omega$	Maß für die Assoziationsstärke

## tiefgestellte Indizes

$A, B, C, D$	Stoffe A, B, C, D
$A$	assoziiierende Komponente, insbesondere Alkohol
$A_1$	Monomer des assoziierenden Stoffs A
$Ac$	organische Säure

<i>abs</i>	absorbiert
<i>ass</i>	assoziiert
<i>B</i>	boundary (Phasengrenze)
<i>c</i>	Größe am kritischen Punkt
<i>comb</i>	kombinatorischer Beitrag
<i>Di</i>	Dimer, Dimerbande
<i>d</i>	nach Durchtritt durch eine Probe der Schichtdicke <i>d</i>
<i>E</i>	endständige CH <sub>2</sub> O-Gruppe in MG <sub>n</sub>
<i>el</i>	elektrostatisch
<i>equil</i>	im Gleichgewicht
<i>FA</i>	Formaldehyd
<i>f</i>	frei (nicht solvatisiert)
<i>fluor</i>	Fluoreszenz
<i>ges</i>	gesamt
<i>HB</i>	H-Brückenbindung
<i>i, j</i>	Komponenten bzw. Gruppen
<i>i</i>	Anzahl der CH <sub>2</sub> O-Gruppen in einem Formaldehyd-Oligomeren
<i>i</i>	Energieniveau
<i>id</i>	ideal
<i>k</i>	<i>k</i> -ter Vorfaktor einer LSER
<i>LJ</i>	Lennard-Jones
<i>LM</i>	Lösungsmittel
<i>liq</i>	Flüssigkeit
<i>MG</i>	Methylenglykol
<i>MG<sub>n</sub></i>	Poly(oxymethylen)glykol
<i>Mi</i>	nicht endständige CH <sub>2</sub> O-Gruppe in MG <sub>n</sub>
<i>Mo</i>	Monomer, Monomerbande
<i>Mo</i>	CH <sub>2</sub> O-Gruppe in Methylenglykol
<i>mix</i>	Mischung
<i>n</i>	Anzahl der Moleküle in einem Assoziat
<i>n</i>	Formaldehyd-Oligomer (unbestimmte Zahl von CH <sub>2</sub> O-Gruppen)
<i>Po</i>	Oligomer, Oligomerbande
<i>R</i>	Reaktion
<i>ram</i>	Ramanspektroskopie
<i>S, s, sol</i>	Solvat, solvatisiert
<i>S</i>	Streulicht
<i>TOA</i>	Tri- <i>n</i> -octylamin
<i>Tol</i>	Toluol
<i>trans</i>	transmittiert
<i>V</i>	isothermes Verdampfen
<i>W</i>	Wasser
<i>λ</i>	Wellenlänge
<i>ν</i>	Frequenz
<i>ν̄</i>	Wellenzahl

0	Einstrahlung
0	Ruhelage
0	Referenzsubstanz
0, 1, 2, 3, 4	Energieniveaus
0, 1, 2, 3, 4, 5	Vorfaktoren einer LSER
1, 2, 3	Komponenten
1, 3	Banden
1, 2, 3, 4, 5	Monomer, Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer
2, 3, 4, 5	Anzahl der CH <sub>2</sub> O-Gruppen in MG <sub>i</sub>

**hochgestellte Indizes**

<i>aq</i>	wäßrige Phase
<i>comb</i>	kombinatorisch
<i>cyc</i>	zyklisches Assoziat
<i>Di</i>	Dimer
<i>E</i>	Exzeßgröße
<i>frei</i>	molekulare Form (weder assoziiert noch solvatisiert)
<i>harm</i>	harmonisch
<i>id</i>	ideal
<i>k</i>	<i>k</i> -ter Vorfaktor einer LSER
<i>lc</i>	Bildung eines zyklischen aus einem linearen Assoziat
<i>lin</i>	lineares Assoziat
<i>liq</i>	Flüssigkeit
<i>org</i>	organische Phase
<i>res</i>	residuell
<i>sol</i>	Solvatation, solvatisiert
0	Referenzzustand
∞	unendliche Verdünnung
⊖	Standardzustand
/	geänderte Formulierung
/, //	Phasen / bzw. //
*	assoziiender Reinstoff
*	lokale Größe

**Anmerkung:**

In dieser Arbeit wird bei der Diskussion der Eigenschaften von Mischungen, in denen sich aufgrund chemischer Wechselwirkungen oder Additionsreaktionen neue Spezies (Assoziate, Solvate, Reaktionsprodukte) bilden, zwischen 'wahren' und 'pauschalen' Größen unterschieden. 'Pauschale' Größen ergeben sich bei einer Betrachtung ohne Berücksichtigung der Bildung dieser Spezies, bei der Ermittlung 'wahrer' Größen wird deren Bildung berücksichtigt. Der Begriff 'wahr' wird in diesem Zusammenhang nicht im Sinne von 'in der wirklichen Mischung' benutzt. Die Bezeichnung 'pauschal' (bzw. 'mittlere') wird darüber hinaus auch zur Abgrenzung vom Begriff 'lokal' verwendet. Auf das Setzen von Hochkommata bei diesen Begriffen wird i.d.R. verzichtet.



## 1 Einleitung

In der Verfahrenstechnik werden thermodynamische Modelle der Eigenschaften fluider Mischungen u.a. zur Berechnung von Phasengleichgewichten bei der Auslegung thermischer Trennverfahren eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit werden Möglichkeiten zur Einbeziehung spektroskopischer Daten in die Entwicklung solcher Modelle behandelt. Spektroskopische und klassisch thermodynamische Daten (insbesondere Angaben zum Phasengleichgewicht) ergänzen sich, da in einem Fall Aussagen über das mikroskopische Stoffverhalten, im anderen Fall aber Aussagen über das makroskopische Stoffverhalten erhalten werden.

Die zur Zeit vorhandenen thermodynamischen Modelle erlauben häufig keine zuverlässige Vorhersage des Phasengleichgewichts fluider Gemische allein aus Angaben über die reinen Stoffe. Daher werden anpaßbare Parameter eingeführt, die aus Ergebnissen experimenteller Untersuchungen an Mischungen bestimmt werden müssen. Dazu werden üblicherweise allein Ergebnisse klassisch thermodynamischer Messungen, wie Angaben zum Phasengleichgewicht, verwendet. Die thermodynamischen Modelle sind i.d.R. flexible Korrelationswerkzeuge, mit denen auch ein kompliziertes Phasenverhalten beschrieben werden kann. Allerdings ist ihre Voraussagefähigkeit, z.B. hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Größen, in vielen Fällen unbefriedigend (siehe z.B. Nicolaidis und Eckert 1978 und Lafayatis et al. 1989). Schwierigkeiten bereitet insbesondere die Beschreibung von Systemen, in denen neben physikalischen Wechselwirkungen auch chemische Wechselwirkungen, wie die Bildung von H-Brückenbindungen, auftreten. Es ist deshalb naheliegend, chemische und physikalische Wechselwirkungen differenziert zu behandeln. Durch eine solche detaillierte Modellierung werden aber zusätzliche Parameter eingeführt, die aus experimentellen Daten zu bestimmen sind. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß für ein gegebenes System die Anzahl der Parameter, die allein aus Phasengleichgewichtsdaten zuverlässig bestimmt werden können, begrenzt ist. Beispielsweise lassen sich für ein Binärsystem i.d.R. höchstens zwei Parameter aus Angaben zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht bei einer Temperatur zuverlässig festlegen. Auch wegen der zahlreichen Einflußgrößen, die makroskopische thermodynamische Eigenschaften wie das Phasengleichgewicht bestimmen, ist es schwierig, allein auf der Grundlage solcher Daten eine sinnvolle Separierung physikalischer und chemischer Effekte zu erreichen.

Ähnliche Schwierigkeiten wie die Modellierung der Eigenschaften von Mischungen, in denen chemische Wechselwirkungen auftreten, bereitet die Beschreibung der Eigenschaften chemisch reagierender Mischungen. Auch dabei muß die Bildung neuer Spezies berücksichtigt werden, was i.a. wieder zu einer Erhöhung der Zahl der aus einer Anpassung an Meßwerte zu bestimmenden Modellparameter führt.

Spektroskopische Untersuchungen bieten einen Ansatzpunkt zur Lösung der genannten Probleme. Mit Methoden wie der IR- oder der NMR-Spektroskopie kann in vielen Fällen die 'wahre' Zusammensetzung der Mischung unter Berücksichtigung der Bildung neuer Spezies (z.B. Assoziat, Reaktionsprodukte) bestimmt werden. Auf der Grundlage einer durch solche spektroskopische Daten erweiterten thermodynamischen Datenbasis läßt sich in vie-

len Fällen der Einfluß chemischer und physikalischer Wechselwirkungen auf das makroskopische Stoffverhalten separieren und eine zuverlässige und voraussagekräftige Beschreibung der Eigenschaften der betrachteten Mischungen erreichen. Im Gegensatz zu solchen Untersuchungen der 'wahren' Zusammensetzung von Mischungen, in denen sich neue Spezies bilden, wird der Einsatz der Spektroskopie zur Bestimmung 'pauschaler' Konzentrationen (z.B. bei Phasengleichgewichtsmessungen) in der vorliegenden Arbeit nur am Rande behandelt.

Einen anderen Ansatzpunkt zur Einbeziehung spektroskopischer Daten in thermodynamische Modelle bieten solvatochrome Parameter. Mit diesen Parametern, die häufig aus spektroskopischen Messungen ermittelt werden, werden molekulare Stoffeigenschaften wie die Polarität/Polarisierbarkeit, Acidität oder Basizität charakterisiert. Solvatochrome Parameter werden in der Chemie mit Erfolg zur Korrelation unterschiedlicher Größen, wie der Lage chemischer Gleichgewichte oder der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, eingesetzt. In der Thermodynamik können sie z.B. zur Korrelation von Verteilungskoeffizienten von Stoffen auf flüssige Zweiphasensysteme verwendet werden. In solchen Anwendungen bieten sie eine Alternative zu einer Modellierung mit Gruppenbeitragsmethoden.

Mit spektroskopischen Methoden können auch lokale Eigenschaften von Mischungen, wie die lokale Zusammensetzung (in der Umgebung von Indikatormolekülen), untersucht werden. Unterschiede zwischen lokalen und pauschalen Eigenschaften haben häufig einen wesentlichen Einfluß auf das makroskopische Stoffverhalten. Sie werden deshalb in vielen thermodynamischen Modellen der Stoffeigenschaften fluider Mischungen berücksichtigt. Spektroskopische Daten können zur Entwicklung und Überprüfung solcher Modelle eingesetzt werden.

Aussagen über thermodynamische Eigenschaften von Mischungen können auch mit der Laserlichtstreuung gewonnen werden. Das wichtigste Anwendungsgebiet ist dabei die Untersuchung von Polymerlösungen. Mit Laserlichtstremessungen lassen sich beispielsweise Angaben zu den osmotischen Virialkoeffizienten gelöster Polymere ermitteln. Solche Messungen erweisen sich als eine wertvolle Ergänzung von Untersuchungen mit klassisch thermodynamischen Methoden, wie z.B. der Osmometrie.

In der vorliegenden Arbeit werden die genannten Möglichkeiten zur Anwendung der Spektroskopie und der Laserlichtstreuung in der Thermodynamik der Phasengleichgewichte anhand von Beispielen diskutiert, die eigenen Arbeiten oder der neueren Literatur entnommen sind. Es wurde angestrebt, den Text so zu gestalten, daß die wesentlichen Befunde von Lesern mit Grundkenntnissen in Mischphasenthermodynamik ohne zusätzliche Lektüre von Originalarbeiten oder Lehrbüchern über Spektroskopie verstanden werden können. Deshalb wurde in den Text auch eine kurze Zusammenstellung von Grundlagen, insbesondere aus der Spektroskopie, aufgenommen. Einige Beispiele werden ausführlicher behandelt, um einen Eindruck von der Vorgehensweise bei den Untersuchungen zu geben. Da Arbeiten aus vielen, z.T. stark unterschiedlichen Gebieten vorgestellt werden und der Gesamtumfang knapp gehalten wurde, ist für die Anwendung der hier zusammengestellten Ergebnisse i.d.R. die zusätzliche Verwendung der zitierten Originalarbeiten sinnvoll.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen und chemische Reaktionen

Ohne zwischenmolekulare Wechselwirkungen würden sich alle Stoffe wie ideale Gase verhalten. Eine der wichtigsten Aufgaben bei der Beschreibung der Stoffeigenschaften fluider Mischungen ist es daher, die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte quantitativ zu erfassen. Im vorliegenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen gegeben.

Zunächst werden elektrostatische Eigenschaften von Molekülen betrachtet. Wechselwirkungen, die sich elektrostatisch erklären lassen, werden unter dem Begriff *physikalische Wechselwirkungen* zusammengefaßt. Nähern sich zwei Moleküle weit genug, so führt die Überlappung ihrer Elektronenhüllen zu einer Abstoßung. Diese Abstoßungskräfte können z.B. mit Hartkörpermodellen beschrieben werden. Bei größerer Entfernung der Moleküle kommt es aufgrund verschiedener elektrostatischer Effekte zu einer Anziehung. Für eine nähere Betrachtung dieser anziehenden Wechselwirkungen gibt die Tabelle 1 einen Überblick über elektrostatische Eigenschaften ungeladener Moleküle. Diese beruhen darauf, daß das Molekül als Dipol (bzw. höherer Multipol) wirkt. Dabei ist zwischen *permanenten*, *induzierten* und *fluktuierenden Dipolen* zu unterscheiden. Polare Moleküle tragen ein permanentes Dipolmoment. Auch in unpolaren Molekülen kann durch ein äußeres elektrisches Feld (z.B. von einem permanenten Dipol) ein Dipolmoment induziert werden. Ferner weist, auch ohne äußere Felder, ein im zeitlichen Mittel unpolares Molekül in einer 'Momentaufnahme' aufgrund der ungleichmäßigen Elektronenverteilung i.d.R. ein Dipolmoment auf (fluktuierender Dipol). Die darauf beruhende Wechselwirkung wird auch als *Dispersionswechselwirkung* bezeichnet.

**Tabelle 1:** Elektrostatische Eigenschaften von Molekülen

Art	Eigenschaft
permanenter Dipol	Polarität
induzierter Dipol	Polarisierbarkeit
fluktuierender Dipol	Dispersionswechselwirkung

Die unterschiedlichen elektrostatischen Eigenschaften führen zu unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Für die Abstandsabhängigkeit des Potentials  $U_{el}$  der anziehenden elektrostatischen Zweierwechselwirkungen gilt, solange keine Ionen oder höheren Multipole beteiligt sind, stets:

$$U_{el} \sim \frac{1}{r^6} \quad (1)$$

Diese Form der Abstandsabhängigkeit wird auch in empirischen Ansätzen, wie dem Lennard-

Jones Potential, zur Modellierung des anziehenden Anteils der zwischenmolekularen Wechselwirkungen verwendet. Wechselwirkungen, an denen Ionen beteiligt sind, haben wesentlich größere Reichweiten (näheres, siehe z.B. Reichardt 1988).

Bei hinreichender Annäherung zweier Moleküle (Überlappung der Elektronenhüllen) sagt die physikalische, rein elektrostatische Betrachtungsweise Abstoßung voraus. Tatsächlich kann es in solchen Fällen aufgrund quantenmechanischer Effekte aber auch zu starken, kurzreichenden, gerichteten anziehenden Wechselwirkungen kommen. Diese werden *chemische Wechselwirkungen* genannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß stöchiometrische Gesetze gelten.

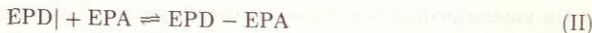
Zu den chemischen Wechselwirkungen zählen insbesondere *H-Brückenbindungen*. Diese sind für die Stoffeigenschaften vieler Fluide von zentraler Bedeutung. Bei einer H-Brückenbindung teilen sich ein *Donor* (AH) und ein *Akzeptor* (B) ein Proton H, wobei die Bindung A-H gelockert wird und der Abstand H...B deutlich unter den bei einfacher elektrostatischer Wechselwirkung zu erwartenden Wert fällt:



Die Bildung einer H-Brückenbindung kann als Vorstufe einer Lewis Säure-Base Reaktion (Protonentransfer von A nach B) aufgefaßt werden. Deshalb wird die Tendenz eines Stoffs, sich als Donor an einer H-Brückenbindung zu beteiligen, auch als *Acidität* bezeichnet. Die Bezeichnung *Basizität* wird verwendet, um die Neigung eines Stoffs zu charakterisieren, als Akzeptor eine H-Brückenbindung einzugehen.

Es gibt zahlreiche Stoffe, wie z.B. Wasser oder Alkohole, die sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirken können. Bei diesen Stoffen treten H-Brückenbindungen auch zwischen gleichen Partnern auf. Die so entstehenden neuen Spezies (AH)<sub>n</sub> werden *Assoziate* genannt. Bei unterschiedlichen Partnern werden die neuen Spezies *Solvate* genannt.

Neben H-Brückenbindungen zählt auch die Bildung von *EPD-EPA-Komplexen* (Elektronenpaardonor-Elektronenpaarakzeptor-Komplexe) zu den chemischen Wechselwirkungen. EPD-EPA-Komplexe zeichnen sich dadurch aus, daß sich zwischen den Partnern ein neues, gemeinsames Molekülorbital, das sogenannte Charge-Transfer Orbital, ausbildet. Sie werden deshalb auch CT-Komplexe (Charge-Transfer-Komplexe) genannt. Der wichtigste Unterschied zur kovalenten Bindung besteht darin, daß im EPD-EPA-Komplex einer der Partner (der Elektronenpaardonor EPD) beide Elektronen in das bindende Orbital einbringt:



Die Spektroskopie ist eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Untersuchung von H-Brückenbindungen und EPD-EPA-Komplexen. In vielen Fällen ist es durch den Einsatz spektroskopischer Methoden möglich, Aussagen darüber zu erhalten, welcher Anteil von Molekülen frei bzw. gebunden in Assoziaten, Solvaten oder Komplexen vorliegt. Teilweise kann auch die Stöchiometrie der sich bildenden Spezies aufgeklärt werden. Auch wichtige Skalen für die

Stoffeigenschaften Polarität, Acidität und Basizität basieren auf spektroskopischen Untersuchungen.

Die verschiedenen Arten zwischenmolekularer Wechselwirkungen lassen sich i.a. nicht streng voneinander separieren. Beispielsweise ändert die Bildung von H-Brückenbindungen auch die Polarität der beteiligten Partner. Trotzdem ist eine Unterteilung in 'physikalische Wechselwirkungen' und 'chemische Wechselwirkungen' in den meisten Fällen sinnvoll. Auch intra- und intermolekulare Vorgänge lassen sich i.a. nicht streng separieren. So wirken sich zwischenmolekulare Wechselwirkungen auch auf die Vorgänge im Molekül, wie z.B. Schwingungs- oder Rotationsbewegungen, aus. Gerade dieser Effekt wird bei der spektroskopischen Untersuchung der Wechselwirkungen ausgenutzt.

Ferner ist auch die Unterscheidung zwischen 'chemischer Wechselwirkung' und 'chemischer Reaktion' teilweise willkürlich. Im Prinzip kann eine kovalente Bindung als Extremfall einer chemischen Wechselwirkung aufgefaßt werden. Als Unterscheidungsmerkmal wird u.a. die mittlere Lebensdauer der entstehenden Spezies herangezogen. Beispielsweise liegt die mittlere Lebensdauer typischer H-Brückenbindungen bei etwa  $10^{-10}$  s und damit unter der von Produkten typischer chemischer Gleichgewichtsreaktionen (Kehrwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Spaltung des Produkts, oft viele Stunden), aber über den Kontaktzeiten bei Molekülstößen, die in der Größenordnung von etwa  $10^{-13}$  s liegen (Huyskens et al. 1991). Auch die Enthalpieänderung bei der Bildung neuer Spezies aufgrund chemischer Wechselwirkungen ist i.d.R. geringer als die bei chemischen Reaktionen.

Die Verwendung des Begriffs 'chemische Wechselwirkung' kann auch als Hinweis darauf verstanden werden, daß die entstehenden Spezies i.a. nicht in reiner Form, sondern nur in einem bestimmten molekularen Umfeld (bestimmten Mischungen) existieren. Dies gilt allerdings auch für viele Produkte chemischer Reaktionen. Es gibt beispielsweise eine Reihe technisch wichtiger fluider Systeme, wie z.B. formaldehydhaltige Mischungen, in denen Additionsreaktionen auftreten, deren Produkte nur in diesen Systemen existieren und die sich insofern nicht wesentlich von Assoziaten, Solvaten oder anderen Produkten chemischer Wechselwirkungen unterscheiden. Auch bei thermodynamischen Untersuchungen der Eigenschaften chemisch reagierender Mischungen ist es wichtig, chemische und physikalische Effekte getrennt zu erfassen. Dies kann durch spektroskopische Untersuchungen erreicht werden.

**Literatur:** Prausnitz et al. (1986), Reichardt (1988), Huyskens et al. (1991).

## 2.2 Physikalisch-chemische Modellierung fluider Mischungen

Die Verwendung spektroskopischer Daten in thermodynamischen Modellen fluider Mischungen ist insbesondere im Zusammenhang mit physikalisch-chemischen Modellen interessant. Bei einer physikalisch-chemischen Modellierung der Eigenschaften fluider Mischungen werden neben physikalischen Wechselwirkungen auch chemische Wechselwirkungen oder chemische Reaktionen berücksichtigt. Chemische Reaktionen werden dabei stets mit der *chemischen*

Theorie beschrieben, d.h. durch die Angabe von Gleichgewichtskonstanten stöchiometrischer Umsetzungen. Zur Berücksichtigung chemischer Wechselwirkungen gibt es im wesentlichen zwei Ansätze: zum einen können sie, wie chemische Reaktionen, mit der chemischen Theorie behandelt werden, zum anderen können sie mit der sogenannten *physikalischen Theorie* beschrieben werden. Bei der physikalischen Theorie wird kein prinzipieller Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Wechselwirkungen gemacht. Die chemischen Wechselwirkungen werden als starke, kurzreichende physikalische Wechselwirkungen behandelt.

Die Verwendung der Begriffe 'chemische' bzw. 'physikalische' Theorie kann leicht zu Mißverständnissen führen. Es handelt sich hier nicht um die Frage der Unterscheidung zwischen *rein* physikalischen und *rein* chemischen Modellen, bei denen entweder *nur* chemische oder *nur* physikalische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Vielmehr geht es um die Frage, wie die chemischen Wechselwirkungen (neben den physikalischen Wechselwirkungen) erfaßt werden. Auf die zahlreichen Möglichkeiten zur Modellierung physikalischer Wechselwirkungen wird hier nicht im Detail eingegangen (näheres hierzu, siehe z.B. Prausnitz et al. 1986).

### 2.2.1 Chemische Theorie

Die chemische Theorie wird in thermodynamischen Modellen zur Beschreibung chemischer Reaktionen und chemischer Wechselwirkungen, wie Assoziation, Solvation und Komplexbildung, verwendet. Chemische Wechselwirkungen gehören in dieser Betrachtungsweise zu der Gruppe der Additionsreaktionen. Es ist ein wesentliches Merkmal der chemischen Theorie, daß Annahmen über die Stöchiometrie getroffen werden müssen. Für chemische Reaktionen ist diese meist bekannt. Auch bei der Komplexbildung können sich i.d.R. nur bestimmte Produkte bilden. Bei der Solvation und der Assoziation ist die Festlegung der Stöchiometrie jedoch häufig nicht trivial (näheres hierzu, siehe z.B. Abschnitte 3.2.1 und 4).

Als Beispiel wird hier der Fall betrachtet, daß sich zwei Ausgangsstoffe A und B zu einem Produkt C zusammenlagern:



Im folgenden werden anhand der Reaktion III einige Grundlagen der chemischen Theorie diskutiert. Die Gleichgewichtsbedingung für diese Reaktion lautet:

$$\mu_C = \alpha \mu_A + \beta \mu_B \quad (2)$$

Bei der Modellierung gasförmiger Mischungen ist eine Normierung des chemischen Potentials  $\mu_i$  auf die reine, als ideales Gas bei der Temperatur  $T$  und dem Standarddruck  $p^\ominus$  vorliegende Komponente  $i$  üblich:

$$\mu_i(T, p, \underline{x}) = \mu_i^{\text{rein id. Gas}}(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{f_i(T, p, \underline{x})}{p^\ominus} \quad (3)$$

Hierin ist  $f_i$  die *Fugazität* der Komponente  $i$ :

$$f_i(T, p, \underline{x}) = p x_i \varphi_i(T, p, \underline{x}) \quad (4)$$

$x_i$  ist der Molanteil und  $\varphi_i$  der Fugazitätskoeffizient der Komponente  $i$ . Bei Verwendung dieser Normierung für alle Komponenten ergibt sich aus der chemischen Gleichgewichtsbedingung 2:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R \mu^{\text{rein id.gas}}(T, p^\ominus)}{RT}\right) = \frac{x_C}{x_A^\alpha x_B^\beta} \frac{\varphi_C}{\varphi_A^\alpha \varphi_B^\beta} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{1-\alpha-\beta} \quad (5)$$

mit:

$$\Delta_R \mu = \mu_C - \alpha \mu_A - \beta \mu_B \quad (6)$$

Bei der Modellierung der Eigenschaften flüssiger Phasen ist die Verwendung verschiedener Referenzzustände (Index 0) und Konzentrationsmaße  $\xi$  üblich. Der Einfachheit halber wird hier nur der Fall betrachtet, daß die Druckabhängigkeit der Zustandsgrößen in der flüssigen Phase vernachlässigt werden darf:

$$\mu_i(T, \xi) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i(T, \xi) \quad (7)$$

Hierin ist  $a_i$  die auf den gewählten Referenzzustand bezogene *Aktivität* der Komponente  $i$ . Diese wird üblicherweise als Produkt der Konzentration  $\xi_i$  und des *Aktivitätskoeffizienten*  $\gamma_i$  dargestellt:

$$a_i(T, \xi) = \xi_i \gamma_i(T, \xi) \quad (8)$$

Mischungen, in denen die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  aller Komponenten den Wert 1 haben, heißen *ideale Mischungen*. Andere Mischungen werden als *reale Mischungen* bezeichnet.

Aus der Gleichgewichtsbedingung 2 folgt in Verbindung mit den Gleichungen 7 und 8:

$$K' = \exp\left(-\frac{\Delta_R \mu^0(T)}{RT}\right) = \frac{\xi_C}{\xi_A^\alpha \xi_B^\beta} \frac{\gamma_C}{\gamma_A^\alpha \gamma_B^\beta} \quad (9)$$

$K$  bzw.  $K'$  sind *thermodynamische Gleichgewichtskonstanten* der chemischen Reaktion III, die sich gemäß der Gleichungen 5 und 9 unter Verwendung von:

$$\mu_i^0(T) = \mu_i^{\text{rein id.gas}}(T, p^\ominus) + RT \ln(x_i^0 \varphi_i^0) \quad (10)$$

ineinander umrechnen lassen. Mit den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  bzw. den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  wird in den Gleichungen 5 und 9 der Einfluß der (physikalischen) Realeffekte auf die wahre Zusammensetzung der Mischung erfaßt.

Der Term:

$$K_\xi = \frac{\xi_C}{\xi_A^\alpha \xi_B^\beta} \quad (11)$$

wird häufig auch als *Gleichgewichtskonstante*  $K_\xi$  bezeichnet. Im Gegensatz zu den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K$  bzw.  $K'$  hängt  $K_\xi$  i.a. von der Zusammensetzung der Mischung ab.

Aus den Gleichungen 7 und 8 ergibt sich bei der Wahl der reinen flüssigen Komponente als Referenzzustand und des Molenbruchs  $x$  als Konzentrationsmaß die bekannte Normierung des chemischen Potentials nach Raoult:

$$\mu_i(T, \underline{x}) = \mu_i^{\text{rein liq.}}(T) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i(T, \underline{x}) \quad (12)$$

Konventionelle Analyseverfahren, wie die Titration, liefern i.a. nur Angaben über *pauschale Konzentrationen*. Dies sind die Konzentrationen, die sich ergeben, wenn alle Produkte der chemischen Umsetzungen (Additionsreaktionen) in ihre Ausgangsstoffe aufgespalten werden. Aus den pauschalen Konzentrationen und den chemischen Gleichgewichtsbedingungen kann unter Verwendung der Mengenbilanzen die wahre Zusammensetzung der Mischung berechnet werden. Für ein System, in dem eine Additionsreaktion nach der Gleichung III auftritt, lautet die Mengenbilanz beispielsweise:

$$\tilde{n}_A = n_A + \alpha n_C \quad (13)$$

$$\tilde{n}_B = n_B + \beta n_C \quad (14)$$

Hierin bezeichnet  $\tilde{n}_i$  die pauschale und  $n_i$  die wahre Molzahl der Komponente  $i$ .

Die wahre Zusammensetzung einer Mischung, in der chemische Wechselwirkungen oder Reaktionen zur Bildung neuer Spezies führen, läßt sich häufig nur spektroskopisch ermitteln. Aus den spektroskopischen Daten können dann Zahlenwerte für  $K_\xi$  ermittelt werden. Die Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K$  bzw.  $K'$  kann hieraus unter Annahmen über den Einfluß der physikalischen Realeffekte auf die wahre Zusammensetzung (Verwendung eines Modells für  $\varphi_i$  bzw.  $\gamma_i$ ) erfolgen. In bestimmten Fällen ist auch eine Extrapolation der Zahlenwerte für  $K_\xi$  auf den Zustand der idealen Mischung möglich, für die  $K_\xi$  gleich  $K$  bzw.  $K'$  ist.

Bislang wurde hier eine Betrachtung der thermodynamischen Eigenschaften der Mischung auf der Basis ihrer wahren Zusammensetzung durchgeführt. Insbesondere bei der Beschreibung von Mischungen, in denen chemische Wechselwirkungen auftreten, erfolgt in der Literatur auch häufig eine Betrachtung auf der Basis der pauschalen Zusammensetzung. Für die Gibbs'sche Energie  $G$  einer Mischung aus den Stoffen A und B, in der die Reaktion III zur Bildung von C führt, gilt in der wahren Betrachtungsweise:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C \quad (15)$$

Bei pauschaler Betrachtungsweise gilt entsprechend:

$$G = \tilde{n}_A \tilde{\mu}_A + \tilde{n}_B \tilde{\mu}_B \quad (16)$$

Mit der Bedingung für chemisches Gleichgewicht (Gleichung 2) folgt aus der Gleichung 15:

$$G = (n_A + \alpha n_C) \mu_A + (n_B + \beta n_C) \mu_B \quad (17)$$

Mit den Mengenbilanzen (Gleichungen 13 und 14) folgt aus der Gleichung 17:

$$G = \tilde{n}_A \mu_A + \tilde{n}_B \mu_B \quad (18)$$

Ein Vergleich der Gleichungen 16 und 18 führt auf die Beziehung:

$$\mu_i = \tilde{\mu}_i \quad i = A, B \quad (19)$$

Die Gleichung 19, die sich auf beliebige Additionsreaktionen verallgemeinern läßt, besagt, daß sich (für Mischungen im chemischen Gleichgewicht) die chemischen Potentiale der eingesetzten Komponenten nicht ändern, wenn zwischen der wahren und der pauschalen Betrachtungsweise gewechselt wird.

Die Gleichung 19 ist die Grundlage der Umrechnung von pauschalen und wahren Aktivitäts- bzw. Fugazitätskoeffizienten. Zunächst werden die Fugazitätskoeffizienten betrachtet. Aus der Gleichung 19 folgt in Verbindung mit den Gleichungen 3 und 4:

$$\mu_i^{\text{rein id.gas}}(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p x_i \varphi_i}{p^\ominus} = \tilde{\mu}_i^{\text{rein id.gas}}(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p \tilde{x}_i \tilde{\varphi}_i}{p^\ominus} \quad i = A, B \quad (20)$$

Dabei ist der Referenzzustand sowohl in der pauschalen als auch in der wahren Betrachtungsweise die reine Komponente  $i$  im Zustand des idealen Gases. Es gilt:

$$\mu_i^{\text{rein id.gas}} = \tilde{\mu}_i^{\text{rein id.gas}} \quad i = A, B \quad (21)$$

Diese Beziehung ist auch für den Fall erfüllt, daß in der reinen Komponente  $i$  Assoziation auftritt, da im Zustand des idealen Gases das Gleichgewicht der Assoziation vollständig auf der Seite des Monomeren liegt.

Aus den Gleichungen 20 und 21 ergibt sich für den Zusammenhang zwischen den Molbrüchen und den Fugazitätskoeffizienten in der wahren bzw. pauschalen Betrachtungsweise:

$$\tilde{\varphi}_i = \frac{x_i}{\tilde{x}_i} \varphi_i \quad i = A, B \quad (22)$$

Aus der Gleichung 22 wird deutlich, daß mit den pauschalen Fugazitätskoeffizienten  $\tilde{\varphi}_i$  sowohl chemische Wechselwirkungen (Unterschiede zwischen wahrer und pauschaler Zusammensetzung) als auch physikalische Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

Ähnliche Zusammenhänge können auch für die wahren und pauschalen Aktivitätskoeffizienten angegeben werden. Dies wird hier am Beispiel der Normierung nach Raoult (Gleichung 12) für den Fall der Betrachtung einer Mischung, in der die Komponente A gemäß der Gleichung:

$$\alpha A \rightleftharpoons C \quad (IV)$$

assoziiieren kann, erläutert. Aus den Gleichungen 12 und 19 folgt für den Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential der Komponente A in der wahren und der pauschalen Betrachtungsweise:

$$\mu_A^{\text{rein liq.}} + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A = \tilde{\mu}_A^* + RT \ln \tilde{x}_A + RT \ln \tilde{\gamma}_A \quad (23)$$

Die beiden Referenzzustände in der Gleichung 23 sind nicht gleich.  $\mu_A^{\text{rein liq.}}$  bezieht sich auf das reine flüssige Monomere A, während sich  $\tilde{\mu}_A^*$  auf den flüssigen Reinstoff A bezieht (Index: \*), der sowohl Monomere als auch Assoziante enthält. Für das pauschale chemische Potential  $\tilde{\mu}_A^*$  dieses Reinstoffs ( $\tilde{x}_A = 1, \tilde{\gamma}_A = 1$ ) gilt nach der Gleichung 23:

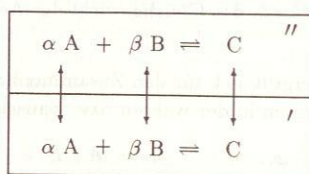
$$\tilde{\mu}_A^* = \mu_A^{\text{rein liq.}} + RT \ln x_A^* + RT \ln \gamma_A^* \quad (24)$$

Einsetzen der Gleichung 24 in die Gleichung 23 liefert:

$$\tilde{\gamma}_A = \frac{x_A}{\tilde{x}_A} \frac{\gamma_A}{\gamma_A^*} \quad (25)$$

Die Gleichung 25 beschreibt z.B. den Zusammenhang zwischen den in konventioneller Weise aus Messungen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts ermittelten, d.h. pauschalen Aktivitätskoeffizienten  $\tilde{\gamma}_A$  und der Beschreibung dieser Größe mit Modellen, die auf der wahren Betrachtungsweise beruhen.

Im folgenden werden einige Aspekte der Berechnung von Phasengleichgewichten in Systemen, in denen chemische Wechselwirkungen oder chemische Reaktionen vom Typ der Gleichung III auftreten, diskutiert. Als Beispiel wird die Berechnung des Gleichgewichtszustands in einem zweiphasigen System aus den pauschalen Komponenten A und B betrachtet, in dem in beiden Phasen die Reaktion III zur Bildung von C führt und in dem die Phasengrenze für alle drei Komponenten A, B und C transparent ist (vgl. Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Schema des Phasengleichgewichts in einem chemisch reagierendem System.

Bei einer Berechnung auf der Grundlage der wahren Zusammensetzung lauten die physikalischen Gleichgewichtsbedingungen:

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad i = A, B, C \quad (26)$$

Die verschiedenen Formulierungen, die sich für unterschiedliche Anwendungsfälle aus der Gleichgewichtsbedingung 26 (in Verbindung mit den Gleichungen 3 und 7) ergeben, sollen hier nicht näher diskutiert werden (vgl. hierzu z.B. Prausnitz et al. 1986).

Die physikalischen und die chemischen Gleichgewichtsbedingungen (Gleichungen 2 und 26) liefern zum Teil redundante Information. Wenn beispielsweise im hier betrachteten Fall

die physikalischen Gleichgewichtsbedingungen (Gleichung 26) für alle drei Spezies A, B und C berücksichtigt werden, reicht es aus, die chemische Gleichgewichtsbedingung (Gleichung 2) nur für eine der beiden Phasen zu berücksichtigen. In der zweiten Phase ist die chemische Gleichgewichtsbedingung dann automatisch erfüllt.

Alternativ zur simultanen Lösung der Bedingungen für das physikalische und chemische Gleichgewicht in Form der Gleichungen 2 und 26 kann auch direkt das aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik folgende Extremwertproblem gelöst werden, aus dem sich diese Bedingungen ableiten lassen. Für die Randbedingungen  $(T, p) = \text{const.}$  muß z.B. die Gibbssche Energie  $G$  des betrachteten Systems (vorgegebene pauschale Gesamtanzahlen) unter den durch die Mengenbilanzen (Gleichungen 13 und 14) gegebenen Nebenbedingungen minimiert werden:

$$G = \sum_{i=A,B,C} (n'_i \mu'_i + n''_i \mu''_i) \stackrel{!}{=} \min. \quad (27)$$

Mit der Frage der Redundanz der physikalischen und chemischen Gleichgewichtsbedingungen eng verknüpft ist die Möglichkeit, die Gleichgewichtsberechnung auf der Basis pauschaler Größen durchzuführen. Dabei wird vorausgesetzt, daß in allen Phasen chemisches Gleichgewicht herrscht. Es werden nur die physikalischen Gleichgewichtsbedingungen für die pauschalen Komponenten ausgewertet. Im hier betrachteten Beispiel lauten diese:

$$\tilde{\mu}'_i = \tilde{\mu}''_i \quad i = A, B \quad (28)$$

Die Gleichung 28 ist, wie aus der Gleichung 19 hervorgeht, äquivalent zur physikalischen Gleichgewichtsbedingung für die wahren Spezies A und B. Die physikalische Gleichgewichtsbedingung für die wahre Spezies C ist, wegen der Annahme des chemischen Gleichgewichts in beiden Phasen, automatisch erfüllt. Die pauschale Betrachtungsweise wird insbesondere dann angewendet, wenn eine geschlossene Lösung der chemischen Gleichgewichtsbedingungen für jede Phase angegeben werden kann (wenn die pauschalen chemischen Potentiale als Funktion der pauschalen Zusammensetzung berechnet werden können). Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, daß für die Phasengleichgewichtsberechnung Standardalgorithmen für nicht reagierende Systeme eingesetzt werden können (siehe z.B. Heideman 1983).

Auf eine eingehendere Darstellung der Anwendung der chemischen Theorie in Modellen thermodynamischer Eigenschaften von Mischungen wird hier verzichtet. Dieses Thema wurde beispielsweise kürzlich ausführlich von Abbot und Van Ness (1992) behandelt. Ferner wird auf die klassische Abhandlung von Prigogine und Defay (1954) verwiesen. Algorithmen für die Berechnung von Phasengleichgewichten in chemisch reagierenden Systemen werden z.B. von Astarita und Ocone (1989), Castier et al. (1989), Michelsen (1989), Großmann (1994), Ung und Doherty (1995) und Seider und Widagdo (1995) beschrieben.

In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für physikalisch-chemische Modelle der Stoffeigenschaften fluider Mischungen, in denen die chemische Theorie verwendet wird. Einige dieser Modelle wurden kürzlich von Abbot und Prausnitz (1994) ( $G^E$ -Modelle) und Sandler et al. (1994) (Zustandsgleichungen) beschrieben. In den meisten dieser Arbeiten wer-

den die Gleichgewichtskonstanten  $K$  genau wie die Parameter, mit denen die physikalischen Wechselwirkungen beschrieben werden, als anpaßbare Größen aufgefaßt und aus Ergebnissen thermodynamischer Messungen, wie solchen des Phasengleichgewichts, ermittelt. Nur in vergleichsweise wenigen Fällen wurden die Ergebnisse, die diese Modelle für die wahre Zusammensetzung der betrachteten Mischungen liefern, mit experimentellen Daten verglichen, wie sie die Spektroskopie liefert. Vor allem solche Arbeiten werden hier näher diskutiert.

### 2.2.2 Physikalische Theorie

Im Abschnitt 2.2.1 wurde diskutiert, wie in thermodynamischen Modellen fluider Mischungen chemische Wechselwirkungen über die chemische Theorie berücksichtigt werden können. In diesem Abschnitt werden andere Möglichkeiten zur Berücksichtigung chemischer Wechselwirkungen in solchen Modellen diskutiert, die sich unter dem Begriff *physikalische Theorie* zusammenfassen lassen. Bei der physikalischen Theorie wird kein prinzipieller Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Wechselwirkungen gemacht. Letztere werden als kurzreichende, gerichtete anziehende Wechselwirkungen beschrieben. Eines der wichtigsten Merkmale der physikalischen Theorie ist, daß (im Gegensatz zur chemischen Theorie) keine a priori Annahmen über die Art der sich bildenden neuen Spezies getroffen werden müssen. Dies kann die Modellierung assoziierender Mischungen, für die die Stöchiometrie der Assoziation häufig unbekannt ist, erleichtern. Vorteile ergeben sich insbesondere bei der Modellierung der Eigenschaften von Mischungen, in denen sich über H-Brückenbindungen dreidimensionale Netzwerke ausbilden (z.B. wäßrige Lösungen). Bezüglich einer Diskussion der Zusammenhänge zwischen physikalischer und chemischer Theorie wird auf Economou und Donohue (1991) und Sanchez und Panayiotou (1994) verwiesen.

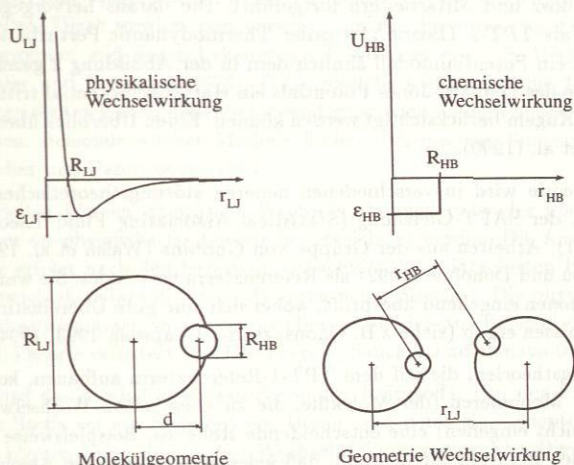
**Computersimulationen.** Mit den meisten thermodynamischen Modellen müssen zwei Probleme parallel angegangen werden: zum einen die Frage, wie die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zu modellieren sind und zum anderen die Frage, wie aus diesem Modell die makroskopischen Stoffeigenschaften berechnet werden können. Das zuletztgenannte Problem kann durch Computersimulationen, z.B. mit der Monte-Carlo Methode oder der Molekulardynamik, gelöst werden. Solchen Simulationsrechnungen liegt immer ein Modell der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zugrunde. Dabei können unterschiedliche Effekte wie Dispersionswechselwirkungen, Beiträge permanenter Dipole oder kurzreichender gerichteter (chemischer) Wechselwirkungen durch eine Überlagerung geeigneter Potentialfunktionen berücksichtigt werden.

Hierbei gibt es keinen prinzipiellen Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Wechselwirkungen. Dies soll anhand eines Beispiels erläutert werden. Die Abbildung 2 zeigt dazu ein empirisches Potentialmodell, mit dem ein assoziierender Stoff beschrieben werden kann. Physikalische Wechselwirkungen werden über das Lennard-Jones Potential ( $R_{LJ}$ ,  $\varepsilon_{LJ}$ ) berücksichtigt. Die Assoziation wird über ein Kastenpotential ( $R_{HB}$ ,  $\varepsilon_{HB}$ , hier ohne abstoßenden Beitrag) beschrieben, das in einem Abstand  $d$  vom Zentrum des Lennard-Jones

Potentials angeordnet ist. Das Paarpotential  $U_{12}$ , das die Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen 1 und 2 beschreibt, setzt sich aus dem Beitrag des Lennard-Jones- und des Kastenpotentials zusammen:

$$U_{12} = U_{LJ}(r_{LJ}^{(12)}) + U_{HB}(r_{HB}^{(12)}) \quad (29)$$

Zur Berechnung des Paarpotentials  $U_{12}$  muß nicht nur der Abstand der Moleküle 1 und 2 ( $r_{LJ}^{(12)}$ ) bekannt sein, sondern auch ihre Orientierung (und damit  $r_{HB}^{(12)}$ ). Die Potentialparameter werden so gewählt, daß pro Assoziationszentrum (Kastenpotential) nur eine 'Bindung' geschlossen werden kann. Damit wird die stöchiometrische Eigenschaft der chemischen Wechselwirkung wiedergegeben.



**Abbildung 2:** Empirisches Potentialmodell zur Simulation eines assoziierenden Stoffs.

Mit dem in der Abbildung 2 gezeigten Potentialmodell kann nur eine Dimerisierung beschrieben werden. Zur Beschreibung der Bildung von größeren Assoziaten müssen mehrere Assoziationszentren (Kastenpotentiale) pro Molekül vorgesehen werden. Durch die Verwendung des Kastenpotentials zur Modellierung der Assoziation kann eindeutig entschieden werden, ob zwei Moleküle assoziiert vorliegen. Damit können aus den Simulationsergebnissen z.B. Monomeranteile bestimmt werden. Neuere Arbeiten, in denen Simulationen assoziierender Systeme mit solchen empirischen Potentialmodellen durchgeführt wurden, stammen z.B. von Kalyuzhnyi et al. (1994), Tsangaris und de Pablo (1994) sowie aus der Arbeitsgruppe von Gubbins (Müller et al. 1994).

Daneben gibt es die Möglichkeit, chemische Wechselwirkungen über detailliertere Potentialmodelle zu beschreiben. Hier wird insbesondere auf die Arbeiten von Jorgensen und Mitarbeitern, die von Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen ausgehen, verwiesen (z.B. Jorgensen 1980a,b, 1981a,b). Jorgensen vergleicht Ergebnisse seiner Simulationsrech-

nungen mit spektroskopisch bestimmten Monomeranteilen. Solche direkten Vergleiche mit experimentellen Daten sind jedoch bei Simulationsrechnungen nicht die Regel, da diese häufig zur Überprüfung von Theorien aus der statistischen Thermodynamik durchgeführt werden (vgl. Theorie von Wertheim, nächster Abschnitt). Bezüglich eines Überblicks über das Gebiet der Computersimulation von Phasengleichgewichten mit zahlreichen Hinweisen auf die neuere Literatur wird auf Gubbins (1994) verwiesen.

**Wertheims Theorie.** Wertheim hat in einer Reihe von Arbeiten eine Näherungslösung für die Helmholtz Energie  $A$  eines Systems starrer Kugeln, die über kurzreichende, gerichtete Wechselwirkungen Assoziat bzw. Solvate bilden können, entwickelt. Diese Arbeiten wurden von Gubbins, Radosz und Mitarbeitern fortgeführt. Die daraus hervorgegangene Theorie wird häufig auch als *TPT-1-Theorie* (1st order Thermodynamic Perturbation Theory) bezeichnet. Ihr liegt ein Potentialmodell ähnlich dem in der Abbildung 2 gezeigten zugrunde, wobei an die Stelle des Lennard-Jones Potentials ein Hartkugelpotential tritt und auch Ketten aus mehreren Kugeln berücksichtigt werden können. Einen Überblick über diese Arbeiten geben Chapman et al. (1990).

Die TPT-1-Theorie wird in verschiedenen neueren störungstheoretischen Zustandsgleichungen, wie z.B. der SAFT-Gleichung (Statistical Associating Fluid Theory, Huang und Radosz 1990, 1991), Arbeiten aus der Gruppe von Gubbins (Walsh et al. 1992a,b) und denen von Economou und Donohue (1992) als Referenzterm verwendet. Sie wurde anhand von Computersimulationen eingehend überprüft, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen ergab (siehe z.B. Ghonsagi und Chapman 1993, 1994).

In allen Störungstheorien, die auf dem TPT-1-Referenzterm aufbauen, kommt dem Molenbruch  $x_{M_0}$  der Monomeren (der Moleküle, die zu chemischen Wechselwirkungen fähig sind, diese aber nicht eingehen) eine entscheidende Rolle zu. Beispielsweise ergibt sich für einen assoziierenden Reinstoff für den Fall, daß jedes Molekül nur ein Assoziationszentrum trägt, für den Beitrag der Assoziation (Dimerisierung) zur molaren Helmholtz Energie  $a$ :

$$\frac{a^{ass}}{RT} = \ln x_{M_0} - \frac{x_{M_0}}{2} + \frac{1}{2} \quad (30)$$

Der Molenbruch der Monomeren  $x_{M_0}$  wird aus der Lösung der quadratischen Gleichung:

$$x_{M_0} = \frac{1}{1 + x_{M_0} \Omega} \quad (31)$$

ermittelt. Die Größe  $\Omega$  ist ein Maß für die Assoziationsstärke:

$$\Omega = g_r \left( \exp \left( \frac{\varepsilon_{HB}}{kT} \right) - 1 \right) \varrho \kappa_{HB} \quad (32)$$

Mit den Parametern  $\varepsilon_{HB}$  und  $\kappa_{HB}$  wird die Assoziation (Dimerisierung) beschrieben.  $g_r$  ist die radiale Verteilungsfunktion für ein System harter Kugeln (Radius entsprechend  $R_{LJ}$  in der Abbildung 2), für die ein Ergebnis von Carnahan-Starling verwendet wird.  $\varrho$  ist die molare Dichte der Mischung. Der Energieparameter  $\varepsilon_{HB}$  ist die Tiefe des Kastenpotentials, mit

dem die chemische Wechselwirkung modelliert wird. Der Volumenparameter  $\kappa_{HB}$  hängt mit der Reichweite des Kastenpotentials  $R_{HB}$  zusammen (vergleiche Abbildung 2). Erwartungsgemäß wird der Molanteil  $x_{M_0}$  der Monomeren 1, wenn entweder  $\varepsilon_{HB}$ ,  $\kappa_{HB}$  oder  $\rho$  gegen Null gehen.

Da Monomeranteile in Mischungen, in denen chemische Wechselwirkungen auftreten, in vielen Fällen spektroskopisch bestimmt werden können, sind solche spektroskopischen Daten bei der Entwicklung von Modellen, die auf der TPT-1-Theorie basieren, eine interessante Ergänzung thermodynamischer Daten.

**Gittermodelle.** Eine Möglichkeit, Fluideigenschaften zu beschreiben, ist die Verwendung von Gittermodellen. Diese werden vorzugsweise zur Beschreibung der Eigenschaften von Flüssigkeiten verwendet und liegen bekannten  $G^E$ -Modellen wie z.B. UNIQUAC zugrunde (siehe z.B. Maurer und Prausnitz 1978). Gittermodelle können auf die Beschreibung von Fluiden über einen weiten Zustandsbereich erweitert werden, in dem unbesetzte Gitterplätze eingeführt werden. Beispiele solcher Modelle finden sich u.a. bei Smirnova und Victorov (1987) und Sanchez und Panayiotou (1994).

In Gittermodellen können chemische Wechselwirkungen entweder über die chemische Theorie oder über die physikalische Theorie berücksichtigt werden. Die Anwendung der chemischen Theorie erfolgt nach den bereits im Abschnitt 2.2.1 dargelegten Prinzipien (Angabe von Gleichgewichtskonstanten für die Bildung neuer Spezies). Die physikalische Theorie chemischer Wechselwirkungen in Gittermodellen wird hier am Beispiel der Lattice Fluid Hydrogen Bond Theorie erläutert (*LFHB-Theorie*, Sanchez und Panayiotou 1994).

Betrachtet wird das Modell eines assoziierenden Reinstoffs. Von den  $r$  Segmenten eines Moleküls dieses Stoffs sei ein Segment ein Donor und eines ein Akzeptor. Die restlichen  $r - 2$  Segmente können keine chemischen Wechselwirkungen eingehen. Die chemische Wechselwirkung (H-Brückenbindung) zwischen einem Donor- und einem Akzeptorsegment wird durch die drei Parameter  $u_{HB}$ ,  $s_{HB}$  und  $v_{HB}$  beschrieben. Sie kennzeichnen den Beitrag des Schließens von  $N_A$  (Avogadro-Zahl) H-Brückenbindungen zur inneren Energie, zur Entropie und zum Volumen des Systems. (Bei physikalischen Wechselwirkungen wird kein spezieller Beitrag zur Entropie berücksichtigt. Die Entropie ergibt sich dann allein aus der Zahl möglicher Anordnungen der Moleküle auf dem Gitter). Durch die Angabe von  $u_{HB}$ ,  $s_{HB}$  und  $v_{HB}$  ist auch der Beitrag des Schließens von  $N_A$  H-Brückenbindungen zur Gibbschen Energie  $G$  festgelegt:

$$g_{HB} = u_{HB} + p v_{HB} - T s_{HB} \quad (33)$$

Für die Modellierung des Beitrags der chemischen Wechselwirkungen (Assoziation) zu den thermodynamischen Funktionen des Gesamtsystems ist es entscheidend, wieviele H-Brückenbindungen geschlossen werden. Diese Zahl wird aus der (numerischen) Lösung des Minimierungsproblems, das den Gleichgewichtszustand beschreibt ( $G \stackrel{!}{=} \min.$  bei  $(T, p) = \text{const.}$ ) ermittelt. Damit können mit dem Modell auch die Anteile freier bzw. gebundener Donor- oder Akzeptorsegmente, bzw. assoziierter oder nicht assoziierter Moleküle, berechnet

werden. Angaben hierüber können in vielen Fällen auch aus spektroskopischen Messungen erhalten werden. Solche spektroskopischen Daten sind daher auch für die Entwicklung von Gittermodellen, wie dem hier diskutierten, interessant.

## 2.3 Spektroskopie

Bei spektroskopischen Untersuchungen werden Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie ausgenutzt, um Aussagen über die Eigenschaften der Materie zu erhalten. Im vorliegenden Abschnitt wird eine kurze Einführung in spektroskopische Methoden gegeben, die im Zusammenhang mit thermodynamischen Untersuchungen von Fluiden von Bedeutung sind. Ausführlichere Darstellungen finden sich z.B. bei Pavia et. al. (1979), Hesse et. al. (1991), Williams und Fleming (1991) und Schmidt (1994). Ferner wird auf die Nachschlagewerke von Hediger (1985) und Perkampus (1993) verwiesen.

### 2.3.1 Elektromagnetische Strahlung und Spektren

Elektromagnetische Strahlung kann klassisch als Welle oder quantenmechanisch als Photonenstrom betrachtet werden. Die Frequenz  $\nu$  einer elektromagnetischen Welle hängt mit der Wellenlänge  $\lambda$  über:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (34)$$

zusammen, worin  $c$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle im betrachteten Medium ist. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist der Kehrwert der Wellenlänge und damit proportional zur Frequenz:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (35)$$

Der hier interessierende Frequenz- bzw. Wellenlängenbereich elektromagnetischer Strahlung umfaßt ca. 7 Zehnerpotenzen, von der ultravioletten Strahlung, die in der UV-VIS-Spektroskopie eingesetzt wird ( $\lambda \approx 300$  nm), bis zu Radiowellen ( $\lambda \approx 3$  m), die in der NMR-Spektroskopie auftreten. Der Bereich des sichtbaren Lichts (VIS) ist vergleichsweise schmal und liegt zwischen etwa 400 nm (violett) und 750 nm (rot). Einen Überblick gibt die Abbildung 3.

Die Frequenz einer elektromagnetischen Welle in der klassischen Beschreibung ist mit der Energie der Photonen in der quantenmechanischen Beschreibung über:

$$E = h \nu \quad (36)$$

verknüpft, worin  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist. Für die Emission bzw. Absorption von Photonen gilt die Frequenzbedingung:

$$\Delta E = h \nu \quad (37)$$

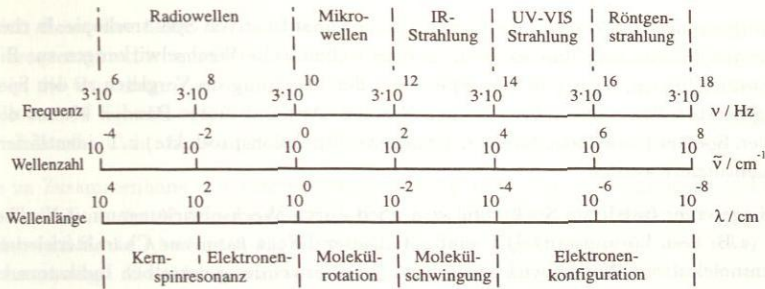


Abbildung 3: Elektromagnetisches Spektrum.

worin  $\Delta E$  den Abstand zweier Energieniveaus eines quantenmechanischen Systems kennzeichnet. Die Vorgänge werden häufig in sogenannten Termschemata dargestellt (vgl. Abbildung 4).

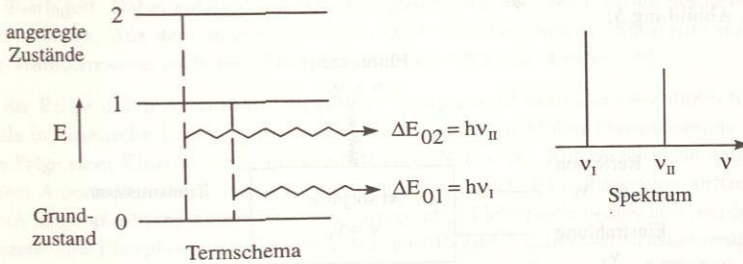


Abbildung 4: Energieniveaus eines quantenmechanischen Systems und Emission elektromagnetischer Strahlung.

Die bei der spektroskopischen Untersuchung eines Systems beobachteten Frequenzen  $\nu$  lassen sich also bestimmten quantenmechanischen Übergängen (Energiedifferenzen  $\Delta E$ ) im System zuordnen. Dabei gehören zu den Frequenzen in dem hier interessierenden weiten Bereich unterschiedliche Übergänge (vgl. Abbildung 3). Beispielsweise werden IR-Spektren im wesentlichen durch Änderungen von Schwingungsquantenzuständen von Molekülen bestimmt, UV-VIS-Spektren durch Änderungen der Elektronenkonfiguration.

Bei der spektroskopischen Untersuchung von Fluiden werden i.a. keine scharfen Banden gefunden, wie dies in der Abbildung 4 dargestellt ist. Für die Bandenverbreiterung gibt es verschiedene Ursachen. In dichten Medien wird sie insbesondere durch den Einfluß der Nachbarmoleküle hervorgerufen. Ferner reicht häufig die Dispersion des Spektrometers nicht aus, um eng beieinander liegende Energieniveaus zu unterscheiden (näheres, siehe z.B. Banwell 1983 und Hollas 1992).

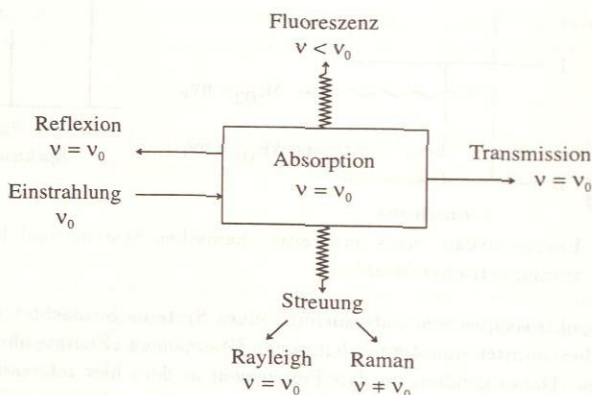
Die Intensität einer Bande ist ein Maß für die Anzahl der Moleküle, in denen der betrach-

tete Übergang auftritt. Dies ist die Grundlage der quantitativen Spektroskopie. In chemisch reagierenden Mischungen und solchen, in denen chemische Wechselwirkungen zur Bildung neuer Spezies führen, zeigen sich im Spektrum der Mischung im Vergleich zu den Spektren der eingesetzten Reinstoffe teilweise neue Banden. Anhand dieser Banden können die entstehenden Spezies (Assoziate, Solvate, Komplexe, Reaktionsprodukte) z.T. identifiziert und auch quantifiziert werden.

Die Lage einer Bande im Spektrum wird auch durch Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen (z.B. dem Lösungsmittel) beeinflusst. Dieser Effekt kann zur Charakterisierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen bzw. (bei Verwendung derselben Indikatorsubstanz in unterschiedlichen Lösungsmitteln) zur Charakterisierung der Lösungsmittleigenschaften herangezogen werden.

### 2.3.2 Überblick über spektroskopische Techniken

Fällt elektromagnetische Strahlung auf eine Probe, so können verschiedene Prozesse auftreten (vgl. Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit fluiden Proben.

An der Oberfläche des Mediums wird ein Teil der Strahlung reflektiert. Techniken, bei denen die spektrale Verteilung der reflektierten Strahlung bestimmt wird, sind insbesondere bei der Untersuchung von Oberflächen von Feststoffen gebräuchlich. Bei der Untersuchung von Fluiden finden sie nur in Sonderfällen Anwendung (*ATR-Technik*, vgl. Abschnitt 5.2).

Die Abschwächung der elektromagnetischen Strahlung beim Durchtritt durch die Probe beruht auf *Absorption* und *Streuung*. Streulicht aus klaren flüssigen Proben ist typischerweise etwa 4 - 5 Zehnerpotenzen schwächer als das einfallende Licht. Der weit überwiegende Teil des Streulichts hat die Frequenz der einfallenden Strahlung (*Rayleigh-Streuung*). Die

Intensität dieses Streulichts wird bei *klassischen Laserlichtstremessungen* untersucht. Sehr kleine Frequenzverschiebungen treten allerdings auch beim Rayleigh-Streulicht auf. Dieser Effekt ist die Grundlage der *dynamischen Laserlichtstreuung*. Ein geringer Teil des Streulichts (etwa 0.01 %) erfährt bei der Streuung eine deutliche Frequenzverschiebung gegenüber dem einfallenden Licht. Dieser Effekt ist die Grundlage der *Raman-Spektroskopie*.

Die im Zusammenhang mit thermodynamischen Untersuchungen wichtigste spektroskopische Technik ist die *Absorptionsspektroskopie* (im UV-, VIS- und IR-Bereich). Gemessen wird dabei i.d.R. die Abschwächung der Strahlung beim Durchtritt durch die Probe (*Transmissionsmessung*). Ein Absorptionsspektrometer besteht im wesentlichen aus einer Strahlungsquelle, einem Monochromator (z.B. einem Gitter), in dem das Licht spektral zerlegt wird, und einem Detektor, von dem die Intensität des Lichts (in Abhängigkeit von der Frequenz bzw. Wellenlänge) nach dem Durchtritt durch die Probe erfaßt wird. Eine Alternative zur Verwendung eines Monochromators bietet die *Fourier-Transformations (FT) Technik*. Dabei wird der einfallende Strahl in einem Strahlteiler zerlegt. Ein Teil wird über einen beweglichen Spiegel geleitet, der andere über einen festen. Anschließend werden beide Strahlen wieder überlagert. Dabei entsteht ein *Interferogramm*, das von der *Position des beweglichen Spiegels* abhängt. Aus dem Interferogramm ergibt sich das gesuchte Spektrum durch eine Fourier-Transformation (näheres, siehe z.B. Banwell 1983 oder Hollas 1992).

Die der Probe durch Absorption zugeführte Energie wird normalerweise durch Stöße der Moleküle in kinetische Energie umgesetzt. Eine Ausnahme bilden fluoreszierende Proben, die (als Folge einer Einstrahlung) Licht emittieren. Neben der *Fluoreszenz*, die unmittelbar nach dem Ausschalten der Lichtquelle abklingt, kann auch *Phosphoreszenz* auftreten, die z.T. noch lange nach dem Ausschalten der anregenden Lichtquelle beobachtet werden kann. Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden unter dem Begriff *Lumineszenz* zusammengefaßt.

Jeder Körper sendet elektromagnetische Strahlung aus. Bei Temperaturen im Umgebungstemperaturbereich handelt es sich dabei im wesentlichen um IR-Strahlung. In Einzelfällen wird - insbesondere als Alternative zur IR-Absorptionsspektroskopie - die spektrale Verteilung dieser Strahlung gemessen, um Rückschlüsse auf Fluideigenschaften zu ziehen (*Emissionsspektroskopie*). Eine kurze Erörterung dieses Themas findet sich z.B. bei Günzler und Böck (1990).

Eine Sonderstellung unter den spektroskopischen Techniken nehmen die Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (*NMR-Spektroskopie*) und die Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (*ESR-Spektroskopie*) ein. Diese Techniken beruhen darauf, daß es in einem äußeren Magnetfeld zu einer Aufspaltung der Energieniveaus der Kernspinzustände bzw. der Elektronenspinquantenzustände kommt, die spektroskopisch untersucht werden kann. Im Zusammenhang mit thermodynamischen Untersuchungen ist vor allem die NMR-Spektroskopie interessant.

Spektroskopische Untersuchungen können in einem weiten Temperaturbereich und bis hin zu sehr hohen Drücken durchgeführt werden. *Durch Einsatz der Lichtleitertechnik* können

dabei teilweise die Meßzelle und das Spektrometer räumlich voneinander getrennt werden. Einige neuere Arbeiten, in denen Meßanordnungen für spektroskopische Untersuchungen in einem weiten Zustandsbereich beschrieben sind, stammen z.B. von Suppes und McHugh (1989), Betts und Bright (1990a), Buback (1991) und Gregg et al. (1994).

### 2.3.3 Lambert-Beersches Gesetz

Der quantitativen Auswertung von Absorptionsspektren liegt ein Zusammenhang zugrunde, der auf Arbeiten von Bouguer, Lambert und Beer zurückgeht, die im 17. und 18. Jahrhundert durchgeführt wurden. Das zugehörige Gesetz wird meist nur als *Lambert-Beersches Gesetz* bezeichnet. Wegen seiner Bedeutung und weil dabei einige spektroskopische Grundbegriffe eingeführt werden können, wird es hier kurz abgeleitet.

Die Energie, die durch elektromagnetische Strahlung pro Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung transportiert wird, wird *Intensität*  $I$  genannt. Die Intensität in einem differentiellen Frequenzbereich  $d\nu$  um die Frequenz  $\nu$  ist:

$$dI = i_\nu d\nu \quad (38)$$

Hierin ist  $i_\nu$  die *spektrale Intensität* der Strahlung. Für die *Gesamtintensität*  $I_{ges}$  folgt:

$$I_{ges} = \int_0^\infty i_\nu d\nu \quad (39)$$

Betrachtet wird im folgenden die Abschwächung elektromagnetischer Strahlung beim Durchtritt durch eine Probe der Schichtdicke  $d$ . Die spektrale Intensität der auf eine Probe auftreffenden elektromagnetischen Strahlung (Frequenz  $\nu$ ) sei  $i_{\nu,0}$ , die spektrale Intensität der Strahlung nach Durchlaufen der Probe sei  $i_{\nu,d}$ . Unter der Annahme, daß die Abnahme der spektralen Intensität der Strahlung  $di_\nu$  in einer differentiellen Schicht der Dicke  $dx$  an der Stelle  $x$  proportional zu  $i_\nu(x)$  ist:

$$di_\nu = -\Lambda_\nu i_\nu dx \quad (40)$$

und daß der Proportionalitätsfaktor  $\Lambda_\nu$  konstant ist, folgt:

$$\ln \frac{i_{\nu,d}}{i_{\nu,0}} = -\Lambda_\nu d \quad (41)$$

Der Quotient  $i_{\nu,d}/i_{\nu,0}$  wird auch als *Transmission*  $T_\nu$  bezeichnet. Für die *Absorption*  $A_\nu$  gilt:

$$A_\nu = 1 - T_\nu = 1 - \frac{i_{\nu,d}}{i_{\nu,0}} \quad (42)$$

Im folgenden wird zunächst vorausgesetzt, daß bei der betrachteten Frequenz nur ein bestimmter Probeninhaltsstoff absorbiert. Es ist naheliegend anzunehmen, daß der Faktor  $\Lambda_\nu$  proportional zu der Anzahl der Moleküle des absorbierenden Stoffs in der betrachteten differentiellen Schicht und damit proportional zu dessen Molarität  $c$  (Molzahl / Volumen) ist.

Ferner wird aus historischen Gründen in der Gleichung 41 meist der dekadische statt des natürlichen Logarithmus verwendet. Damit folgt aus der Gleichung 41:

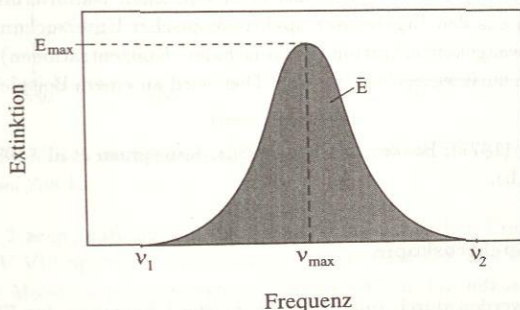
$$E_\nu = \log_{10} \left( \frac{i_{\nu,0}}{i_{\nu,d}} \right) = \varepsilon_\nu c d \quad (43)$$

Dies ist die grundlegende Formulierung des Lambert-Beerschen Gesetzes. Hierin ist  $E_\nu$  die Extinktion,  $\varepsilon_\nu$  ist der Extinktionskoeffizient. Sind Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_\nu$  und Schichtdicke  $d$  bekannt, kann die Molarität  $c$  der absorbierenden Spezies aus der Messung der Extinktion  $E_\nu$  ermittelt werden.

Falls  $N$  Komponenten  $i$  bei der betrachteten Frequenz absorbieren, gilt:

$$E_\nu = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\nu,i} c_i d \quad (44)$$

Alternativ zur quantitativen Auswertung der Extinktion bei einer bestimmten Frequenz besteht die Möglichkeit einer integralen Auswertung von Extinktionsbanden. Der Unterschied zwischen beiden Verfahren wird in der Abbildung 6 verdeutlicht.



**Abbildung 6:** Quantitative Auswertung spektraler Banden: maximale Extinktion  $E_{\max}$  und integrale Extinktion  $\bar{E}$ .

Zunächst wird der Fall einer isolierten Bande diskutiert (ohne Überlappung mit anderen Banden, siehe Abbildung 6). Bei der integralen Auswertung einer solchen Bande wird die Extinktion über den gesamten Bereich der Bande integriert:

$$\bar{E}_\nu = \int_{\nu_1}^{\nu_2} E_\nu d\nu = \bar{\varepsilon}_\nu c d \quad (45)$$

Hierin ist  $\bar{E}_\nu$  die integrale Extinktion und  $\bar{\varepsilon}_\nu$  der zugehörige integrale Extinktionskoeffizient. Entsprechende Formulierungen ergeben sich bei Verwendung der Wellenlänge  $\lambda$  bzw. der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  statt der Frequenz  $\nu$ . Im Zusammenhang mit den integralen Extinktionen  $\bar{E}$  und den integralen Extinktionskoeffizienten  $\bar{\varepsilon}$  ist es (im Gegensatz zur Extinktion  $E$  und zum Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ ) wesentlich, ob zur Kennzeichnung der spektralen Eigenschaft  $\nu$ ,

$\lambda$  oder  $\tilde{\nu}$  verwendet wird. Als Folge der Integration (vgl. Gleichung 45) haben  $\bar{E}_\nu$ ,  $\bar{E}_\lambda$ ,  $\bar{E}_{\tilde{\nu}}$  (bzw.  $\bar{\epsilon}_\nu$ ,  $\bar{\epsilon}_\lambda$ ,  $\bar{\epsilon}_{\tilde{\nu}}$ ) unterschiedliche Dimensionen.

Bei der integralen Auswertung überlappender Banden wird zunächst ein Ansatz für die Form der zu beschreibenden Banden gewählt. Hierfür wird häufig die sogenannte *Lorentz-Gauß Funktion* verwendet, die hier in ihrer Formulierung mit der Frequenz  $\nu$  angegeben wird:

$$E_\nu(\nu) = \frac{E_{max}}{1 + a^2(\nu - \nu_{max})^2} \exp(-b^2(\nu - \nu_{max})^2) \quad (46)$$

Die Festlegung der Parameter der Lorentz-Gauß Funktionen ( $E_{max}$ ,  $\nu_{max}$ ,  $a$  und  $b$ ) der einzelnen Banden erfolgt durch Minimierung der (absoluten) Abweichungen zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum. Für jede Bande wird die integrale Extinktion  $\bar{E}$  aus einer numerischen Integration der Lorentz-Gauß Funktion ermittelt. Aus der integralen Extinktion  $\bar{E}$  erfolgt die Bestimmung der Molarität  $c$  nach der Gleichung 45.

Die hier besonders interessierende quantitative Auswertung von Banden, die von Substanzen verursacht sind, die nicht als Reinstoffe zur Verfügung stehen (Assoziate, Solvate, Komplexe, bestimmte Produkte chemischer Reaktionen), wird dadurch erschwert, daß die Extinktionskoeffizienten solcher Banden nicht aus einer einfachen Kalibrierung bestimmt werden können. Sie müssen aus den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen von Proben unterschiedlicher Einwaagekonzentrationen (pauschalen Konzentrationen) unter Verwendung von Massenbilanzen zurückgerechnet werden. Dies wird an einem Beispiel im Abschnitt 3.2.1 näher diskutiert.

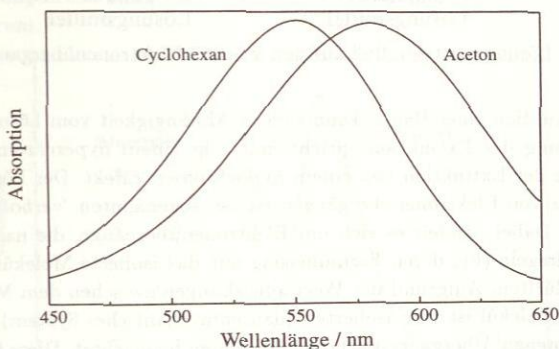
**Literatur:** Young (1977), Barker und Fox (1980), Kauppinen et al. (1981), Hediger (1985), Fuller et al. (1988a,b).

### 2.3.4 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren werden durch quantenmechanische Übergänge der Elektronenkonfiguration von Molekülen bestimmt. Im hier interessierenden Wellenlängenbereich zwischen etwa 180 und 800 nm sind dabei Änderungen der Konfiguration der äußeren, bindenden Elektronen entscheidend. Es gibt unterschiedliche Typen von Elektronenübergängen. Bezüglich einer Einführung hierzu wird beispielsweise auf Pavia et. al. (1979), Williams und Fleming (1991) oder Schmidt (1994) verwiesen. Hier wird als Beispiel der sogenannte  $\pi \rightarrow \pi^*$  Elektronenübergang betrachtet.  $\pi \rightarrow \pi^*$  Elektronenübergänge werden in Molekülen, die Mehrfachbindungen ( $\pi$  Elektronen) enthalten, beobachtet. Dabei bezeichnet  $\pi$  den elektronischen Grundzustand und  $\pi^*$  den angeregten Zustand. In vielen Fällen ändert sich beim Elektronenübergang im wesentlichen nur die Elektronenkonfiguration einer bestimmten Gruppe im Molekül (z.B. C=O). Solche UV-VIS-aktiven Gruppen werden *chromophore Gruppen* genannt. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen sich beim Elektronenübergang die Elektronenkonfiguration des gesamten Moleküls deutlich ändert, wie z.B. beim  $\pi \rightarrow \pi^*$  Elektronenübergang in Molekülen, in denen konjugierte Doppelbindungen vorliegen. Bei Elektronenübergängen

ändern sich die elektrostatischen Eigenschaften des Moleküls, wie z.B. seine Polarität.

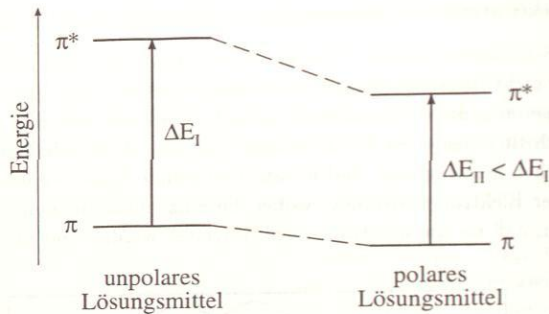
Die in UV-VIS-Spektren flüssiger Proben beobachteten Banden sind häufig breit und nur schwach oder nicht strukturiert (vgl. Abbildung 7). Dies hängt, neben dem Einfluß der Lösungsumgebung, damit zusammen, daß sich bei einem bestimmten Elektronenübergang auch der Schwingungs- und Rotationsquantenzustand des Moleküls ändern können. Die unterschiedlichen Schwingungs- und Rotationszustände führen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus der Elektronenzustände, wobei die einzelnen Energieniveaus häufig so eng beieinander liegen, daß sie im Spektrum nicht aufgelöst werden und nur eine breite Bande auftritt.



**Abbildung 7:** UV-VIS-Absorptionsspektren von Phenolblau in Cyclohexan und Aceton bei 298 K.

Die Abbildung 7 zeigt, daß das Lösungsmittel einen deutlichen Einfluß auf die Position von Banden in UV-VIS-Spektren haben kann. Dies erklärt sich aus den unterschiedlichen Eigenschaften des Moleküls im angeregten Zustand und im Grundzustand. Beim  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang ist beispielsweise der angeregte  $\pi^*$ -Zustand polarer als der  $\pi$ -Grundzustand. Der angeregte Zustand wird daher bei einem Wechsel des Lösungsmittels von einem unpolaren zu einem polaren Stoff stärker stabilisiert als der Grundzustand (siehe Abbildung 8). Dadurch wird die Energiedifferenz  $\Delta E$  beim  $\pi \rightarrow \pi^*$  Elektronenübergang bei Verwendung eines polaren Lösungsmittels kleiner als bei Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels (die  $\pi \rightarrow \pi^*$  Absorptionsbande wird zu kleineren Frequenzen  $\nu$  (größeren Wellenlängen  $\lambda$ ) verschoben). Neben der Polarität können auch die Acidität und die Basizität des Lösungsmittels die Lage von Banden in UV-VIS-Spektren beeinflussen.

Allgemein wird die Abhängigkeit der Position von Banden vom verwendeten Lösungsmittel als *solvatochromer Effekt* bezeichnet. Eine Verschiebung zu großen Wellenlängen (Rotverschiebung) wird *bathochromer Shift* genannt, der umgekehrte Fall (Blauverschiebung) *hypsochromer Shift*. Solvatochrome Effekte werden zur Charakterisierung von Lösungsmiteleigenschaften verwendet.



**Abbildung 8:** Lösungsmiteleinfluß auf den  $\pi \rightarrow \pi^*$  Elektronenübergang.

Auch die Extinktion einer Bande kann sich in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ändern. Bei einer Erhöhung der Extinktion spricht man von einem *hyperchromen Effekt*, bei einer Erniedrigung der Extinktion von einem *hypochromen Effekt*. Der Lösungsmiteleinfluß auf die Intensität von Elektronenübergängen ist bei sogenannten 'verbotenen' Übergängen besonders stark. Dabei handelt es sich um Elektronenübergänge, die nach quantenmechanischen Auswahlregeln (bei deren Formulierung nur das isolierte Molekül betrachtet wird) nicht auftreten dürften. Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem Molekül und seiner Umgebung (das Molekül ist kein isoliertes quantenmechanisches System) werden trotzdem zu solchen 'verbotenen' Übergängen gehörende Banden beobachtet. Diese haben in Lösungsmitteln, die nur schwache Wechselwirkungen mit dem untersuchten Molekül aufweisen, eine sehr niedrige Extinktion. Treten jedoch starke Wechselwirkungen auf, so kann es zu einer erheblichen Erhöhung der Extinktion kommen (hyperchromer Effekt). Auch solche Effekte werden zur Charakterisierung von Lösungsmiteleigenschaften verwendet.

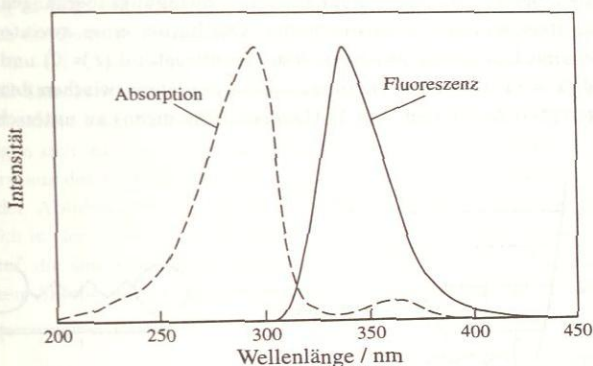
Die quantitative Auswertung von UV-VIS-Spektren erfolgt über das Lambert-Beersche Gesetz, wobei meist die Extinktion bei einer oder mehreren festen Wellenlängen verwendet wird. Ein typischer Anwendungsfall ist die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten der Bildung von EPD-EPA-Komplexen, die in UV-VIS-Spektren charakteristische Banden (Charge-Transfer Banden) aufweisen, wie sie z.B. von Andrews und Keefer (1964), Foster (1973) und Perkampus (1992) beschrieben wird.

**Literatur:** Pavia et. al. (1979), Hesse et. al. (1991), Williams und Fleming (1991), Perkampus (1992), Schmidt (1994).

### 2.3.5 Fluoreszenzspektroskopie

Bei der Fluoreszenzspektroskopie wird die zu untersuchende Probe wie bei der UV-VIS-Absorptionsspektroskopie mit Licht im UV-VIS-Bereich bestrahlt. Gemessen wird jedoch nicht die transmittierte Intensität sondern die unter einem Winkel von  $90^\circ$  zur Einstrahlung auf-

tretende, die bei fluoreszierenden Proben weit über der des schwachen Streulichts liegt. Dies hängt mit den Vorgängen bei der Rückkehr der Moleküle aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand zusammen. Normalerweise wird die bei der Einstrahlung aufgenommene Energie durch Stöße mit anderen Molekülen abgegeben, wobei keine Strahlung emittiert wird. Daneben kann jedoch auch ein Rücksprung in den Grundzustand unter Emission elektromagnetischer Strahlung erfolgen (Fluoreszenz). Da der Rücksprung i.a. erst stattfindet, nachdem der angeregte Zustand schon einen Teil seiner Energie durch Stoßprozesse verloren hat, sind die Banden in Fluoreszenzspektren im Vergleich zu den zugehörigen Banden in UV-VIS-Absorptionsspektren zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Abbildung 9 zeigt als Beispiel ein Fluoreszenzspektrum von Diphenylamin im Vergleich zu einem Absorptionsspektrum.



**Abbildung 9:** Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von Diphenylamin in Cyclohexan bei Raumtemperatur (nach Sadtler 1974).

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung  $I_{fluor}$  ist proportional zu der Intensität der absorbierten Strahlung  $I_{abs}$ :

$$I_{fluor} = \Phi I_{abs} \quad (47)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\Phi$  ist die *Quantenausbeute der Fluoreszenz*. Aus der Gleichung 47 folgt in Verbindung mit dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$I_{fluor} = \Phi I_0 \left(1 - 10^{(-\epsilon c d)}\right) \quad (48)$$

Eine Reihenentwicklung des Exponentialterms in der Gleichung 48 zeigt, daß für kleine Molaritäten  $c$  der fluoreszierenden Komponente eine Proportionalität zwischen  $c$  und der Intensität der Fluoreszenzstrahlung  $I_{fluor}$  besteht:

$$I_{fluor} \sim c \quad (49)$$

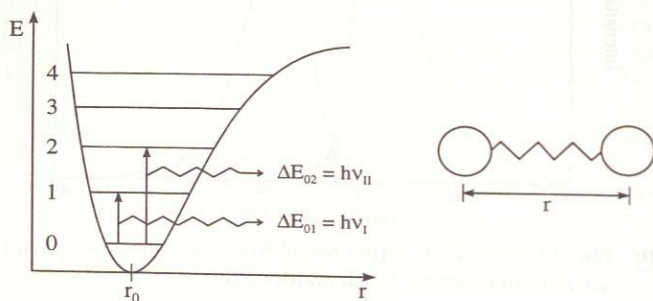
Die quantitative Auswertung von Fluoreszenzspektren basiert in den meisten Fällen auf der Gleichung 49. Die Fluoreszenzspektroskopie kann auch für die Untersuchung hochverdünnter

Lösungen eingesetzt werden, da die am Detektor ankommende Intensität selbst proportional zur gesuchten Konzentration ist. Hingegen muß bei der UV-VIS-Absorptionsspektroskopie die Differenz zweier Größen (der Logarithmen der eingestrahlten und der transmittierten Intensität) ausgewertet werden, die sich für verdünnte Lösungen kaum unterscheiden.

**Literatur:** Pesce et al. (1971), Hediger (1985), Guilbault (1990), Perkampus (1992), Schmidt (1994).

### 2.3.6 IR-Spektroskopie

IR-Spektren werden durch Übergänge zwischen Schwingungs- und Rotationsquantenzuständen von Molekülen bestimmt. Die Vorgänge bei Schwingungsübergängen werden in der Abbildung 10 am Beispiel einer anharmonischen Oszillation eines zweiatomigen Moleküls dargestellt. Dabei sind Übergänge zwischen dem Grundzustand ( $i = 0$ ) und dem ersten angeregten Zustand ( $i = 1$ ) (Grundschiwingung), und Übergänge zwischen dem Grundzustand und höheren angeregten Zuständen ( $i > 1$ ) (Oberschwingungen) zu unterscheiden.



**Abbildung 10:** Schwingungsenergieniveaus und Beispiele für Schwingungsübergänge bei anharmonischer Oszillation eines zweiatomigen Moleküls.

Bei harmonischen Molekülschwingungen ist der Unterschied  $\Delta E$  der Energien zweier benachbarter Quantenzustände immer gleich groß. Deshalb gilt für die Frequenzen der Übergänge zwischen dem Grundzustand und höheren angeregten Zuständen:

$$\nu_{0 \rightarrow i}^{\text{harm}} = i \nu_{0 \rightarrow 1}^{\text{harm}} \quad (50)$$

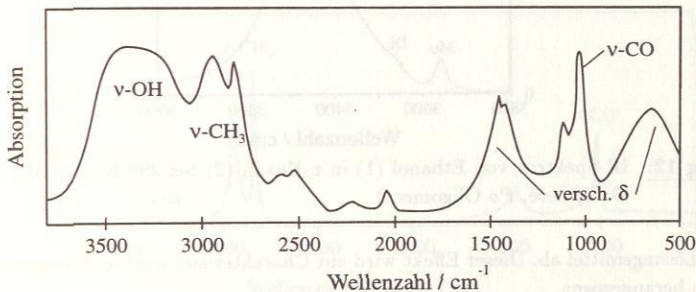
Für reale, anharmonische Molekülschwingungen liefert die Gleichung 50 Anhaltswerte. Oberschwingungen werden demnach im kurzwelligeren Bereich (bei höheren Wellenzahlen) beobachtet. Sie liegen z.T. im *NIR-Bereich* (nahes Infrarot:  $4000 - 12\,500 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Intensität von Oberschwingungsbanden liegt deutlich unter der der zugehörigen Grundschiwingungsbanden (typisch etwa:  $I_{0 \rightarrow 2} / I_{0 \rightarrow 1} = 0.1$ ).

Ein nichtlineares  $N$ -atomiges Molekül hat  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade. Ebensoviele Grundschiwingungsbanden können auftreten. Dabei werden verschiedene Schwingungsformen

unterschieden. Die wichtigsten sind *Valenzschwingungen* (Streckschwingungen längs einer chemischen Bindung) und *Deformationsschwingungen* (z.B. Torsions- oder Pendelschwingungen). Für die Bezeichnung von Valenzschwingungen wird der Buchstabe  $\nu$  verwendet, für Deformationsschwingungen der Buchstabe  $\delta$ .

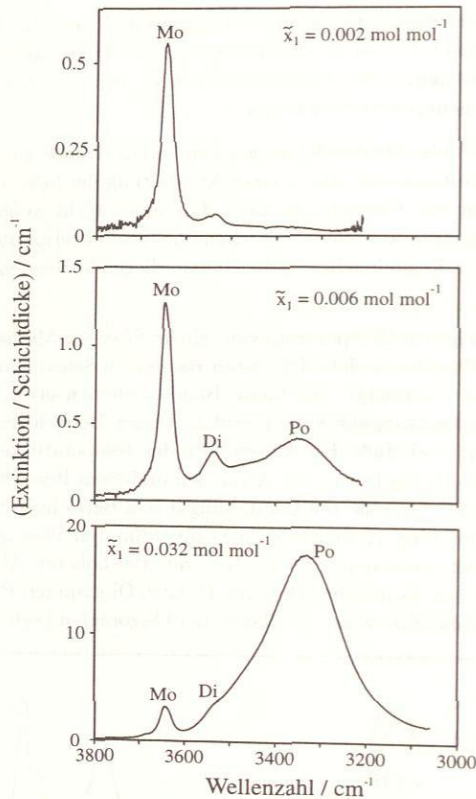
Zusammen mit der Änderung des Schwingungsquantenzustands treten auch Änderungen des Rotationsquantenzustands auf, die zu einer Aufspaltung der Schwingungsenergieniveaus führen. In IR-Spektren der Flüssigphase kann dies meist nicht aufgelöst werden. In IR-Gasphasenspektren hingegen werden in Bereichen, die einem bestimmten Schwingungsübergang zugeordnet sind, z.T. zahlreiche eng beieinanderliegende Banden beobachtet (*Rotationsfeinstruktur*).

Die Abbildung 11 zeigt ein IR-Spektrum von reinem flüssigen Methanol bei Raumtemperatur, wobei auch die Zuordnung der wichtigsten Banden zu Schwingungsformen angegeben ist (hier jeweils  $0 \rightarrow 1$  Übergang). Die breite Bande zwischen etwa  $3100$  und  $3700 \text{ cm}^{-1}$  wird von der OH-Streckschwingung hervorgerufen. Dieser Bereich wird durch H-Brückenbindungen entscheidend beeinflusst. Bei Änderungen der Temperatur oder einer Verdünnung des Alkohols zeigen sich im Spektrum von Alkoholen in diesem Bereich z.T. deutliche Änderungen. Dies wird aus der vergrößerten Darstellung dieses Bereichs in Spektren von Ethanol in n-Hexan in der Abbildung 12 deutlich. In hochverdünnten Lösungen liegt der Alkohol fast ausschließlich in der monomeren Form (*Mo*) vor. Bei höheren Alkoholkonzentrationen treten Banden auf, die den Assoziaten (Dimeren *Di* bzw. Oligomeren *Po*) zugeordnet werden können. Im reinen Alkohol überwiegt die Bande der Oligomeren (vgl. Abbildung 11).



**Abbildung 11:** IR-Spektrum von reinem flüssigen Methanol bei Raumtemperatur (nach Schrader und Meier 1974).

IR-Spektren können deshalb dazu verwendet werden, quantitative Angaben über H-Brückenbindungen zu ermitteln. Hierauf wird im Abschnitt 3.2 genauer eingegangen. Die quantitative Auswertung von Banden in IR-Absorptionsspektren erfolgt über das Lambert-Beersche Gesetz, wobei sowohl die Auswertung von Extinktionen bei festen Wellenzahlen als auch die integrale Auswertung von Banden eingesetzt wird. Ebenso wie in der UV-VIS-Spektroskopie hängt auch in der IR-Spektroskopie die Lage einer Bande im Spektrum vom



**Abbildung 12:** IR-Spektren von Ethanol (1) in n-Hexan (2) bei 298 K (*Mo* Monomere, *Di* Dimere, *Po* Oligomere).

gewählten Lösungsmittel ab. Dieser Effekt wird zur Charakterisierung von Lösungsmitelei-  
genschaften herangezogen.

**Literatur:** Bellamy (1975), Pavia et al. (1979), Günzler und Böck (1990), Hesse et. al. (1991), Williams und Fleming (1991).

### 2.3.7 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie beruht auf der Untersuchung des Teils des Streulichts aus einer Probe, das bei der Streuung eine Frequenzverschiebung erfährt. Die Intensität dieses Raman-Streulichts liegt typischerweise um etwa einen Faktor  $10^8$  unter der des eingestrahnten Lichts.

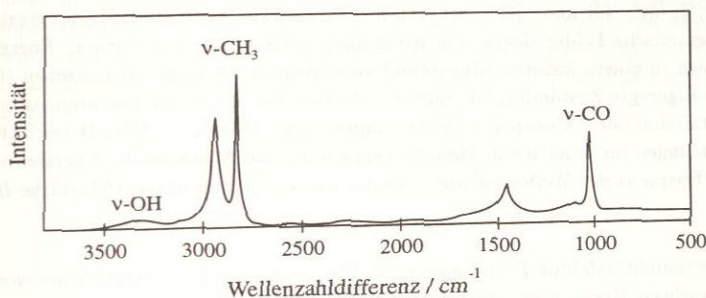
Die Frequenzverschiebung des Raman-Streulichts beruht auf einer Energieübertragung beim Streuprozeß. Es gilt:

$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu) \quad (51)$$

worin  $\nu$  die Frequenz des Raman-Streulichts und  $\nu_0$  die der Einstrahlung ist. Die Anregung erfolgt bei der Ramanspektroskopie mit Lasern im VIS- oder NIR-Bereich, wobei die Anregung im NIR-Bereich den Vorteil hat, daß störende Fluoreszenz häufig vermieden werden kann. Allerdings wird im NIR-Bereich wegen der ausgeprägten Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Wellenlänge ( $I_S \sim \lambda^{-4}$ ) eine höhere Laserintensität benötigt.

Die in der Ramanspektroskopie beobachteten Energiedifferenzen  $\Delta E$  gehören, wie die in der IR-Spektroskopie, zu Schwingungs- und Rotationsübergängen in Molekülen. Geht das Molekül beim Streuprozeß in einen angeregten Zustand (höhere Energie) über, so liegt die beobachtete Frequenz des Raman-Streulichts unter der der Einstrahlung (Stokes-Linien). Trifft das eingestrahlte Licht jedoch auf ein Molekül im angeregten Zustand, so kann dieses beim Streuprozeß Energie abgeben, wodurch sich die Frequenz des Streulichts im Vergleich zu der der Einstrahlung erhöht (Anti-Stokes Linien, die schwächer als die Stokes-Linien sind).

Auf der Abszisse von Raman-Spektren wird die Frequenzdifferenz  $\nu_0 - \nu$  (bzw. die Wellenzahldifferenz  $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$ ) aufgetragen, auf der Ordinate die Intensität der Raman-Strahlung. Als Beispiel zeigt die Abbildung 13 ein Raman-Spektrum von reinem flüssigen Methanol bei Raumtemperatur. Dargestellt ist der Bereich der Stokes-Linien, die hier, wie in den meisten Flüssigphasenspektren, aufgrund der nicht mehr auflösbaren Rotationsfeinstruktur als breite Banden auftreten.



**Abbildung 13:** Raman-Spektrum von reinem flüssigen Methanol bei Raumtemperatur (nach Schrader und Meier 1974).

Ein Vergleich der Abbildungen 11 und 13 zeigt, daß IR-Spektren und Raman-Spektren häufig ähnliche Informationen enthalten, da in beiden Fällen Schwingungs- bzw. Rotationsübergänge in Molekülen beobachtet werden. Allerdings können i.a. weder mit der IR-Spektroskopie noch mit der Ramanspektroskopie alle prinzipiell möglichen Schwingungs-/Rotationsübergänge erfaßt werden. Welche Übergänge beobachtet werden können, wird von sogenannten *Auswahlregeln* beschrieben. Bedingung für das Auftreten der IR-Absorption ist

dabei die Änderung des Dipolmoments beim Schwingungsübergang. Für das Auftreten der Raman-Streuung hingegen ist die Änderung der Polarisierbarkeit beim Schwingungsübergang entscheidend. In vielen Fällen ergänzen sich deshalb die Informationen, die die IR-Absorptionsspektroskopie und die Ramanspektroskopie liefern. Es gibt auch Fälle, in denen nur eine der beiden Methoden sinnvoll anwendbar ist. Beispielsweise ist die Untersuchung wäßriger Lösungen mit der IR-Spektroskopie wegen der hohen Absorption des Wassers in weiten Bereichen des Infraroten schwierig, während sie mit der Ramanspektroskopie vergleichsweise unproblematisch ist.

Die Ermittlung quantitativer Ergebnisse mit der Ramanspektroskopie beruht darauf, daß die Intensität der Raman-Strahlung proportional zur Molarität der die Raman-Streuung verursachenden Komponente ist (näheres siehe z.B. Weber 1979):

$$i_{\nu, \text{ram}} \sim c \quad (52)$$

**Literatur:** Weber (1979), Banwell (1983), Gardiner und Graves (1989), Günzler und Böck (1990), Hesse et. al. (1991), Williams und Fleming (1991) Hollas (1992), Chase und Rabolt (1994).

### 2.3.8 NMR-Spektroskopie

Atomkerne mit ungerader Massen- oder Ladungszahl besitzen einen Drehimpuls (Kernspin) und damit wegen ihrer Ladung ein magnetisches Moment. Zu diesen Kernen zählen beispielsweise  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  und  $^{17}\text{O}$  (hochgestellt: Massenzahl, tiefgestellt: Ladungszahl). Ohne äußere magnetische Felder liegen alle Kernspinquantenzustände auf einem Energieniveau, während sich in einem äußeren Magnetfeld verschiedene Energieniveaus ergeben (Grundzustand und angeregte Zustände). Übergänge zwischen diesen Kernspinquantenzuständen sind mit der Emission oder Absorption elektromagnetischer Wellen im MHz-Bereich (Radiowellen, Wellenlängen im Bereich von Metern) verbunden. Die Abstände der Energieniveaus und damit die Frequenz der Wellen ist proportional zur angelegten Magnetfeldstärke  $H_0$ :

$$\Delta E = \Gamma H_0 = h \nu \quad (53)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\Gamma$  und damit die Frequenz  $\nu$  wird im wesentlichen von der Art des untersuchten Kerns bestimmt. Allerdings ergeben sich bei unterschiedlicher Position gleicher Kerne in einem Molekül aufgrund der unterschiedlichen Abschirmung des äußeren Felds durch die Elektronen kleine Unterschiede in der Frequenz  $\nu$ , die in der Größenordnung von ppm liegen. Ferner können auch Nachbarmoleküle die Lage der Frequenz  $\nu$  beeinflussen (Lösungsmittelleffekt).

Die für Untersuchungen mit der NMR-Spektroskopie wichtigsten Kerne sind  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ . Bei Untersuchungen mit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie reicht in vielen Fällen der natürlich vorkommende  $^{13}\text{C}$ -Anteil im Kohlenstoff (etwa 1%) aus, um quantitativ auswertbare NMR-Spektren zu erhalten.

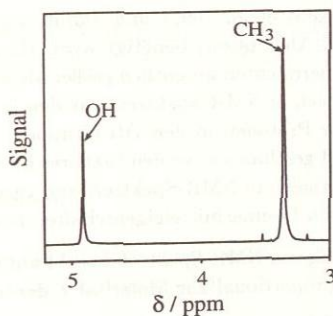
Ein NMR-Spektrometer besteht im wesentlichen aus einem starken Elektromagneten sowie aus einem Sender und einem Empfänger elektromagnetischer Strahlung im MHz-Bereich. Für die Aufnahme eines NMR-Spektrums kann z.B. bei einer festen Magnetfeldstärke  $H_0$  die Frequenz  $\nu$  des Senders variiert werden. Erfüllt die Sendefrequenz für eine bestimmte Kernsorte in der Probe die Bedingung der Gleichung 53, so koppeln das vom Sender erzeugte und das vom Kernspin hervorgerufene elektromagnetische Feld (*Kernspinresonanz*). Dabei werden aufgrund der Absorption elektromagnetischer Strahlung energiereichere Kernspinzustände verstärkt besetzt. Der Rücksprung auf die Ausgangszustände erfolgt unter Emission elektromagnetischer Strahlung. Diese emittierte Strahlung wird vom Empfänger erfaßt und weiter ausgewertet.

In NMR-Spektren wird das vom Detektor registrierte Signal gegen die sogenannte *chemische Verschiebung*  $\delta$  aufgetragen. Die chemische Verschiebung ist ein Maß für die Resonanzfrequenz  $\nu$ :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \quad (54)$$

Hierin ist  $\nu_0$  die Resonanzfrequenz eines Standards (für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren z.B. häufig das Signal der Protonen in Tetramethylsilan, TMS). Im Gegensatz zur Frequenz  $\nu$  ist die chemische Verschiebung  $\delta$  nicht von der angelegten Feldstärke abhängig. Eine hohe Feldstärke führt jedoch zu einem besseren Dispersionsvermögen (Auflösungsvermögen) des NMR-Spektrometers.

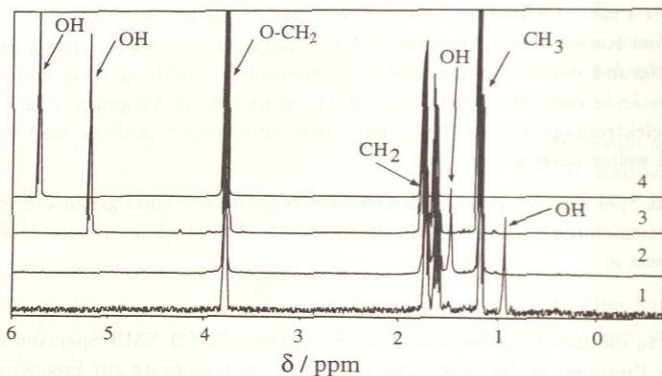
Die Abbildung 14 zeigt als Beispiel ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von reinem Methanol. In diesem Spektrum treten zwei Signale auf, die von Protonen in der OH-Gruppe bzw. in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Methanols verursacht werden. Die Lage des Signals der Protonen in der OH-Gruppe wird durch die auftretenden H-Brückenbindungen beeinflusst. Sie ist deshalb stark temperaturabhängig und ändert sich auch in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration bei Verdünnung.



**Abbildung 14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von reinem flüssigem Methanol bei 298 K.

Dieser Effekt wird in der Abbildung 15 am Beispiel von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1-Butanol

in Tetrachlormethan verdeutlicht. Der Unterschied der Lage des Signals der Protonen der OH-Gruppe im reinen und im hochverdünnten Alkohol ist vergleichsweise groß und beträgt etwa 5 ppm.



**Abbildung 15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von reinem 1-Butanol und Lösungen von 1-Butanol (A) in Tetrachlormethan bei 298 K; (1):  $\tilde{x}_A = 0,001 \text{ mol mol}^{-1}$ , (2):  $\tilde{x}_A = 0,01 \text{ mol mol}^{-1}$ , (3):  $\tilde{x}_A = 0,5 \text{ mol mol}^{-1}$ , (4): Reinstoff; (Ordinaten gegeneinander verschoben und unterschiedlich skaliert).

Beim Vergleich von IR- und NMR-Spektren von verdünnten Lösungen von Alkoholen (Abbildungen 12 und 15) fällt auf, daß in NMR-Spektren, im Gegensatz zu IR-Spektren, keine Signale einzelner Spezies wie Monomere, Dimere und Oligomere erhalten werden. Dies hängt mit der Relation zwischen der Lebensdauer der beobachteten Spezies und der charakteristischen Dauer des Meßvorgangs zusammen. Die Lebensdauer von H-Brückenbindungen liegt bei etwa  $10^{-10} \text{ s}$  (Huyskens et al. 1991) und damit weit über der Zeit, die für den Schwingungsübergang (die IR-Absorption) benötigt wird. Hingegen sind die charakteristischen Zeiten bei  $^1\text{H}$ -NMR-Experimenten wesentlich größer als die Lebensdauer der Assoziate bzw. Solvate. Deshalb ergibt sich in NMR-Spektren, wie den in der Abbildung 15 gezeigten, nur ein gemitteltetes Signal der Protonen in den OH-Gruppen. Aus der Lage dieses Signals kann auf den Assoziationsgrad geschlossen werden (näheres hierzu, siehe Abschnitt 3.3). Die Abhängigkeit der Lage von Signalen in NMR-Spektren vom verwendeten Lösungsmittel wird auch zur Charakterisierung von Lösungsmitelegenschaften herangezogen.

Die quantitative Auswertung von NMR-Spektren beruht auf der Annahme, daß die Fläche  $A$  unter einem NMR-Signal proportional zur Molarität  $c$  der zugehörigen Kernsorte in der Probe ist:

$$A_{\text{nmr}} \sim c \quad (55)$$

Die Annahme der Proportionalität gilt zunächst nur für ein bestimmtes Signal. Bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren liefert darüber hinaus auch der direkte Vergleich von Flächen unter verschiedenen

Signalen quantitative Aussagen. Beispielsweise verhalten sich die Flächen der beiden in dem  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  in der Abbildung 14 gezeigten Signale (mit einer Genauigkeit von etwa 2 %) wie 1 : 3, d.h. wie die Anzahl der zugehörigen Protonen im Methanol. Hingegen lassen Flächen unter verschiedenen Signalen in  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  i.a. keine einfachen Rückschlüsse auf das Verhältnis der Anzahl der verschieden gebundenen  $^{13}\text{C-Kerne}$  zu.

**Literatur:** Pavia et. al. (1979), Becker (1980), Hesse et. al. (1991), Williams und Fleming (1991), Friebolin (1992), Günther (1992).

## 2.4 Laserlichtstreuung

Wie bei den in Kapitel 2.3 diskutierten spektroskopischen Methoden werden auch bei Lichtstremessungen Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie genutzt, um Aussagen über Eigenschaften der Materie zu erhalten. Neben der Lichtstreuung sind auch Streuexperimente mit kurzwelligerer Strahlung (Röntgenstrahlung) im Zusammenhang mit der Untersuchung von Fluiden von Bedeutung. Die Röntgenstreuung bietet die Möglichkeit, experimentelle Daten über die Fluidstruktur, insbesondere über die *Paarkorrelationsfunktion*, zu erhalten. Eine Einführung in thermodynamische Anwendungen der Röntgenstreuung gibt z.B. Kohler (1972).

Bei der hier behandelten Lichtstreuung sind die *klassische (statische) Lichtstreuung* und die *dynamische Lichtstreuung* zu unterscheiden. Bei der klassischen Lichtstreuung wird nur die Intensität des Streulichts aus einer Probe gemessen, bei der dynamischen Lichtstreuung wird die spektrale Intensitätsverteilung untersucht.

Die Intensität des Streulichts  $I_S$  ist proportional zur eingestrahlten Intensität  $I_0$ :

$$I_S \sim I_0 \quad (56)$$

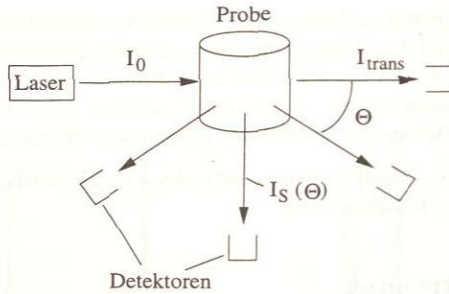
Bei der Lichtstreuung liegt die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung i.a. deutlich über den Abmessungen der Teilchen in der Probe. Dies ist der Fall der *Rayleigh-Streuung*, für den gilt:

$$I_S \sim \frac{1}{\lambda^4} \quad (57)$$

### 2.4.1 Klassische Lichtstreuung

Ein Schema eines Mehrwinkel-Laserlichtstreuphotometers, wie es für klassische Lichtstremessungen verwendet wird, zeigt die Abbildung 16.

Die Intensität des Streulichts  $I_S$  wird durch Detektoren, die unter verschiedenen Winkeln  $\Theta$  angeordnet sind, erfaßt. Wie sich durch geometrische Überlegungen zeigen läßt, hängt  $I_S$  auch für isotrop streuende Proben (keine Richtung wird bevorzugt) neben der Entfernung  $d$  zwischen Detektor und Probe vom Beobachtungswinkel  $\Theta$  ab. Dabei gilt für unpolarisiertes



**Abbildung 16:** Schema eines Mehrwinkel-Laserlichtstreuphotometers.

Licht (siehe z.B. Tanford 1961):

$$I_S \sim \frac{1 + \cos^2 \Theta}{d^2} \quad (58)$$

Ursache des Streulichts aus fluiden Proben sind Fluktuationen der Polarisierbarkeit der Probe. Die Polarisierbarkeit kann als Funktion thermodynamischer Zustandsgrößen aufgefaßt werden, so daß die Fluktuation der Polarisierbarkeit auf Fluktuationen dieser Größen zurückgeführt werden kann. Hierdurch ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Streulichtintensität und den thermodynamischen Eigenschaften der Probe. Dieser wird hier nur für das wichtigste Anwendungsgebiet der Laserlichtstreuung in der Thermodynamik, die Untersuchung von Polymerlösungen, näher diskutiert. Daneben können mit der Laserlichtstreuung auch thermodynamische Eigenschaften anderer fluider Proben untersucht werden. Beispielsweise wurden mit der Laserlichtstreuung Aktivitätskoeffizienten in Mischungen organischer Lösungsmittel bestimmt (siehe z.B. Coumou und Mackor 1964, Yurkin 1983). In solchen Anwendungen der Laserlichtstreuung ergeben sich jedoch, im Gegensatz zur Untersuchung von Polymerlösungen, keine Vorteile gegenüber konventionellen Methoden, wie z.B. Phasengleichgewichtsmessungen.

Bei der Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften von Polymerlösungen mit der Laserlichtstreuung werden Aussagen über die Molmasse und Größe der Polymermoleküle sowie über die Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen gewonnen. Dabei werden stets verdünnte Polymerlösungen untersucht. Die Differenz zwischen der Intensität des Streulichts aus einer solchen verdünnten Polymerlösung  $I_S$  und der Intensität des Streulichts aus dem reinen Lösungsmittel  $I_{S,LM}$  ist das sogenannte *Exzeßstreulicht*  $I_S^E$ :

$$I_S^E = I_{S,mix} - I_{S,LM} \quad (59)$$

Die Grundannahme bei der Auswertung der Messungen ist, daß das Exzeßstreulicht nur durch Fluktuationen der Polymerkonzentration hervorgerufen wird. Dabei wird z.B. vorausgesetzt, daß das durch Fluktuationen der Dichte hervorgerufene Streulicht für die verdünnte Lösung und das reine Lösungsmittel dieselbe Intensität hat.

Zur Berechnung der Exzeßstreulichtintensität müssen diese Fluktuationen der Polymerkonzentration aus einem Modell der thermodynamischen Eigenschaften der verdünnten Polymerlösungen ermittelt werden. Hierzu wird i.d.R. die *osmotische Virialgleichung* verwendet. Die Polymerkonzentration wird dabei üblicherweise im Konzentrationsmaß  $c_2$  (Masse des Polymers / Volumen der Lösung) angegeben. Hier wird als Beispiel nur der Fall diskutiert, daß ein monodisperses Polymer (2) in einem (reinen) Lösungsmittel (1) vorliegt. Für diesen Fall lautet die osmotische Virialgleichung:

$$\ln a_1 = -\frac{c_2}{\varrho_1} \left( \frac{1}{M_2} + A_{22}c_2 + A_{222}c_2^2 + \dots \right) \quad (60)$$

Hier ist  $a_1$  die nach Raoult normierte Aktivität  $a_1$  des Lösungsmittels,  $M_2$  ist die Molmasse des Polymers,  $A_{22}$  bzw.  $A_{222}$  sind der 2. bzw. 3. osmotische Virialkoeffizient, die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Polymermolekülen kennzeichnen (näheres, siehe z.B. Fujita 1990). Die Anwendung dieser Gleichung zur Beschreibung der Fluktuation der Polymerkonzentration in der verdünnten Lösung führt auf folgenden Ausdruck für die gesuchte Intensität des Exzeßstreulichts (siehe z.B. Kurata 1982):

$$\frac{K c_2}{R_E} = \frac{1}{M_2 P(\Theta)} + 2A_{22}c_2 + 3A_{222}c_2^2 + \dots \quad (61)$$

Hier ist  $R_E$  das sogenannte Exzeß Rayleigh-Verhältnis, das die auf das Volumen  $V$  und die eingestrahlte Intensität  $I_0$  bezogene Exzeßstreulichtintensität  $I_E^{\text{Ex}}$  enthält:

$$R_E = \frac{I_E^{\text{Ex}}/V}{I_0} \cdot \frac{d^2}{1 + \cos^2 \Theta} \quad (62)$$

Die Größe  $K$  in der Gleichung 61 ist eine optische Konstante:

$$K = \frac{2\pi^2 n_1^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{T,p}^2}{N_A \lambda^4} \quad (63)$$

Hier ist  $n$  der Brechungsindex der Lösung und  $n_1$  derjenige des reinen Lösungsmittels.  $N_A$  ist die Avogadro-Zahl. Üblicherweise wird in der Gleichung 61, da nur verdünnte Polymerlösungen betrachtet werden, nur der Beitrag des 2. osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  berücksichtigt. Daß es auch Fälle gibt, in denen der 3. osmotische Virialkoeffizient  $A_{222}$  einen Einfluß auf Ergebnisse von Laserlichtstremessungen hat, wird im Abschnitt 9.2 gezeigt.

Bei kleinen Polymeren (charakteristische Molekülabbmessung unter etwa 20 nm) ist das Streulicht annähernd isotrop, d.h. seine Winkelabhängigkeit wird durch die Gleichung 58 beschrieben und ist über die Definition des Exzeß Rayleigh-Verhältnisses (Gleichung 62) bereits berücksichtigt. In der Gleichung 61 nimmt  $P(\Theta)$  dann den Wert 1 an. Bei größeren Polymeren kommt es aufgrund destruktiver Interferenz von Wellen, die von verschiedenen Streuzentren auf demselben Molekül ausgehen, zu einer Abweichung von der in der Gleichung 58 angegebenen Winkelabhängigkeit des Streulichts, die durch die Funktion  $P(\Theta)$

erfaßt wird. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf die Größe des Polymeren (seinen mittleren Trägheitsradius  $\bar{R}_2$ ) ziehen. Über eine Potenzreihenentwicklung folgt, daß für kleine Winkel  $\Theta$  gilt:

$$P(\Theta) = 1 + \frac{16\pi^2}{3} \left( \frac{\bar{R}_2}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \left( \frac{\Theta}{2} \right) \quad (64)$$

Die Gleichung 61 in Verbindung mit der Gleichung 64 ist die Grundlage der Bestimmung von  $M_2$ ,  $A_{22}$  und  $\bar{R}_2$  aus Laserlichtstreuemessungen.

Die hier nur für den Sonderfall einer Lösung eines monodispersen Polymeren in einem reinen Lösungsmittel angegebenen Gleichungen lassen sich verallgemeinern. Insbesondere sind in der Literatur die entsprechenden Zusammenhänge für Lösungen von polydispersen Polymeren und Polymermischungen sowie für den Fall, daß Lösungsmittelgemische verwendet werden, angegeben (siehe z.B. Kurata 1982).

Ein Vergleich der Gleichungen 60 und 61 zeigt, daß sich aus Streulichtmessungen ähnliche Aussagen wie aus klassisch thermodynamischen Meßmethoden, wie etwa der Osmometrie, gewinnen lassen. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den in Kapitel 2.3 diskutierten spektroskopischen Methoden, bei denen das Ziel ist, Aussagen über Vorgänge auf molekularer Ebene zu erhalten, die aus klassisch thermodynamischen Messungen nicht zu gewinnen sind. Trotzdem ergänzen sich die Laserlichtstreuung und die klassischen Verfahren bei der Untersuchung von Polymerlösungen, da durch die verschiedenen Methoden unterschiedliche Konzentrationsbereiche abgedeckt werden (näheres, siehe Kapitel 9).

**Literatur:** Tanford (1961), Kerker (1969), Yamakawa (1971), Huglin (1972), Kurata (1982), Kratochvíl (1987), Richards (1995).

#### 2.4.2 Dynamische Lichtstreuung

Rayleigh-Streulicht hat Frequenzen, die in einem sehr engen Bereich um die Frequenz des einfallenden Lichts  $\nu_0$  liegen. Dabei tritt eine charakteristische Intensitätsverteilung mit einem Maximum bei  $\nu_0$  auf. Bei der dynamischen Lichtstreuung wird diese Intensitätsverteilung des Rayleigh-Streulichts untersucht. Die spektrale Intensitätsverteilung des Streulichts wird durch die Eigenbewegung der Moleküle (Streuzentren) hervorgerufen. Die Untersuchung der Intensitätsverteilung ermöglicht es daher, Aussagen über dynamische Eigenschaften, wie z.B. Diffusionskoeffizienten gelöster Polymere, zu gewinnen. Diese können dann zur indirekten Bestimmung von Größen wie der Molmasse des Polymeren oder Wechselwirkungen zwischen Polymeren herangezogen werden.

Bei dynamischen Lichtstreuemessungen wird die Intensitätsverteilung nicht über eine spektrale Zerlegung ermittelt, sondern über eine mathematische Analyse der Ergebnisse von Messungen der Fluktuation des Streulichts. Grundlage hierfür ist die Bestimmung der *Autokorrelationsfunktion* der Streulichtintensität. Die dynamische Lichtstreuung wird daher auch *Photonenkorrelationsspektroskopie* genannt. Aus der Autokorrelationsfunktion läßt sich die

Intensitätsverteilung über eine Fourier-Transformation ermitteln.

Die dynamische Lichtstreuung wird insbesondere zur Untersuchung von Lösungen von großen Makromolekülen, Mizellen und Kolloiden eingesetzt.

**Literatur:** Chu (1974), Berne und Pecora (1976), McQuarrie (1976), Degiorgio et al. (1980), Pecora (1985), Schmidt (1994), Richards (1995).

### 3 Untersuchungen assoziierender Mischungen

#### 3.1 Vorbemerkung und Überblick

**Allgemeines.** Assoziierende Stoffe können sowohl als Donor als auch als Akzeptor H-Brückenbindungen eingehen. Bei diesen Stoffen treten deshalb intermolekulare H-Brückenbindungen auch zwischen gleichen Partnern auf. Zu den assoziierenden Stoffen zählen zahlreiche wichtige Verbindungen, wie Alkohole, Phenole, Amine, Carbonsäuren, Amide und nicht zuletzt auch Wasser. Als reine Flüssigkeiten liegen die meisten dieser Stoffe in einem weiten Zustandsbereich überwiegend in der assoziierten Form vor, während in der Gasphase i.d.R. die monomere Form überwiegt.

Assoziate haben unterschiedliche Strukturen. Beispielsweise sind die Assoziate von Alkoholen, Phenolen und Aminen offene oder geschlossene Ketten aus einer unterschiedlichen Zahl von Monomersegmenten, die Assoziate der Carbonsäuren und Amide sind überwiegend zyklische Dimere, Wasser und andere Poly(hydroxy)verbindungen bilden dreidimensionale H-Brücken-Netzwerke.

**Anmerkungen zu thermodynamischen Eigenschaften.** Die H-Brückenbindungen führen zu einer Reihe von Besonderheiten im thermodynamischen Verhalten der assoziierenden Stoffe. Beispielsweise sind die Normalsiedetemperaturen assoziierender Reinstoffe deutlich höher als die von Stoffen ähnlicher Molmasse und chemischer Zusammensetzung, die aber nicht assoziieren können (sogenannte *homomorphe Stoffe*). Es gibt in der Literatur eine Reihe von Vorschlägen, um aus solchen Unterschieden Aussagen über die Assoziation zu erhalten (z.B. Nath und Bender 1981, Brandani 1983, Książczak und Buchowski 1984, Cibulka und Nagata 1987, Treszczanowicz 1990, Moorthi und Nagata 1991). Die dabei erzielten Ergebnisse hängen jedoch u.a. erheblich von der Wahl des homomorphen Stoffs ab.

Nicht nur assoziierende Reinstoffe, sondern auch Mischungen aus einer assoziierenden und einer inerten Komponente zeigen in ihrem thermodynamischen Verhalten Besonderheiten. Die Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel führt dazu, daß der Anteil der Moleküle des assoziierenden Stoffs, der in der monomeren Form vorliegt, zunimmt. In unendlicher Verdünnung liegt der assoziierende Stoff dann ausschließlich in der monomeren Form vor. Dadurch unterscheidet sich der Zustand, in dem die assoziierende Komponente in der Mischung vorliegt, z.T. erheblich von dem im assoziierenden Reinstoff. Dies ist die Hauptursache der bei assoziierenden Mischungen häufig beobachteten großen Abweichungen vom Verhalten der nach Raoult normierten idealen Mischung (bei der üblichen, pauschalen Betrachtungsweise).

Die Verhältnisse sollen anhand der im Abschnitt 2.2.1 abgeleiteten Gleichung 25 näher erläutert werden:

$$\tilde{\gamma}_A = \frac{x_{A_1}}{\hat{x}_A} \frac{\gamma_{A_1}}{x_{A_1}^* \gamma_{A_1}^*} \quad (65)$$

Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen dem pauschalen Aktivitätskoeffizien-

ten  $\tilde{\gamma}_A$  der assoziierenden Komponente A, ihrer pauschalen Konzentration  $\tilde{x}_A$  und den 'wahren' Molenbrüchen  $x_{A_1}$ ,  $x_{A_1}^*$  und Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{A_1}$ ,  $\gamma_{A_1}^*$  des Monomeren  $A_1$  dar. Der Stern kennzeichnet dabei Größen im assoziierenden Reinstoff. Der Term  $x_{A_1} / (\tilde{x}_A x_{A_1}^*)$  ist der Quotient aus dem wahren Molenbruch des Monomeren  $A_1$  in der betrachteten Mischung und dem Molenbruch des Monomeren  $A_1$ , der in der betrachteten Mischung zu erwarten wäre, wenn bei der Verdünnung der reinen assoziierenden Komponente keine Verschiebung der chemischen Gleichgewichte auftreten würde. Der Term  $\gamma_{A_1} / \gamma_{A_1}^*$  beschreibt Unterschiede in den physikalischen Wechselwirkungen, die Monomere im assoziierenden Reinstoff und in der Mischung erfahren. Um den Einfluß des Terms  $x_{A_1} / (\tilde{x}_A x_{A_1}^*)$  zu verdeutlichen, wird angenommen, daß Realeffekte in der wahren Betrachtungsweise vernachlässigt werden können:

$$\gamma_{A_1} = \gamma_{A_1}^* = 1 \quad (66)$$

Ferner soll nur die hochverdünnte Lösung der assoziierenden Komponente betrachtet werden. Da die Moleküle des assoziierenden Reinstoffs in der hochverdünnten Lösung ausschließlich monomer vorliegen:

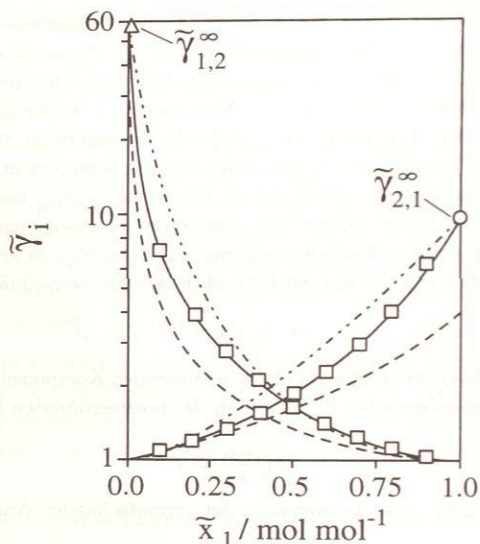
$$\lim_{\tilde{x}_A \rightarrow 0} \frac{x_{A_1}}{\tilde{x}_A} = 1 \quad (67)$$

folgt aus der Gleichung 65 unter Verwendung der vereinfachenden Annahme der Gleichung 66:

$$\tilde{\gamma}_{A,LM}^\infty = \lim_{\tilde{x}_A \rightarrow 0} \tilde{\gamma}_A = \frac{1}{x_{A_1}^*} \quad (68)$$

Diese Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen dem pauschalen Grenzaktivitätskoeffizienten  $\tilde{\gamma}_{A,LM}^\infty$  des assoziierenden Stoffs in dem inerten Lösungsmittel LM und dem Molenanteil  $x_{A_1}^*$  im assoziierenden Reinstoff A her. Sie ist zwar i.d.R. nur für qualitative Betrachtungen geeignet, erklärt aber anschaulich, warum die pauschalen Grenzaktivitätskoeffizienten  $\tilde{\gamma}_{A,LM}^\infty$  assoziierender Komponenten in inerten Lösungsmitteln bei niedrigen Temperaturen (bei denen die Assoziation wichtig ist) groß sind und warum sie mit zunehmender Temperatur (abnehmendem Einfluß der Assoziation) kleiner werden.

Bei der Beschreibung der Eigenschaften assoziierender Mischungen müssen i.d.R. auch physikalische Wechselwirkungen zwischen den wahren Spezies in der Mischung berücksichtigt werden. Ein Beispiel hierzu zeigt die Abbildung 17. Dort sind Meßwerten der pauschalen Aktivitätskoeffizienten im System Ethanol (1) - n-Hexan (2) bei 298 K Ergebnisse verschiedener Berechnungen gegenübergestellt. Details dieser Rechnungen werden im Abschnitt 3.4.4.2 noch näher erläutert. Für das betrachtete System liegen quantitative IR-spektroskopische Untersuchungen der Assoziation vor. Wird die Bildung von Assoziaten auf der Grundlage dieser Messungen in der Modellierung berücksichtigt, energetische (residuelle) physikalische Wechselwirkungen aber vernachlässigt, so ergibt sich eine grobe Vorhersage der thermodynamischen Daten. Um eine quantitative Übereinstimmung zu erzielen, müssen in der Modellierung auch die energetischen physikalischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. In dem in der Abbildung 17 gezeigten Beispiel wurde dazu das UNIQUAC-Modell verwendet, dessen Parameter wie üblich durch eine Anpassung an thermodynamische Daten ermittelt wurden (hier: Grenzaktivitätskoeffizienten).



**Abbildung 17:** Pauschale Aktivitätskoeffizienten im System Ethanol (1) - n-Hexan (2) bei 298 K; exp.:  $\Delta$  Cori und Delogu (1986),  $\circ$  Asprien (1996),  $\square$  Iguchi (1978), calc.: (- - -) Assoziation ohne energetische physikalische Wechselwirkungen; (- · - ·) physikalische Wechselwirkungen ohne Assoziation; (—) Assoziation und physikalische Wechselwirkungen; (physikalische Wechselwirkungen: UNIQUAC, Assoziation: IR-spektroskopische Daten, näheres, siehe Abschnitt 3.4.4.2).

**Überblick über spektroskopische Methoden und Ergebnisse.** Die wichtigsten experimentellen Methoden, mit denen die wahre Zusammensetzung assoziierender Mischungen untersucht werden kann, sind die IR-, die Raman- und die NMR-Spektroskopie. Beispiele dafür, wie sich H-Brückenbindungen auf IR- und NMR-Spektren von Flüssigkeiten auswirken, wurden schon im Abschnitt 2.3 gezeigt. Wegen der zahlreichen Gemeinsamkeiten werden hier die Raman- und die IR-Spektroskopie nicht getrennt behandelt. Einen kurzen Vergleich IR- und ramanspektroskopischer Untersuchungen assoziierender Stoffe geben z.B. Geiseler und Seidel (1977).

Untersuchungen der wahren Zusammensetzung assoziierender Stoffe wurden mit der IR-Spektroskopie schon in den 30er Jahren durchgeführt, NMR-spektroskopische Untersuchungen erfolgten seit den 50er Jahren. Über diese frühen Arbeiten geben Pimentel und McCellan (1960) einen umfassenden Überblick. Eine Zusammenstellung spektroskopischer Untersuchungen von H-Brückenbindungen zwischen etwa 1959 und 1968 geben Murthy und Rao (1968). NMR-spektroskopische Arbeiten auf diesem Gebiet haben Davis und Deb (1970)

und Tucker und Lippert (1976) zusammengefaßt. Eine Einführung in das Gebiet der Untersuchung der Assoziation von Wasser, das eine Reihe von Besonderheiten aufweist, gibt Luck (1973, 1976). In den meisten der genannten Arbeiten werden nicht nur Untersuchungen der Assoziation behandelt, sondern auch solche der Solvation (H-Brückenbindung zwischen verschiedenen Partnern). Auch in der neueren Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten, in denen die wahre Zusammensetzung assoziierender Mischungen spektroskopisch untersucht wurde. Als Beispiel sind in der Tabelle 2 IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen der wahren Zusammensetzung von Alkoholen in verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln aus dem Zeitraum seit Ende der 70er Jahre zusammengestellt.

**Tabelle 2:** Überblick über Arbeiten, in denen die IR- und NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der wahren Zusammensetzung von Alkoholen in verschiedenen flüssigen Lösungsmitteln eingesetzt wurden (bezüglich älterer Arbeiten, siehe Smith 1977a).

Autoren	Jahr	Methode
Iwahashi et al.	1995	NIR
Thomas et al.	1992	IR
Karachewski et al.	1991	NMR
Sun et al.	1991	IR
Shinomiya und Shinomiya	1990	IR
Liu et al.	1989	NMR
Karachewski et al.	1989	NMR
Rappon und Johns	1989	NMR
Martinez	1986	IR
Wilson et al.	1985	IR
Galas und Binet	1984	IR
Kleeberg et al.	1982	NIR
Symons und Thomas	1981	IR, NMR
Martinez und Edwards	1981	IR
Kolbe und Zimmermann	1981	IR
Josefiak und Schneider	1980	NIR
Kunst et al.	1979	IR
Verall et al.	1979	NIR

**Einbeziehung spektroskopischer Daten in die Modellierung.** Die Idee der Anwendung der Ergebnisse solcher spektroskopischer Untersuchungen der wahren Zusammensetzung assoziierender Mischungen in der Modellierung ihrer thermodynamischen Eigenschaften ist schon alt. Sie wurde beispielsweise schon in dem klassischen Lehrbuch von Prigogine und Defay (1954) dargelegt. Trotzdem gibt es nur vergleichsweise wenige thermodynamische Arbeiten über assoziierende Mischungen, in denen Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen verwendet werden. (Umgekehrt gibt es auch nur wenige spektroskopische Arbeiten, in

denen z.B. Ergebnisse von Phasengleichgewichtsmessungen an den untersuchten Systemen mit in die Diskussion einbezogen werden). Beispiele für Arbeiten, in denen versucht wird, die Möglichkeiten, die die Einbeziehung spektroskopischer Daten in die thermodynamische Modellierung assoziierender Mischungen bietet, konsequent auszunutzen, sind sehr selten. Ein wichtiger Grund hierfür ist, daß trotz der umfangreichen Untersuchungen, die insbesondere in den 60er und 70er Jahren durchgeführt wurden, eine geeignete spektroskopische Datenbasis für solche Arbeiten bis heute weitgehend fehlt. Dies hängt nicht zuletzt mit der Zielsetzung der meisten in der Literatur beschriebenen Arbeiten zur spektroskopischen Untersuchung der Assoziation zusammen: Nur in den wenigsten Fällen wurde dabei die Bereitstellung von *Ergebnissen für eine ingenieurmäßige Anwendung angestrebt. So kommt es, daß quantitative Angaben aus der Literatur (wenn überhaupt vorhanden) im Rahmen der Entwicklung thermodynamischer Modelle assoziierender Mischungen häufig nicht sinnvoll eingesetzt werden können. Erst in der jüngsten Zeit sind umfangreichere spektroskopische Untersuchungen assoziierender Mischungen durchgeführt worden, deren Ziel die Anwendung der Daten in der thermodynamischen Modellierung war. Solche Daten liegen mittlerweile insbesondere für viele Alkohole vor. Bei anderen Gruppen assoziierender Stoffe ist die Datenlage zur Zeit jedoch i.a. noch unbefriedigend.*

In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Vorgehensweise bei experimentellen Untersuchungen assoziierender Mischungen und Reinstoffe mit der IR- und der NMR-Spektroskopie erläutert. Dabei orientiert sich die Beschreibung an Erfahrungen, die in eigenen Arbeiten gesammelt wurden, bei denen die Assoziation einer Reihe von Alkoholen und von Phenol in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht wurde.<sup>1</sup> Auf Ergebnisse aus der Literatur wird an vielen Stellen Bezug genommen. Das Vorgehen läßt sich, zumindest teilweise, auch auf Untersuchungen anderer assoziierender Stoffe (und auch auf Untersuchungen der Solvation) übertragen. Die Tabelle 3 gibt hierzu einen Überblick über Möglichkeiten der IR-spektroskopischen Untersuchung der Assoziation einiger wichtiger Gruppen organischer Stoffe (näheres, siehe z.B. Bellamy 1975).

Im Anschluß an die Diskussion der IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchung der Assoziation von Alkoholen wird die Anwendung solcher Daten in der thermodynamischen Modellierung vorgestellt. Dabei wird, nach einer Darstellung von Grundlagen, zunächst ein Überblick über Arbeiten aus der *Literatur gegeben. Dann werden Ergebnisse eigener Arbeiten vorgestellt.*

<sup>1</sup>Diese Arbeiten wurden im Rahmen des DFG-Forschungsvorhabens Ha 1993/1-1.2 durchgeführt. Der DFG sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung gedankt. Der Abschlußbericht zu diesem Forschungsvorhaben, das von Herrn Dipl.-Ing. N. Asprion bearbeitet wird, wird Mitte 1996 vorliegen. Veröffentlichungen detaillierter Ergebnisse sind in Vorbereitung und werden als 'Asprion et al. (1996)' zitiert. Ferner wird auf die Dissertation von Herrn Dipl.-Ing. N. Asprion verwiesen, die im Laufe des Jahres 1996 abgeschlossen sein wird (Asprion 1996).

**Tabelle 3:** Möglichkeiten zur IR-spektroskopischen Untersuchung des Assoziationsverhaltens einiger wichtiger Gruppen organischer Stoffe.

Stoffgruppe	Formel	Schwingung
Alkohole	ROH	$\nu$ -OH
Phenole	ArOH	$\nu$ -OH
Amine (primär)	RNH <sub>2</sub>	$\nu$ -NH
(sekundär)	R <sub>2</sub> NH	$\nu$ -NH
Carbonsäuren	RCOOH	$\nu$ -OH, $\nu$ -CO
Amide (primär)	RCONH <sub>2</sub>	$\nu$ -NH, $\nu$ -CO
(sekundär)	RCONHR'	$\nu$ -NH, $\nu$ -CO

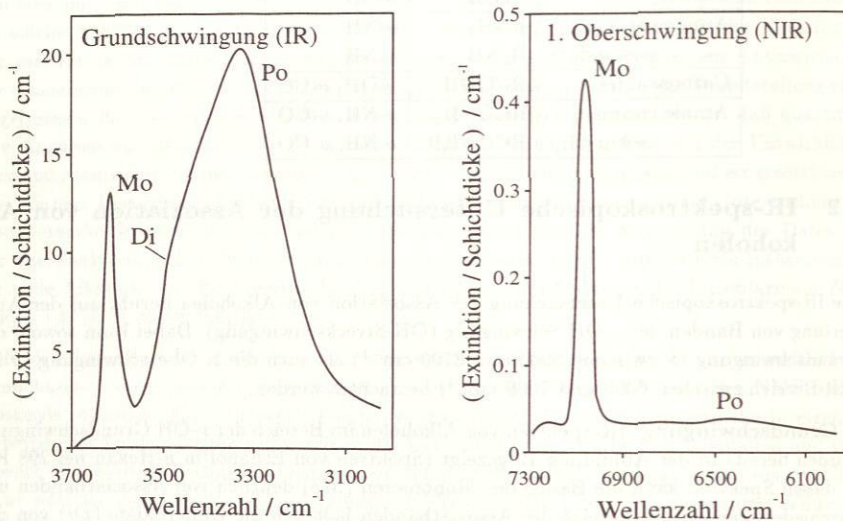
### 3.2 IR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Alkoholen

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Alkoholen beruht auf der Auswertung von Banden der  $\nu$ -OH Schwingung (OH-Streckschwingung). Dabei kann sowohl die Grundschiwingung ( $\tilde{\nu}$  zwischen 3000 und 3700 cm<sup>-1</sup>) als auch die 1. Oberschwingung ( $\tilde{\nu}$  im NIR-Bereich zwischen 6000 und 7300 cm<sup>-1</sup>) betrachtet werden.

**Grundschiwingung.** IR-Spektren von Alkoholen im Bereich der  $\nu$ -OH Grundschiwingung wurden bereits in der Abbildung 12 gezeigt (Spektren von Ethanol in n-Hexan bei 298 K). In diesen Spektren kann die Bande des Monomeren (*Mo*) deutlich von Assoziatbanden unterschieden werden. Im Bereich der Assoziatbanden läßt sich die Dimerbande (*Di*) von der Bande der höheren Oligomeren (*Po*) unterscheiden. Auf diese Bandenzuordnung wird im Abschnitt 3.2.1 noch näher eingegangen. Die Spektren zeigen, daß der Alkohol in hochverdünnten Lösungen erwartungsgemäß im wesentlichen als Monomer vorliegt. Bei höherer Konzentration des Alkohols treten auch Dimere und Oligomere auf. Die Extinktionskoeffizienten der Dimer- bzw. Oligomerbande sind (für die Grundschiwingung) wesentlich größer als der Extinktionskoeffizient der Monomerbande. Bei gleicher Molarität der Alkoholmoleküle, die als Monomer bzw. gebunden in Oligomeren vorliegen, erscheint die Oligomerbande um etwa einen Faktor 15 - 20 größer als die Monomerbande. Deshalb kann bei höheren Alkoholkonzentrationen die (kleine) Monomerbande nur noch schwer ausgewertet werden. Im reinen Alkohol wird sie in vielen Fällen nicht mehr beobachtet.

**1. Oberschwingung.** In der Abbildung 18 wird ein NIR-Spektrum von Cyclohexanol in Tetrachlormethan im Bereich der ersten  $\nu$ -OH Oberschwingung einem IR-Spektrum derselben Probe im Bereich der  $\nu$ -OH Grundschiwingung gegenübergestellt. Die Extinktion der Oberschwingungsbanden ist wesentlich niedriger als die der zugehörigen Grundschiwingungsbanden. Ferner tritt im Bereich der Oberschwingung die starke Erhöhung der Extinktionskoeffizienten der Assoziatbanden gegenüber dem Extinktionskoeffizienten der Monomerbande auf. Deshalb erscheint die Assoziatbande in NIR-Spektren verdünnter Alkohollösungen

gen nur sehr schwach, so daß eine quantitative Auswertung schwierig ist. Auf der anderen Seite kann die Monomerbande in NIR-Spektren noch bei hohen Alkoholkonzentrationen (bis hin zum reinen Alkohol) ausgewertet werden. Bei der Interpretation der Oberschwingungsbanden muß das Auftreten von Kombinationsschwingungen, z.B. vom Typ  $\nu\text{-OH} / \nu\text{-CH}$ , beachtet werden (siehe z.B. Bourdéron et al. 1972, Luck 1973, Choppin 1978).



**Abbildung 18:** Vergleich von IR- und NIR-Spektren im Bereich der  $\nu\text{-OH}$  Schwingung; Cyclohexanol (1) in Tetrachlormethan (2), jeweils bei  $\bar{c}_1 = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T = 293 \text{ K}$  (*Mo* Monomer, *Di* Dimer, *Po* Oligomer; nach Luck und Ditter 1967).

### 3.2.1 Alkohole in inerten Lösungsmitteln

Im folgenden wird erläutert, wie aus einer Auswertung von IR-Spektren von Alkoholen in inerten Lösungsmitteln, Aussagen über deren wahre Zusammensetzung ermittelt werden können. Die Betrachtung beschränkt sich auf die Auswertung von IR-Spektren im Bereich der  $\nu\text{-OH}$  Grundschiwingung.

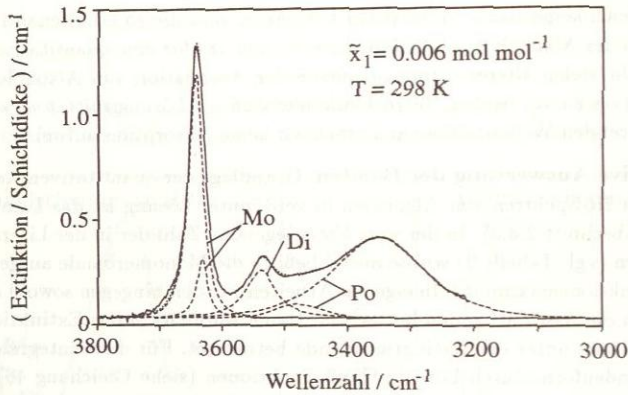
**Subtraktion des Lösungsmittelspektrums.** Das Extinktionsspektrum des verdünnt vorliegenden Alkohols wird aus dem Spektrum des binären Gemischs Alkohol - Lösungsmittel durch Subtraktion des Spektrums des reinen Lösungsmittels erhalten. Wegen der unterschiedlichen Molaritäten des Lösungsmittels in der Mischung und im Reinstoff muß bei der Subtraktion eine Wichtung des Lösungsmittelspektrums mit dem Verhältnis  $c_{LM}^{mir} / c_{LM}^{rein}$  vorgenommen werden. Da die meisten interessierenden Lösungsmittel in dem untersuchten

Wellenzahlbereich keine starke Absorption aufweisen, sind die so erhaltenen Differenzspektren (Spektren des Alkohols, vgl. Abbildungen 12 und 18) für eine quantitative Auswertung gut geeignet. In vielen älteren Untersuchungen der Assoziation von Alkoholen wurde, um diese Subtraktion zu vermeiden, Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet, das in dem interessierenden Wellenzahlbereich praktisch keine Absorption aufweist.

**Quantitative Auswertung der Banden.** Grundlage der quantitativen Auswertung der Banden in den IR-Spektren von Alkoholen in verdünnter Lösung ist das Lambert-Beersche Gesetz (vgl. Abschnitt 2.3.3). In der weit überwiegenden Zahl der in der Literatur beschriebenen Arbeiten (vgl. Tabelle 2) wurde ausschließlich die Monomerbande ausgewertet (i.d.R. über das Extinktionsmaximum). In eigenen Arbeiten wurden hingegen sowohl die Monomerbande als auch die Assoziatbanden betrachtet. Dabei wurde nicht das Extinktionsmaximum, sondern die Fläche unter der Extinktionsbande betrachtet. Für diese integrale Auswertung wurde die Bandenform durch Lorentz-Gauß Funktionen (siehe Gleichung 46) beschrieben. Bei einer unsymmetrischen Bandenform, wie sie z.B. bei der Oligomerbande, aber auch teilweise bei der Monomerbande auftritt, werden zur Wiedergabe des Extinktionsverlaufs zwei Lorentz-Gauß Funktionen benötigt. Die Unsymmetrie der Oligomerbande erklärt sich aus einer Überlagerung von Banden verschiedener Assoziante, die Ursache der Unsymmetrie der Monomerbande dürfte die sogenannte *Rotationsisomerie* sein (näheres hierzu, siehe z.B. Van der Maas und Lutz 1974, Lutz und Van der Maas 1980, Caballero und Van der Maas 1985, Lutz et al. 1988). Um bei der Anpassung der Lorentz-Gauß Funktionen an das gemessene IR-Spektrum sinnvolle Lösungen zu erhalten, muß die große Anzahl von Parametern (in jeder der Lorentz-Gauß Funktionen sind vier Parameter zu bestimmen) durch Vorgaben, wie z.B. die Festlegung der Wellenzahl im Extinktionsmaximum, verringert werden. Ein Beispiel für das Ergebnis einer solchen Auswertung zeigt die Abbildung 19 (näheres, siehe Asprien 1996).

**Bandenzuordnung.** Die Zuordnung der Banden in IR-Spektren von Alkoholen zu den einzelnen Alkoholspezies in der Lösung ist in der Literatur umstritten. Die zentrale Frage ist, welche Spezies die 'Monomerbande' hervorrufen. Zum einen wird behauptet, dies seien ausschließlich die als Monomere vorliegenden Alkoholmoleküle (*Hypothese I*, siehe z.B. Fulton et al. 1991, Nickel und Schneider 1989 u.v.a.). Zum anderen wird die Ansicht vertreten, daß neben den monomeren Alkoholmolekülen auch endständige Alkoholmoleküle in linearen Assoziaten, in denen das Proton nicht unmittelbar an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist, in diesem Spektralbereich absorbieren (*Hypothese II*, siehe z.B. Thomas et al. 1992, Sun et al. 1991 u.v.a.). Entsprechend ergeben sich auch verschiedene Interpretationen der Dimer- und der Oligomerbande. Bei der Hypothese II ist es (im Gegensatz zur Hypothese I) wichtig, ob von der Bildung linearer oder zyklischer Assoziante ausgegangen wird.

Es gibt umfangreiche Literatur zur Frage, welche Struktur die Assoziante haben. Hierzu wurden u.a. experimentelle Untersuchungen mit der IR-Spektroskopie in Verbindung mit der sogenannten Matrix-Isolationstechnik (siehe z.B. Hallam 1976, Luck und Schrems 1980, Schriver et al. 1982, Murto et al. 1983, Maes und Smets 1993) sowie Untersuchungen dielektri-



**Abbildung 19:** Bandenanpassung für ein IR-Spektrum von Ethanol (1) in n-Hexan (2) durch Überlagerung von Lorentz-Gauß Funktionen (*Mo* Monomer, *Di* Dimer, *Po* Oligomer).

scher Eigenschaften von Alkohollösungen (siehe z.B. Ibbitson und Moore 1967a,b, Bordewijk et al. 1973, Stokes und Marsh 1976) durchgeführt. In neueren Arbeiten wurde diese Frage u.a. auf der Basis ramanpektroskopischer Untersuchungen diskutiert (D'Aprano et al. 1986, 1988, Crupi et al. 1994a,b). Auch quantenmechanische Berechnungen bzw. Simulationen, die auf solchen Berechnungen aufbauen, liefern Aussagen über die Assoziatstruktur (siehe z.B. Del Bene 1971, Curtis 1977, Jorgensen 1980b, 1981a,b, Murto et al. 1983, Damewood et al. 1990, Pfund et al. 1993). Weitgehender Konsens besteht in diesen Arbeiten darüber, daß die Dimere der Alkohole linear sind. Bezüglich der Struktur der Oligomere besteht jedoch kein einheitliches Bild. Es darf aber davon ausgegangen werden, daß, zumindest in bestimmten Konzentrationsbereichen, neben linearen auch zyklische Oligomere vorliegen.

Wird, wie bislang in der Literatur üblich, zur Auswertung der Spektren von Alkoholen in verdünnter Lösung nur die Extinktion der Monomerbande herangezogen, so ist es schwierig, eine Entscheidung zwischen den beiden obengenannten Hypothesen über die Bandenzuordnung im Bereich der  $\nu$ -OH Streckschwingung zu treffen. Eine integrale Auswertung der Monomer-, Dimer- und Oligomerbande, wie sie in den eigenen Arbeiten durchgeführt wurde, erlaubt es hingegen, diese Hypothesen allein auf der Basis spektroskopischer Daten zu überprüfen. Für die Hypothese I ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\bar{E}_{M_o} = \bar{\epsilon}_{M_o} c_{M_o} d \quad (69)$$

$$\bar{E}_{D_i} = \bar{\epsilon}_{D_i} c_{D_i} d \quad (70)$$

$$\bar{E}_{P_o} = \bar{\epsilon}_{P_o} c_{P_o} d \quad (71)$$

Hierin ist  $c_{M_o}$  die Molarität der Monomeren,  $c_{D_i}$  bzw.  $c_{P_o}$  sind die Molaritäten der Alkoholmoleküle, die in Dimeren bzw. Oligomeren gebunden sind (*nicht*: die Molarität der Dimere

bzw. Oligomere selbst). Für die Hypothese II ergibt sich unter der Annahme, daß alle Assoziate linear sind:

$$\bar{E}_{M_o} = \bar{\epsilon}_{M_o} \left( c_{M_o} + \frac{c_{D_i}}{2} + \frac{c_{P_o}}{\bar{n}} \right) d \quad (72)$$

$$\bar{E}_{D_i} = \bar{\epsilon}_{D_i} \frac{c_{D_i}}{2} d \quad (73)$$

$$\bar{E}_{P_o} = \bar{\epsilon}_{P_o} \frac{(\bar{n} - 1)}{\bar{n}} c_{P_o} d \quad (74)$$

Hier ist  $\bar{n}$  die Zahl der im Mittel pro Oligomer gebundenen Alkoholmoleküle.

Zur Klärung der Bandenzuordnung wurde in eigenen Arbeiten die Bildung von Dimeren näher betrachtet. Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Dimerisierung lautet:

$$K_c^{(D_i)} = \frac{(c_{D_i}/2)}{c_{M_o}^2} \quad (75)$$

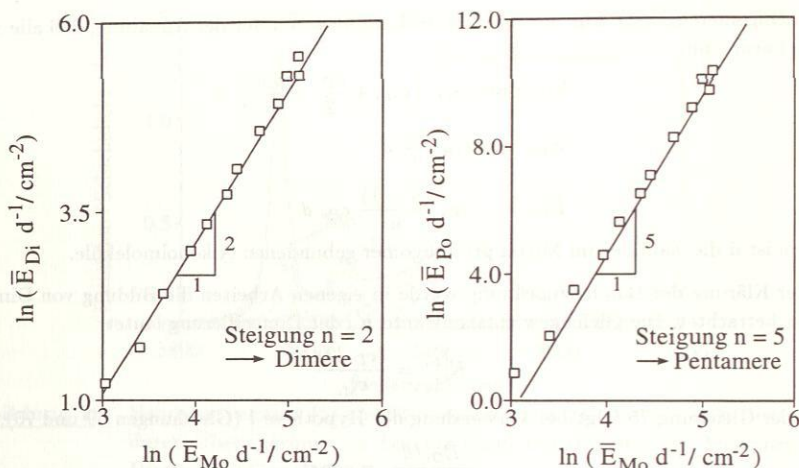
Aus der Gleichung 75 folgt bei Verwendung der Hypothese I (Gleichungen 69 und 70):

$$\frac{\bar{E}_{D_i}/d}{(\bar{E}_{M_o}/d)^2} = const \quad (76)$$

Die Gültigkeit der Gleichung 76 läßt sich direkt anhand IR-spektroskopischer Daten überprüfen. Dies erfolgt zweckmäßigerweise in einer Auftragung der experimentellen Ergebnisse für  $\ln(\bar{E}_{D_i}/d)$  gegen diejenigen für  $\ln(\bar{E}_{M_o}/d)$ . Ergibt sich dabei ein linearer Zusammenhang mit der Steigung 2, so darf dies als eine Bestätigung der Hypothese I gelten. (Bei Anwendung der Hypothese II ergeben sich deutliche Abweichungen von einer Geraden). Tatsächlich wurde bei der Auswertung umfangreicher Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen in der obengenannten Auftragung der Meßwerte innerhalb der Genauigkeit der Messungen in allen Fällen ein linearer Zusammenhang mit der Steigung 2 gefunden. Ein typisches Beispiel zeigt die Abbildung 20. Dieses Ergebnis spricht eindeutig für die Hypothese I.

In ähnlicher Weise wie hier für die Gleichgewichtskonstante  $K_c^{(D_i)}$  beschrieben, wurden auch thermodynamische Gleichgewichtskonstanten  $K^{(D_i)}$  der Dimerisierung (unter Annahme verschiedener Ansätze für das Realverhalten) betrachtet. Auch dabei wurde die Gültigkeit der Hypothese I bestätigt (näheres, siehe Asprien et al. 1996).

**1-2-n Assoziationsmodell.** Der oben geschilderte Befund sichert nicht nur die Interpretation der Monomerbande nach der Hypothese I ab, sondern kann auch als Nachweis der Existenz von Dimeren (und Bestätigung der entsprechenden Bandenzuordnung) angesehen werden. Ähnlich wie die Bildung von Dimeren kann auch die Bildung von Oligomeren betrachtet werden. In einer Auftragung von  $\ln(\bar{E}_{P_o}/d)$  gegen  $\ln(\bar{E}_{M_o}/d)$  wird jedoch, da die Oligomerbande nicht allein durch eine Spezies verursacht wird, nicht zwingend ein linearer Zusammenhang erwartet. Bei der Auswertung umfangreicher eigener IR-spektroskopischer Ergebnisse wurde jedoch auch in dieser Auftragung in allen Fällen ein linearer Zusammenhang zwischen  $\ln(\bar{E}_{P_o}/d)$  und  $\ln(\bar{E}_{M_o}/d)$  festgestellt (vgl. Beispiel in der Abbildung 20). Dabei waren die aus dieser Auftragung für die Steigung  $n$  ermittelten Zahlenwerte für Alkohole ähnlicher Struktur stets gleich. Beispielsweise wurde für 1-Alkanole stets  $n = 5$  gefunden.



**Abbildung 20:** Auswertung IR-spektroskopischer Daten zur Assoziation von Ethanol in n-Hexan bei 298 K; links: Nachweis der Existenz von Dimeren und Bestätigung der Hypothese, daß die scharfe Bande bei hohen Wellenzahlen allein von Monomeren verursacht wird; rechts: Bestimmung der Segmentzahl eines 'typischen' Vertreters der Oligomeren (hier:  $n = 5$ ).

Damit lassen sich die IR-spektroskopischen Befunde der Untersuchungen der Assoziation von Alkoholen durch ein sehr einfaches Modell interpretieren (*1-2-n Assoziationsmodell*): Es genügt, nur Monomere, Dimere und einen 'typischen' Vertreter der Oligomere zu berücksichtigen. Die Anzahl  $n$  der Alkoholmoleküle in diesem Oligomeren kann direkt aus den IR-spektroskopischen Daten ermittelt werden.

**Extinktionskoeffizienten und wahre Zusammensetzung.** Zur quantitativen Auswertung IR-spektroskopischer Messungen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz müssen die Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Dies ist bei der Untersuchung der Assoziation von Alkoholen, wie in allen Fällen, in denen die interessierenden Spezies nicht als Reinstoffe zur Verfügung stehen, schwieriger als bei Untersuchungen, in denen Eichlösungen durch Einwaage hergestellt werden können. Im folgenden wird der Fall behandelt, daß alle drei im Bereich der  $\nu$ -OH Grundschiwingung auftretenden Banden integral ausgewertet werden. Sind die zugehörigen integralen Extinktionskoeffizienten  $\bar{\epsilon}_{Mo}$ ,  $\bar{\epsilon}_{Di}$  und  $\bar{\epsilon}_{Po}$  bekannt, so können aus den IR-Spektren über die Gleichungen 69 - 71 (Lambert-Beersches Gesetz) die Molaritäten  $c_{Mo}$ ,  $c_{Di}$  und  $c_{Po}$  der in den verschiedenen Spezies (Monomere, Dimere, Oligomere) gebundenen Alkoholmoleküle bestimmt werden.

Die Bestimmung von  $\bar{\epsilon}_{Mo}$  kann im Prinzip, wie in der Literatur vielfach beschrieben (siehe z.B. Luck 1973), aus Messungen im Bereich niedriger pauschaler Alkoholkonzentration

$\check{c}_A$  erfolgen. Da der Alkohol im Grenzfall der unendlichen Verdünnung vollständig in der monomeren Form vorliegt, gilt:

$$\bar{\epsilon}_{M_o} = \lim_{\check{c}_A \rightarrow 0} \left( \frac{\bar{E}_{M_o}}{\check{c}_A d} \right) \quad (77)$$

Die Bestimmung von  $\bar{\epsilon}_{P_o}$  stützt sich im wesentlichen auf Messungen im Bereich hoher Alkoholkonzentration, in dem überwiegend Oligomere vorliegen. Die Bestimmung von  $\bar{\epsilon}_{D_i}$  ist schwieriger als die von  $\bar{\epsilon}_{M_o}$  und  $\bar{\epsilon}_{P_o}$ , da es keinen Konzentrationsbereich gibt, in dem Dimere überwiegen.

In eigenen Arbeiten wurden verschiedene Verfahren zur Bestimmung von  $\bar{\epsilon}_{M_o}$ ,  $\bar{\epsilon}_{D_i}$  und  $\bar{\epsilon}_{P_o}$  untersucht. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, alle drei gesuchten Extinktionskoeffizienten simultan aus einer Auswertung von Messungen über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich (pauschale Molanteile des Alkohols zwischen etwa 0.001 und 0.2 mol mol<sup>-1</sup>) zu ermitteln. Die Auswertung kann im Prinzip losgelöst vom Assoziationsmodell erfolgen: Die Gleichungen 69 - 71 können nach den Molaritäten  $c_{M_o}$ ,  $c_{D_i}$  und  $c_{P_o}$  aufgelöst werden. Die Summe dieser Molaritäten muß die (aus der Einwaage bekannte) pauschale Molarität des Alkohols  $\check{c}_A$  ergeben:

$$\check{c}_A = \frac{1}{d} \left( \frac{\bar{E}_{M_o}}{\bar{\epsilon}_{M_o}} + \frac{\bar{E}_{D_i}}{\bar{\epsilon}_{D_i}} + \frac{\bar{E}_{P_o}}{\bar{\epsilon}_{P_o}} \right) \quad (78)$$

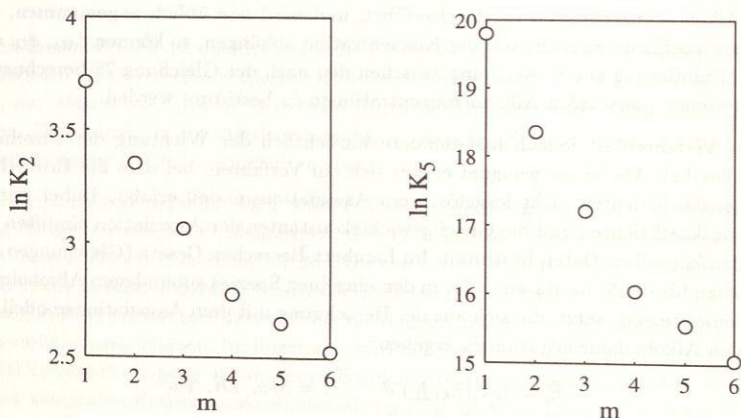
Außer den Extinktionskoeffizienten  $\bar{\epsilon}_{M_o}$ ,  $\bar{\epsilon}_{D_i}$  und  $\bar{\epsilon}_{P_o}$  treten in der Gleichung 78 nur meßbare Größen auf. Werden eine Reihe von (mehr als drei) Versuchen bei unterschiedlicher pauschaler Alkoholkonzentration  $\check{c}_A$  durchgeführt, und wird wie üblich angenommen, daß die Extinktionskoeffizienten nicht von der Konzentration abhängen, so können  $\bar{\epsilon}_{M_o}$ ,  $\bar{\epsilon}_{D_i}$  und  $\bar{\epsilon}_{P_o}$  aus der Minimierung der Abweichung zwischen den nach der Gleichung 78 berechneten und den gemessenen pauschalen Alkoholkonzentrationen  $\check{c}_A$  bestimmt werden.

Dieses Verfahren ist jedoch insbesondere hinsichtlich der Wichtung der einzelnen Beiträge unflexibel. Als besser geeignet erwies sich ein Verfahren, bei dem die Ermittlung der Extinktionskoeffizienten nicht losgelöst vom Assoziationsmodell erfolgt. Dabei werden die Extinktionskoeffizienten und die Gleichgewichtskonstanten der Assoziation *simultan* aus den IR-spektroskopischen Daten bestimmt. Im Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichungen 69 - 71) werden dazu für die Molaritäten  $c_i$  der in den einzelnen Spezies gebundenen Alkoholmoleküle die Zahlenwerte eingesetzt, die sich aus der Berechnung mit dem Assoziationsmodell aus der pauschalen Alkoholkonzentration  $\check{c}_A$  ergeben:

$$\bar{E}_i = \bar{\epsilon}_i c_i(\check{c}_A, \underline{K}) d \quad i = M_o, D_i, P_o \quad (79)$$

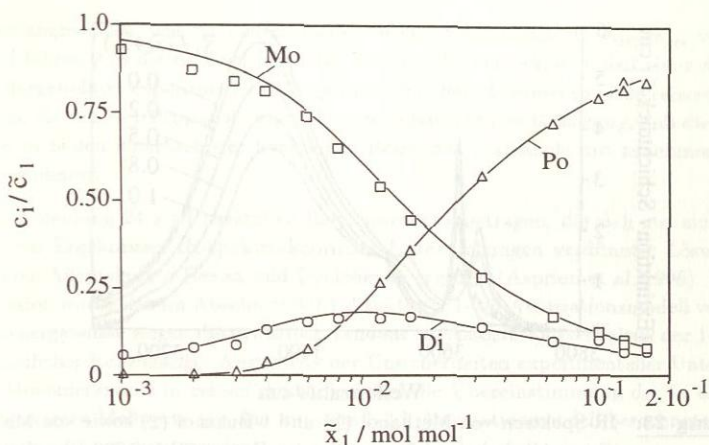
Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten  $\underline{K}$  und der Extinktionskoeffizienten  $\bar{\epsilon}_i$  ( $i = M_o, D_i, P_o$ ) werden (absolute) Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Extinktionen  $\bar{E}_i$  für eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlicher pauschaler Alkoholkonzentration  $\check{c}_A$  minimiert. Aus den so ermittelten Zahlenwerten für die Assoziationskonstanten  $\underline{K}$  kann nach Vorgabe der pauschalen Zusammensetzung einer Mischung deren wahre Zusammensetzung berechnet werden.

Als Beispiel wird eine Auswertung von Messungen an 1-Akanolen auf der Basis des 1-2- $n$  Assoziationsmodells ( $n = 5$ ) näher betrachtet. Dabei wurden thermodynamische Gleichgewichtskonstanten  $K_2$  und  $K_5$  verwendet, die konsistent zu einer Beschreibung physikalischer Realeffekte mit dem UNIQUAC-Modell sind. (In diese Auswertung gehen keine UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter, sondern nur UNIQUAC-Größenparameter ein; näheres, siehe Abschnitt 3.4.2). Bei der Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_5$  eines Alkohols und der Extinktionskoeffizienten  $\bar{\epsilon}_{M_o}$ ,  $\bar{\epsilon}_{D_i}$  und  $\bar{\epsilon}_{P_o}$  nach der Gleichung 79 wurde nicht nur ein Datensatz für ein bestimmtes System vom Typ Alkohol - inertes Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur verwendet, sondern eine Queranpassung über Daten bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Systemen durchgeführt (näheres, siehe Asprien et al. 1996). Die Abbildung 21 zeigt so ermittelte Zahlenwerte für die Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_5$  der 1-Alkanole von  $C_1$  -  $C_6$  bei 298 K. Die Zahlenwerte für  $K_2$  und  $K_5$  nehmen innerhalb der homologen Reihe der 1-Alkanole mit zunehmender Molekülgröße erwartungsgemäß ab. Dabei ergeben sich Beziehungen, die sowohl Inter- als auch Extrapolationen erlauben. Die Abbildung 22 zeigt einen Vergleich experimentell bestimmter und berechneter Verteilungen von Ethanol auf verschiedene Spezies im Lösungsmittel  $n$ -Hexan bei 298 K. In hoher Verdünnung liegt der Alkohol im wesentlichen monomer vor. Mit zunehmender pauschaler Konzentration des Alkohols nimmt der Anteil der Monomere ab, während der Anteil der Oligomere zunimmt. Der Anteil der Dimere durchläuft ein Maximum. Die experimentellen Werte werden von dem 1-2- $n$  Assoziationsmodell im Rahmen der Meßgenauigkeit wiedergegeben.



**Abbildung 21:** Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_5$  des 1-2-5 Assoziationsmodells für 1-Alkanole  $C_mH_{2m+1}OH$  ( $m = 1 \dots 6$ ) bei 298 K (Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen).

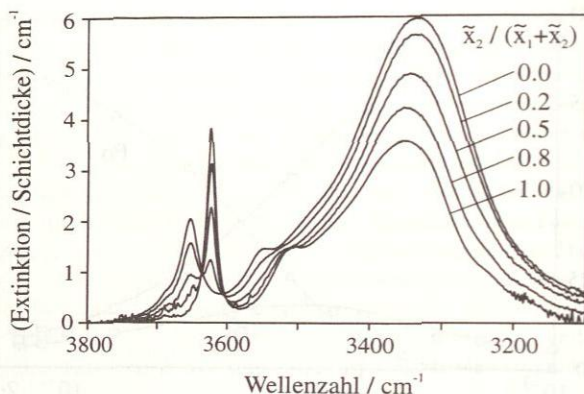
**Untersuchung von Mischungen zweier Alkohole in inerten Lösungsmitteln.** In eigenen Arbeiten wurden auch IR-spektroskopische Untersuchungen von Mischungen zweier



**Abbildung 22:** Verteilung von Alkoholmolekülen auf verschiedene Spezies im System Ethanol (1) - n-Hexan (2) bei 298 K; ( $\square$ ,  $\circ$ ,  $\triangle$ ) exp. IR-Spektroskopie, (—) calc. 1-2-5 Assoziationsmodell;  $i = Mo$  (Monomer),  $Di$  (Dimer),  $Po$  (Oligomer).

Alkohole in inerten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren von Mischungen zweier Alkohole in einem inerten Lösungsmittel zeigen im Vergleich zu Spektren der reinen Alkohole (in diesem Lösungsmittel) keine Besonderheiten. Dies wird durch die in der Abbildung 23 gezeigten IR-Spektren von Mischungen aus Methanol und t-Butanol in n-Hexan bei 298 K verdeutlicht. Bei diesen Messungen wurde die pauschale Gesamtkonzentration konstant gehalten und nur das Verhältnis der Mengen von Methanol und t-Butanol verändert. Dabei ergibt sich ein kontinuierlicher Übergang zwischen den IR-Spektren von Methanol und t-Butanol in n-Hexan. Dies darf als Indiz dafür gewertet werden, daß bei der Bildung von Solvaten zwischen unterschiedlichen Alkoholen  $A$  und  $B$  keine wesentlichen Unterschiede zur Assoziation zwischen  $A$  und  $A$  bzw.  $B$  und  $B$  auftreten. Im Einklang hiermit ist auch die Beobachtung, daß binäre Mischungen zweier Alkohole, im Gegensatz zu Mischungen eines Alkohols mit einer inerten Komponente, i.d.R. keine großen Abweichungen vom Verhalten einer idealen Mischung aufweisen.

Die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung der Solvatation zwischen unterschiedlichen Alkoholen  $A$  und  $B$  muß deshalb im wesentlichen auf der Grundlage von Ergebnissen der Untersuchung der Assoziation zwischen  $A$  und  $A$  bzw.  $B$  und  $B$  erfolgen, wie sie oben diskutiert wurde. Zur Beschreibung der Solvatation müssen dabei ad hoc Annahmen eingeführt werden (z.B. für die Bildung des Solvats  $AB$ : Annahme einer arithmetischen Mittelung der Enthalpie- bzw. Entropieänderung bei der Bildung von  $AA$  bzw.  $BB$ ). Bezüglich näherer Einzelheiten der Untersuchung und Modellierung der Solvatation zwischen unterschiedlichen Alkoholen wird auf Asprión et al. (1996) verwiesen.



**Abbildung 23:** IR-Spektren von Methanol (1) und t-Butanol (2) sowie von Mischungen dieser Alkohole im Lösungsmittel n-Hexan (3) bei 298 K und einer pauschalen Gesamtalkoholkonzentration von  $0.012 \text{ mol mol}^{-1}$ .

### 3.2.2 Reine Alkohole

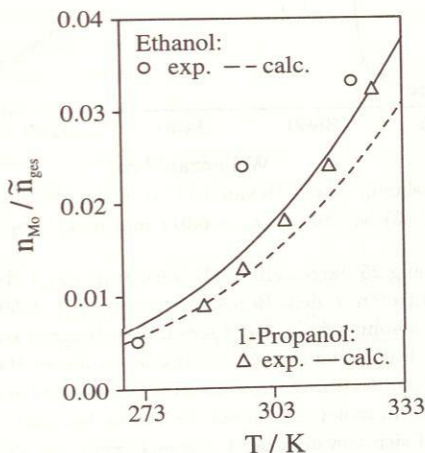
Neben den im Abschnitt 3.2.1 diskutierten Untersuchungen verdünnter Alkohollösungen kann die IR-Spektroskopie auch zur Untersuchung der Assoziation in reinen Alkoholen eingesetzt werden. Dabei wird i.d.R. die NIR-Spektroskopie verwendet, da im Bereich der ersten  $\nu$ -OH Oberschwingung eine quantitative Auswertung der Monomerbande auch für den reinen Alkohol oft noch möglich ist (siehe z.B. Fletcher und Heller 1967, Fletcher 1972, Bourdéron et al. 1972, Luck und Ditter 1968, Luck 1973, 1986, Lien 1972, Choppin 1978, Iwahashi et al. 1995). Auch Untersuchungen der zweiten  $\nu$ -OH Oberschwingung kommen in Betracht (Bourdéron et al. 1972).

Zur quantitativen Auswertung der Monomerbande im reinen Alkohol muß der Extinktionskoeffizient bekannt sein. Dieser kann aus Untersuchungen bei hohen Temperaturen bestimmt werden, da dort der Alkohol im wesentlichen monomer vorliegt. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß der Extinktionskoeffizient von der Temperatur abhängt (siehe z.B. Liddel und Becker 1957 u.v.a.). Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Spektren des reinen Alkohols mit Extinktionskoeffizienten auszuwerten, die aus Untersuchungen dieses Alkohols in Mischungen mit einem inerten Lösungsmittel bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Als Beispiel für Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen von reinen Alkoholen zeigt die Abbildung 24 Werte für den Anteil freier Alkoholmoleküle  $n_{Mo}/\tilde{n}_{ges}$  in reinem Ethanol und Propanol bei Temperaturen zwischen 273 und 333 K. Die quantitative Auswertung der Monomerbande im Spektrum des reinen Alkohols ist in dem in der Abbildung 24 dargestellten Bereich niedriger Temperaturen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Beispielsweise haben Luck und Ditter (1968) zur Auswertung solcher Messungen verschiedene

Methoden angewendet, was zu Unterschieden in den Ergebnissen für  $n_{Mo}/\tilde{n}_{ges}$  von bis zu etwa 50 % führte. Aus diesen Unsicherheiten dürfte sich auch erklären, daß die in der Abbildung 24 dargestellten experimentellen Ergebnisse für den Monomeranteil in reinem Ethanol über denen für reines 1-Propanol liegen. Dies widerspricht der Erfahrung, daß die Tendenz Assoziat zu bilden innerhalb der homologen Reihe der 1-Alkanole mit zunehmender Kettenlänge abnimmt.

In der Abbildung 24 sind zusätzlich Rechenwerte eingetragen, die sich aus einer Extrapolation von Ergebnissen IR-spektroskopischer Untersuchungen verdünnter Lösungen der betrachteten Alkohole in n-Hexan und Cyclohexan ergeben (Asprinet al. 1996). Für diese Extrapolation wurde das im Abschnitt 3.2.1 diskutierte 1-2-5 Assoziationsmodell verwendet. Die Rechenergebnisse zeigen die erwartete Tendenz im Assoziationsverhalten der 1-Alkanole unterschiedlicher Kettenlänge. Angesichts der Unsicherheiten experimenteller Untersuchungen des Monomeranteils in reinen Alkoholen darf die Übereinstimmung der in der Abbildung 24 gezeigten Meßwerte mit den mit dem 1-2-5 Assoziationsmodell berechneten Werten als befriedigend bezeichnet werden.

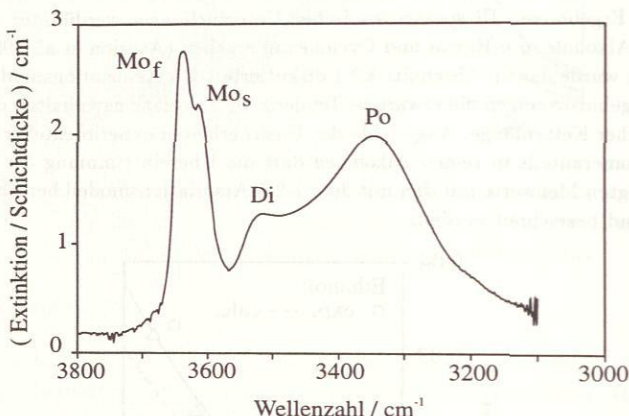


**Abbildung 24:** Anteil freier Alkoholmoleküle in reinem flüssigem Ethanol und 1-Propanol; exp. (NIR-Spektroskopie): ○ Luck (1986), △ Lien (1972); calc.: 1-2-5 Assoziationsmodell (aus IR-spektroskopischen Daten verdünnter Lösungen dieser Alkohole).

### 3.2.3 Alkohole in solvatisierenden Lösungsmitteln

In eigenen Arbeiten wurden auch Binärsysteme vom Typ Alkohol - Lösungsmittel untersucht, in denen das Lösungsmittel nicht inert ist, sondern mit dem Alkohol Solvate bildet.

Dies ist beispielsweise bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel der Fall. IR-Spektren von Alkoholen in Toluol weisen im Vergleich zu Spektren derselben Alkohole in inerten Lösungsmitteln wie n-Hexan oder Cyclohexan einige Besonderheiten auf, wie z.B. eine deutliche Verschiebung der Monomerbande hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Daß dies eine Folge der Bildung von Solvaten zwischen Alkohol und Toluol ist, wird aus der Betrachtung von IR-Spektren ternärer Gemische aus einem Alkohol, Toluol und einem inerten Lösungsmittel deutlich. Ein Beispiel zeigt die Abbildung 25.



**Abbildung 25:** IR-Spektrum von 1-Hexanol (1) in einer Mischung aus n-Hexan (2) und Toluol (3) bei 298 K ( $\bar{x}_1 = 0.012 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $\bar{x}_2 / \bar{x}_3 = 4$ ).

In dem in der Abbildung 25 dargestellten IR-Spektrum von 1-Hexanol in einem Gemisch aus Toluol und n-Hexan treten in dem Bereich zwischen etwa  $3550$  und  $3700 \text{ cm}^{-1}$ , in dem die nicht assoziierten Alkoholmoleküle absorbieren, zwei Banden auf, die hier mit  $MO_f$  bzw.  $MO_s$  bezeichnet werden. Das Verhältnis der Extinktionen dieser Banden wird vom Mengenverhältnis Toluol : n-Hexan bestimmt. Im reinen n-Hexan wird nur die Bande bei höheren Wellenzahlen beobachtet, im reinen Toluol nur die Bande bei niedrigeren Wellenzahlen. Dieser Befund unterscheidet sich von dem bei Untersuchungen von Mischungen eines Alkohols in zwei inerten Lösungsmitteln, bei denen stets nur *eine* Monomerbande beobachtet wird. Eine Betrachtung des Verhältnisses der integralen Extinktionen dieser beiden Banden in einer Auftragung wie der in der Abbildung 20 gezeigten, weist auf die Kopplung der Molaritäten  $c_{MO_f}$ ,  $c_{MO_s}$  und  $c_{Tol}$  über eine Gleichgewichtskonstante  $K_c^{(sol)}$  der Solvataion des Monomeren hin:



$$K_c^{(sol)} = \frac{c_{MO_s}}{c_{MO_f} c_{Tol}} \quad (80)$$

Die in der Abbildung 25 gezeigte Bande bei etwa  $3640 \text{ cm}^{-1}$  dürfte daher durch freie Monomere ( $MO_f$ ), die bei  $3610 \text{ cm}^{-1}$  durch solvatisierte Monomere ( $MO_s$ ) hervorgerufen sein.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen solcher ternärer Mischungen können Gleichgewichtskonstanten der Solvatation zwischen dem monomeren Alkohol und dem solvatisierenden Lösungsmittel abgeschätzt werden. Über die Solvatation der assoziierten Alkoholmoleküle werden keine Aussagen erhalten, so daß ad hoc Annahmen getroffen werden müssen. Für das 1-2- $n$  Assoziationsmodell wäre eine solche ad hoc Annahme etwa die, daß 1:1, 2:1 und  $n$ :1 Solvate (Anzahl der Alkoholmoleküle : Anzahl der Lösungsmittelmoleküle im Solvat) mit derselben Gleichgewichtskonstanten gebildet werden. Die Entwicklung solcher Solvatationsmodelle sowie ihre Anwendung zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von solvatisierenden Mischungen wird von Asprien et al. (1996) näher diskutiert.

### 3.3 NMR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Alkoholen

Bereits im Abschnitt 2.3.8 wurde gezeigt, daß H-Brückenbindungen einen Einfluß auf die Lage der Signale von Protonen in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren haben (vgl. Abbildung 15). Im NMR-Experiment werden keine Signale einzelner Spezies (Monomere, Assoziante, Solvate) erhalten, sondern nur ein gemittelttes Signal, aus dessen Position Rückschlüsse auf den Assoziations- bzw. Solvatationsgrad gezogen werden können. Im folgenden wird die Untersuchung der Assoziation von Alkoholen in inerten Lösungsmitteln mit der NMR-Spektroskopie näher behandelt. In der Tabelle 2 wurde bereits ein Überblick über Arbeiten aus der Literatur auf diesem Gebiet gegeben. Ein Beispiel einer NMR-spektroskopischen Untersuchung der Assoziation eines reinen Alkohols findet sich bei Schulman et al. (1990).

Die bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Alkoholen gemessene chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonen in OH-Gruppen ergibt sich aus der chemischen Verschiebung der Protonen in freien bzw. assoziierten OH-Gruppen durch eine anzahlgewichtete Mittelung. Für die Rechnung wird i.a. vorausgesetzt, daß die Signale aller Protonen, die an H-Brückenbindungen beteiligt sind, bei derselben chemischen Verschiebung  $\Delta_{ass}$  auftreten:

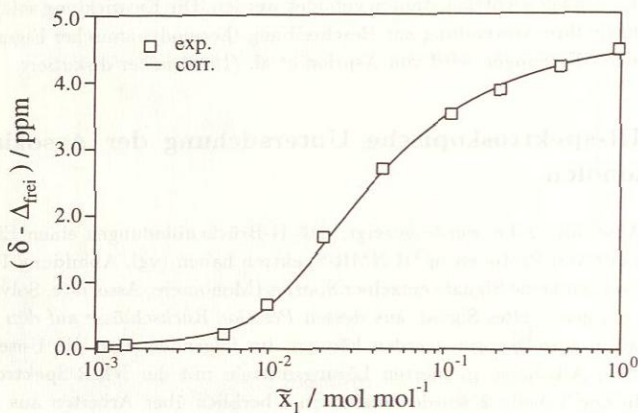
$$\delta = \zeta_{frei} \Delta_{frei} + \zeta_{ass} \Delta_{ass} \quad (81)$$

In der Gleichung 81 sind  $\zeta_{frei}$  bzw.  $\zeta_{ass}$  die auf die pauschale Gesamtanzahl der Alkoholmoleküle bezogenen Molzahlen der Alkoholmoleküle, in denen die OH-Gruppe frei bzw. assoziiert vorliegt. Endständige OH-Gruppen in linearen Assoziaten werden i.d.R. als freie OH-Gruppen behandelt, so daß zwischen linearen und zyklischen Assoziaten unterschieden werden muß. Die chemische Verschiebung  $\Delta_{frei}$  kann aus Untersuchungen hochverdünnter Alkohollösungen ermittelt werden, in denen der Alkohol  $A$  ausschließlich monomer (frei) vorliegt:

$$\Delta_{frei} = \lim_{\bar{x}_A \rightarrow 0} \delta \quad (82)$$

$\Delta_{ass}$  kann hingegen i.a. nicht direkt aus NMR-spektroskopischen Meßwerten für  $\delta$  bestimmt werden.

Als Beispiel für Ergebnisse NMR-spektroskopischer Untersuchungen der Assoziation von Alkoholen zeigt die Abbildung 26 die chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonen in OH-Gruppen von 1-Butanol in Cyclohexan bei 315 K bei unterschiedlichen pauschalen Alkoholkonzentrationen. Die größten Änderungen im Assoziationsverhalten (in der gemessenen chemischen Verschiebung  $\delta$ ) werden erwartungsgemäß im Bereich niedriger Alkoholkonzentration beobachtet.



**Abbildung 26:** Chemische Verschiebung des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals von Protonen in der OH-Gruppe von 1-Butanol (1) in Cyclohexan (2) bei 315 K und Korrelation durch das 1-2-5 Assoziationsmodell.

Für die quantitative Auswertung solcher Ergebnisse wird in der Literatur i. a. die Gleichung 81 verwendet. Über ein Assoziationsmodell können die Anteile  $\zeta_{\text{frei}}$  und  $\zeta_{\text{ass}}$  als Funktion der Assoziationskonstanten  $\underline{K}$  und der bekannten pauschalen Alkoholkonzentration  $\bar{x}_A$  berechnet werden. Zahlenwerte für die Assoziationskonstanten  $\underline{K}$  werden zusammen mit Zahlenwerten für die chemische Verschiebung  $\Delta_{\text{ass}}$  aus einer Minimierung der Abweichungen zwischen gemessenen und (nach der Gleichung 81) berechneten Werten von  $\delta$  ermittelt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Assoziation von Alkoholen liefern kaum Hinweise zur Wahl des Assoziationsmodells. In der Literatur sind deshalb zur Auswertung solcher Untersuchungen viele Assoziationsmodelle verwendet worden. Mit Assoziationsmodellen, die mindestens zwei anpaßbare Parameter enthalten, wird i. d. R. eine zufriedenstellende Korrelation der NMR-spektroskopischen Daten erreicht. Dies entspricht insofern den Erwartungen, als daß dann (zusammen mit  $\Delta_{\text{ass}}$ ) insgesamt drei Parameter zur Beschreibung der gemessenen (relativ einfachen) Kurvenverläufe zur Verfügung stehen.

In eigenen Arbeiten wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen der Assoziation von Alkoholen nicht zur Entwicklung, sondern zur Überprüfung eines Assoziationsmodells verwendet. Dabei handelte es sich um das auf der Grundlage IR-spektroskopischer Untersu-

chungen entwickelte 1-2- $n$  Assoziationsmodell (vgl. Abschnitt 3.2.1). Zunächst wurde bei der Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten die Annahme beibehalten, daß die Signale aller Protonen, die an H-Brückenbindungen beteiligt sind, nur bei einer bestimmten chemischen Verschiebung  $\Delta_{ass}$  auftreten (Gleichung 81). Nach Anpassung von  $\Delta_{ass}$  ergab sich (bei Verwendung der aus IR-spektroskopischen Messungen bestimmten Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_5$ ) nur eine qualitative Beschreibung NMR-spektroskopischen Daten. Deshalb wurde, in Analogie zu dem Vorgehen bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen, berücksichtigt, daß die chemische Verschiebung der Signale der Protonen in OH-Gruppen in Dimeren  $\Delta_{Di}$  und höheren Oligomeren  $\Delta_{Po}$  unterschiedliche Zahlenwerte annehmen können. Ferner wurden, ebenfalls in Analogie zur Vorgehensweise bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen, alle in einem bestimmten Assoziat (Dimer bzw. Oligomer) gebundenen Alkoholmoleküle gleich behandelt. Anstelle der Gleichung 81 ergibt sich dann:

$$\delta = \zeta_{Mo} \Delta_{Mo} + \zeta_{Di} \Delta_{Di} + \zeta_{Po} \Delta_{Po} \quad (83)$$

Hierin sind  $\zeta_{Mo}$ ,  $\zeta_{Di}$  bzw.  $\zeta_{Po}$  die Anteile der Alkoholmoleküle, die in Monomeren, Dimeren bzw. Oligomeren gebundenen sind. Bei Verwendung der aus IR-spektroskopischen Messungen bestimmten Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_5$  wird auf der Grundlage der Gleichung 83, nach Anpassung von  $\Delta_{Di}$  und  $\Delta_{Po}$ , eine sehr gute Beschreibung NMR-spektroskopischer Daten erzielt. Ein Beispiel hierzu zeigt die Abbildung 26.

### 3.4 Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung

In der großen Mehrzahl der Modelle zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften assoziierender Lösungen wird die Assoziation über die chemische Theorie beschrieben. Jedoch wurden schon in den 50er Jahren auch Theorien assoziierender Lösungen entwickelt, in denen die Assoziation als starke physikalische Wechselwirkung modelliert wird (physikalische Theorien, vgl. Abschnitt 2.2.2). Ein Beispiel einer solchen Theorie ist das Gittermodell von Barker (1952). Solche physikalischen Theorien assoziierender Mischungen fanden lange Zeit, nicht zuletzt wegen des im Vergleich zu chemischen Theorien höheren Rechenaufwands, nur beschränktes Interesse. Sie haben jedoch in der letzten Jahren, u.a. im Zusammenhang mit der Modellierung von Mischungen, in denen dreidimensionale H-Brücken-Netzwerke vorliegen, an Bedeutung gewonnen. Beispiele für die Anwendung spektroskopischer Daten in neueren physikalischen Modellen assoziierender Lösungen werden im Zusammenhang mit der Modellierung der Eigenschaften fluider Gemische über einen weiten Zustandsbereich im Abschnitt 8.4 diskutiert.

Hier werden Modelle behandelt, in denen die Assoziation über die chemische Theorie beschrieben wird. Nach einer einführenden Betrachtung über Assoziationsmodelle und die Einbeziehung physikalischer Wechselwirkungen werden Arbeiten vorgestellt, in denen bei der Entwicklung physikalisch-chemischer Modelle assoziierender Mischungen spektroskopi-

sche Daten verwendet wurden. In der weit überwiegenden Zahl dieser Arbeiten werden Mischungen behandelt, die als assoziierende Komponente Alkohole enthalten, da z.Zt. geeignete spektroskopische Untersuchungen im wesentlichen nur zur Assoziation von Alkoholen vorliegen.

### 3.4.1 Assoziationsmodelle

Bei Verwendung der chemischen Theorie zur Beschreibung der Assoziation muß, im Gegensatz zu den physikalischen Theorien, die Stöchiometrie festgelegt werden. Hier wird nur der Fall behandelt, daß sich bei der Assoziation Monomere zu Ketten unterschiedlicher Länge zusammenlagern können, wie dies beispielsweise bei Alkoholen, Phenolen und Aminen der Fall ist.

Zur Beschreibung der Assoziation solcher Stoffe mit der chemischen Theorie wird meist von Umsetzungen der Form:



zwischen Monomer  $A_1$  und Assoziaten  $A_n$  (mit  $n$  Monomersegmenten) ausgegangen. Alternativ können auch Umsetzungen vom Typ:



betrachtet werden. Sind alle Gleichgewichtskonstanten  $K_2 \dots K_n$  der Reaktionen vom Typ VI bzw. VII bekannt, so können die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen des jeweils anderen Typs berechnet werden. Beispielsweise gilt:

$$K_n^{(\text{VII})} = \prod_{i=2}^n K_i^{(\text{VI})} \quad (84)$$

Es sind Assoziationsmodelle zu unterscheiden, in denen eine unbeschränkte Anzahl von Assoziaten zugelassen wird (*kontinuierliche Assoziationsmodelle*) und solche, in denen nur von der Bildung weniger 'typischer' Assoziate ausgegangen wird. Ein Beispiel für die zuerstgenannte Gruppe ist das häufig verwendete einparametrische Assoziationsmodell von Kemper und Mecke (1940), in dem für die Gleichgewichtskonstanten der Umsetzungen nach der Gleichung VI angenommen wird:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n \quad (85)$$

Dieses kontinuierliche Assoziationsmodell erlaubt (unter Verwendung des geschlossenen Ausdrucks für den Wert einer konvergierenden geometrischen Reihe) eine einfache Umrechnung zwischen wahren und pauschalen Größen. In einer von Coggeshall und Saier (1951) vorgeschlagenen Variante dieses Modells wird ein zweiter Parameter dadurch eingeführt, daß  $K_2$  von den anderen Gleichgewichtskonstanten unterschieden wird:

$$K_2 ; K_3 = K_4 = \dots = K_n ; K_2 \neq K_n \quad (86)$$

Verschiedene Autoren (z.B. Karachewski et al. 1991) verwenden Modifikationen des Modells von Kempster und Mecke (1940), in denen von einer Abnahme des Werts der Gleichgewichtskonstanten  $K_n$  mit steigender Zahl der Monomersegmente  $n$  ausgegangen wird. Von Anderko und Prausnitz (1994) wurde vor kurzem vorgeschlagen, Verteilungsfunktionen, wie die von Poisson, zur Korrelation der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_n$  von der Zahl der Monomersegmente  $n$  zu verwenden.

Beispiele für Assoziationsmodelle, in denen aus der großen Zahl der Assoziateteilchen nur wenige 'typische' Vertreter ausgewählt werden, sind u.a. das 1- $n$  Modell, bei dem nur von der Bildung eines bestimmten Assoziatentyps aus  $n$  Monomersegmenten ausgegangen wird (z.B. Saunders und Hyne 1958, Sassa und Katayama 1973) oder das im Abschnitt 3.2.1 diskutierte 1-2- $n$  Assoziationsmodell, bei dem zusätzlich die Bildung von Dimeren berücksichtigt wird.

### 3.4.2 Einbeziehung physikalischer Wechselwirkungen

Die Wahl des Assoziationsmodells läßt sich nicht von der Wahl des Modells der physikalischen Wechselwirkungen in der 'wahren' Mischung aus Monomeren, Assoziaten und Lösungsmittelmolekülen trennen, für die i.a. ein  $G^E$ -Modell oder eine Zustandsgleichung verwendet wird. Um dies zu verdeutlichen, wird die Gibbs'sche Energie  $G$  einer 'wahren' Mischung aus  $N$  Komponenten (Monomere, Assoziateteilchen und Lösungsmittelmoleküle) betrachtet:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (87)$$

Das chemische Potential  $\mu_i$  wird häufig (ausgehend von der Gleichung 7) folgendermaßen aufgespalten:

$$\mu_i = \underbrace{\underbrace{\mu_i^0}_{\text{Referenz}} + RT \ln \xi_i}_{\text{ideale Mischung}} + \underbrace{RT \ln \gamma_i^{\text{comb}} + RT \ln \gamma_i^{\text{res}}}_{\text{athermische Mischung}} \quad (88)$$

reale Mischung

Durch das Assoziationsmodell ist zunächst nur die Vorgehensweise bei der Wahl der chemischen Potentiale im Referenzzustand ( $\mu_i^0$ ) festgelegt, denn diese sind für die an Assoziationsreaktionen beteiligten Spezies über thermodynamische Gleichgewichtskonstanten  $\underline{K}$  miteinander gekoppelt (siehe Gleichung 9). Zur Bestimmung von Zahlenwerten dieser Gleichgewichtskonstanten  $\underline{K}$  aus experimentellen Daten wird jedoch ein Modell der physikalischen Wechselwirkungen in der realen Mischung benötigt.

Bei der Modellierung des chemischen Potentials der Spezies  $i$  in der wahren Mischung gemäß der Gleichung 88 wurde in vielen älteren Arbeiten die Annahme einer idealen Mischung getroffen (*ideal assoziierende Mischung*), wobei verschiedene Konzentrationsmaße  $\xi$  verwendet wurden. Diese Annahme wurde auch bei der Auswertung der meisten in der Literatur beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen der Assoziation verwendet. Vielfach

wurde auch angenommen, daß nur athermische, aber keine residuellen Beiträge zum physikalischen Realverhalten eine Rolle spielen (*assoziierende, physikalisch athermische Mischung*). Solche Ansätze haben sich letztlich nicht bewährt. In den meisten neueren Arbeiten werden deshalb auch residuelle Beiträge zum physikalischen Realverhalten berücksichtigt.

Bei der Beschreibung assoziierender Mischungen wird das Modell der physikalischen Wechselwirkungen i.d.R. so gewählt, daß die Berechnung der wahren Zusammensetzung (aus der pauschalen Zusammensetzung und den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K$ ) von der Beschreibung der residuellen Beiträge zum physikalischen Realverhalten entkoppelt wird. Dies wird hier an einem Beispiel erläutert. Betrachtet wird eine Mischung aus einem inerten Lösungsmittel und einem assoziierenden Stoff, in der Assoziationsreaktionen vom Typ VI auftreten. Zur Beschreibung der physikalischen Wechselwirkungen in der wahren Mischung wird das UNIQUAC-Modell verwendet. Um zu erreichen, daß das Ergebnis der Berechnung der wahren Zusammensetzung der Mischung nicht von der Wahl der UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter abhängt, reicht es aus, vorauszusetzen, daß die Assoziante  $A_n$  (ähnlich wie bei einer Modellierung über das UNIFAC-Modell) aus  $n$  gleichen Gruppen vom Typ  $A_1$  aufgebaut sind. Für die UNIQUAC-Größen- bzw. Oberflächenparameter  $r_n$  bzw.  $q_n$  der Assoziante und die UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter  $a_{ij}$  gilt dann:

$$r_n = n r_1 \quad , \quad q_n = n q_1 \quad , \quad a_{ij} = 0 \quad i, j = \text{Monomer bzw. Assoziante} \quad (89)$$

Für den Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K_n$  und der mit den Molenbrüchen der wahren Spezies  $x_j$  gebildeten Gleichgewichtskonstanten  $K_{x,n}$  der Assoziationsreaktionen vom Typ VI folgt unter den genannten Annahmen:

$$\ln K_n = \ln K_{x,n} + \ln \left( \frac{n}{n-1} \right) - \ln \left( \frac{r_1}{\sum_{j=1}^N r_j x_j} \right) - 1 \quad (90)$$

Hierin ist  $N$  die Zahl aller in der wahren Mischung vorhandenen Spezies  $j$ . Für die Umrechnung von  $K_n$  in  $K_{x,n}$  nach der Gleichung 90 werden nur die UNIQUAC-Größenparameter  $r_j$  der wahren Spezies  $j$  benötigt, nicht jedoch die UNIQUAC-Oberflächenparameter  $q_j$  oder die UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter  $a_{ij}$ . Bei Kenntnis der Werte von  $K_{x,n}$  für alle Reaktionen kann aus der pauschalen Zusammensetzung der Mischung unter Verwendung der Mengenbilanzen die wahre Zusammensetzung berechnet werden.

Aus der Gleichung 90 folgt u.a., daß der mit Volumenbrüchen  $\phi_n$ :

$$\phi_n = \frac{r_n x_n}{\sum_{j=1}^N r_j x_j} \quad (91)$$

gebildete Term  $K_\phi$ :

$$K_\phi = \frac{\phi_n}{\phi_{n-1} \phi_1} \quad (92)$$

einen konstanten Wert annimmt und damit (in der gewählten Betrachtungsweise) ebenfalls eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Reaktion VI ist.

Die Entkopplung der Berechnung der wahren Zusammensetzung von der Beschreibung der energetischen (residuellen) physikalischen Wechselwirkungen ist für die Einbeziehung spektroskopischer Daten in die Modellierung der Eigenschaften assozierender Mischungen von großer Bedeutung, da hierdurch erreicht wird, daß die Auswertung spektroskopischer Daten (Bestimmung thermodynamischer Gleichgewichtskonstanten  $\underline{K}$  der Assoziation) getrennt von der Auswertung thermodynamischer Daten (Bestimmung der Wechselwirkungsparameter) erfolgen kann. (Für solvatisierende und chemisch reagierende Mischungen lassen sich hingegen Annahmen, die zu einer solchen Entkopplung führen, i.d.R. nicht begründen).

### 3.4.3 Assoziations-Zustandsgleichungen

Es gibt in der Literatur zahlreiche Arbeiten, in denen Assoziations-Zustandsgleichungen zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften assozierender Mischungen verwendet wurden. Bei der Entwicklung von Assoziations-Zustandsgleichungen streben die meisten Autoren, einer Idee von Heideman und Prausnitz (1976) folgend, eine geschlossene analytische Lösung für die pauschalen thermodynamischen Zustandsgrößen (wie den Realgasfaktor oder die Fugazitätskoeffizienten) als Funktion der pauschalen Zusammensetzung an. Daraus ergibt sich eine Einschränkung bei der Wahl des Assoziationsmodells. Bis heute wird deshalb überwiegend das Modell von Kempter und Mecke (1940) verwendet (z.B. Ikonomou und Donohue 1986, 1987, 1988, Campbell et al. 1992, Anderko 1989a,b,c, 1990, 1991, 1992, Economou und Donohue 1992, Wenzel und Krop 1990, Deiters 1993). In den meisten dieser Arbeiten wird die Assoziationskonstante  $K$  als weiterer anpaßbarer Parameter angesehen und wie die physikalischen Wechselwirkungsparameter aus thermodynamischen Daten bestimmt (i.d.R. Reinstoffdaten der assozierenden Komponente). In aller Regel finden sich in der Literatur keine Angaben darüber, welche Ergebnisse diese Modelle für die wahre Zusammensetzung der betrachteten assozierenden Reinstoffe und Mischungen liefern. Sowohl wegen der Vorgehensweise bei der Bestimmung der Assoziationskonstanten (allein aus thermodynamischen Daten) als auch wegen der Wahl des stark vereinfachten Assoziationsmodells, sollte i.d.R. nicht erwartet werden, daß die mit diesen Modellen berechnete wahre Zusammensetzung mit spektroskopischen Meßergebnissen gut übereinstimmt.

### 3.4.4 Assoziations- $G^E$ -Modelle

Unter den Arbeiten, in denen in der Literatur Assoziations- $G^E$ -Modelle zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften assozierender Mischungen verwendet wurden, finden sich (im Gegensatz zu den Assoziations-Zustandsgleichungen) eine Reihe von Beispielen, in denen bei der Modellentwicklung neben thermodynamischen Daten auch spektroskopische Daten verwendet wurden.

### 3.4.4.1 Arbeiten aus der Literatur

Schon Prigogine et al. (1949), Saroléa-Mathot (1953) und Prigogine und Defay (1954) verwendeten zur Modellierung thermodynamischer Eigenschaften von Lösungen von Alkoholen Assoziations- $G^E$ -Modelle, in denen die Assoziation des Alkohols auf der Grundlage IR-spektroskopischer Daten beschrieben wurde. Neben der Theorie der ideal assoziierenden Mischung wurden von Prigogine und Mitarbeitern verschiedene Varianten der Theorie der assoziierenden, physikalisch athermischen Mischung betrachtet. In den von Prigogine und Mitarbeitern untersuchten Beispielen wurde i.d.R. eine gute Übereinstimmung der auf IR-spektroskopischen Messungen beruhenden Modellvorhersagen mit experimentell bestimmten thermodynamischen Daten festgestellt.

Sassa und Katayama (1973) untersuchten mit der NIR-Spektroskopie Mischungen von Methanol und Ethanol mit verschiedenen Lösungsmitteln. Die spektroskopischen Daten wurden von Sassa und Katayama (1973) zur Modellierung thermodynamischer Eigenschaften der betrachteten Lösungen verwendet. Es wurden verschiedene Varianten der Theorie der assoziierenden, physikalisch athermischen Mischung betrachtet. An einem Beispiel wurde auch die Einbeziehung residueller Realeffekte in die Modellierung untersucht. Der Vergleich der Modellrechnungen mit gemessenen thermodynamischen Daten führte teilweise auf gute, teilweise auf unbefriedigende Ergebnisse.

Smith und Brown (1973a) untersuchten die Anwendung verschiedener Varianten der Theorie der assoziierenden, physikalisch athermischen Mischung auf die Beschreibung thermodynamischer und spektroskopischer Daten von Systemen vom Typ Alkohol-Lösungsmittel. Sie kamen zu dem Schluß, daß solche Modelle i.a. nicht in der Lage sind, sowohl thermodynamische als auch spektroskopische Daten gut wiederzugeben. Deshalb wurden in weiterführenden Arbeiten (Smith und Brown 1973b, Smith 1977a,b) Vorschläge zur Einbeziehung residueller physikalischer Realeffekte in die Modellierung entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde eine Übersicht über einen Großteil der damals zur Verfügung stehenden Literatur über thermodynamische und spektroskopische Daten für Systeme vom Typ Alkohol-Lösungsmittel gegeben (Smith 1977a).

Stokes (1977) entwickelte zur Korrelation von Daten des Systems Ethanol-Cyclohexan ein aufwendiges Assoziations- $G^E$ -Modell. Dabei wurden neben thermodynamischen und spektroskopischen Daten auch Ergebnisse von Untersuchungen dielektrischer Eigenschaften verwendet. Bei dem von Stokes (1977) vorgeschlagenen kontinuierlichen Assoziationsmodell werden sowohl lineare als auch zyklische Assoziate berücksichtigt. Für die Bildung linearer Assoziate nach der Gleichung VI wird zwischen  $K_2^{(lin)}$ ,  $K_3^{(lin)}$  und  $K_n^{(lin)}$  ( $K_4^{(lin)} = K_5^{(lin)} = \dots = K_n^{(lin)}$ ) unterschieden. Die Bildung zyklischer aus linearen Assoziaten:

$$A_n^{(lin)} \rightleftharpoons A_n^{(cyc)} \quad (\text{VIII})$$

wird für  $n > 4$  berücksichtigt. Für die Gleichgewichtskonstante  $K_n^{(lc)}$  der Reaktion VIII wird

(im Gegensatz zu  $K_n^{(lin)}$ ) eine Abhängigkeit von der Monomersegmentzahl  $n$  angenommen:

$$K_n^{(lc)} = \frac{C}{n} \quad (93)$$

Die Modellierung physikalischer Wechselwirkungen erfolgt über die Theorie der regulären Lösung. Es kann nicht überraschen, daß es mit den zahlreichen anpaßbaren Parametern dieses Modells gelingt, die verschiedenen betrachteten Eigenschaften des Systems Ethanol-Cyclohexan gut zu korrelieren. Ähnliche Modelle wurden später von Stokes und Mitarbeitern zur Korrelation thermodynamischer Daten anderer assoziierender Systeme verwendet, allerdings ohne Bezug auf spektroskopische Untersuchungen zu nehmen (French et al. 1979, French und Stokes 1981).

Marsh und Kohler (1985) erörtern in einem Übersichtsartikel die Anwendung verschiedener Assoziations- $G^E$ -Modelle zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften assoziierender Mischungen. Dabei werden nicht nur Lösungen von Alkoholen betrachtet, sondern auch solche anderer assoziierender Stoffe wie Carbonsäuren und Amine. Später wurde von Kohler und Mitarbeitern ein eigenes Modell zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von 1-Alkanol-Alkan Mischungen entwickelt (Kohler et al. 1989, Liu et al. 1989, 1991, Liu und Kohler 1993). Ähnlich wie bei Stokes wird ein aufwendiges Assoziationsmodell eingesetzt. Für die linearen Assoziante wird ein kontinuierliches Assoziationsmodell verwendet, in dem für die Abhängigkeit der Assoziationskonstanten  $K_n^{(lin)}$  von der Anzahl der Monomersegmente  $n$  folgender empirischer Ansatz gewählt wird:

$$K_n^{(lin)} = \frac{C}{1 + \left(\frac{n-4}{n-1.2}\right)^2} \quad (94)$$

Zusätzlich wird die Bildung eines zyklischen Tetrameren nach der Reaktion VIII berücksichtigt (Gleichgewichtskonstante  $K_4^{(lc)}$ ). Die Beschreibung des physikalischen Realverhaltens erfolgt über eine Gruppenbeitragsmethode, die dem DISQUAC-Modell von Kehiaian et al. (1978) ähnlich ist. Dabei werden sowohl kombinatorische als auch residuelle Beiträge berücksichtigt. Kohler und Mitarbeiter haben die zahlreichen Parameter ihres Modells anhand umfangreicher thermodynamischer Daten von Systemen vom Typ 1-Alkanol-Alkan bestimmt, wobei i.d.R. eine gute Beschreibung der Daten erzielt wurde. Auch die Ergebnisse, die dieses Modell für die wahre Zusammensetzung der untersuchten Mischungen liefert, wurden von Kohler und Mitarbeitern an einigen Beispielen näher untersucht. Der Vergleich mit IR-spektroskopischen Daten aus der Literatur ergab in den meisten Fällen nur eine qualitative Übereinstimmung (Kohler et al. 1989). Für einen weiteren Vergleich haben Kohler und Mitarbeiter NMR-spektroskopische Untersuchungen am System Ethanol-n-Hexan bei 298 K durchgeführt (Liu et al. 1989). Dabei erfolgten jedoch keine Messungen im Bereich hoher Verdünnung des Alkohols, so daß der Wert der chemischen Verschiebung des Monomeren  $\Delta_{frei}$  nicht eindeutig durch die Daten festgelegt war. Deshalb wurde  $\Delta_{frei}$  genau wie  $\Delta_{ass}$  als anpaßbarer Parameter behandelt. Nach Anpassung von  $\Delta_{frei}$  und  $\Delta_{ass}$  ergab sich eine gute Übereinstimmung der Vorhersagen des Modells mit den NMR-spektroskopischen Daten. Bezüglich Details solcher Messungen wird auf Abschnitt 3.3 verwiesen.

Nagata und Mitarbeiter haben umfangreiche Untersuchungen über thermodynamische Eigenschaften assoziierender Lösungen durchgeführt. Zur Modellierung wurden G<sup>F</sup>-Modelle wie NRTL oder UNIQUAC mit verschiedenen Assoziationsmodellen gekoppelt. In ihren neueren Arbeiten über thermodynamische Eigenschaften von Systemen vom Typ Alkohol-Lösungsmittel (auch Lösungsmittelgemische) verwenden Nagata und Mitarbeiter neben thermodynamischen Daten auch IR-spektroskopische Daten über den Monomeranteil des Alkohols (Nagata und Tamura 1982, 1984, 1985, 1987, Nagata und Miyazaki 1987, Nagata und Miyamoto 1990, 1993). Zur Interpretation der IR-spektroskopischen Daten wird die im Abschnitt 3.2.1 näher diskutierte Hypothese II benutzt, an deren Gültigkeit erhebliche Zweifel bestehen. Das von Nagata und Mitarbeitern in den obengenannten Arbeiten verwendete Assoziationsmodell ist das von Stokes (1977), in dem zwischen den Assoziationskonstanten  $K_2^{(lin)}$ ,  $K_3^{(lin)}$ ,  $K_n^{(lin)}$ ,  $K_n^{(te)}$  unterschieden wird. Die Parameter dieses komplexen Assoziationsmodells können nicht allein aus IR-spektroskopischen Daten bestimmt werden, sondern werden im wesentlichen anhand thermodynamischer Daten festgelegt. Zusätzlich zur Assoziation wird, in Systemen, in denen Solvation zwischen Lösungsmittel (L) und Alkohol (A) nicht auszuschließen ist, auch diese berücksichtigt. Für die Stöchiometrie der Solvation wird angenommen:



Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstanten  $K^{(sol)}$  der Solvation werden von Nagata und Mitarbeitern allein aus thermodynamischen Daten bestimmt. Im Modell der physikalischen Realeffekte (NRTL bzw. UNIQUAC) werden zusätzlich zwei weitere anpaßbare binäre Wechselwirkungsparameter eingeführt. Mit diesem vielparametrischen Modell gelingt erwartungsgemäß eine gute Korrelation der betrachteten thermodynamischen und spektroskopischen Daten in Binärsystemen vom Typ Alkohol-Lösungsmittel. Nagata und Mitarbeiter haben darüberhinaus auch Vorhersagen auf Ternärsysteme untersucht und dabei i.d.R. eine gute Übereinstimmung mit experimentellen thermodynamischen Daten festgestellt.

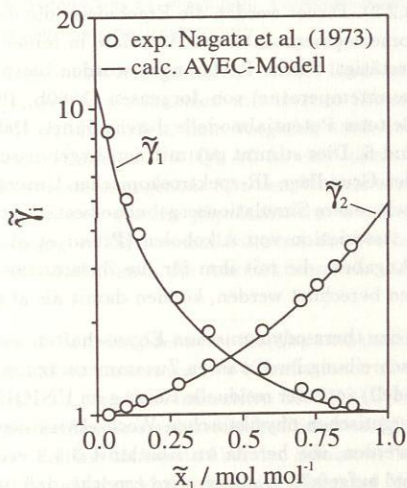
Anders als Stokes, Kohler und Nagata verwenden Eckert und Mitarbeiter vergleichsweise einfache Assoziationsmodelle, deren Parameter sie allein aus Ergebnissen NMR-spektroskopischer Untersuchungen bestimmen (Karachewski et al. 1989, 1991). Als Beispiel wird hier das AVEC-Modell (Association with Variable Equilibrium Constant) von Karachewski et al. (1991) diskutiert. Dabei handelt es sich um ein kontinuierliches Assoziationsmodell, in dem sowohl lineare als auch zyklische Assoziate berücksichtigt werden. Für die Abhängigkeit der Assoziationskonstanten  $K^{(lin)}$  und  $K^{(cyc)}$  von der Anzahl der Monomersegmente  $n$  wird folgender einparametrischer empirischer Ansatz gewählt:

$$\ln K_n^{(lin)} = \frac{C}{n-1} \quad ; \quad \ln K_n^{(cyc)} = \frac{4}{3} \frac{C}{n} \quad ; \quad n \geq 3 \quad (95)$$

Die Bildung von Dimeren wird vernachlässigt. Eckert und Mitarbeiter haben zur Bestimmung der Assoziationskonstanten NMR-spektroskopische Untersuchungen an 8 verschiedenen Binärsystemen vom Typ Alkohol-Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 300 und 350 K durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen lassen sich durch das AVEC-Modell

i.a. gut beschreiben. Bei der Modellierung physikalischer Realeffekte werden, einem Vorschlag von Renon und Prausnitz (1967) folgend, kombinatorische Beiträge nach Flory und residuelle Beiträge über die Theorie der regulären Lösung berücksichtigt. Dabei wird nur ein anpaßbarer binärer Wechselwirkungsparameter eingeführt, den Eckert und Mitarbeiter aus Messungen des Grenzaktivitätskoeffizienten bestimmen. Mit diesem, was die Bestimmung von Parametern aus thermodynamischen Daten anbetrifft, einparametriges Modell werden in vielen Fällen gute Vorhersagen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts über den gesamten Konzentrationsbereich erzielt. Auch die Vorhersagen von Exzeßenthalpien stimmen häufig gut mit experimentellen Daten überein. Selbst die Vorhersage von Flüssig-Flüssig Gleichgewichten (aus einem Grenzaktivitätskoeffizienten) liefert i.d.R. noch qualitativ richtige Ergebnisse.

Als Beispiel für ein mit dem AVEC-Modell erzielt Ergebnis zeigt die Abbildung 27 die Vorhersage von (pauschalen) Aktivitätskoeffizienten im System 2-Propanol (1) - Cyclohexan (2) bei 333 K. Obwohl zur Bestimmung des physikalischen Wechselwirkungsparameters des AVEC-Modells nur der Grenzaktivitätskoeffizient  $\tilde{\gamma}_{2,1}^{\infty}$  von Cyclohexan (2) in 2-Propanol (1) verwendet wurde, werden die Aktivitätskoeffizienten über den gesamten Konzentrationsbereich richtig vorhergesagt. Auch wenn, wie andere, eigene Rechnungen zeigten, nicht in allen Fällen mit diesem einparametrigem Modell so gute Vorhersagen erzielt werden, zeigt das Beispiel in der Abbildung 27 doch, welcher Nutzen aus einer konsequenten Verwendung spektroskopischer Daten in thermodynamischen Modellen gezogen werden kann.



**Abbildung 27:** Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten im System 2-Propanol (1) - Cyclohexan (2) bei 333 K mit dem AVEC-Modell.

#### 3.4.4.2 Eigene Arbeiten

In eigenen Arbeiten wurden IR-spektroskopische Untersuchungen der Assoziation von neun Alkoholen (1-Alkanole  $C_1 - C_6$ , 2-Propanol, *t*-Butanol und Cyclohexanol) und Phenol in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 283 und 313 K durchgeführt. Dabei wurden sowohl inerte Lösungsmittel (*n*-Hexan und Cyclohexan) eingesetzt, als auch Lösungsmittel, die mit dem Alkohol bzw. Phenol Solvate bilden (Tetrachlormethan und Toluol). Insgesamt wurden 22 Binärsysteme und 4 Ternärsysteme untersucht. Diese IR-spektroskopischen Arbeiten bilden die Grundlage einer physikalisch-chemischen Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften der betrachteten Mischungen. Hier werden Ergebnisse für Mischungen von Alkoholen mit inerten Lösungsmitteln vorgestellt. Bezüglich einer umfassenderen Darstellung der Ergebnisse wird auf Aspiron et al. (1996) verwiesen.<sup>2</sup>

Zur Auswertung der IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde das 1-2-*n* Assoziationsmodell in Verbindung mit dem UNIQUAC-Modell verwendet (vgl. Abschnitt 3.2.1). Dabei gehen, aufgrund vereinfachender Annahmen über die Wechselwirkungen zwischen den Assoziaten, nur die UNIQUAC-Größenparameter  $r$  in die Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_n$  ein (vgl. Abschnitt 3.4.2). Mit dem 1-2-*n* Assoziationsmodell wird eine gute Korrelation der IR-spektroskopischen Daten zur wahren Zusammensetzung der betrachteten Mischungen erreicht (vgl. Abschnitt 3.2.1). Auch Vorhersagen über Monomeranteile im reinen Alkohol, die das 1-2-*n* Assoziationsmodell auf der Grundlage der Untersuchungen verdünnter Alkohollösungen liefert, stimmen befriedigend mit spektroskopischen Daten überein (vgl. Abschnitt 3.2.2). Ferner werden die Ergebnisse, die das 1-2-*n* Assoziationsmodell für die mittlere Monomersegmentzahl  $\bar{n}$  der Assoziat in reinen Alkoholen liefert, durch Computersimulationen bestätigt. Solche Rechnungen wurden beispielsweise (für reines Methanol im Bereich der Raumtemperatur) von Jorgensen (1980b, 1981a) auf der Grundlage quantenmechanisch abgeleiteter Potentialmodelle durchgeführt. Dabei ergaben sich Zahlenwerte für  $\bar{n}$  zwischen 4 und 6. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen überein, die das 1-2-*n* Assoziationsmodell auf der Grundlage IR-spektroskopischer Untersuchungen verdünnter Alkohole liefert ( $\bar{n} \approx 5$ ). Auch neuere Simulationsergebnisse bestätigen die bevorzugte Bildung von Pentameren bei der Assoziation von Alkoholen (Pfund et al. 1993). Das 1-2-*n* Assoziationsmodell und die Angaben, die mit ihm für die Zusammensetzung der betrachteten assoziierenden Mischungen berechnet werden, können damit als abgesichert gelten.

Bei der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften assoziierender Mischungen ist (im Gegensatz zur Beschreibung ihrer wahren Zusammensetzung mit dem oben diskutierten 1-2-*n* Assoziationsmodell) auch der residuelle Beitrag im UNIQUAC-Modell wichtig (d.h. die Beschreibung der energetischen physikalischen Wechselwirkungen zwischen den wahren Spezies). Die Assoziat werden, wie bereits im Abschnitt 3.4.2 erläutert, als aus *n* Monomergruppen (*A*) bestehend aufgefaßt. Dadurch wird erreicht, daß im residuellen Beitrag des UNIQUAC-Modells für ein Binärsystem vom Typ Alkohol (*A*) - Lösungsmittel (*LM*) nur zwei binäre Wechselwirkungsparameter  $a_{A,LM}$  und  $a_{LM,A}$  auftreten. (Ferner folgt hieraus,

<sup>2</sup>Vgl. Fußnote S. 42.

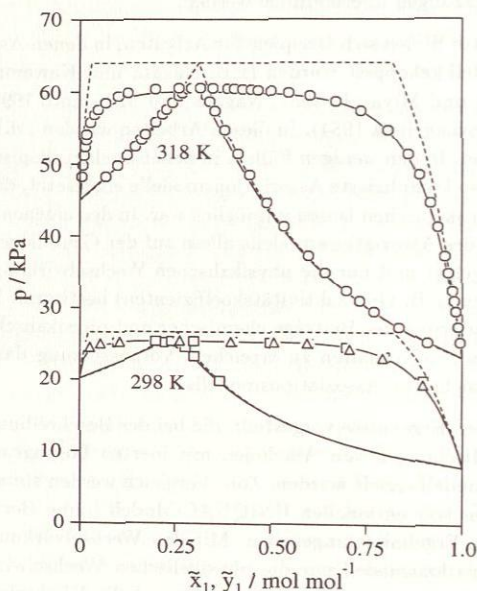
wie bereits erläutert, daß die Wahl der Zahlenwerte der UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter keinen Einfluß auf die Gleichgewichtskonstanten hat). Das durch die Kopplung des 1-2- $n$  Assoziationsmodells mit dem UNIQUAC-Modell entstehende physikalisch-chemische  $G^E$ -Modell assoziierender Mischungen wird im folgenden als *UNIQUAC-Assoziationsmodell* bezeichnet. Hinsichtlich der Beschreibung thermodynamischer Daten eines Binärsystems vom Typ Alkohol ( $A$ ) - Lösungsmittel ( $LM$ ) ist das UNIQUAC-Assoziationsmodell, genau wie das konventionelle UNIQUAC-Modell, zweiparametrig, denn nur  $a_{A,LM}$  und  $a_{LM,A}$  werden aus diesen Daten bestimmt, während die Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_5$  aus den IR-spektroskopischen Messungen übernommen werden.

Auch in der Literatur finden sich Beispiele für Arbeiten, in denen Assoziationsmodelle mit dem UNIQUAC-Modell gekoppelt wurden (z.B. Nagata und Kawamura 1977, Stathis und Tassios 1985, Nagata und Miyazaki 1987, Nagata und Miyamoto 1990, 1993, Yurkin et al. 1982, Brandani und Evangelista 1984). In diesen Arbeiten wurden i.d.R. keine spektroskopischen Daten verwendet. In den wenigen Fällen, in denen spektroskopische Daten berücksichtigt wurden, wurden so komplizierte Assoziationsmodelle eingesetzt, daß eine Festlegung der Parameter aus spektroskopischen Daten unmöglich war. In den eigenen Arbeiten wurden hingegen die Parameter des Assoziationsmodells allein auf der Grundlage IR-spektroskopischer Untersuchungen festgelegt und nur die physikalischen Wechselwirkungsparameter aus thermodynamischen Daten (z.B. Grenzaktivitätskoeffizienten) bestimmt. Das Ziel dieses Vorgehens ist es, eine Separierung der Beiträge chemischer und physikalischer Wechselwirkungen zum makroskopischen Stoffverhalten zu erreichen. Voraussetzung dafür ist die Wahl eines spektroskopisch abgesicherten Assoziationsmodells.

Im folgenden werden Ergebnisse vorgestellt, die bei der Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Mischungen von Alkoholen mit inerten Lösungsmitteln mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell erzielt wurden. Zum Vergleich werden stets die (bei gleicher Vorgehensweise) mit dem konventionellen UNIQUAC-Modell (ohne Berücksichtigung der Assoziation) ermittelten Ergebnisse angegeben. Mit den Wechselwirkungsparametern müssen im UNIQUAC-Assoziationsmodell nur die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den wahren Spezies in der Lösung erfaßt werden, während die Wechselwirkungsparameter im konventionellen UNIQUAC-Modell auch die Auswirkungen der Assoziation selbst beschreiben müssen.

Bereits in der Abbildung 17 wurden Meßwerte für Aktivitätskoeffizienten im System Ethanol (1) - n-Hexan (2) bei 298 K zusammen mit Korrelationen dieser Daten mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell und dem konventionellen UNIQUAC-Modell gezeigt. Ausgehend von einer Anpassung an die beiden Grenzaktivitätskoeffizienten  $\tilde{\gamma}_{1,2}^\infty$  und  $\tilde{\gamma}_{2,1}^\infty$  können mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell die Meßwerte über den gesamten Konzentrationsbereich sehr gut vorhergesagt werden. Bei gleicher Vorgehensweise treten bei Verwendung des konventionellen UNIQUAC-Modells erhebliche Abweichungen auf. Die Bedeutung dieser Befunde wird aus einer Betrachtung des Phasenverhaltens klarer. Die Abbildung 28 zeigt hierzu Meßwerte des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im System Ethanol (1) - n-Hexan (2) bei 298 und

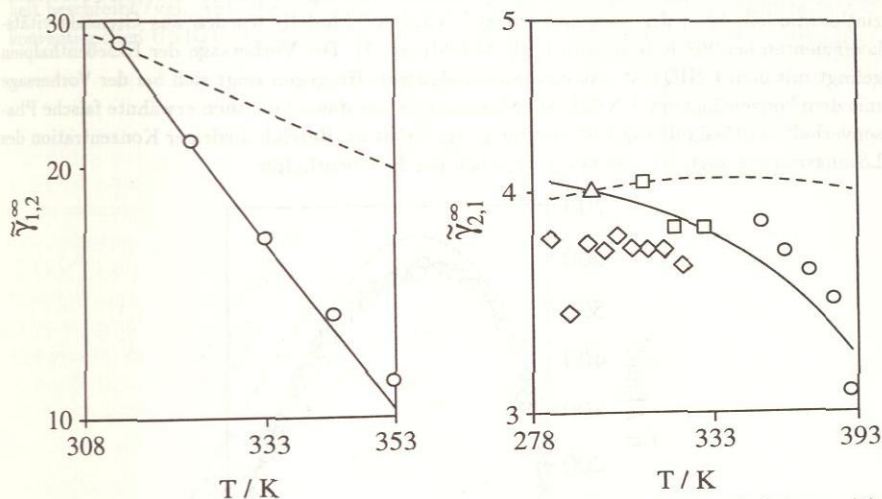
318 K. Bei beiden Temperaturen tritt ein Azeotrop auf. Mit Parametern, die aus Grenzaktivitätskoeffizienten bei 298 K bestimmt wurden (vgl. Abbildung 17), gelingt mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell eine sehr gute Vorhersage der Meßwerte. Hingegen sagt das konventionelle UNIQUAC-Modell fälschlicherweise sowohl bei 298 als auch bei 318 K heteroazeotropes Verhalten (d.h. das Auftreten einer flüssig-flüssig Entmischung) voraus. Ferner ist bei Verwendung des UNIQUAC-Modells die Wiedergabe der Konzentrationen und Drücke insgesamt deutlich schlechter als beim UNIQUAC-Assoziationsmodell. Ähnliche Befunde wurden auch für zahlreiche andere Systeme erhalten.



**Abbildung 28:** Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System Ethanol (1) - n-Hexan (2); exp.:  $\square$  Iguchi (1978),  $\triangle$  Smith und Robinson (1970),  $\circ$  O'Shea und Stokes (1986); Vorhersage: — UNIQUAC-Assoziationsmodell; - - - konventionelles UNIQUAC-Modell.

Die Abbildung 29 zeigt Grenzaktivitätskoeffizienten im System 1-Butanol (1) - Cyclohexan (2) bei Temperaturen zwischen 313 und 393 K. Wie in anderen Systemen dieses Typs, hat der Grenzaktivitätskoeffizient  $\tilde{\gamma}_{1,2}^\infty$  des Alkohols (1) im inerten Lösungsmittel (2) bei niedrigen Temperaturen hohe Zahlenwerte, während er bei einer Erhöhung der Temperatur stark abnimmt. (Dieses Verhalten erklärt sich qualitativ aus der Gleichung 68). Der Grenzaktivitätskoeffizient  $\tilde{\gamma}_{2,1}^\infty$  des Lösungsmittels (2) im Alkohol (1) hat deutlich niedrigere Zahlenwerte als  $\tilde{\gamma}_{1,2}^\infty$  und hängt weniger stark von der Temperatur ab. Vorhersagen der Tempe-

raturabhängigkeit von Grenzaktivitätskoeffizienten in Systemen vom Typ Alkohol - inertes Lösungsmittel gelingen (insbesondere für  $\tilde{\gamma}_{1,2}^\infty$ ) mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell in den meisten Fällen sehr gut, während die Vorhersagen mit dem konventionellen UNIQUAC-Modell meist unzureichend bleiben. Dies wird durch das in der Abbildung 29 gezeigte Beispiel verdeutlicht. Die Wechselwirkungsparameter beider Modelle wurden dabei aus Meßwerten für die Grenzaktivitätskoeffizienten bei 313 K ( $\tilde{\gamma}_{1,2}^\infty$ ) bzw. 293 K ( $\tilde{\gamma}_{2,1}^\infty$ ) bestimmt, die daher jeweils genau wiedergegeben werden. Im Fall des UNIQUAC-Assoziationsmodells stimmen die Vorhersagen über den gesamten Temperaturbereich sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Hingegen treten bei Verwendung des konventionellen UNIQUAC-Modells Abweichungen von bis zu 100 % auf.

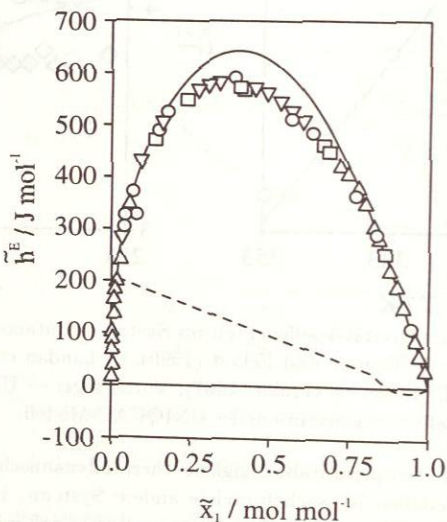


**Abbildung 29:** Grenzaktivitätskoeffizienten im System 1-Butanol (1) - Cyclohexan (2); exp.: O Trampe und Eckert (1990), □ Landau et al. (1991), △ Thomas et al. (1982), ◇ Vernier (1967); Vorhersage: — UNIQUAC-Assoziationsmodell; - - - konventionelles UNIQUAC-Modell.

Die Vorhersage der Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Zustandsgrößen mit konventionellen  $G^E$ -Modellen ist auch für viele andere Systeme, in denen H-Brückenbindungen auftreten, häufig unzureichend. Dies liegt u.a. daran, daß mit den Wechselwirkungsparametern konventioneller  $G^E$ -Modelle physikalische und chemische Wechselwirkungen zusammengefaßt beschrieben werden müssen. Hingegen können mit Modellen, in die spektroskopische Information über die H-Brückenbindungen einfließt, die physikalischen und die chemischen Wechselwirkungen separiert werden. So kann der Einfluß der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der chemischen Wechselwirkungen auf thermodynamische Zustandsgrößen besser erfaßt werden. Dadurch erreicht das UNIQUAC-Assoziationsmodell eine im

Vergleich zum konventionellen UNIQUAC-Modell wesentlich verbesserte Vorhersagekraft. Die nachträgliche Einführung einer Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter, scheint bei Modellen wie dem UNIQUAC-Assoziationsmodell nicht erforderlich zu sein.

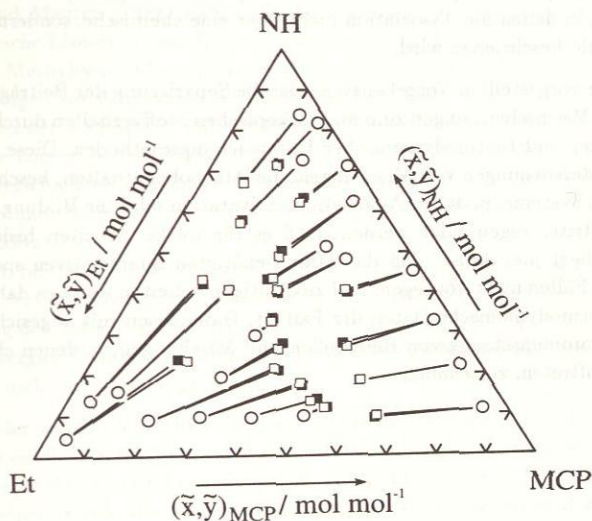
In direktem Zusammenhang mit der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten steht die Beschreibung der Exzeßenthalpie einer Mischung. Nach dem oben gesagten darf deshalb erwartet werden, daß die Vorhersage von Exzeßenthalpien mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell besser als mit dem konventionellen UNIQUAC-Modell gelingt. Als Beispiel hierzu zeigt die Abbildung 30 einen Vergleich gemessener und berechneter Werte für die (pauschale) Exzeßenthalpie im System Ethanol (1) - n-Hexan (2) bei 298 K. Die in der Rechnung verwendeten Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Assoziationsmodells bzw. des konventionellen UNIQUAC-Modells wurden aus Grenzaktivitätskoeffizienten bei 298 K bestimmt (vgl. Abbildung 17). Die Vorhersage der Exzeßenthalpien gelingt mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell gut. Hingegen zeigt sich bei der Vorhersage mit dem konventionellen UNIQUAC-Modell nicht nur das schon oben erwähnte falsche Phasenverhalten (flüssig-flüssig Entmischung), sie liefert im Bereich niedriger Konzentration des Lösungsmittels auch ein falsches Vorzeichen der Exzeßenthalpie.



**Abbildung 30:** Exzeßenthalpien im System Ethanol (1) - n-Hexan (2) bei 298 K; exp.:  $\square$  Brown et al. (1964),  $\circ$  Jones und Lu (1966),  $\triangle$  Stokes und Burfitt (1973),  $\nabla$  O'Shea und Stokes (1986); Vorhersage: — UNIQUAC-Assoziationsmodell, - - - konventionelles UNIQUAC-Modell.

In der Abbildung 31 wird ein Beispiel für die Anwendung des UNIQUAC-Assoziationsmodells auf die Beschreibung ternärer Mischungen gezeigt. Dabei werden experimentelle

Ergebnisse für das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System Ethanol (1) - Methylcyclopentan (2) - n-Hexan (3) bei 101 kPa mit einer Vorhersage mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell verglichen. Die Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC-Assoziationsmodells wurden aus Binärdaten bestimmt. Die Assoziationskonstanten  $K_2$  und  $K_3$  des Ethanols wurden aus IR-spektroskopischen Untersuchungen der Assoziation von Ethanol in den inerten Lösungsmitteln n-Hexan und Cyclohexan ermittelt und auch zur Beschreibung der Assoziation des Ethanols in Methylcyclopentan bzw. im Gemisch aus Methylcyclopentan und n-Hexan (für die keine IR-spektroskopischen Daten vorlagen) verwendet. Mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell gelingt eine Vorhersage des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im hier untersuchten Ternärsystem, die die experimentellen Daten im Rahmen der Meßunsicherheit beschreibt (vgl. Abbildung 31). Die analoge Vorgehensweise führt bei Verwendung des konventionellen UNIQUAC-Modells auf deutlich schlechtere Ergebnisse (ohne Abbildung).



**Abbildung 31:** Konzentrationen in Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten im System Ethanol - Methylcyclopentan - n-Hexan bei 101 kPa und Temperaturen zwischen 332 und 340 K; exp.:  $\circ$  liq.,  $\square$  gas Kaes und Weber (1962); Vorhersage:  $\blacksquare$  gas UNIQUAC-Assoziationsmodell.

Hier wurden nur einige Beispiele für die Anwendung des UNIQUAC-Assoziationsmodells auf Systeme vom Typ Alkohol - inertes Lösungsmittel diskutiert. Asprion et al. (1996) haben das UNIQUAC-Assoziationsmodell darüber hinaus zur Modellierung thermodynamischer Eigenschaften zahlreicher weiterer Systeme dieses Typs, aber auch solcher, in denen zusätzlich zur Assoziation auch Solvatation auftritt, verwendet. Diese Arbeiten zeigen, daß es mit dem UNIQUAC-Assoziationsmodell oft gelingt, auf der Grundlage weniger experimenteller

thermodynamischer Daten (z.B. zwei Werte für den Grenzaktivitätskoeffizienten), thermodynamische Größen assoziierender Mischungen über einen weiten Zustandsbereich zuverlässig vorherzusagen. Auch für die Beschreibung von Systemen, in denen neben der Assoziation Solvation auftritt, bewährt sich das Modell, wobei jedoch (im Gegensatz zu den Assoziationskonstanten) Angaben zu den Solvationskonstanten i.d.R. nicht allein aus den IR-spektroskopischen Daten erhalten werden können (vgl. auch Abschnitt 3.2.3).

Es darf angenommen werden, daß die Vorzüge des UNIQUAC-Assoziationsmodells keine Folge spezifischer Eigenschaften des zur Modellierung der physikalischen Wechselwirkungen verwendeten UNIQUAC-Modells sind. Vielmehr werden ähnliche Befunde auch bei Verwendung des 1-2- $n$  Assoziationsmodells zusammen mit anderen Modellen zur Beschreibung physikalischer Realeffekte ( $G^E$ -Modelle oder Zustandsgleichungen) erwartet. Ferner können die umfangreichen IR-spektroskopischen Daten von Asprion et al. (1996) auch in Modellen verwendet werden, in denen die Assoziation nicht über eine chemische, sondern über eine physikalische Theorie beschrieben wird.

Kern der hier vorgestellten Vorgehensweise ist die Separierung der Beiträge physikalischer und chemischer Wechselwirkungen zum makroskopischen Stoffverhalten durch eine Kopplung spektroskopischer und thermodynamischer Untersuchungsmethoden. Diese Vorgehensweise ist nicht auf Untersuchungen von Mischungen, die Alkohole enthalten, beschränkt. Sie kann auch auf andere Systeme, in denen Assoziation, Solvation oder die Bildung von EPD-EPA-Komplexen auftritt, angewendet werden. Daß es für solche Arbeiten bislang nur wenige Beispiele gibt, liegt u.a. daran, daß die dafür benötigten quantitativen spektroskopischen Daten in vielen Fällen nicht vorliegen. Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es daher sein, ähnlich wie dies für thermodynamische Daten der Fall ist, Datenbasen mit abgesicherten Angaben zur wahren Zusammensetzung von Reinstoffen und Mischungen, in denen chemische Wechselwirkungen auftreten, zu schaffen.

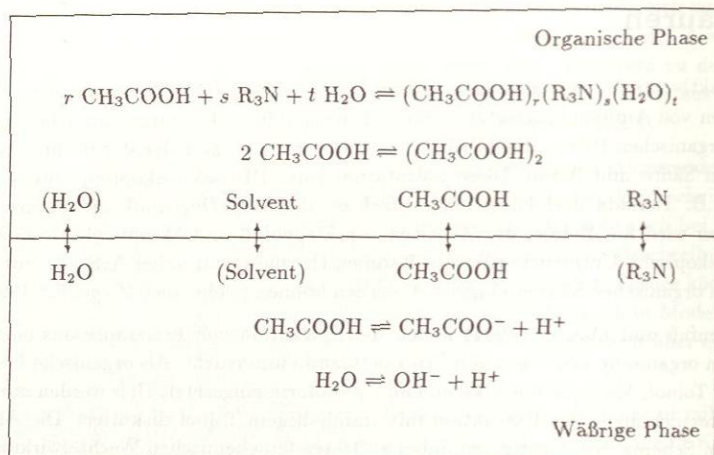
## 4 Untersuchungen zur Reaktivextraktion organischer Säuren

Zur Reaktivextraktion organischer Säuren aus wäßrigen Phasen werden häufig organische Lösungen von Aminen eingesetzt (siehe z.B. King 1992). Die starke Anreicherung der Säure in der organischen Phase, die dabei beobachtet wird, ist eine Folge der Bildung von Solvaten zwischen Säure und Amin. Diese Solvatation kann IR-spektroskopisch untersucht werden (siehe z.B. Tamada und King 1990, Bízek et al. 1992, Ziegenfuß und Maurer 1994). Im folgenden wird am Beispiel der Arbeiten von Ziegenfuß und Maurer (1994) diskutiert, wie spektroskopische Untersuchungen im Rahmen thermodynamischer Arbeiten zur Reaktivextraktion organischer Säuren eingesetzt werden können (siehe auch Ziegenfuß 1993).

Ziegenfuß und Maurer (1994) haben die Extraktion von Essigsäure aus einer wäßrigen Phase in organische Lösungen von Tri-*n*-octylamin untersucht. Als organische Lösungsmittel wurden Toluol, Methylisobutylketon und Chloroform eingesetzt. Hier werden nur Ergebnisse der Untersuchungen zur Extraktion mit aminhaltigem Toluol diskutiert. Die Abbildung 32 zeigt ein Schema der wichtigsten dabei auftretenden chemischen Wechselwirkungen. In der wäßrigen Phase kommt es zur Dissoziation der Säure und des Wassers. In der organischen Phase treten verschiedene chemische Wechselwirkungen auf. An der Bildung der Solvate zwischen Säure und Amin ist auch Wasser, das koextrahiert wird, beteiligt. Die Stöchiometrie dieser Solvatation ist zunächst unbekannt. Ferner ist die Assoziation der Säure zu berücksichtigen, bei der sich überwiegend Dimere bilden. Die Assoziation des Amins spielt keine Rolle, da tertiäre Amine nur Solvate, aber keine Assoziate bilden. Im Prinzip ist auch eine Beteiligung des Toluols an der Solvatation möglich (vgl. Abschnitt 3.2.3). Dieser Effekt ist jedoch im Vergleich zu den anderen chemischen Wechselwirkungen weniger wichtig und wurde deshalb nicht berücksichtigt.

Angesichts der zahlreichen Möglichkeiten chemischer Wechselwirkungen in der organischen Phase ist es wichtig, hierüber möglichst direkte Aussagen zu erhalten. Deshalb wurden von Ziegenfuß und Maurer (1994) umfangreiche IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Zum einen wurde die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung von Essigsäure in Toluol aus IR-spektroskopischen Daten bestimmt. Die Vorgehensweise dabei ähnelt der bei der Bestimmung von Assoziationskonstanten in Alkoholen (vgl. Abschnitt 3.2.1). Ferner wurden aus einer quantitativen Auswertung von Banden in IR-Spektren ternärer Mischungen aus Essigsäure, Tri-*n*-octylamin und Toluol die Molarität der in Dimeren gebundenen Essigsäure  $c_{Ac}^{Di}$  und des freien Amins  $c_{TOA}^{frei}$  bestimmt. Unter Verwendung der zuvor bestimmten Gleichgewichtskonstanten der Dimerisierung der Säure kann aus  $c_{Ac}^{Di}$  die Molarität  $c_{Ac}^{frei}$  in der freien Säure ermittelt werden. Über eine Mengenbilanz kann damit die Molarität der in Solvaten zwischen Säure und Amin gebundenen Säure- bzw. Aminmoleküle ( $c_{Ac}^{sol}$  bzw.  $c_{TOA}^{sol}$ ) bestimmt werden:

$$c_{Ac}^{sol} = \tilde{c}_{Ac} - c_{Ac}^{frei} - c_{Ac}^{Di} \quad (96)$$



**Abbildung 32:** Schema des Flüssig-Flüssig Gleichgewichts bei der Reaktivextraktion von Essigsäure aus einer wäßrigen Phase mit einer organischen Lösung eines tertiären Amins.

$$c_{TOA}^{sol} = \tilde{c}_{TOA} - c_{TOA}^{frei} \quad (97)$$

Es zeigt sich, daß das Verhältnis  $c_{Ac}^{sol} / c_{TOA}^{sol}$  bei höheren pauschalen Molaritäten der Säure  $\tilde{c}_{Ac}$  annähernd konstant ist und etwa bei 3 liegt. Dies weist auf die Bildung von 3:1 Solvaten zwischen Säure und Amin hin (Anzahl der Säuremoleküle : Anzahl der Aminmoleküle). Da bei niedrigerer pauschaler Säurekonzentration  $\tilde{c}_{Ac}$  das Verhältnis  $c_{Ac}^{sol} / c_{TOA}^{sol}$  deutlich unter 3 liegt, muß auch noch die Bildung des 1:1 oder des 2:1 Solvats eine Rolle spielen. Die Gleichgewichtskonstanten der Bildung dieser Solvate lassen sich, allerdings mit erheblichen Unsicherheiten, aus den Ergebnissen IR-spektroskopischer Messungen abschätzen.

Die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden von Ziegenfuß und Maurer (1994) als Ausgangspunkt für die Modellierung der chemischen Wechselwirkungen in der organischen Phase verwendet. (Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen in der wäßrigen Phase haben Ziegenfuß und Maurer 1994 der Literatur entnommen). Die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung der Säure wurde aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen übernommen. Hingegen wurde bei der Modellierung der Bildung der Solvate zwischen Säure und Amin nur die Stöchiometrie aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen übernommen. Die Gleichgewichtskonstanten der Solvatation wurden aus einer Anpassung an Phasengleichgewichtsdaten bestimmt. Die Übereinstimmung der so ermittelten Solvatationskonstanten mit denen, die aus den IR-spektroskopischen Ergebnissen abgeschätzt wurden, ist

angesichts der Unsicherheiten beider Verfahren befriedigend (Abweichungen ca. 30 %).

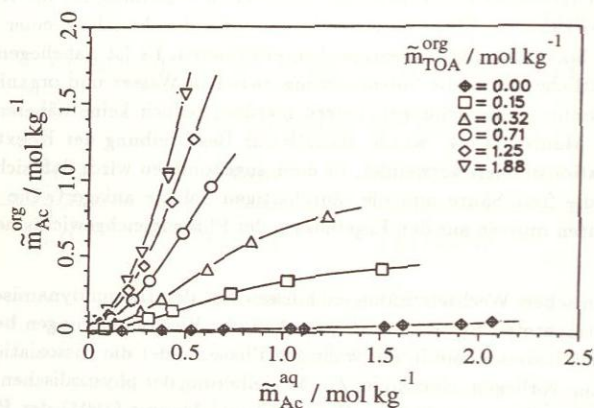
Die bei den Phasengleichgewichtsmessungen ermittelten Ergebnisse für die Koextraktion des Wassers in die organische Phase lassen sich nur unter der Annahme einer Beteiligung des Wassers an der Solvatbildung befriedigend interpretieren. Es ist naheliegend anzunehmen, daß der wesentliche Effekt die Solvatisierung zwischen Wasser und organischer Säure ist. IR-spektroskopische Untersuchungen liefern hierüber jedoch keine näheren Aussagen. Von Ziegenfuß und Maurer (1994) wurde deshalb zur Beschreibung der Koextraktion des Wassers ein Solvatationsmodell verwendet, in dem angenommen wird, daß sich jeweils ein Wassermolekül an die freie Säure und die säurehaltigen Solvate anlagert. Die zugehörigen Solvatationskonstanten müssen aus den Ergebnissen der Phasengleichgewichtsmessungen abgeschätzt werden.

Neben den chemischen Wechselwirkungen müssen bei der thermodynamischen Modellierung der hier betrachteten Systeme auch physikalische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Diese spielen insbesondere in der wäßrigen Phase, in der die Dissoziation der Säure dazu führt, daß Ionen vorliegen, eine Rolle. Zur Modellierung der physikalischen Wechselwirkungen in der wäßrigen Phase wurde von Ziegenfuß und Maurer (1994) der Pitzer-Ansatz verwendet. Ein der Pitzer-Gleichung ähnlicher Ansatz wurde auch zur Beschreibung des physikalischen Realverhaltens der organischen Phase verwendet.

In der Abbildung 33 wird am Beispiel der Konzentration von Essigsäure in koexistierenden flüssigen Phasen im System Wasser - (Toluol + Tri-*n*-octylamin) gezeigt, daß mit diesem physikalisch-chemischen Modell, bei dem in der Modellierung der chemischen Beiträge IR-spektroskopische Informationen eingesetzt wurden, die Reaktivextraktion der organischen Säure aus einer wäßrigen Phase zuverlässig beschrieben werden kann.

Die hier vorgestellten Arbeiten werden z.Zt. von Kirsch (1996) fortgesetzt, der u.a. die Reaktivextraktion von Oxalsäure und die simultane Reaktivextraktion mehrerer Säuren untersucht. Auch von Kirsch (1996) werden neben Untersuchungen zum Flüssig-Flüssig Gleichgewicht IR-spektroskopische Arbeiten durchgeführt.

Nur erwähnt wird hier eine neuere Arbeit von Bízek et al. (1993), in der zur Korrelation des Lösungsmiteleinflusses auf die Bildung der Solvate zwischen Amin und organischer Säure solvatochrome Parameter (vgl. Abschnitt 6) eingesetzt wurden.



**Abbildung 33:** Molalitäten von Essigsäure in den beiden koexistierenden flüssigen Phasen im System Wasser - (Toluol + Tri-*n*-octylamin) (nach Ziegenfuß und Maurer 1994).

## 5 Untersuchungen chemisch reagierender Mischungen

In den Abschnitten 3 und 4 wurden Möglichkeiten zum Einsatz der Spektroskopie in thermodynamischen Untersuchungen von assoziierenden und solvatisierenden Mischungen vorgestellt. Die Spektroskopie kann in ähnlicher Weise in thermodynamischen Untersuchungen chemisch reagierender Mischungen eingesetzt werden. Das Ziel dabei ist wiederum, Aussagen über die wahre Zusammensetzung der Mischung unter Berücksichtigung der Bildung neuer Spezies zu erhalten. Hierauf aufbauend können Modelle zur Beschreibung der physikalischen Wechselwirkungen zwischen den wahren Spezies angewendet werden. Durch dieses Vorgehen wird eine Separierung der physikalischen und chemischen Beiträge zum makroskopischen Stoffverhalten und damit in vielen Fällen eine zuverlässige Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften chemisch reagierender Mischungen erreicht.

Es gibt zahlreiche technisch wichtige chemisch reagierende Mischungen. Hierzu zählen u.a. formaldehydhaltige Mischungen, wäßrige Lösungen schwacher Säuren und Basen und  $\text{NO}_x$ -haltige Mischungen. Die für eine physikalisch-chemische Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften solcher Mischungen benötigten Angaben zu den chemischen Reaktionen (Gleichgewichte und gegebenenfalls auch Reaktionskinetik) können der Literatur häufig nicht oder nur teilweise entnommen werden. Deshalb müssen im Rahmen thermodynamischer Arbeiten z.T. auch die chemischen Reaktionen in diesen Mischungen untersucht werden. Hierbei kommen Methoden wie die NMR- und die IR-Spektroskopie zum Einsatz.

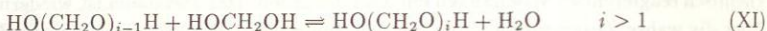
Für formaldehydhaltige Mischungen ist mittlerweile eine Berechnung der wahren Zusammensetzung in den meisten Anwendungsfällen möglich. Dies gilt auch für diejenigen Fälle, in denen reaktionskinetische Effekte eine Rolle spielen. Eigene Arbeiten hierzu sowie ihre Anwendungen werden anhand von Beispielen vorgestellt. Danach wird kurz auf Arbeiten zur IR-spektroskopischen Ermittlung der wahren Zusammensetzung von wäßrigen Lösungen schwacher Säuren und Basen eingegangen (Rumpf 1996).

Bezüglich des sehr komplexen Gebiets der  $\text{NO}_x$ -haltigen Mischungen wird nur auf Joshi et al. (1985) und Pirkl (1992) verwiesen. In  $\text{NO}_x$ -haltigen Mischungen treten, wie bei formaldehydhaltigen Mischungen, chemische Reaktionen sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase auf. In der Flüssigphase sind, wie in wäßrigen Lösungen schwacher Säuren und Basen, Ionen an den Reaktionen beteiligt. Das Fehlen ausreichender, gesicherter Information über diese komplexen gekoppelten chemischen Reaktionen ist eines der größten Hindernisse auf dem Weg zu einer physikalisch-chemischen Modellierung der Eigenschaften  $\text{NO}_x$ -haltiger Mischungen.

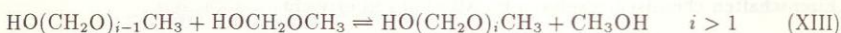
### 5.1 Formaldehydhaltige Mischungen

Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ist eine der technisch/industriell wichtigsten Chemikalien. Angaben zu seiner Herstellung und seinen vielfältigen Folgeprodukten finden sich u.a. bei Ullmann

(1988). Formaldehyd ist sehr reaktionsfreudig und wird deshalb meist nicht rein, sondern in wäßrigen Lösungen eingesetzt, die häufig auch Methanol enthalten. In diesen Lösungen liegt Formaldehyd überwiegend chemisch gebunden in Form verschiedener Addukte mit Wasser bzw. Methanol vor. Die wichtigsten Reaktionen in wäßrigen Formaldehydlösungen sind die Bildung von Methylenglykol (MG, HOCH<sub>2</sub>OH) und Poly(oxymethylen)glykolen (MG<sub>i</sub>, HO(CH<sub>2</sub>O)<sub>i</sub>H,  $i > 1$ ):



In analoger Weise bilden sich in methanolischen Formaldehydlösungen Hemiformal (HF, HOCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) und Poly(oxymethylen)hemiformale (HF<sub>i</sub>, HO(CH<sub>2</sub>O)<sub>i</sub>CH<sub>3</sub>,  $i > 1$ ):



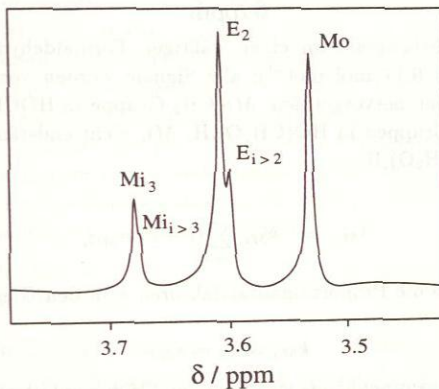
Diese chemischen Reaktionen müssen in der Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften von Formaldehydlösungen berücksichtigt werden. Dabei sind z.T. auch reaktionskinetische Effekte zu beachten, die insbesondere bei niedrigen Temperaturen einen entscheidenden Einfluß auf Trennprozesse haben können. Bezüglich eines Überblicks über Literaturangaben zu diesen Reaktionen wird auf Hasse und Maurer (1991b) verwiesen.

Sowohl die Gleichgewichte als auch die Kinetik der Reaktionen X - XIII können spektroskopisch untersucht werden. Hier werden die Reaktionen im System Formaldehyd - Wasser (Reaktionen X und XI) näher betrachtet. Die Befunde für das System Formaldehyd - Methanol (Reaktionen XII und XIII) sind qualitativ ähnlich. Die Bildung von Methylenglykol aus monomerem Formaldehyd und Wasser (Reaktion X) tritt sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase auf. Zur Bestimmung ihrer Gleichgewichtskonstanten können daher u.a. Gasdichtemessungen herangezogen werden (Hall und Piret 1949, Kogan 1979). In der Flüssigphase wurde diese Reaktion von verschiedenen Autoren mit der UV-VIS-Spektroskopie untersucht (z.B. Siling und Akselrod 1968, Schecker und Schulz 1969). Die primäre Meßgröße ist dabei die Absorption der Bande des  $n \rightarrow \pi^*$  Elektronenübergangs im monomeren Formaldehyd bei etwa 280 nm. Diese Untersuchungen zeigen, daß der Anteil von monomerem Formaldehyd in der flüssigen Phase in vielen Fällen vernachlässigt werden darf. In der Gasphase ist dies jedoch nicht der Fall.

Die Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen (Reaktion XI) muß nur in der Flüssigphase berücksichtigt werden, da ihr Anteil in der Gasphase aufgrund der geringen Dampfdrücke der Poly(oxymethylen)glykole vernachlässigt werden kann. Gleichgewichte und Kinetik der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen können sowohl mit der <sup>1</sup>H-NMR- als auch mit der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Hierzu wurden umfangreiche eigene Arbeiten durchgeführt (Hasse und Maurer 1991b, Hahnenstein et al. 1994b, 1995), die im folgenden erläutert werden. Danach wird die Anwendung dieser Ergebnisse in der Modellierung thermodynamischer Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen diskutiert.

## 5.1.1 NMR-spektroskopische Untersuchung

**Grundlagen.** Sowohl bei Anwendung der  $^1\text{H}$ -NMR- als auch der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zur Untersuchung chemischer Reaktionen in formaldehydhaltigen Mischungen werden Signale von Kernen in Methylengruppen ( $\text{CH}_2$ ) ausgewertet. Dabei lassen sich Methylengruppen in Methylenglykol und in Poly(oxymethylen)glykolen unterscheiden. Innerhalb der Poly(oxymethylen)glykole gibt es Unterschiede zwischen endständigen Methylengruppen ( $E$ ) und nicht endständigen Methylengruppen ( $M_i$ ). Typische Beispiele von  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wäßriger Formaldehydlösungen zeigen die Abbildungen 34 und 35. Die Konzentration des molekularen Formaldehyds in diesen Lösungen ist so gering, daß im NMR-Spektrum kein Signal der Methylengruppe in  $\text{CH}_2\text{O}$  erhalten wird. Bei der quantitativen Auswertung von NMR-Spektren wäßriger Formaldehydlösungen darf daher von vollständigem Umsatz bei der Reaktion X ausgegangen werden.

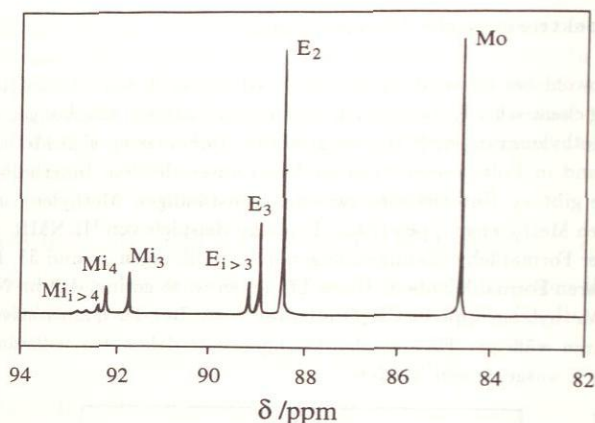


**Abbildung 34:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer wäßrigen Formaldehydlösung ( $T = 313\text{ K}$ ,  $\tilde{x}_{FA} = 0,17\text{ mol mol}^{-1}$ ); alle Signale werden von Protonen in  $\text{CH}_2$ -Gruppen hervorgerufen:  $M_o$   $\text{CH}_2$ -Gruppe in  $\text{HOCH}_2\text{OH}$ ,  $E_i$  endständige  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_i\text{H}$ ,  $M_i$  nicht endständige  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_i\text{H}$ .

**Quantitative Auswertung der NMR-Spektren.** Die quantitative Auswertung wird hier für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wäßriger Formaldehydlösungen erläutert. Die Vorgehensweise bei der Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist völlig analog (siehe Hahnenstein et al. 1994b). Die Grundannahme ist, daß die Fläche  $A$  unter den Signalen proportional zur Molzahl  $n$  der betreffenden Gruppe ist:

$$A_{M_o} = k_{M_o} n_{MG} \quad (98)$$

$$A_E = k_E 2 \sum_{i=2}^{\infty} n_{MG_i} \quad (99)$$



**Abbildung 35:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer wäßrigen Formaldehydlösung ( $T = 317\text{ K}$ ,  $\tilde{x}_{FA} = 0.17\text{ mol mol}^{-1}$ ); alle Signale werden von  $^{13}\text{C}$ -Kernen in  $\text{CH}_2$ -Gruppen hervorgerufen:  $Mo$   $\text{CH}_2$ -Gruppe in  $\text{HOCH}_2\text{OH}$ ,  $E_i$  endständige  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_i\text{H}$ ,  $Mi_i$  nicht endständige  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_i\text{H}$ .

$$A_{Mi} = k_{Mi} \sum_{i=3}^{\infty} (i-2) n_{MG_i} \quad (100)$$

Unter der Annahme, daß die Proportionalitätsfaktoren  $k$  in den Gleichungen 98 - 100 denselben Wert haben:

$$k_{Mo} = k_E = k_{Mi} \quad (101)$$

ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen der Flächenanteilen  $\zeta$ :

$$\zeta_j = \frac{A_j}{\sum_{\text{alle } m} A_m} \quad j, m = Mo, Mi, E \quad (102)$$

und den wahren Molenbrüchen  $x$  in der Mischung:

$$\zeta_{Mo} = \frac{x_{MG}}{s} \quad (103)$$

$$\zeta_E = \frac{2}{s} \sum_{i=2}^{\infty} x_{MG_i} \quad (104)$$

$$\zeta_{Mi} = \frac{1}{s} \sum_{i=3}^{\infty} (i-2) x_{MG_i} \quad (105)$$

Hierin ist  $s$ :

$$s = x_{MG} + \sum_{i=2}^{\infty} i x_{MG_i} \quad (106)$$

Die Gleichungen 103 - 106 erlauben sowohl eine Auswertung von NMR-spektroskopischen Untersuchungen des chemischen Gleichgewichts als auch der Reaktionskinetik in wäßrigen Formaldehydlösungen.

**Untersuchung des chemischen Gleichgewichts.** Aus den Ergebnissen NMR-spektroskopischer Untersuchungen wäßriger Formaldehydlösungen, die sich im chemischen Gleichgewicht befinden, können Flächenanteile  $\zeta_i$  ( $i = Mo, Mi, E$ ) bestimmt werden. Die pauschale Zusammensetzung der NMR-spektroskopisch untersuchten Proben wird naßchemisch ermittelt. Aus Angaben zur pauschalen Zusammensetzung und Zahlenwerten der chemischen Gleichgewichtskonstanten können über Mengenbilanzen wahre Molenbrüche  $x$  und damit (über die Gleichungen 103 - 106) Flächenanteile  $\zeta_i$  ( $i = Mo, Mi, E$ ) berechnet werden. Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstanten werden durch eine Minimierung der Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Flächenanteilen bestimmt.

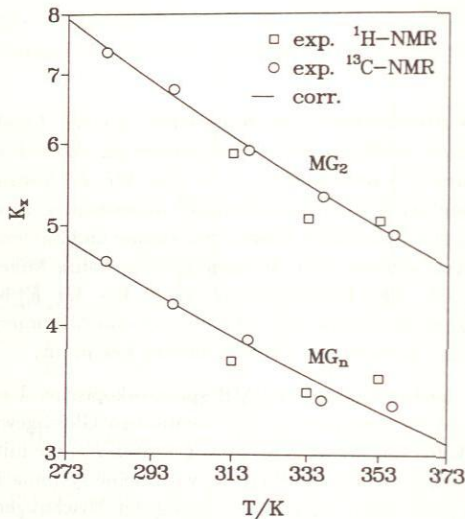
Für die Korrelation der Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wäßriger Formaldehydlösungen ist es ausreichend, die chemischen Gleichgewichte der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen mit Gleichgewichtskonstanten  $K_x$ , die mit Molanteilen statt mit Aktivitäten gebildet werden, zu beschreiben. Es wird keine systematische Abhängigkeit der Werte für  $K_x$  von der pauschalen Zusammensetzung der Mischungen gefunden. (Damit ist eine Berücksichtigung des Einflusses physikalischer Wechselwirkungen allein auf der Basis solcher NMR-spektroskopischer Daten weder möglich noch nötig). Ferner zeigt sich, daß es ausreichend ist, allen Gleichgewichtskonstanten der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen mit  $i \geq 3$  denselben Zahlenwert  $K_{x, MG_n}$  zuzuordnen:

$$K_{x, MG_i} = \frac{x_{MG_i} \cdot x_W}{x_{MG_{i-1}} \cdot x_{MG}} \quad ; \quad K_{x, MG_2} \quad ; \quad K_{x, MG_3} = K_{x, MG_4} = \dots = K_{x, MG_n} \quad (107)$$

In der Abbildung 36 sind aus NMR-spektroskopischen Messungen ermittelte Gleichgewichtskonstanten  $K_{x, MG_2}$  und  $K_{x, MG_n}$  der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen in wäßrigen Formaldehydlösungen dargestellt.

Die Abbildung 36 zeigt, daß die aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse für die Gleichgewichtskonstanten  $K_x$  der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen in wäßrigen Formaldehydlösungen im Rahmen der Streuung der experimentellen Ergebnisse übereinstimmen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bietet Vorteile, denn die quantitative Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wäßriger Formaldehydlösungen wird bei Temperaturen unter etwa 300 K aufgrund des Einflusses des breiten Signals der Protonen in Wasser schwierig.

In analoger Weise wie die Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen in wäßrigen Formaldehydlösungen kann auch die Bildung von Poly(oxymethylen)hemiformalen in methanolischen Formaldehydlösungen NMR-spektroskopisch untersucht werden. Ferner ist auch eine NMR-spektroskopische Untersuchung der chemischen Gleichgewichte dieser Reaktionen im Ternärsystem Formaldehyd - Wasser - Methanol möglich. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die aus den Messungen an den Binärsystemen ermittelten Gleichgewichts-



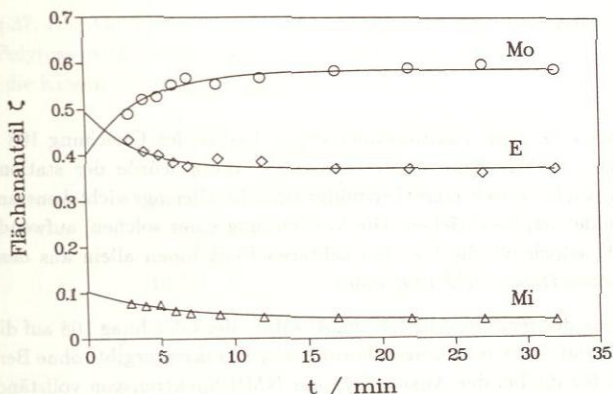
**Abbildung 36:** NMR-spektroskopisch bestimmte Gleichgewichtskonstanten  $K_x$  der Bildung von Poly(oxyäthylenglykolen in wässrigen Formaldehydlösungen.

konstanten  $K_x$  der Oligomerisationsreaktionen des Formaldehyds auch zur Berechnung der wahren Zusammensetzung der ternären Mischung verwendet werden können. Bezüglich weiterer Informationen über die Ergebnisse der Untersuchungen zum chemischen Gleichgewicht in formaldehydhaltigen Mischungen wird auf Hahnenstein et al. (1994b) verwiesen.

**Untersuchung der Reaktionskinetik.** Die NMR-Spektroskopie ermöglicht nicht nur die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen in Formaldehydlösungen, sondern auch Untersuchungen der Kinetik dieser Reaktionen. Diese spielt vor allem bei Trennprozessen, die bei niedrigen Temperaturen ablaufen, wie z.B. der Absorption von gasförmigem Formaldehyd in Wasser bei Raumtemperatur, eine wichtige Rolle. Hier werden eigene Untersuchungen zur Kinetik der Oligomerisationsreaktionen in wässrigen Formaldehydlösungen vorgestellt.

Bei diesen Arbeiten wurden wässrige Formaldehydlösungen, die sich im chemischen Gleichgewicht befanden, mit Wasser verdünnt. Die Einstellung des neuen Gleichgewichtszustands wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Abbildung 37 zeigt als Beispiel Flächenanteile  $\zeta$  von  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen, die in einem solchen Versuch ermittelt wurden. Erwartungsgemäß wird als Folge der Verdünnung ein Anstieg des Anteils des Methylenglykols und eine Abnahme des Anteils längerer Poly(oxyäthylenglykole beobachtet.

Zunächst wird die prinzipielle Vorgehensweise bei der Auswertung dieser Messungen erläutert. Da sowohl die pauschale Konzentration der eingesetzten Lösung als auch das



**Abbildung 37:** Ergebnis einer  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionskinetik der Spaltung von Poly(oxymethylen)glykolen nach einer Verdünnung einer wäßrigen Formaldehydlösung bei  $T = 313\text{ K}$  und  $\text{pH} = 2.8$ ; (○, ◇, △) exp., (—) calc..

Verdünnungsverhältnis bekannt sind, kann (auf der Grundlage der Ergebnisse der oben diskutierten Untersuchungen des chemischen Gleichgewichts) die wahre Zusammensetzung der reagierenden Lösung unmittelbar nach der Verdünnung berechnet werden. Ein reaktionskinetisches Modell erlaubt dann die Berechnung der wahren Konzentrationen zu jedem späteren Zeitpunkt. Aus den wahren Konzentrationen können über die Gleichungen 103 - 106 Flächenanteile  $\zeta$  berechnet werden. Diese berechneten Peakflächenanteile werden mit den experimentell ermittelten verglichen. Aus einer Minimierung der Abweichungen lassen sich die gesuchten Zahlenwerte der reaktionskinetischen Konstanten ermitteln.

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Oligomerisationsreaktionen in wäßrigen Formaldehydlösungen lassen sich gut mit einem reaktionskinetischen Ansatz zweiter Ordnung beschreiben. Für eine einzelne Reaktion vom Typ:



lautet dieser Ansatz bei Verwendung des Konzentrationsmaßes Molenbruch:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{dx_B}{dt} = -\frac{dx_C}{dt} = -\frac{dx_D}{dt} = -k x_A x_B + k^* x_C x_D \quad (108)$$

Hierin sind  $k$  bzw.  $k^*$  die kinetischen Konstanten der Hin- bzw. der Rückreaktion. Die Kehrwerte  $1/k$  bzw.  $1/k^*$  sind charakteristische Zeiten der jeweiligen Reaktion. Aus der Betrachtung der Gleichung 108 für den stationären Fall (alle Ableitungen nach der Zeit sind Null, d.h. chemisches Gleichgewicht) ergibt sich, daß die kinetischen Konstanten  $k$  und  $k^*$  über

die Gleichgewichtskonstante  $K_x$  gekoppelt sind:

$$K_x = \frac{k}{k^*} = \left( \frac{x_C x_D}{x_A x_B} \right)_{\text{equil.}} \quad (109)$$

Eine Alternative zu dem reaktionskinetischen Ansatz der Gleichung 108 wäre es, statt der Molenbrüche  $x_i$  Aktivitäten  $a_i$  zu verwenden. Dann würde der stationäre Fall (chemisches Gleichgewicht) durch eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K$ , die mit Aktivitäten gebildet ist, beschrieben. Die Verwendung einer solchen, aufwendigeren Modellierung läßt sich jedoch für die hier betrachteten Reaktionen allein aus den vorliegenden reaktionskinetischen Daten nicht begründen.

Die Anwendung des reaktionskinetischen Ansatzes der Gleichung 108 auf die Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen in wäßrigen Formaldehydlösungen ergibt (ohne Berücksichtigung der Reaktion X, für die bei der Auswertung der NMR-Spektren von vollständigem Umsatz ausgegangen wird):

$$\begin{aligned} \frac{dx_W}{dt} &= +k_{MG_2} x_{MG} x_{MG} - k_{MG_2}^* x_{MG_2} x_W \\ &+ \sum_{i=3}^{\infty} (k_{MG_i} x_{MG_{i-1}} x_{MG} - k_{MG_i}^* x_{MG_i} x_W) \end{aligned} \quad (110)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{MG}}{dt} &= -2 (k_{MG_2} x_{MG} x_{MG} - k_{MG_2}^* x_{MG_2} x_W) \\ &- \sum_{i=3}^{\infty} (k_{MG_i} x_{MG_{i-1}} x_{MG} - k_{MG_i}^* x_{MG_i} x_W) \end{aligned} \quad (111)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{MG_i}}{dt} &= +k_{MG_i} x_{MG_{i-1}} x_{MG} - k_{MG_i}^* x_{MG_i} x_W \\ &- k_{MG_{i+1}} x_{MG_i} x_{MG} + k_{MG_{i+1}}^* x_{MG_{i+1}} x_W \quad i > 1 \end{aligned} \quad (112)$$

Es gilt:

$$K_{x, MG_i} = \frac{k_{MG_i}}{k_{MG_i}^*} = \left( \frac{x_{MG_i} x_W}{x_{MG_{i-1}} x_{MG}} \right)_{\text{equil.}} \quad i > 1 \quad (113)$$

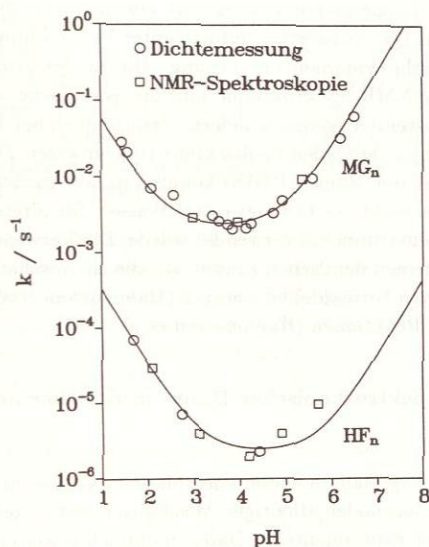
Da die Gleichgewichtskonstanten  $K_x$  bekannt sind, müssen nur entweder die Werte für  $k$  oder für  $k^*$  aus reaktionskinetischen Messungen bestimmt werden. Hier wurden Werte für  $k$  ermittelt.

Ähnlich wie bei den Untersuchungen des chemischen Gleichgewichts wird angenommen, daß die reaktionskinetischen Konstanten  $k$  unabhängig von der Zahl der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Segmente des gebildeten Oligomers sind:

$$k_{MG_2} = k_{MG_3} = \dots = k_{MG_n} \quad (114)$$

Mit dem durch die Gleichungen 110 - 114 gegebenen einparametrischen reaktionskinetischen Ansatz lassen sich die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionskinetik wäßriger Formaldehydlösungen gut wiedergeben. Ein Beispiel hierzu zeigt

die Abbildung 37. Die Abbildung 38 zeigt so ermittelte reaktionskinetische Konstanten der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen bei 293 K. Dabei wird der erhebliche Einfluß des pH-Werts auf die Kinetik dieser Reaktionen deutlich.



**Abbildung 38:** Reaktionskinetische Konstanten der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen und Poly(oxymethylen)hemiformalen in wäßrigen bzw. methanolischen Formaldehydlösungen bei 293 K.

Neben Untersuchungen der Kinetik der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen in wäßrigen Formaldehydlösungen wurde die NMR-Spektroskopie in eigenen Arbeiten auch zur Untersuchung der Kinetik der Bildung von Poly(oxymethylen)hemiformalen in methanolischen Formaldehydlösungen eingesetzt. Dabei zeigte sich, daß diese Reaktionen wesentlich langsamer sind als die Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen (vgl. Abbildung 38). Im Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegen bei 293 K die Kehrwerte der reaktionskinetischen Konstanten  $1/k$  für die Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen bei 6 min, die entsprechenden Werte für die Bildung von Poly(oxymethylen)hemiformalen jedoch bei 110 h.

Mit den aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen an den Binärsystemen Formaldehyd - Wasser bzw. Formaldehyd - Methanol ermittelten reaktionskinetischen Konstanten können auch reaktionskinetische Effekte im Ternärsystem Formaldehyd - Wasser - Methanol beschrieben werden. Bezüglich Details dieser Untersuchungen wird auf Hasse und Maurer (1991b) und Hahnenstein et al. (1995) verwiesen.

Die in der Abbildung 38 gezeigten reaktionskinetischen Konstanten wurden nur zum Teil

mit der NMR-Spektroskopie ermittelt. Hasse und Maurer (1991b) haben ein Verfahren zur Bestimmung der Reaktionskinetik in Formaldehydlösungen aus Messungen der Dichte solcher Lösungen entwickelt. Dabei wird eine Formaldehydlösung verdünnt und der zeitliche Verlauf der Dichte der reagierenden Lösung mit einem hochauflösenden Biegeschwinger-Dichtemeßgerät verfolgt. Die Auswertung erfolgt unter Verwendung eines Gruppenbeitragsmodells für das spezifische Volumen der Lösung. Die in der Abbildung 38 dargestellten Beispiele zeigen, daß die NMR-Spektroskopie und dieses einfache, auf Dichtemessungen beruhende Verfahren konsistente Ergebnisse liefern. Ursprünglich bei der Untersuchung der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen beobachtete Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen beider Methoden (Hasse und Maurer 1991b) konnten darauf zurückgeführt werden, daß für die Dichtemessungen als reaktives Lösungsmittel Wasser, für ältere NMR-spektroskopische Untersuchungen aber Deuteriumoxid verwendet wurde. Die Verwendung von Deuteriumoxid statt Wasser hat zwar keinen deutlichen Einfluß auf die chemischen Gleichgewichte der Oligomerisationsreaktionen in Formaldehydlösungen (Hahnenstein et al. 1994b), beeinflusst aber stark die Kinetik dieser Reaktionen (Hahnenstein et al. 1995).

### 5.1.2 Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung

Maurer (1986) hat ein physikalisch-chemisches Modell zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts formaldehydhaltiger Mischungen entwickelt. Dieses Modell wurde auf der Grundlage neuer experimenteller Daten mehrfach erweitert (Hasse 1990, Hasse et al. 1990, Hasse und Maurer 1991a). Aufbauend auf Ergebnissen kalorimetrischer Untersuchungen wurde ein zugehöriges Enthalpiemodell entwickelt (Hasse 1990, Hasse und Maurer 1992, Liu et al. 1992). Bei der Modellentwicklung wurden neben den Komponenten Formaldehyd, Wasser und Methanol auch inerte Stoffe wie Trioxan (( $\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>) berücksichtigt, die im Zusammenhang mit der thermischen Aufarbeitung von Formaldehydlösungen wichtig sind. Einen Überblick über diese Entwicklungen geben Hahnenstein et al. (1994a). Das Modell wurde vor kurzem auf der Grundlage der oben beschriebenen NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Hahnenstein et al. 1994b, 1995) überarbeitet (Albert et al. 1996). Dabei wurde der Temperaturbereich, in dem die Modellierung zuverlässige Ergebnisse liefert, unter Verwendung neuer experimenteller Daten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht erweitert.

Dieses physikalisch-chemische Modell erlaubt in weiten Zustandsbereichen eine zuverlässige Berechnung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts und der Enthalpieänderung beim Verdampfen formaldehydhaltiger Mischungen und kann so zur thermodynamischen Auslegung thermischer Trennverfahren formaldehydhaltiger Stoffströme verwendet werden. Kinetische Effekte werden bei einer solchen Auslegung üblicherweise über Bodenwirkungsgrade bzw. Annahmen über die Höhe einer theoretischen Trennstufe berücksichtigt. Dieses Vorgehen führt bei formaldehydhaltigen Mischungen nur bei Temperaturen oberhalb etwa 323 K zu befriedigenden Ergebnissen. Bei niedrigeren Temperaturen muß der Einfluß der Kinetik der chemischen Reaktionen in formaldehydhaltigen Mischungen auf die thermischen Trennpro-

zesse explizit berücksichtigt werden. Als Grundlage einer solchen kinetischen Modellierung wurden die oben beschriebenen reaktionskinetischen Studien durchgeführt (Hahnenstein et al. 1995).

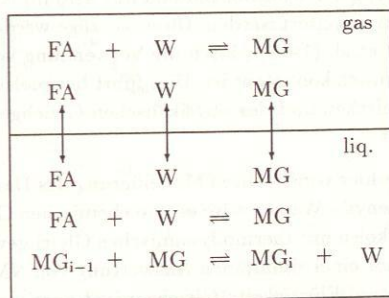
**Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts.** Die Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts wird hier am Beispiel des Systems Formaldehyd - Wasser erläutert. Das Modell für das System Formaldehyd - Methanol ist analog. Das Modell für das Ternärsystem Formaldehyd - Wasser - Methanol ist eine Überlagerung der Modelle der binären Teilsysteme. Die Erweiterung des Modells zur Einbeziehung inerter Komponenten ist, da sowohl physikalische Wechselwirkungen als auch chemische Reaktionen explizit berücksichtigt werden, geradlinig (vgl. Hasse et al. 1990).

Die Abbildung 39 zeigt ein Schema des Modells des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts für das System Formaldehyd - Wasser. In der Gasphase werden die Spezies Formaldehyd, Wasser und Methylenglykol berücksichtigt, in der Flüssigphase zusätzlich die Poly(oxymethylen)glykole. Da die Drücke bei der thermischen Aufarbeitung formaldehydhaltiger Stoffströme meistens unter 500 kPa liegen, wird die Gasphase als Mischung idealer Gase behandelt. Das Realverhalten der Flüssigphase wird über die UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode beschrieben.

Für das chemische Gleichgewicht der Bildung von Methylenglykol in der Gasphase gilt:

$$K_{MG} = \frac{p_{MG} p^{\ominus}}{p_{FA} p_W} = \frac{y_{MG} p^{\ominus}}{y_{FA} y_W p} \quad (115)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_{MG}$  wird aus Gasdichtemessungen (Kogan 1979) übernommen.



**Abbildung 39:** Schema der Modells des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts für das System Formaldehyd - Wasser.

Die physikalischen Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$p_i^* \cdot x_i \cdot \gamma_i = p_i \quad i = FA, W, MG \quad (116)$$

Die Dampfdrücke von Formaldehyd und Wasser werden der Literatur entnommen. Der Dampfdruck von Methylenglykol, das nicht als reiner Stoff hergestellt werden kann, muß aus Ergebnissen von Messungen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im System Formaldehyd-Wasser abgeschätzt werden. Die UNIFAC-Wechselwirkungsparameter werden zum größten Teil der Literatur entnommen bzw. aus Analogiebetrachtungen abgeschätzt. Nur die beiden Parameter, die Wechselwirkungen zwischen Methylenglykol (das als eine Gruppe behandelt wird) und Wasser beschreiben, werden an Meßwerte des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im System Formaldehyd - Wasser angepaßt.

Aus den Gleichungen 115 und 116 folgt für die Bildung von Methylenglykol in der Flüssigphase:

$$K_{x,MG} = \frac{x_{MG}}{x_{FA} x_W} = K_{MG} \frac{p_{FA}^s \cdot p_W^s}{p_{MG}^s p^{\ominus}} \frac{\gamma_{FA} \gamma_W}{\gamma_{MG}} \quad (117)$$

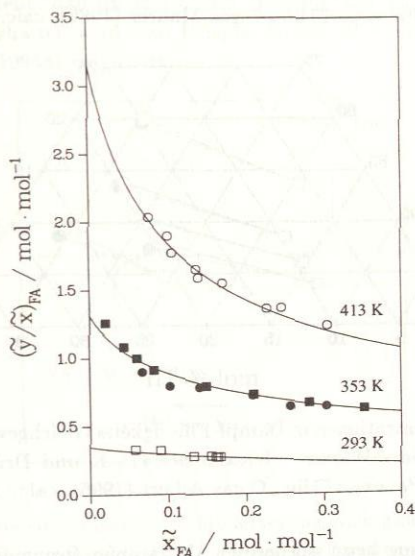
Die so berechneten Werte für  $K_{x,MG}$  werden durch Ergebnisse von UV-VIS-spektroskopischen Messungen, die allerdings erhebliche Streuungen aufweisen, bestätigt (Siling und Akselrod 1968, Schecker und Schulz 1969). Die Werte für  $K_{x,MG}$  sind so groß, daß der Anteil von molekularem Formaldehyd in vielen Anwendungsfällen vernachlässigt werden kann und damit diese Flüssigphasenreaktion nicht berücksichtigt werden muß. Zur Beschreibung der chemischen Gleichgewichte der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen in der Flüssigphase werden von Albert et al. (1996) die aus den oben beschriebenen NMR-spektroskopischen Untersuchungen ermittelten Gleichgewichtskonstanten  $K_{x,MG_2}$  und  $K_{x,MG_n}$  verwendet.

Damit stimmt die mit diesem Modell berechnete wahre Zusammensetzung sowohl für die Gasphase als auch für die Flüssigphase mit unabhängigen Messungen (Gasdichte, Spektroskopie) überein. Das Modell kann ferner (durch die Verwendung von Gleichgewichtskonstanten  $K_x$ ) auf eine Beschreibung der Reaktionskinetik mit dem im Abschnitt 5.1.1 diskutierten reaktionskinetischen Ansatz erweitert werden. Diese Vorzüge werden jedoch dadurch erkauft, daß das Modell von Albert et al. (1996) (durch die Verwendung von Gleichgewichtskonstanten  $K_x$ ) nicht thermodynamisch konsistent ist. Dies führt beispielsweise dazu, daß eine simultane Berechnung des chemischen und des physikalischen Gleichgewichts aus der Bedingung  $G \stackrel{!}{=} \min$ . nicht möglich ist.

Eine Alternative zur der hier vorgestellten Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im System Formaldehyd - Wasser wäre es, die chemischen Gleichgewichte der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen mit thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K$  zu beschreiben. Diese könnten aus einer simultanen Auswertung von NMR-spektroskopischen Daten mit Angaben zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht bestimmt werden. Im Falle einer Erweiterung auf ein kinetisches Modell wäre es dann sinnvoll, einen in Aktivitäten formulierten kinetischen Ansatz zu verwenden. Bei dieser Vorgehensweise würde aber (über den Einfluß der Aktivitätskoeffizienten) sowohl die Beschreibung der chemischen Gleichgewichte als auch die Beschreibung der Reaktionskinetik von Ergebnissen von Messungen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts abhängen. Es ist nicht zu erwarten, daß diese (aufwendigere) Modellierung zu Verbesserungen in der Wiedergabe der experimentellen Daten (Spektroskopie,

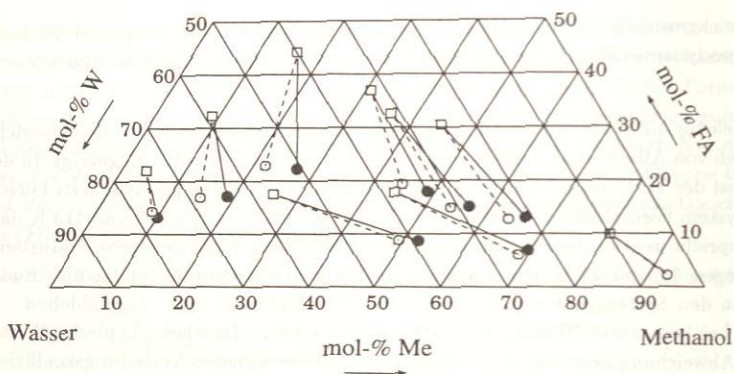
Phasengleichgewichte) führen würde. Vorteilhaft wäre jedoch, daß (aufgrund der Konsistenz) alle thermodynamischen Berechnungsmethoden ohne Einschränkungen angewendet werden können.

Beispiele für die Wiedergabe von Meßwerten des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts durch das Modell von Albert et al. (1996) werden in den Abbildungen 40 - 42 gezeigt. In der Abbildung 40 ist der Verteilungskoeffizient von Formaldehyd in Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten im System Formaldehyd - Wasser bei Temperaturen zwischen 293 und 413 K dargestellt. Dies entspricht in etwa dem gesamten für die Anwendung wichtigen Temperaturbereich. Die Abbildungen 41 und 42 zeigen Zusammensetzungen koexistierender Dampf- und Flüssigphasen in den Systemen Formaldehyd - Wasser - Methanol bzw. Formaldehyd - Wasser - Trioxan bei konstanter Temperatur, aber verschiedenen Drücken. Typische Werte für die relative Abweichung zwischen den mit dem Modell berechneten Verteilungskoeffizienten und experimentellen Werten liegen bei etwa 5 %. Typische Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Drücken liegen unter 2 %.

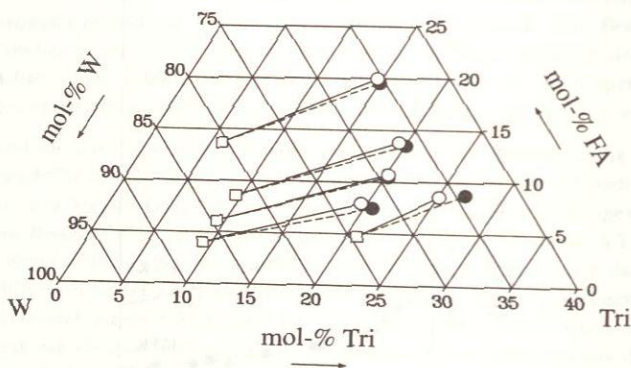


**Abbildung 40:** Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd in Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten im System Formaldehyd - Wasser bei Temperaturen zwischen 293 und 413 K; exp.: ○ Albert et al. (1996), □ Hasse und Maurer (1991a), ■ Kogan et al. (1977), ● Olsson und Svensson (1975); — Modell.

**Modellierung der Enthalpieänderung beim Verdampfen.** Allein auf der Grundlage der schon im Modell des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts verwendeten Informationen läßt



**Abbildung 41:** Konzentrationen in Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten im System Formaldehyd - Wasser - Methanol bei 343 K und Drücken zwischen 31 und 104 kPa; exp.:  $\square$  liq.,  $\circ$  gas Maurer (1986), calc.:  $\bullet$  gas.

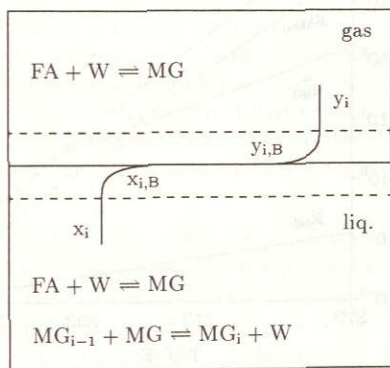


**Abbildung 42:** Konzentrationen in Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten im System Formaldehyd - Wasser - Trioxan bei 413 K und Drücken zwischen 461 und 479 kPa; exp.:  $\square$  liq.,  $\circ$  gas Albert (1996), calc.:  $\bullet$  gas.

sich die Enthalpieänderung beim isothermen Verdampfen formaldehydhaltiger Mischungen vorausberechnen. Dazu wird die Enthalpieänderung beim Verdampfen der Reinstoffe über die Clausius-Clapeyron Gleichung aus der Dampfdruckkurve ermittelt, die Reaktionsenthalpien werden aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Ein Vergleich solcher Modellvoraussagen mit Ergebnissen experimenteller Untersuchungen der Enthalpieänderung beim partiellen Verdampfen wäßriger und methanolischer Formaldehydlösungen (Liu et al. 1992) zeigt i.d.R. eine gute Übereinstimmung, die Abweichungen liegen meist unter 10 %. Durch eine Anpassung jeweils eines Modellparameters pro

Binärsystem (Formaldehyd - Wasser bzw. Formaldehyd - Methanol) an kalorische Daten lassen sich diese Abweichungen auf etwa 2 % reduzieren (Liu et al. 1992, Albert et al. 1996).

**Kinetische Modellierung.** Das oben beschriebene Phasengleichgewichtsmodell kann so erweitert werden, daß sowohl reaktionskinetische Effekte als auch die Kinetik des Stoffübergangs berücksichtigt werden. Ein Schema eines solchen Modells zeigt die Abbildung 43 am Beispiel des Systems Formaldehyd - Wasser. Dabei wird zwischen den Bulkphasen und der Phasengrenzschicht unterschieden. Chemische Reaktionen werden nur in den Bulkphasen berücksichtigt. Zur Modellierung der Reaktionskinetik der Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen wird das im Abschnitt 5.1.1 vorgestellte Modell verwendet. In ähnlicher Weise erfolgt auch die Beschreibung der Reaktionskinetik der Bildung von Methylenglykol. Die Kinetik des Stoffübergangs wird über die Zweifilmtheorie (siehe z.B. Brauer 1971) beschrieben. Es wird angenommen, daß die Bedingungen für das stoffliche Gleichgewicht (Gleichung 116) an der Phasengrenze erfüllt sind. Als treibendes Gefälle des Stoffübergangs wird in der Gasphase die Partialdruckdifferenz, in der Flüssigphase die Differenz der Aktivitäten verwendet. Dadurch wird sichergestellt, daß im stationären Fall die Lösung des oben beschriebenen Gleichgewichtsmodells erhalten wird. Ein Beispiel für die Anwendung dieses Modells wird von Hahnenstein et al. (1994a) diskutiert.

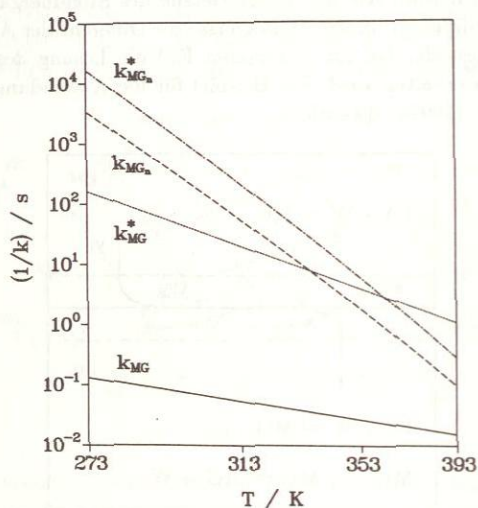


**Abbildung 43:** Schema einer kinetischen Modellierung einer geschlossenen Trennstufe für das System Formaldehyd - Wasser ( $B$  Phasengrenze).

Im Gegensatz zur Modellierung des Phasengleichgewichts spielt bei der kinetischen Modellierung die konkrete Auslegung des betrachteten Apparats über den Einfluß von Verweilzeiten, Austauschflächen etc. eine wichtige Rolle. Die Entwicklung von speziellen Berechnungswerkzeugen zur kinetischen Simulation von mehrstufigen Trennapparaten zur Aufarbeitung formaldehydhaltiger Mischungen ist nicht sinnvoll. In neueren Arbeiten wurde deshalb das oben skizzierte kinetische Modell in das Simulationsprogramm RATEFRAC der Firma AS-

PEN Technology, das die explizite Berücksichtigung der Wärme- und Stoffübertragung sowie reaktionskinetischer Effekte in mehrstufigen Trennapparaten erlaubt, implementiert (Albert 1996).

Für Rechnungen mit dem kinetischen Modell müssen sowohl reaktionskinetische Konstanten als auch die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Stoffe bekannt sein. Letztere können mit Standardmethoden abgeschätzt werden (siehe z.B. Cussler 1984, Reid et al. 1987). Die kinetischen Konstanten der Reaktionen in der Flüssigphase sind bekannt (zum einen aufgrund der im Abschnitt 5.1.1 diskutierten Untersuchungen zur Bildung von Poly(oxymethylen)glykolen, zum anderen aufgrund von Literaturangaben zur Bildung von Methylenglykol, vgl. Hahnenstein et al. 1995). Die Abbildung 44 gibt einen Überblick über die Kehrwerte dieser kinetischen Konstanten (Zeitkonstanten der betreffenden Reaktionen) in wäßrigen Formaldehydlösungen bei pH = 4 (in der Nähe des Minimums der Reaktionsgeschwindigkeit).



**Abbildung 44:** Zeitkonstanten (Kehrwerte reaktionskinetischer Konstanten) chemischer Reaktionen in wäßrigen Formaldehydlösungen bei pH = 4 (nach Hahnenstein et al. 1995).

Aus der Abbildung 44 wird deutlich, daß, abgesehen von der Bildung des Methylenglykols, alle hier betrachteten Reaktionen über einen weiten Temperaturbereich im Vergleich zu charakteristischen Zeiten der Stoffübertragung (typischerweise unter einer Sekunde) langsam sind.

Die kinetischen Konstanten der Bildung bzw. Spaltung von Methylenglykol in der Gasphase sind zur Zeit nicht bekannt. Da jedoch die Einstellung des chemischen Gleichgewichts in

der Gasphase (zusammen mit der Einstellung des chemischen Gleichgewichts in der Flüssigphase) auch über den Stoffübergang erfolgen kann, sind trotz fehlender Angaben zur Reaktionskinetik in der Gasphase kinetische Simulationen von Trennoperationen möglich. Ziel weiterführender Untersuchungen sollte es jedoch sein, zur Absicherung solcher Simulationsergebnisse, Angaben zur Größenordnung der kinetischen Konstanten der Bildung von Methylenglykol in der Gasphase zu erhalten.

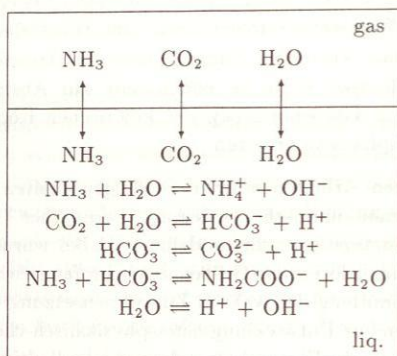
In den hier vorgestellten Arbeiten wurden Stoffeigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen, die für die thermodynamische Auslegung thermischer Trennverfahren von Bedeutung sind, experimentell untersucht und modelliert. Dabei wurden neben Messungen von Phasengleichgewichten und kalorischen Größen auch umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der wahren Zusammensetzung dieser Mischungen durchgeführt. Die Daten wurden zur Entwicklung eines physikalisch-chemischen Modells verwendet, mit dem thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen zuverlässig beschrieben werden können.

## 5.2 Wäßrige Lösungen saurer und basischer Gase

In vielen Bereichen der chemischen Technik und Energietechnik, wie etwa bei der Entschwefelung von Rauchgasen, fallen wäßrige Lösungen an, die neben schwachen Säuren wie Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff auch schwache Basen wie Ammoniak enthalten. Zur Auslegung thermischer Trennverfahren zur Aufarbeitung solcher Lösungen werden Modelle des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts benötigt. Dabei müssen neben physikalischen Wechselwirkungen auch chemische Reaktionen in der Flüssigphase, an denen Ionen beteiligt sind, berücksichtigt werden.

In der Arbeitsgruppe von Prausnitz wurde ein physikalisch-chemisches Modell zur Beschreibung von Phasengleichgewichten in solchen Mischungen entwickelt, das von Maurer und Mitarbeitern detailliert untersucht und erweitert wurde (siehe z.B. Bieling et al. 1995, Kurz et al. 1995). Die Abbildung 45 zeigt ein Schema dieser Modellierung für das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System Ammoniak - Kohlendioxid - Wasser. In der Flüssigphase dieses Systems liegen neben den drei neutralen Spezies Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser die Ionen  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{NH}_2\text{COO}^-$  vor. Die chemischen Reaktionen in der Flüssigphase, die zur Bildung dieser Ionen führen, werden in der Modellierung explizit berücksichtigt. Zur Modellierung der physikalischen Wechselwirkungen in der Flüssigphase wird der Pitzer-Ansatz verwendet. Über die Gleichgewichtskonstanten der betrachteten Reaktionen liegen in der Literatur jedoch nur teilweise zuverlässige Angaben vor. Ferner zeigt die Modellrechnung, daß die wahre Zusammensetzung solcher chemisch reagierender Elektrolytlösungen in starkem Maße durch Realeffekte (den Einfluß der Aktivitätskoeffizienten) bestimmt wird. Die wahre Zusammensetzung der betrachteten Mischungen ist damit i.d.R. nicht genau bekannt.

Mit der IR-Spektroskopie ist eine Untersuchung der wahren Zusammensetzung wäßriger



**Abbildung 45:** Schema des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im System Ammoniak - Kohlendioxid - Wasser.

Elektrolytlösungen möglich (siehe z.B. Katlafsky und Keller 1963). Wegen der hohen Absorption des Wassers gelingt dies jedoch nur, wenn sehr geringe Schichtdicken realisiert werden können. Hier bietet sich der Einsatz sogenannter ATR-Meßzellen an (ATR: attenuated total reflectance). ATR-Meßzellen enthalten einen Kristall, der von der zu untersuchenden Lösung umgeben ist. Der von der IR-Lichtquelle ausgesendete Strahl wird so in den Kristall gelenkt, daß es zu wiederholter Totalreflektion an der Grenzfläche zwischen dem Kristall und der Lösung kommt, bevor der Lichtstrahl den Kristall wieder verläßt. Bei der Totalreflektion tritt aufgrund von Absorption im Medium (genau wie in konventionellen Transmissionsmessungen) eine frequenzabhängige Abschwächung des Strahls auf. Die Eindringtiefe des Strahls entspricht jedoch nur Schichtdicken von wenigen  $\mu\text{m}$  einer konventionellen Meßzelle. So können, insbesondere in Verbindung mit empfindlichen Detektoren, auch bei Proben mit hohen Extinktionskoeffizienten, wie wäßrigen Elektrolytlösungen, quantitative Ergebnisse erzielt werden (siehe auch Müller et al. 1981).

Solche IR-spektroskopischen Untersuchungen der wahren Zusammensetzung wäßriger Lösungen saurer und basischer Gase mit der ATR-Technik werden z.Zt. von Rumpf (1996) durchgeführt. Ziel dieser Arbeiten ist es, die Datenbasis der thermodynamischen Modellierung der Eigenschaften solcher Gemische zu erweitern. Neben spektroskopischen Daten zur wahren Zusammensetzung soll dabei auch auf Ergebnisse neuer elektrochemischer Untersuchungen der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen in solchen Lösungen zurückgegriffen werden (Pérez-Salado 1996).

## 6 Solvatochrome Parameter

In der Thermodynamik werden zur Kennzeichnung der Eigenschaften eines Reinstoffs üblicherweise nur thermodynamische Daten, wie z.B. der Azentritätsfaktor oder Druck und Temperatur am kritischen Punkt, verwendet. Eigenschaften wie die Polarität, Acidität oder Basizität werden meist nur indirekt über solche thermodynamischen Reinstoffdaten berücksichtigt. In der Chemie hingegen werden in vielen Fällen Lösungsmitelegenschaften wie die Polarität, Acidität oder Basizität direkt über entsprechende Skalen charakterisiert (siehe z.B. Reichardt 1988). Diese Skalen für die Polarität, Acidität oder Basizität beruhen häufig auf spektroskopischen Messungen. Im Abschnitt 2.3 wurde bereits erläutert, wie die Lage von Banden bestimmter Stoffe (Indikatoren) in UV-VIS- und anderen Spektren vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst wird. Die Position von Banden solcher Indikatoren kann als empirisches Maß für die Eigenschaften des Lösungsmittels verwendet werden. Die so entwickelten Skalen werden *solvatochrome Skalen* genannt. In der vorliegenden Arbeit werden Beispiele dafür vorgestellt, wie solvatochrome Skalen bei der Behandlung thermodynamischer Probleme eingesetzt werden können.

### 6.1 Solvatochrome Skalen $\pi^*$ , $\alpha$ und $\beta$

Der Einsatz solvatochromer Skalen in thermodynamischen Modellen ist u.a. deshalb interessant, weil dadurch verschiedene Effekte auf molekularer Ebene separiert werden können. Dabei ist insbesondere eine Unterscheidung zwischen H-Brückenbindungen und den restlichen, physikalischen Wechselwirkungen wichtig. Viele solvatochrome Skalen, wie etwa die bekannte  $E_T(30)$ -Skala von Dimroth und Reichardt (siehe z.B. Reichardt 1988), bieten diese Möglichkeit nicht. Hingegen haben Kamlet, Taft und Mitarbeiter solvatochrome Skalen ( $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) entwickelt, die dies erlauben. Mit der  $\pi^*$ -Skala wird pauschal die Polarisierbarkeit und Polarität eines Stoffs charakterisiert. Mit der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Skala wird die Fähigkeit eines Stoffs beschrieben, sich an H-Brückenbindungen zu beteiligen (Acidität  $\alpha$ , Basizität  $\beta$ ). Bevor auf thermodynamische Anwendungen dieser Skalen eingegangen wird, soll die Ermittlung solvatochromer Parameter kurz erläutert werden. Nähere Einzelheiten können der umfangreichen Originalliteratur (siehe z.B. Kamlet et al. 1983) oder auch Zusammenstellungen wie der von Meyer (1992) entnommen werden.

Der Bestimmung solvatochromer Parameter liegt die Erfahrung zugrunde, daß in Spektren vieler Stoffe (Indikatoren) Banden auftreten, deren Position vom eingesetzten Lösungsmittel abhängt. Die beiden wichtigsten spektroskopischen Methoden zur Bestimmung solvatochromer Parameter sind die UV-VIS-Spektroskopie und die NMR-Spektroskopie. Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Position  $\zeta$  einer Bande (z.B. der Wellenzahl im Maximum einer Absorptionsbande oder der chemischen Verschiebung des NMR-Signals) von der Polarisierbarkeit/Polarität  $\pi_i^*$  des Lösungsmittels  $i$ , seiner Acidität  $\alpha_i$  und seiner Basizität  $\beta_i$  wird

folgender linearer Ansatz gewählt:

$$\zeta = C_0 + C_1 \pi_i^* + C_2 \alpha_i + C_3 \beta_i \quad (118)$$

Hierin kennzeichnen  $C_0 \dots C_3$  Eigenschaften des Indikators, während  $\pi_i^*$ ,  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  Lösungsmittleigenschaften sind. Das Hauptproblem bei der Bestimmung von  $\pi_i^*$ ,  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  ist die Separierung der einzelnen Effekte. Dies wird durch die Auswahl geeigneter Indikatoren erreicht.

Als Beispiel wird hier die Bestimmung von  $\pi_i^*$  eines Lösungsmittels erläutert, das polar ist und sowohl als Donor als auch als Akzeptor H-Brückenbindungen eingehen kann ( $\pi_i^* \neq 0$ ,  $\alpha_i \neq 0$ ,  $\beta_i \neq 0$ ). Zur Bestimmung der Polarität  $\pi_i^*$  eines solchen Lösungsmittels werden Indikatoren eingesetzt, die sich weder als Akzeptor noch als Donor an H-Brückenbindungen beteiligen können. Deshalb wird die Lage  $\zeta$  der untersuchten Bande des Indikators auch nicht von der Acidität bzw. der Basizität des Lösungsmittels beeinflusst ( $C_2 = C_3 = 0$ ). Damit kann  $\pi_i^*$  aus:

$$\pi_i^* = \frac{\zeta_i - C_0}{C_1} \quad (119)$$

ermittelt werden. Die Konstanten  $C_0$  und  $C_1$  werden so festgelegt, daß zwei Referenzlösungsmitteln, die sich in der Polarität möglichst stark unterscheiden, ein Zahlenwert für  $\pi_i^*$  zugewiesen wird:

$$\pi_{\text{Cyclohexan}}^* = 0 \quad (120)$$

$$\pi_{\text{Dimethylsulfoxid}}^* = 1 \quad (121)$$

Durch die Wahl von Cyclohexan und Dimethylsulfoxid als Referenzlösungsmittel wird erreicht, daß die Zahlenwerte von  $\pi_i^*$  der meisten flüssigen Lösungsmittel zwischen 0 und 1 liegen. Aus den Gleichungen 119 - 121 folgt:

$$\pi_i^* = \frac{\zeta_i - \zeta_{\text{Cyclohexan}}}{\zeta_{\text{Dimethylsulfoxid}} - \zeta_{\text{Cyclohexan}}} \quad (122)$$

Bei der Verwendung unterschiedlicher Indikatoren zur Bestimmung von  $\pi_i^*$  eines bestimmten Lösungsmittels  $i$  ergeben sich i.a. nur kleine Unterschiede in den ermittelten Zahlenwerten für  $\pi_i^*$  (typische Abweichungen im Bereich von 0.02 - 0.05, Carr 1993).

Es gibt verschiedene Untersuchungen darüber, wie die so ermittelten Parameter  $\pi^*$  für die Polarität/Polarisierbarkeit mit physikalisch einfacher zu interpretierenden Größen wie dem Brechungsindex  $n$  oder der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  zusammenhängen. Bislang gibt es aber noch kein allgemeingültiges Bild dieser Zusammenhänge (Carr 1993). Es zeigt sich jedoch, daß in vielen Fällen solvatochrome Parameter wie  $\pi^*$ , die Eigenschaften des Fluids auf molekularer Ebene widerspiegeln, besser geeignet sind, den Einfluß der Polarität/Polarisierbarkeit eines Lösungsmittels auf Größen, wie z.B. die Lage chemischer Gleichgewichte, zu korrelieren als Angaben zu makroskopischen Eigenschaften wie  $n$  oder  $\epsilon$  (siehe z.B. Reichardt 1988).

Die Bestimmung von  $\alpha_i$  bzw.  $\beta_i$  ist schwieriger als die von  $\pi_i^*$ , da es keine Indikatoren gibt, die ausschließlich auf Acidität bzw. die Basizität des Lösungsmittels  $i$  reagieren, aber nicht auf seine Polarität/Polarisierbarkeit. Deshalb wird in diesem Fall mit Indikatorpaaren gearbeitet. Dabei reagiert der erste Indikator nicht auf  $\alpha_i$  bzw.  $\beta_i$  des Lösungsmittels sondern nur auf seine Polarität  $\pi_i^*$ . Der zweite Indikator reagiert hingegen sowohl auf  $\pi_i^*$  als auch auf die zu untersuchende Eigenschaft ( $\alpha_i$  oder  $\beta_i$ ). Die Bestimmung von  $\alpha_i$  bzw.  $\beta_i$  erfolgt dann aus der Betrachtung der Differenz der spektroskopisch bestimmten Werte  $\zeta_i^{(1)}$  und  $\zeta_i^{(2)}$  bei Verwendung der beiden Indikatoren (1) und (2). Ohne auf Einzelheiten des Verfahrens näher einzugehen (siehe hierzu z.B. Meyer 1992), sei nur noch erwähnt, daß auch die Aciditätsskala  $\alpha$  und Basizitätsskala  $\beta$ , ähnlich wie die  $\pi^*$ -Skala, unter Verwendung von Referenzlösungsmitteln so skaliert werden, daß die Zahlenwerte für  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  für die meisten flüssigen Lösungsmittel zwischen 0 und 1 liegen.

Kamlet, Taft und Mitarbeiter haben zahlreiche Indikatoren getestet und davon über 40 zur Bestimmung von Zahlenwerten für  $\pi_i^*$ ,  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  für mehrere hundert Lösungsmittel eingesetzt. Einen Überblick über diese Arbeiten mit einer Zusammenstellung der Ergebnisse geben Kamlet et al. (1983).

Solvatochrome Parameter sind zur Zeit fast ausschließlich für Flüssigkeiten bekannt. Auf die wenigen Arbeiten, in denen solvatochrome Parameter überkritischer Fluide bestimmt wurden, wird im Abschnitt 8.1 näher eingegangen. Der gasförmige Zustand wurde in Arbeiten von Essfar et al. (1982) untersucht. Eine Möglichkeit zur Ermittlung solvatochromer Parameter von Feststoffen wird von Paley et al. (1990) beschrieben. Arbeiten zur Bestimmung solvatochromer Parameter von Feststoffen werden zur Zeit auch von Dürr (1996) durchgeführt. Angaben zu  $\pi^*$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  bei Temperaturen, die deutlich von der Umgebungstemperatur abweichen, fehlen weitgehend. Es ist zu erwarten, daß  $\pi^*$  keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweist, während sowohl  $\alpha$  als auch  $\beta$  mit steigender Temperatur abnehmen dürften. Diese Temperaturabhängigkeit wird auch bei der Charakterisierung von Lösungsmittleigenschaften von Alkoholen mit Skalen beobachtet, in denen die Effekte der Polarisierbarkeit/Polarität und der H-Brückenbindungen nicht getrennt werden (siehe z.B. Dimroth et al. 1963).

## 6.2 Linear Solvation Energy Relationships

Lineare Zusammenhänge, wie der in der Gleichung 118 angegebene, können nicht nur zur Berechnung der Lage von Banden von Indikatoren in verschiedenen Lösungsmitteln verwendet werden. Sie sind auch geeignet, die Abhängigkeit anderer Größen, wie z.B. chemischer Gleichgewichte oder Reaktionsgeschwindigkeiten, von Lösungsmittleigenschaften zu beschreiben. Den durch solche Beziehungen korrelierten Größen ist dabei im wesentlichen nur gemeinsam, daß sie sich auf energetische Größen zurückführen lassen (z.B. die Änderung der Energie bei der Änderung der Elektronenkonfiguration oder die Änderung der freien Energie bei einer chemischen Reaktion). Die diesen Korrelationen zugrundeliegenden linearen Gleichungen

werden deshalb auch *Linear Solvation Energy Relationships (LSER)* genannt.

Linear Solvation Energy Relationships werden nicht nur dazu eingesetzt, den Einfluß des Lösungsmittels  $i$  auf eine interessierende Größe zu beschreiben. Sie können auch dazu verwendet werden, den Einfluß der Eigenschaften gelöster Stoffe  $j$  auf einen interessierenden Vorgang zu korrelieren. Ein Beispiel hierfür ist die Beschreibung von Verteilungskoeffizienten  $K_j$  gelöster Stoffe  $j$  auf ein gegebenes zweiphasiges System. Diese beiden Anwendungsfälle sollten insbesondere deshalb unterschieden werden, weil zumindest die Acidität und die Basizität eines Stoffs davon abhängen kann, ob dieser in hoher Konzentration (als Lösungsmittel) oder in hoher Verdünnung (als gelöster Stoff) vorliegt. Ein Beispiel hierfür sind die assoziierenden Stoffe (z.B. Alkohole).

In Linear Solvation Energy Relationships werden häufig neben den Beiträgen der Polarität/Polarisierbarkeit  $\pi^*$ , der Acidität  $\alpha$  und der Basizität  $\beta$  noch zwei weitere Einflußgrößen berücksichtigt. Zum einen wird mit  $\delta$  ein empirischer Parameter eingeführt, der es ermöglicht, den Einfluß der Polarisierbarkeit besser zu erfassen, als dies durch die alleinige Verwendung von  $\pi^*$  möglich ist. Dem Parameter  $\delta$  wird meistens für ganze Stoffgruppen einer der Werte 0, 0.5 oder 1 zugewiesen (Kamlet et al. 1983). Zum anderen wird ein Beitrag eingeführt, mit dem der Einfluß der Dispersionskräfte berücksichtigt werden soll. Wird die interessierende Eigenschaft  $\zeta$  als Funktion von Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels  $i$  dargestellt, so geschieht dies meist durch die Einbeziehung der Kohäsionsenergiedichte  $\Psi_i$  des Lösungsmittels  $i$ . Die Kohäsionsenergiedichte ist ein Maß für alle zwischenmolekularen Kräfte in einem Fluid und kann in vielen Fällen aus der Änderung der inneren Energie beim Verdampfen und dem molaren Volumen abgeschätzt werden:

$$\Psi = \frac{u_{id. gas} - u}{v} \approx \frac{\Delta u_V}{v} \quad (123)$$

Die Kohäsionsenergiedichte  $\Psi$  ist das Quadrat des Hildebrandschen Löslichkeitsparameters  $\delta_H$ , der für zahlreiche Fluide tabelliert ist (siehe z.B. Barton 1983):

$$\Psi = \delta_H^2 \quad (124)$$

In Linear Solvation Energy Relationships wird deshalb häufig das Quadrat des Hildebrandschen Löslichkeitsparameters verwendet. Es ergibt sich:

$$\zeta = C_0 + C_1 \delta_{H,i}^2 + C_2 \delta_i + C_3 \pi_i^* + C_4 \alpha_i + C_5 \beta_i \quad (125)$$

Wird eine Entwicklung der interessierenden Größe als Funktion der Eigenschaften eines gelösten Stoffs  $j$  durchgeführt, so wird häufig dessen molares Volumen  $v_j$  (ein Maß für die Größe des Hohlraums, der geschaffen werden muß, um das Molekül  $j$  in das Lösungsmittel einzubringen) verwendet:

$$\zeta = C_0 + C_1 v_j + C_2 \delta_j + C_3 \pi_j^* + C_4 \alpha_j + C_5 \beta_j \quad (126)$$

Die Übergänge zwischen dem Einsatz der Stoffgrößen wie  $\pi^*$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  zur Korrelation von Eigenschaften  $\zeta$  und der Verwendung von Messungen von Eigenschaften  $\zeta$  zur Bestimmung

dieser Stoffgrößen sind fließend. So wurden in der letzten Zeit z.B. 'solvatochrome' Skalen  $\pi^{(c)}$ ,  $\alpha^{(c)}$  und  $\beta^{(c)}$  auf der Basis von gaschromatographischen Messungen von Verteilungskoeffizienten entwickelt (Li et al. 1991, 1992a,b, 1993). Dabei spielt die Auswahl geeigneter stationärer flüssiger Phasen eine ähnliche Rolle wie die Auswahl der Indikatoren bei der spektroskopischen Bestimmung von  $\pi^*$ ,  $\alpha$  und  $\beta$ .

Ein naheliegender Vorschlag, wie Linear Solvation Energy Relationships eingesetzt werden können, wenn sowohl der Einfluß des gelösten Stoffs  $j$  als auch der des Lösungsmittels  $i$  auf eine interessierende Größe  $\zeta$  erfaßt werden sollen, stammt ebenfalls von Kamlet und Taft (siehe z.B. Kamlet et al. 1986):

$$\zeta = C_0 + C_1 \delta_{H,i}^2 v_j + C_2 \pi_i^* \pi_j^* + C_3 \alpha_i \beta_j + C_4 \beta_i \alpha_j \quad (127)$$

In dieser Formulierung wurde der Polarisierbarkeitsparameter  $\delta$  nicht berücksichtigt.

### 6.3 Thermodynamische Anwendungen

Solvatochrome Parameter werden in der Chemie mit Erfolg zur Korrelation (bzw. Vorhersage) unterschiedlicher Eigenschaften verwendet. Insbesondere in der Anwendung von Linear Solvation Energy Relationships zur Korrelation von Verteilungskoeffizienten (bzw. Retentionszeiten) in der Chromatographie gibt es direkte Bezüge zur Thermodynamik. Über die Anwendung solvatochromer Parameter in der Chromatographie hat Carr (1993) kürzlich einen umfassenden Überblick gegeben. Linear Solvation Energy Relationships werden auch zur Korrelation von Löslichkeitsdaten verwendet (siehe z.B. Kamlet et al. 1986). Vor kurzem wurde eine auf einer Linear Solvation Energy Relationship beruhende Methode zur Abschätzung der Löslichkeit von HCl in verschiedenen Lösungsmitteln beschrieben (Luehrs und Godbole 1994). Als Beispiel einer thermodynamischen Anwendung von Linear Solvation Energy Relationships wird im Abschnitt 6.3.1 ihr Einsatz zur Korrelation von Verteilungskoeffizienten in Flüssig-Flüssig Gleichgewichten näher diskutiert.

Linear Solvation Energy Relationships sind ein möglicher Weg, solvatochrome Parameter zur Beschreibung thermodynamischer Größen zu verwenden. Daneben besteht die Möglichkeit, solvatochrome Parameter zur Korrelation von Parametern von Zustandsgleichungen oder  $G^E$ -Modellen zu verwenden, mit denen dann die interessierenden Größen berechnet werden. Da solvatochrome Parameter aus der Korrelation energetischer Größen ermittelt werden, bietet es sich dabei an, energetische Terme in thermodynamischen Modellen mit solvatochromen Parametern zu korrelieren. Dabei sollte jedoch beachtet werden, daß aufgrund des Charakters der solvatochromen Skalen solche Ansätze im wesentlichen immer empirisch sind auch wenn die thermodynamischen Modelle selbst physikalisch bzw. physikalisch-chemisch begründet sind.

Als Weiterentwicklung der Theorie der regulären Lösung wurden schon in den 70er Jahren Ansätze entwickelt, in denen die Kohäsionsenergiedichte eines Fluids in verschiedene Beiträge aufgespalten wird. Einen Überblick hierüber gibt z.B. Barton (1983). Eine Möglichkeit, die

Kohäsionsenergiedichte in Beiträge der verschiedenen Wechselwirkungen aufzuspalten, ist z.B.:

$$\Psi = \Psi_{\text{unpolar}} + \Psi_{\text{polar}} + \Psi_{\text{H-Brücken}} \quad (128)$$

Ein Ansatz zur Einbeziehung solvatochromer Parameter in thermodynamische Modelle ist es, die Terme  $\Psi_{\text{polar}}$  und  $\Psi_{\text{H-Brücken}}$  empirisch aus solvatochromen Parametern  $\pi^*$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  zu berechnen. Abgesehen von einigen trivialen Forderungen, wie etwa der, daß Beiträge der H-Brückenbindungen nur dann auftreten dürfen, wenn sowohl Stoffe mit  $\alpha_i \neq 0$  als auch solche mit  $\beta_i \neq 0$  vorhanden sind, gibt es allerdings kaum Hinweise auf die Form des Zusammenhangs zwischen den Beiträgen zur Kohäsionsenergiedichte einerseits und den solvatochromen Parametern andererseits, so daß die Wahl im wesentlichen von der Zweckmäßigkeit (dem Erfolg der Korrelation) bestimmt wird.

Thermodynamische Modelle zur Korrelation und Vorhersage von Grenzaktivitätskoeffizienten, die auf einer solchen Weiterentwicklung der Theorie der regulären Lösung beruhen, wurden von Eckert und Mitarbeitern entwickelt. Diese Arbeiten werden im Abschnitt 6.3.2 kurz vorgestellt. Nur erwähnt wird hier eine Arbeit, bei der in einer modifizierten Van-der-Waals Zustandsgleichung der Parameter  $a$  für die anziehenden Wechselwirkungen über die Kohäsionsenergiedichte mit spektroskopisch bestimmten Parametern korreliert wurde (Dobbs et al. 1987).

### 6.3.1 Berechnung von Verteilungskoeffizienten

Angaben zu Verteilungskoeffizienten von Stoffen auf flüssige Zweiphasensysteme werden u.a. zur Auslegung von Extraktionsverfahren sowie im Umweltschutz und der Pharmakologie benötigt. Die Entwicklung von Methoden zur Korrelation und Vorausberechnung solcher Verteilungskoeffizienten auf der Basis solvatochromer Parameter bietet sich auch deshalb an, weil i.d.R. nur der Bereich der Umgebungstemperatur von Interesse ist.

Kamlet et al. (1988) haben zur Beschreibung des Verteilungskoeffizienten  $K_j$  eines Stoffes  $j$  auf die zwei flüssigen Phasen im System Oktanol-Wasser eine Linear Solvation Energy Relationship entwickelt. Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten sind für sehr viele Stoffe bekannt, da sie u.a. zur Abschätzung der Verteilung von Stoffen (z.B. Schadstoffen) zwischen einer wäßrigen Phase und organischem Gewebe verwendet werden. Die von Kamlet et al. (1988) angegebene Gleichung hat die Form:

$$\log_{10} K_j = C_0 + C_1 v_j + C_2 \delta_j + C_3 \pi_j^* + C_4 \alpha_j + C_5 \beta_j \quad (129)$$

Meyer und Maurer (1993) haben diese Gleichung auf 30 verschiedene Systeme vom Typ organisches Lösungsmittel - Wasser angewendet und für diese Systeme die Vorfaktoren  $C_0 \dots C_5$  bestimmt. Meyer (1992) gibt für 371 gelöste Stoffe  $j$  Zahlenwerte für die Parameter  $v_j$ ,  $\delta_j$ ,  $\pi_j^*$ ,  $\alpha_j$  und  $\beta_j$  an. Die Angaben zu  $\pi_j^*$ ,  $\alpha_j$  und  $\beta_j$  beruhen dabei i.d.R. auf spektroskopischen Messungen. Für verschiedene interessierende Substanzen lagen aber die benötigten Angaben

zu  $\pi_j^*$ ,  $\alpha_j$  und  $\beta_j$  nicht vor. Daher wurden Regeln entwickelt, die es erlauben, diese Parameter aus Struktureigenschaften von Molekülen abzuschätzen. Die Zahlenwerte für  $\delta_j$  wurden von Meyer (1992) bzw. Meyer und Maurer (1993) teilweise aus einer Anpassung an die zu korrelierenden Verteilungskoeffizienten bestimmt. In diesen Fällen wurde der Zahlenwert für  $\delta_j$  eines bestimmten Stoffs  $j$  durch eine 'Queranpassung' von  $\log_{10} K_j$  über zahlreiche unterschiedliche Systeme ermittelt. In den anderen Fällen wurden die von Kamlet und Taft (1983) angegebenen Regeln zur Abschätzung des Parameters  $\delta_j$  verwendet (vgl. Abschnitt 6.2).

Anders als etwa bei Verteilungskoeffizienten zwischen einer Gas- und einer Flüssigphase, die verhältnismäßig genau vorausberechnet werden können, ist bei den hier interessierenden Verteilungskoeffizienten zwischen zwei flüssigen Phasen in vielen Fällen schon eine grobe, aber zuverlässige Abschätzung schwierig. Die auf solvatochromen Parametern basierende Methode von Meyer und Maurer (1993) ist für solche Abschätzungen gut geeignet. Für die von Meyer und Maurer (1993) untersuchten fast 1000 Verteilungskoeffizienten in 30 unterschiedlichen Systemen liegt, bei Werten von  $\log_{10} K_j$  zwischen etwa -3 und +3, der mittlere absolute Fehler der Methode für  $\log_{10} K_j$  bei 0.12.

Meyer und Maurer (1995) haben darüber hinaus jeden der sechs Vorfaktoren  $C_k$  ( $k = 0 \dots 5$ ) der Gleichung 129 wieder in Form von Linear Solvation Energy Relationships dargestellt. Dabei erfolgt die Entwicklung als lineare Funktion der Eigenschaften des organischen Lösungsmittels  $i$ , mit dem das Zweiphasensystem mit Wasser gebildet wird:

$$C_k = C_0^{(k)} + C_1^{(k)} v_i + C_2^{(k)} \delta_i + C_3^{(k)} \pi_i^* + C_4^{(k)} \alpha_i + C_5^{(k)} \beta_i \quad (130)$$

Mit dieser (wegen der insgesamt 36 Parameter  $C_i^{(k)}$ ) LSER 36 genannten Methode können Verteilungskoeffizienten von Stoffen  $j$  in einer Vielzahl von Systemen vom Typ Wasser - organisches Lösungsmittel  $i$  abgeschätzt werden. Bei Tests dieser Methode zeigten sich erwartungsgemäß etwas größere Abweichungen als bei den individuellen LSER Gleichungen für die einzelnen Systeme. Für die zuvor auch individuell beschriebenen Systeme liegt der mittlere absolute Fehler in  $\log_{10} K_j$  für die LSER 36 bei etwa 0.16. Auch für die (meist nur unzureichend) untersuchten Systeme, für die keine individuellen LSER Gleichungen vorliegen und in Fällen, in denen die solvatochromen Parameter des gelösten Stoffs  $j$  und/oder des Lösungsmittels  $i$  nur geschätzt werden konnten, lagen die mittleren absoluten Fehler für  $\log_{10} K_j$  typischerweise unter 0.3.

Die Ergebnisse von Meyer und Maurer (1993, 1995) wurden mit denen der LSER-Methode von Marcus (1991) sowie der UNIFAC-LLE-Methode von Magnussen et al. (1981) verglichen. Der mittlere absolute Fehler der beiden zuletzt genannten Methoden liegt i.d.R. weit über dem der LSER-Methode von Meyer und Maurer (1993, 1995).

### 6.3.2 Berechnung von Grenzaktivitätskoeffizienten

Der Grenzaktivitätskoeffizient gibt Aufschluß über die Wechselwirkungen, die ein Molekül eines gelösten Stoffs erfährt, wenn es vollständig von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist. Grenzaktivitätskoeffizienten sind auch unter praktischen Gesichtspunkten wichtig, denn sie bestimmen das Phasengleichgewicht in dem bei vielen Trennprozessen entscheidenden Konzentrationsrandbereich. Ferner läßt sich i.a. aus der Kenntnis der Grenzaktivitätskoeffizienten das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht über den gesamten Konzentrationsbereich zuverlässig vorhersagen, während umgekehrt aus konventionellen Untersuchungen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts Grenzaktivitätskoeffizienten häufig nur ungenau abgeschätzt werden können. Ähnlich wie für Flüssig-Flüssig Verteilungskoeffizienten liegen auch für Grenzaktivitätskoeffizienten die meisten experimentellen Daten im Bereich der Umgebungstemperatur vor. Deswegen bietet es sich auch hier an, Korrelationen auf der Basis solvatochromer Parameter zu entwickeln.

Diese Möglichkeit wurde insbesondere von Eckert und Mitarbeitern genutzt. Ihr erster Vorschlag hierzu ist als MOSCED-Methode (Modified form of Separation of Cohesive Energy Density) bekannt (Thomas und Eckert 1984, Howell et al. 1989). Die MOSCED-Methode wurde vor kurzem zur sogenannten SPACE-Methode weiterentwickelt (Solvatochromic Parameters for Activity Coefficient Estimation, Hait et al. 1993). Dabei gehen die Autoren von der Theorie der regulären Lösung aus, die um einen kombinatorischen Term erweitert wird. Die Einbeziehung solvatochromer Parameter erfolgt über eine Aufspaltung der Kohäsionsenergie in verschiedene Beiträge (vgl. Gleichung 128). Für den Grenzaktivitätskoeffizient  $\gamma_{2,1}^{\infty}$  eines Stoffs (2) in einem Lösungsmittel (1) ergibt sich:

$$\ln \gamma_{2,1}^{\infty} = \frac{v_2}{RT} \left[ (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\tau_1 - \tau_2)^2 + (\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2)(\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_2) \right] + \ln \gamma_{2,1}^{\infty(\text{comb})} \quad (131)$$

Mit dem Term  $(\lambda_1 - \lambda_2)^2$  werden dispersive Wechselwirkungen berücksichtigt.  $\lambda_i$  wird als empirische Funktion des Brechungsindex  $n_i$  dargestellt ( $i = 1, 2$ ). Polare Wechselwirkungen werden über  $(\tau_1 - \tau_2)^2$  erfaßt.  $\tau_i$  wird linear mit dem solvatochromen Parameter  $\pi_i^*$  korreliert. Beiträge von H-Brückenbindungen werden über  $(\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2)(\bar{\beta}_1 - \bar{\beta}_2)$  beschrieben.  $\bar{\alpha}_i$  bzw.  $\bar{\beta}_i$  werden linear mit den solvatochromen Parametern  $\alpha_i$  bzw.  $\beta_i$  korreliert. Für die solvatochromen Parameter des Lösungsmittels (1) werden spektroskopisch ermittelte Werte nach Kamlet und Taft verwendet, für die des gelösten Stoffs (2) gaschromatographisch ermittelte Werte nach Li et al. (1991, 1992a,b, 1993).  $\ln \gamma_{2,1}^{\infty(\text{comb})}$  ist ein modifizierter Flory-Term.

Die SPACE-Methode wurde auf der Basis von fast 2000 Meßwerten von Grenzaktivitätskoeffizienten binärer Gemische bei Raumtemperatur entwickelt. Mit dieser Methode, die keine stoffspezifischen, anpaßbaren Parameter enthält, werden Meßwerte des Grenzaktivitätskoeffizienten mit typischen relativen Fehlern von unter 10 %, d.h. etwa im Rahmen der experimentellen Unsicherheit, wiedergegeben. Die Güte der Wiedergabe hängt nicht systematisch von den betrachteten Stoffgruppen ab und ist auch für stark nichtideale Mischungen nicht schlechter als für annähernd ideale Mischungen. Sie ist jedoch zur Zeit noch nicht auf

wäßrige Systeme anwendbar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß sich der Einsatz solvatochromer Parameter in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen insbesondere zur (empirischen) Korrelation umfangreicher Datensätze anbietet. Hier stellt die Verwendung solvatochromer Parameter eine Alternative zum Einsatz von Gruppenbeitragsmethoden dar.

## 7 Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Flüssigkeiten

Die lokale Zusammensetzung einer Mischung kann erheblich von ihrer pauschalen Zusammensetzung abweichen. Diese Abweichungen werden in vielen thermodynamischen Modellen flüssiger Mischungen berücksichtigt. Sie können spektroskopisch untersucht werden.

Zunächst sollen die Begriffe lokale und pauschale Zusammensetzung anhand eines Gittermodells eines Fluids erläutert werden. Jeder Gitterplatz sei von einem Molekül besetzt und habe  $z$  Nachbarplätze. Betrachtet wird eine Mischung aus  $N$  Komponenten.  $N_j$  Plätze seien mit Molekülen der Sorte  $j$  besetzt. Der pauschale Molenbruch  $\tilde{x}_j$  der Komponente  $j$  ist:

$$\tilde{x}_j = \frac{N_j}{\sum_{i=1}^N N_i} \quad (132)$$

Um Gitterplätze, die von Molekülen der Sorte  $j$  belegt sind, gibt es insgesamt  $z N_j$  Nachbarplätze. Von diesen seien  $N_{ij}$  mit Molekülen der Sorte  $i$  besetzt. Der lokale Molenbruch  $x_{ij}^*$  (Anteil von Molekülen der Sorte  $i$  in der Umgebung von Molekülen der Sorte  $j$ ) ist:

$$x_{ij}^* = \frac{N_{ij}}{z N_j} \quad (133)$$

Es gilt:

$$\sum_{i=1}^N x_{ij}^* = 1 \quad (134)$$

Die lokalen Molenbrüche  $x_{ij}^*$  können erheblich von dem pauschalen Molenbruch  $\tilde{x}_i$  abweichen. Beispielweise werden in binären Mischungen aus einem polaren und einem unpolaren Stoff in der Umgebung von Molekülen der Sorte  $i$  nicht selten doppelt so viel Moleküle der gleichen Sorte  $i$  gefunden, als dies nach dem pauschalen Molenbruch zu erwarten wäre ( $x_{ii}^* > \tilde{x}_i$ ). Hauptursache für die Abweichungen zwischen lokaler und pauschaler Zusammensetzung sind energetische Effekte, daneben können aber auch geometrische Faktoren eine Rolle spielen.

Es gibt in der Literatur zahlreiche Vorschläge, die Abweichungen zwischen lokaler und pauschaler Zusammensetzung in Theorien der Eigenschaften flüssiger Mischungen zu berücksichtigen. Weite Verbreitung hat insbesondere die sogenannte 'quasichemische Näherung' gefunden, die in  $G^E$ -Modellen wie dem von Wilson, der NRTL- und der UNIQUAC-Gleichung verwendet wird (näheres, siehe z.B. Prausnitz et al. 1986). Auch in verschiedenen Mischungsregeln für Energieparameter in Zustandsgleichungen wird die 'quasichemische Näherung' benutzt (siehe z. B. Huron und Vidal 1979, Mollerup 1981).

Die Spektroskopie bietet die Möglichkeit, die lokale Zusammensetzung von Mischungen in der Umgebung von Indikatormolekülen zu untersuchen. Als Beispiel wird die Untersuchung einer binären Mischung aus den Komponenten (1) und (2) mit einem Indikator (3) betrachtet.

Der Indikator (3) wird üblicherweise in hoher Verdünnung eingesetzt ( $\tilde{x}_3 \rightarrow 0$ ). Für die lokalen Molenbrüche  $x_{13}^*$  und  $x_{23}^*$  gilt wegen  $x_{33}^* = 0$ :

$$x_{13}^* + x_{23}^* = 1 \quad (135)$$

Der Indikator muß eine spektroskopisch bestimmbare Eigenschaft  $\zeta_3$  aufweisen, die vom verwendeten Lösungsmittel abhängt, wie z.B. die Lage oder Intensität einer Bande im UV-VIS- oder Fluoreszenzspektrum oder die chemische Verschiebung eines Signals im NMR-Spektrum. Die Bestimmung der lokalen Molenbrüche  $x_{13}^*$  und  $x_{23}^*$  in der Umgebung des Indikatormoleküls (3) erfolgt aus einem Vergleich des Zahlenwerts von  $\zeta_3$  für die untersuchte Mischung mit den Zahlenwerten  $\zeta_3^{rein,1}$  bzw.  $\zeta_3^{rein,2}$  für die reinen Lösungsmittel. Der Auswertung wird i.a. die Annahme zugrundegelegt, daß  $\zeta_3$  ein mit den lokalen Molenbrüchen  $x_{13}^*$  bzw.  $x_{23}^*$  gewichtetes Mittel von  $\zeta_3^{rein,1}$  und  $\zeta_3^{rein,2}$  ist:

$$\zeta_3 = x_{13}^* \zeta_3^{rein,1} + x_{23}^* \zeta_3^{rein,2} \quad (136)$$

Für den lokalen Molenbruch  $x_{13}^*$  der Komponente (1) um den Indikator (3) folgt aus den Gleichungen 135 und 136:

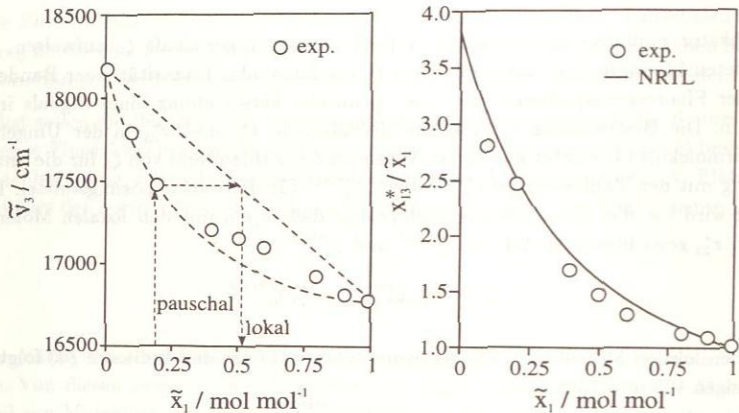
$$x_{13}^* = \frac{\zeta_3 - \zeta_3^{rein,2}}{\zeta_3^{rein,1} - \zeta_3^{rein,2}} \quad (137)$$

Die Gleichungen 136 bzw. 137 gelten nur bei etwa gleich großen Molekülen (1) und (2). Zur Berücksichtigung geometrischer Effekte muß die Gleichung 136 modifiziert werden. Dies kann z.B. durch die Verwendung von Oberflächenbrüchen anstelle von Molenbrüchen geschehen.

Die Abbildung 46 zeigt als Beispiel Ergebnisse einer spektroskopischen Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Mischungen aus Acetophenon (1) und Cyclohexan (2) um den Indikator Phenolblau (3) (Phillips und Brennecke 1993). Auf der linken Seite der Abbildung 46 sind gemessene Werte der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_3$  im Maximum Absorptionsbande von Phenolblau im VIS-Spektrum als Funktion der pauschalen Zusammensetzung  $\tilde{x}_1$  aufgetragen. Die Wellenzahl  $\tilde{\nu}_3$  ist proportional zu der Änderung der Energie  $\Delta E$  bei dem betrachteten Elektronenübergang. Damit liegt der Verwendung der Gleichung 136 zur Auswertung dieser Ergebnisse die Annahme zugrunde, daß  $\Delta E$  linear von den lokalen Molenbrüchen  $x_{13}^*$  bzw.  $x_{23}^*$  abhängt.

Die Abweichung des Verlaufs von  $\zeta_3(\tilde{x}_1)$  von einer Geraden zwischen  $\zeta_3^{rein,1}$  und  $\zeta_3^{rein,2}$  wird als Folge des Unterschieds zwischen lokaler und pauschaler Konzentration interpretiert. Im Beispiel ergibt sich eine deutliche Anreicherung von Acetophenon (1) um Phenolblau (3). Dies wird auch aus der auf der rechten Seite der Abbildung 46 gezeigten Auswertung dieser Messungen deutlich. Dort ist der Quotient aus dem lokalen und dem pauschalen Molenbruch von Acetophenon (1)  $x_{13}^*/\tilde{x}_1$  als Funktion des pauschalen Molenbruchs  $\tilde{x}_1$  dargestellt. Die größten Abweichungen zwischen dem lokalen Molenbruch  $x_{13}^*$  und dem pauschalen Molenbruch  $\tilde{x}_1$  treten im Bereich hoher Verdünnung ( $\tilde{x}_1 \rightarrow 0$ ) auf. Dort nimmt  $x_{13}^*/\tilde{x}_1$  Zahlenwerte von fast 4 an. Durch diese Untersuchungen wird die Präferenz des polaren Acetophenons

(1) für das ebenfalls polare Phenolblau (3) quantifiziert. Bei einer solchen quantitativen Interpretation sollte jedoch beachtet werden, daß die der Auswertung zugrundeliegende Gleichung 136 den Charakter einer (plausiblen) Annahme trägt.



**Abbildung 46:** Spektroskopische Bestimmung der lokalen Zusammensetzung von Mischungen aus Acetophenon (1) und Cyclohexan (2) um den Indikator Phenolblau (3) bei 298 K (nach Angaben von Phillips und Brennecke 1993).

Spektroskopische Untersuchungen der lokalen Zusammensetzung von Mischungen wurden von zahlreichen Autoren mit unterschiedlichen Methoden wie der UV-VIS-, Fluoreszenz-, IR- und NMR-Spektroskopie durchgeführt (siehe z.B. Frankel et al. 1970, Covington und Newman 1979, Chatterjee und Bagchi 1990, 1991, Haba und Condrea 1993, Phillips und Brennecke 1993 und Acree et al. 1993, 1994). Ein Vergleich der Voraussagen thermodynamischer Modelle (wie z.B. UNIQUAC oder NRTL) für die lokale Zusammensetzung von Mischungen mit Ergebnissen spektroskopischer Messungen ist jedoch bislang nur in wenigen Fällen erfolgt. Dies liegt auch daran, daß die hierfür benötigten thermodynamischen Daten in vielen Fällen fehlen. Das spektroskopisch untersuchte System ist i.d.R. ein ternäres System aus einem Indikator und zwei Lösungsmitteln. Zur Bestimmung der Parameter des thermodynamischen Modells werden i.a. thermodynamische Daten aller drei Binärsysteme benötigt. Für die beiden Binärsysteme, die den Indikator enthalten, sind geeignete Daten in vielen Fällen nur schwer zu erhalten. In den Fällen, in denen solche Vergleiche durchgeführt wurden (Kim und Johnston 1987a, Phillips und Brennecke 1993), wurden Löslichkeitsdaten verwendet.

Auf der rechten Seite der Abbildung 46 ist ein Beispiel für einen Vergleich berechneter und spektroskopisch bestimmter lokaler Zusammensetzungen dargestellt (Phillips und Brennecke 1993). Für die Berechnung der lokalen Zusammensetzung wurde in diesem Fall die NRTL-

Gleichung verwendet. Wie in der Mehrzahl der in Literatur dokumentierten Vergleiche ergibt sich dabei eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der spektroskopischen Meßwerte mit der Modellrechnung.

Auf Arbeiten zur lokalen Zusammensetzung überkritischer fluider Mischungen wird im Abschnitt 8.2.2 eingegangen.

## 8 Untersuchungen überkritischer Fluide

Überkritische Fluide werden u.a. als Lösungsmittel bei der Extraktion sowie in der Chromatographie und in der Reaktionstechnik eingesetzt. Übersichtsbeiträge über diese Gebiete finden sich z.B. bei Kiran und Sengers (1994), McHugh und Krukonis (1994), Poliakov und Howdle (1994) und Schneider et al. (1994). Überkritische Fluide weisen eine Reihe interessanter thermodynamischer Eigenschaften auf, die auch in technischen Anwendungen ausgenutzt werden. Als Beispiel sei hier nur die Möglichkeit genannt, die Löslichkeit von Wertstoffen in überkritischen Fluiden durch Zugabe geringer Mengen eines Entrainers um ein Vielfaches zu steigern. Zur Klärung der Ursachen solcher makroskopischer Phänomene wurden in den letzten Jahren umfangreiche spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

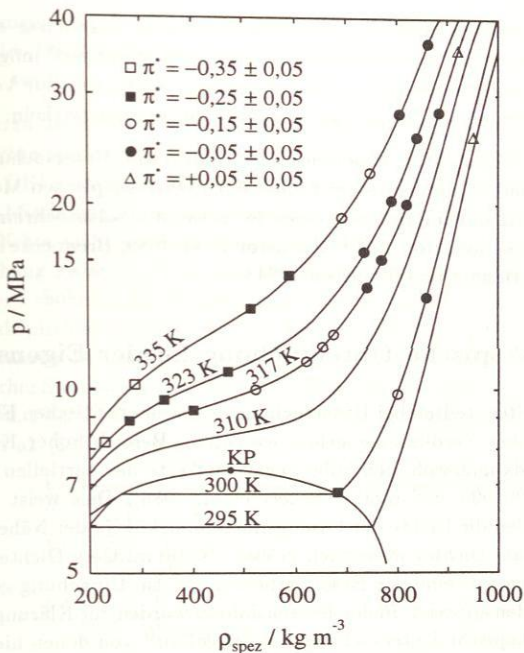
Zunächst werden hier Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen zu solvatochromen Eigenschaften überkritischer Fluide sowie zu lokalen Eigenschaften der Umgebung gelöster Stoffe in überkritischen Fluiden vorgestellt. Danach werden Ergebnisse von Untersuchungen von H-Brückenbindungen in überkritischen Fluiden zusammengefaßt und die Anwendung solcher Daten in thermodynamischen Modellen diskutiert.

### 8.1 Solvatochrome Parameter überkritischer Fluide

Zur Charakterisierung von Lösungsmittleigenschaften überkritischer Fluide können neben thermodynamischen Daten auch spektroskopische Daten herangezogen werden. Hierfür bieten sich insbesondere die im Abschnitt 6.1 vorgestellten solvatochromen Skalen  $\pi^*$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  an, die einen Vergleich der Polarität/Polarisierbarkeit, Acidität und Basizität verschiedener Lösungsmittel zulassen. Zur Ermittlung dieser Parameter für überkritische Fluide werden dieselben Methoden angewendet wie für flüssige Lösungsmittel.

Solvatochrome Parameter von Kohlendioxid im überkritischen Zustand wurden von verschiedenen Autoren bestimmt. Kohlendioxid kann sich weder als Donor noch als Akzeptor an H-Brückenbindungen beteiligen ( $\alpha_{CO_2} = \beta_{CO_2} = 0$ , Sigman et al. 1985, Fulton et al. 1991, Reilly et al. 1994). Angaben zum Polaritäts/Polarisierbarkeits Parameter  $\pi_{CO_2}^*$  finden sich bei Hyatt (1984), Sigman et al. (1985), Yonker et al. (1986), Frye et al. (1987) und Yonker und Smith (1988). Die Abbildung 47 zeigt Zahlenwerte für  $\pi_{CO_2}^*$  in einem Druck - Dichte Diagramm von Kohlendioxid. Im Bereich niedriger Dichten (Zustand des idealen Gases) liegt  $\pi^*$  bei etwa -1 (Essfar et al. 1984). Im Bereich der kritischen Dichte liegt  $\pi_{CO_2}^*$  bei etwa -0.25, in der Nähe der zweifachen kritischen Dichte, also im flüssigkeitsähnlichen Zustand, bei etwa Null. Bei konstanter Dichte ist der Einfluß der Temperatur auf  $\pi_{CO_2}^*$  in dem in der Abbildung 47 dargestellten Temperaturbereich nicht stark (vgl. auch Yonker und Smith 1989).

Sigman et al. (1985) haben zur Ermittlung von  $\pi_{CO_2}^*$  11 verschiedene Indikatoren verwendet. Die Standardabweichung der mit diesen Indikatoren für bestimmte Zustandspunkte



**Abbildung 47:** Polaritäts/Polarisierbarkeitsparameter  $\pi^*$  von Kohlendioxid (nach Angaben von Sigman et al. 1985, Yonker et al. 1986, Frye et al. 1987, Yonker und Smith 1988).

von Kohlendioxid ermittelten Ergebnisse für  $\pi_{CO_2}^*$  liegt bei etwa 0,08 (und damit über den Werten, die für typische flüssige Lösungsmittel beobachtet werden, vgl. Abschnitt 6.1). Angaben unterschiedlicher Autoren zu  $\pi_{CO_2}^*$  stimmen etwa im Rahmen der genannten Streuung überein.

Angaben zu  $\pi^*$  von überkritischem Ammoniak, Ethan, Xenon,  $SF_6$ ,  $N_2O$ ,  $CClF_3$  und  $CCl_3F$  finden sich bei Yonker et al. (1986), Frye et al. (1987) und Smith et al. (1987). Für die meisten dieser Fluide ist  $\pi^*$  jedoch nur an wenigen Zustandspunkten bekannt. Solvatochrome Parameter von Kohlendioxid, dem als Entrainer 2-Propanol zugesetzt wurde, wurden von Yonker und Smith (1988) bestimmt. Dabei wurde jedoch nur ein pauschales solvatochromes Maß bestimmt, in das sowohl die Polarität/Polarisierbarkeit als auch die Acidität der überkritischen Mischung eingehen.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß die zur Zeit zur Verfügung stehenden Angaben zu solvatochromen Parametern überkritischer Fluide noch zu lückenhaft sind, als daß hierauf aufbauend Methoden zur Abschätzung der Löslichkeit von Wertstoffen in überkritischen

Fluiden entwickelt werden könnten. Die bislang erzielten Ergebnisse zeigen jedoch auch, daß dies, ähnlich wie etwa bei flüssigen Lösungsmitteln, prinzipiell möglich ist. Interessant scheint in diesem Zusammenhang u.a. die Möglichkeit, Methoden zur Vorauswahl von Entainer/Solvent Systemen zur Extraktion von Wertstoffen zu entwickeln.

Neben den hier vorgestellten Arbeiten gibt es zahlreiche Untersuchungen, in denen Lösungsmiteleigenschaften überkritischer Fluide mit spektroskopischen Methoden charakterisiert wurden, ohne daß dabei Parameter einer der bekannten solvatochromen Skalen ermittelt wurden (z.B. Kim und Johnston 1987b, Johnston et al. 1989, Brennecke et al. 1989, 1990a,b, O'Shea et al. 1991, Bennet und Johnston 1994).

## 8.2 Spektroskopische Untersuchung lokaler Eigenschaften

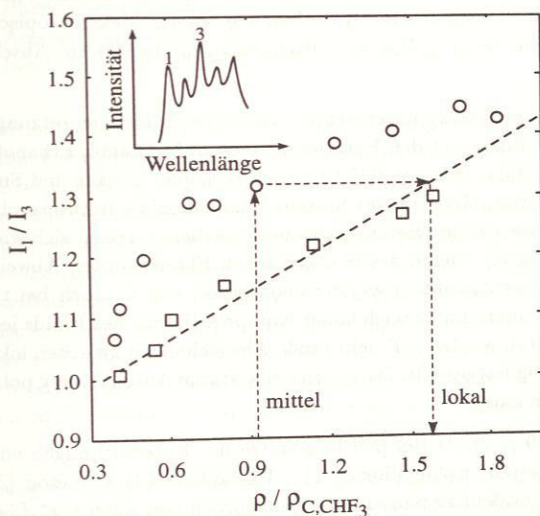
Eckert und Mitarbeiter stellten bei Untersuchungen von überkritischen Fluiden (1), in denen Feststoffe (2) in hoher Verdünnung gelöst waren, im Bereich hoher Kompressibilität des überkritischen Fluids ungewöhnlich hohe negative Werte des partiellen molaren Volumens fest ( $v_2^\infty$  bis zu  $-20\,000\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ , Eckert et al. 1986). Dies weist darauf hin, daß in überkritischen Fluiden die Dichte der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe eines Moleküls des gelösten Stoffs (*lokale Dichte*) wesentlich größer als die mittlere Dichte ist. Die Erhöhung der lokalen Dichte ist nur eine der Besonderheiten, die die Umgebung gelöster Moleküle in überkritischen Fluiden aufweist. In den letzten Jahren wurden zur Klärung dieser Phänomene zahlreiche spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, von denen hier einige vorgestellt werden.

### 8.2.1 Lokale Dichte

Quantitative spektroskopische Arbeiten zur Untersuchung der lokalen Dichte wurden u.a. von Eckert und Mitarbeitern durchgeführt (Brennecke et al. 1990b). Dabei wurden Fluoreszenzspektren von Pyren und Naphthalin in verschiedenen überkritischen Fluiden aufgenommen. Als Beispiel werden hier Ergebnisse vorgestellt, die mit dem Indikator Pyren erzielt wurden. Im Fluoreszenzspektrum von Pyren treten verschiedene Banden auf, die üblicherweise ausgehend von dem Übergang mit der größten Energiedifferenz (kleinste Wellenlänge) durchnummeriert werden (vgl. Skizze in der Abbildung 48). Die Intensität  $I_3$  der dritten Bande wird vom Lösungsmittel kaum beeinflusst. Hingegen ändert sich die Intensität  $I_1$  der ersten Bande deutlich bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel, da sie zu einem 'verbotenen' Elektronenübergang gehört (vgl. Abschnitt 2.3.4). Das Verhältnis  $I_1/I_3$  ist somit ein Maß zur Kennzeichnung der Lösungsumgebung des Indikators. In überkritischen Fluiden hängt  $I_1/I_3$  stark von der Dichte aber nur schwach von der Temperatur ab. Auf Isothermen in einigem Abstand von der kritischen Temperatur ( $T/T_c$  größer als etwa 1.05) ergeben sich in vielen Fällen annähernd lineare Zusammenhänge zwischen  $I_1/I_3$  und der Dichte. Auf nahkritischen Isothermen (etwa  $T/T_c = 1.01$ ) werden im Bereich der kritischen Dichte sehr

deutliche Abweichungen von der Linearität gefunden. Unter der Annahme, daß dieser Befund von einer lokalen Dichteerhöhung herrührt, kann diese allein aus den spektroskopischen Daten quantifiziert werden.

Ein Beispiel hierzu zeigt die Abbildung 48. Darin ist  $I_1/I_3$  von Pyren in  $\text{CHF}_3$  über der reduzierten Dichte von reinem  $\text{CHF}_3$  für  $T/T_{c,\text{CHF}_3} = 1.01$  und 1.08 aufgetragen. (Die Dichte von reinem  $\text{CHF}_3$  unterscheidet sich wegen der niedrigen Pyrenkonzentration kaum von derjenigen der Mischung). Unter der Annahme, daß sich für  $T/T_{c,\text{CHF}_3} = 1.08$  die lokale und die mittlere Dichte nicht unterscheiden und daß für alle gezeigten Daten der gleiche lineare Zusammenhang zwischen  $I_1/I_3$  und der lokalen Dichte besteht (---), kann aus dem Diagramm die Erhöhung der lokalen Dichte direkt abgelesen werden. Die bei diesen fluoreszenzspektroskopischen Studien erzielten Befunde, die Erhöhungen der lokalen Dichte gegenüber der mittleren Dichte von bis zu 100% ergaben, wurden u.a. mit Ergebnissen molekuldynamischer Simulationen verglichen, wobei sich eine qualitative Übereinstimmung ergab (Knutson et al. 1992). Eine ähnliche Studie wie die von Brennecke et al. (1990b) wurde kürzlich von Sun et al. (1993) durchgeführt.



**Abbildung 48:** Bestimmung der lokalen Dichte von überkritischem  $\text{CHF}_3$  um Pyren aus Fluoreszenzspektren; exp.:  $\circ T/T_{c,\text{CHF}_3} = 1.01$ ,  $\square T/T_{c,\text{CHF}_3} = 1.08$  (nach Brennecke et al. 1990b).

Lokale Dichteerhöhungen in überkritischen Fluiden können auch aus der Messung der Lage von Banden in UV-VIS- und Fluoreszenzspektren bestimmt werden. Wird statt des Intensitätsverhältnisses  $I_1/I_3$  die Wellenzahl bzw. Frequenz von Banden geeigneter Indikatoren gegen die Dichte des überkritischen Fluids aufgetragen, dann ergeben sich qualitativ ähnli-

che Verläufe wie der in der Abbildung 48 gezeigte. Solche Untersuchungen wurden u.a. von Kim und Johnston (1987b), Kajimoto et al. (1988), Morita und Kajimoto (1990), Betts et al. (1992) und Sun et al. (1992a) durchgeführt. Dabei wurden, für unterschiedliche überkritische Fluide und Indikatoren, ähnliche Befunde wie die hier diskutierten erzielt.

Da die Dichte entscheidenden Einfluß auf die Lösungsmittleigenschaften eines Fluids hat, ist die Erhöhung der lokalen Dichte in der Umgebung gelöster Stoffe ein wichtiger, die Löslichkeit von Wertstoffen in überkritischen Fluiden mitbestimmender Faktor.

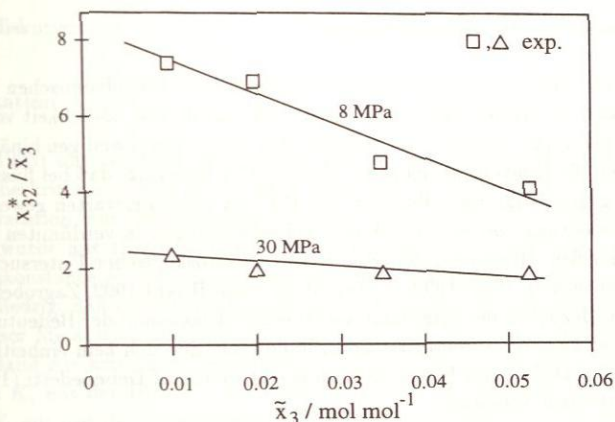
### 8.2.2 Lokale Zusammensetzung

Neben der lokalen Dichte wurde auch die lokale Zusammensetzung von überkritischen Fluiden (in der Umgebung von Indikatormolekülen) spektroskopisch untersucht. Solche Untersuchungen sind insbesondere für das Verständnis der Vorgänge bei der Extraktion von Wertstoffen (hier der Modellsubstanz Indikator 2) mit Mischungen aus einem überkritischen Solvent (1) und einem Entrainer (3) wichtig. Die Methoden, die bei solchen Untersuchungen angewendet werden, sind im wesentlichen dieselben wie bei der spektroskopischen Untersuchung der lokalen Zusammensetzung flüssiger Mischungen, die bereits im Abschnitt 7 vorgestellt wurden.

Kim und Johnston (1987a) untersuchten die lokale Zusammensetzung von binären Gemischen aus Kohlendioxid mit den Entrainern Aceton, Methanol, Ethanol und n-Oktan um den Indikator Phenolblau mit der UV-VIS-Spektroskopie. Yonker und Smith (1988) untersuchten mit der gleichen Methode das System Kohlendioxid - Isopropanol mit 2-Nitroanisol als Indikator. Die wesentlichen Befunde aus diesen Arbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen: Im Bereich hoher Dichte des überkritischen Fluids werden Abweichungen zwischen pauschaler und lokaler Zusammensetzung beobachtet, wie sie auch bei typischen flüssigen Lösungsmitteln auftreten. Im Bereich hoher Kompressibilität des Fluids jedoch (in der Nähe des kritischen Punkts), werden z.T. sehr große Abweichungen zwischen lokaler und pauschaler Zusammensetzung festgestellt. Dabei tritt eine starke Anreicherung polarer Entrainer um polare gelöste Stoffe auf.

Die Abbildung 49 zeigt als Beispiel Ergebnisse der Untersuchungen von Kim und Johnston (1987a) am System Kohlendioxid (1) - Phenolblau (2) - Aceton (3). Dargestellt ist das Verhältnis von lokalem zu pauschalem Molenbruch von Aceton  $x_{32}^*/\bar{x}_3$  als Funktion des pauschalen Molenbruchs von Aceton  $\bar{x}_3$  bei 308 K ( $T/T_{c,CO_2} = 1.01$ ) und 8 bzw. 30 MPa ( $p/p_{c,CO_2} = 1.08$  bzw. 4.07). Die Untersuchungen bei 30 MPa ergaben mit  $x_{32}^*/\bar{x}_3 \approx 2$  Werte, wie sie auch bei typischen flüssigen Lösungsmitteln beobachtet werden. Hingegen erreicht das Verhältnis  $x_{32}^*/\bar{x}_3$  beim nahekritischen Druck ungewöhnlich große Werte von bis zu etwa 8.

Kim und Johnston (1987a) haben ihre Meßwerte der lokalen Zusammensetzung mit Ergebnissen einer Berechnung mit einer DDLC (density dependent local composition) Mischungsregel verglichen. Die dabei verwendete Zustandsgleichung war eine sogenannte augmented



**Abbildung 49:** Erhöhung des lokalen Molenbruchs  $x_{32}^*$  von Aceton (3) in der Nähe von Phenolblaumolekülen (2) gegenüber dem pauschalen Molenbruch  $\bar{x}_3$  von Aceton (3) in Mischungen aus Kohlendioxid (1) und Aceton (3) bei 308 K (nach Kim und Johnston 1987a).

Van-der-Waals Gleichung, bei der der Van-der-Waals Hartkugelterm mit einem modifizierten Term zur Beschreibung der anziehenden Wechselwirkungen kombiniert wird. In den von Kim und Johnston (1987a) angegebenen Beispielen zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten der lokalen Konzentration. Außer im Bereich hoher Kompressibilität, in dem die sehr starke Überhöhung der lokalen Konzentration auftritt, liegen die relativen Fehler i.d.R. unter 5%. Im Bereich hoher Kompressibilität wird die lokale Konzentration des Entrainers um den gelösten Stoff deutlich unterschätzt. Dies entspricht insofern den Erwartungen, als nicht angenommen werden darf, daß solche Modelle in der Lage sind, alle Besonderheiten der Umgebung gelöster Moleküle für nahekritische Zustände wiederzugeben. Dafür sind aufwendigere Methoden wie Integralgleichungen oder Computersimulation erforderlich (siehe z.B. Petsche und Debenedetti 1989, 1991, Lee et al. 1991, Knutson et al. 1992, Kiran und Sengers 1994).

Wie die Erhöhung der lokalen Dichte hat auch die Erhöhung der lokalen Konzentration entscheidenden Einfluß auf die Lösungsmitelegenschaften überkritischer Fluide. Beispielsweise erklärt sich aus der z.T. sehr starken Überhöhung der lokalen Entrainerkonzentration um gelöste Stoffe, daß die Löslichkeit von Wertstoffen in überkritischen Fluiden schon durch die Zugabe kleiner Mengen von Entrainern oft erheblich gesteigert werden kann.

Nur erwähnt wird hier eine Arbeit von Sun et al. (1992b), bei der Mischungen zweier überkritischer Fluide (Kohlendioxid und  $\text{CHF}_3$ ) mit verschiedenen Indikatoren untersucht wurden, wobei sich erwartungsgemäß eine Anreicherung des polaren  $\text{CHF}_3$  um die polaren Indikatoren ergab.

### 8.2.3 Solute-Solute Wechselwirkungen

Kurnik und Reid (1982) untersuchten die Löslichkeit von Feststoffgemischen (2, 2') in überkritischen Fluiden (1). Dabei beobachteten sie, daß sowohl die Löslichkeit von (2) als auch die von (2') im ternären Gemisch z.T. deutlich über der in den jeweiligen binären Gemischen lag. Dabei waren die Konzentrationen von (2) und (2') so gering, daß bei flüssigen Mischungen kaum eine gegenseitige Beeinflussung von (2) und (2') zu erwarten gewesen wäre. Dies läßt auf eine Bedeutung von Solute-Solute Wechselwirkungen in verdünnten überkritischen Mischungen schließen. Hierzu wurden eine Reihe spektroskopischer Untersuchungen durchgeführt (Brennecke et al. 1989, 1990a,b, Zagrobelny und Bright 1992, Zagrobelny et al. 1992, Sun et al. 1994). Bezüglich der insgesamt kontroversen Diskussion der Bedeutung der Solute-Solute Wechselwirkungen in überkritischen Fluiden, bei der sich kein einheitliches Bild wie im Fall der lokalen Dichte und Konzentration ergibt, wird auf Debenedetti (1994) sowie die darin zitierte Literatur verwiesen.

### 8.3 H-Brückenbindungen in überkritischen Fluiden

H-Brückenbindungen in überkritischen Fluiden sind u.a. im Zusammenhang mit dem Einsatz von Entrainern von Interesse. Durch den Zusatz von Entrainern (3) zu überkritischen Fluiden (1) kann ihre Selektivität günstig beeinflusst und die Löslichkeit von Wertstoffen (2) häufig um ein Vielfaches gesteigert werden. Die Ursachen dieses 'Entrainereffekts' sind verschiedener Natur. Zum einen spielen physikalische Effekte (in Verbindung mit den Besonderheiten der lokalen Umgebung gelöster Stoffe, vgl. Abschnitt 8.2) eine Rolle. Zum anderen treten in vielen Fällen H-Brückenbindungen zwischen gelöstem Stoff (2) und Entrainer (3) auf. Falls das überkritische Fluid (1) selbst in der Lage ist, H-Brückenbindungen einzugehen, können sich auch Solvate zwischen überkritischen Fluid (1) einerseits und gelöstem Stoff (2) bzw. Entrainer (3) andererseits bilden. Auch die Assoziation des Entrainers (3) kann eine Rolle spielen.

Die Spektroskopie ist die wichtigste Methode, mit der diese Vorgänge untersucht werden können. Es liegen sowohl Untersuchungen zur Bildung von Solvaten als auch zur Assoziation in überkritischen Lösungsmitteln vor. Im folgenden werden einige dieser Arbeiten vorgestellt. In den meisten Fällen wurden Alkohole als Modellsubstanzen für den Entrainer bzw. den gelösten Stoff verwendet. Die IR-Spektroskopie erlaubt es, den Anteil freier Alkoholmoleküle aus der Intensität der Bande der zugehörigen OH-Streckschwingung zu bestimmen. Hieraus können Gleichgewichtskonstanten der Solvatation bzw. der Assoziation ermittelt werden. Die Vorgehensweise dabei unterscheidet sich nicht wesentlich von der bei Untersuchungen von Alkoholen in flüssigen Mischungen, die bereits im Abschnitt 3.2.1 näher diskutiert wurde. Es ist jedoch zu beachten, daß bei Untersuchungen in überkritischen Lösungsmitteln die Extinktionskoeffizienten auch von der Dichte des Fluids abhängen (siehe z.B. Gupta et al. 1993, Kazarian et al. 1993). Möglichkeiten zur Anwendung solcher Daten in der Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften überkritischer fluider Mischungen werden im

Abschnitt 8.4 diskutiert.

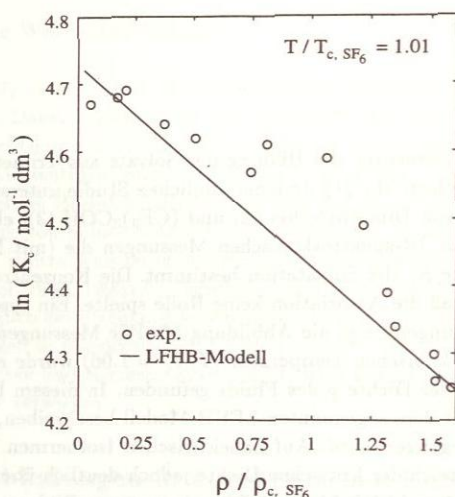
### 8.3.1 Solvation

Gupta et al. (1993) untersuchten die Bildung des Solvats aus Trimethylamin (2) und Methanol (3) in überkritischem  $\text{SF}_6$  (1). In einer ähnlichen Studie untersuchten Kazarian et al. (1993) die Solvation von Dimethylether (2) und  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  (3), ebenfalls in  $\text{SF}_6$  (1). In beiden Fällen wurde aus IR-spektroskopischen Messungen die (mit Molaritäten gebildete) Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Solvation bestimmt. Die Konzentration des Alkohols (3) war dabei so niedrig, daß die Assoziation keine Rolle spielte. Ein typisches Beispiel für die Ergebnisse dieser Messungen zeigt die Abbildung 50. Für Messungen bei Temperaturen in größerem Abstand zur kritischen Temperatur ( $T/T_c = 1.06$ ) wurde ein annähernd linearer Verlauf von  $\ln K_c$  mit der Dichte  $\rho$  des Fluids gefunden. In diesem Bereich lassen sich die Werte für  $\ln K_c$  gut mit dem sogenannten LFHB-Modell beschreiben, auf das im Abschnitt 8.4.2 noch näher eingegangen wird. Auf nahekritischen Isothermen liegen die ermittelten Werte für  $\ln K_c$  im Bereich der kritischen Dichte jedoch deutlich über den erwarteten (z.B. nach Rechnungen mit dem LFHB-Modell). Diese bevorzugte Bildung des Solvats hängt mit den Besonderheiten der Umgebung gelöster Stoffe im Bereich hoher Kompressibilität des überkritischen Fluids zusammen (vgl. Abschnitte 8.2.1 und 8.2.2). Offenbar ist dabei die Wirkung der Erhöhung der lokalen Konzentrationen  $x_{23}^*$  und  $x_{32}^*$  der Komponenten (2) und (3) (die eine Vergrößerung der Solvatkonzentration und damit des gemessenen Wertes für  $K_c$  zur Folge hat) wichtiger als der Einfluß der Erhöhung der lokalen Dichte (die, wenn sie allein auftreten würde, eine Abnahme des gemessenen Wertes von  $K_c$  zur Folge hätte).

Neben der IR-Spektroskopie wurden auch die UV-VIS- und die Fluoreszenzspektroskopie zur Untersuchung der Solvation in überkritischen Fluiden eingesetzt (Betts und Bright 1990b, 1992, Tomasko et al. 1992, 1993a,b). Solvation zwischen den als Modellsubstanzen für gelöste Stoffe verwendeten Indikatoren (2) und Entrainern (3) wurde dabei teilweise schon bei sehr niedrigen Entrainerkonzentrationen beobachtet. Diese Messungen lassen jedoch i.a. nur qualitative Aussagen über die Solvation zu.

### 8.3.2 Assoziation

Smith und Mitarbeiter haben in einer Reihe von Arbeiten die Assoziation verschiedener Alkohole in überkritischem Ethan und Kohlendioxid untersucht (Fulton et al. 1990, Fulton et al. 1991, Yee et al. 1992a,b, Fulton et al. 1993). In den meisten Fällen wurden deuterierte Alkohole verwendet, da ansonsten eine Auswertung der Monomerbande wegen der Überlagerung mit Lösungsmittelbanden (des Kohlendioxids) unmöglich gewesen wäre. Während die Temperatur nahe der kritischen Temperatur lag ( $T/T_c = 1.03$  sowohl für  $\text{CO}_2$  als auch für  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) waren die Drücke in den meisten Fällen so weit überkritisch, daß die Proben flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigten. Dementsprechend ergaben sich auch bezüglich des Assoziations-



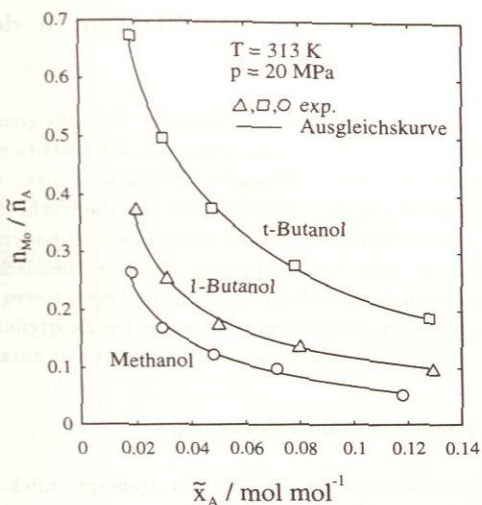
**Abbildung 50:** Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Solvatation zwischen Dimethylether (2) und  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  (3) in überkritischem  $\text{SF}_6$  (1) (nach Kazarian et al. 1993).

verhaltens der Alkohole ähnliche Befunde wie bei der Verwendung flüssiger Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 3). Beispielsweise zeigt Methanol eine stärkere Tendenz, Assoziate zu bilden, als andere 1-Alkanole und t-Butanol zeigt eine deutlich geringere Tendenz zur Assoziation als etwa 1-Butanol. Dies wird auch in dem in der Abbildung 51 gezeigten Beispiel für die Ergebnisse der Messungen von Smith und Mitarbeitern deutlich.

Außer für 1-Dekanol, das (vermutlich aufgrund der Bildung von Mizellen) eine Sonderrolle einnimmt, wurde bei Erhöhung des Drucks eine verstärkte Assoziatbildung beobachtet ( $\Delta_R v$  bei der Assoziation ist negativ). Dieser Befund stimmt qualitativ mit Ergebnissen von Untersuchungen von Alkoholen in flüssigen Lösungsmitteln überein (z.B. Josefiak und Schneider 1980). In überkritischen Lösungsmitteln ist jedoch der Druckeinfluß wesentlich stärker als in flüssigen Lösungsmitteln.

Zur quantitativen Auswertung ihrer Versuche verwenden Smith und Mitarbeiter ein Monomer - Oligomer Modell, bei dem nur ein einziges Oligomer zugelassen wird. Teilweise wird der Wert  $n$  für die Anzahl der Alkoholmoleküle im Oligomer fest vorgegeben ( $n = 4$ ), teilweise wird er aus den spektroskopischen Ergebnissen bestimmt. Dabei ergeben sich Werte zwischen 3 und 5, wie sie auch für flüssige Lösungsmittel gefunden werden (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Nickel und Schneider (1989) haben gezeigt, wie Phasengleichgewichtsmessungen zweckmäßig mit Untersuchungen der wahren Zusammensetzung assoziierender Gemische verknüpft werden können. Dabei verwendeten sie eine Hochdruck-Phasengleichgewichtszelle, in der so-



**Abbildung 51:** Monomeranteil verschiedener Alkohole (A) als Funktion des pauschalen Molenbruchs des Alkohols in überkritischem Ethan (nach Fulton et al. 1993).

wohl NIR-Spektren der Gas- als auch der Flüssigphase aufgenommen werden können. Die NIR-Spektroskopie wurde dabei zum einen eingesetzt, um Aussagen über die pauschale Zusammensetzung beider Phasen zu ermitteln (wodurch die Notwendigkeit zur Probennahme entfiel), zum anderen wurde sie auch dazu verwendet, Angaben zum Monomeranteil der assoziierenden Komponente zu bestimmen. Untersucht wurden Binärsysteme vom Typ überkritisches Fluid (1) - Alkohol (2) bei Temperaturen zwischen 323 und 402 K und Drücken bis zu 70 MPa. Die überkritischen Fluide waren Kohlendioxid,  $\text{CClF}_3$  und  $\text{SF}_6$ , die Alkohole waren 1-Hexanol und 1-Dekanol. Die Bestimmung der pauschalen Alkoholkonzentration erfolgte über die Auswertung einer NIR-Bande einer CH-Streckschwingung im Alkohol, die Bestimmung des Monomeranteils über eine Auswertung der Bande der OH-Streckschwingung (vgl. Abschnitt 3.2.1). Beispiele für die Ergebnisse von Nickel und Schneider (1989) werden im Abschnitt 8.4 im Zusammenhang mit der Diskussion der Modellierung überkritischer Mischungen gezeigt. Nachteilig ist, daß mit dem von Nickel und Schneider (1989) verwendeten Verfahren nur die Molarität des Alkohols (monomer bzw. pauschal) bestimmt wird, so daß ohne eine zusätzliche Messung der Dichte der Molenbruch nicht berechnet werden kann.

Anders als für die Solvation (vgl. Abschnitt 8.3.1) ist über die Assoziation in überkritischen Fluiden im Bereich hoher Kompressibilität des überkritischen Fluids (in der Nähe des kritischen Punktes) nur wenig bekannt. In Analogie zu den Ergebnissen der Untersuchungen der Solvation darf jedoch vermutet werden, daß es im Bereich hoher Kompressibilität zu einer verstärkten Bildung von Assoziaten kommt.

## 8.4 Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung

Es gibt eine Vielzahl von Vorschlägen zur Modellierung von Stoffeigenschaften überkritischer fluider Mischungen, über die z.B. Ekart et al. (1991) einen Überblick geben. Hier werden nur solche Modelle diskutiert, bei denen chemische Wechselwirkungen explizit berücksichtigt werden. Dazu steht entweder die physikalische oder die chemische Theorie zur Verfügung (vgl. Abschnitt 2.2). Solche Modelle erlauben es, neben thermodynamischen Daten auch spektroskopische Daten, die eine direkte Aussage über die chemischen Wechselwirkungen liefern, bei der Modellbildung zu berücksichtigen. Bisher liegen hierzu jedoch nur vereinzelte Erfahrungen vor, die noch keine ausreichende Grundlage zur Beurteilung der sich ergebenden Möglichkeiten bieten. Die vorliegenden Erfahrungen werden hier zusammengefaßt.

### 8.4.1 Chemische Theorie des Entrainereffekts

Wie bereits im Abschnitt 8.3 diskutiert, beruht der ausgeprägte Effekt, den die Zugabe eines Entrainers (3) auf die Lösungsmittleigenschaften eines überkritischen Fluids (1) hat, in vielen Fällen auf chemischen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff (2) und dem Entrainer (3). Deshalb bietet es sich an, zur Modellierung des Entrainereffekts die chemische Theorie mit thermischen Zustandsgleichungen zu kombinieren (vgl. Abschnitt 2.2.1).

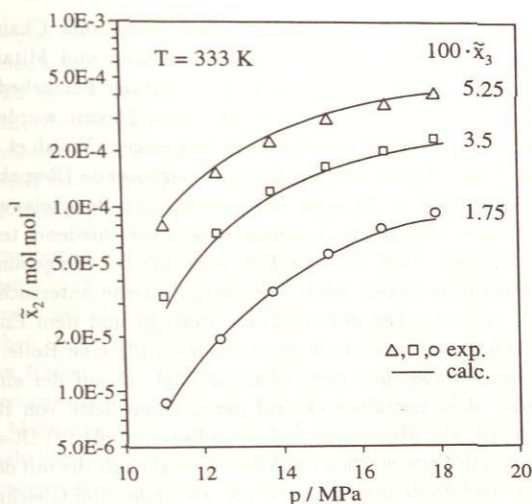
Dabei wird neben den Spezies überkritisches Lösungsmittel (1), gelöster Stoff (2) und Entrainer (3) auch ein Solvat (S) berücksichtigt. Die Gleichgewichtsbedingung für die Bildung des Solvats (S) aus dem gelösten Stoff (2) und dem Entrainer (3) lautet:

$$K_{sol} = \frac{x_S}{x_2 x_3} \frac{\varphi_S}{\varphi_2 \varphi_3} \frac{p^\ominus}{p} \quad (138)$$

Hierin ist  $x_i$  der wahre Molenbruch und  $\varphi_i$  der wahre Fugazitätskoeffizient der Spezies  $i$ , der aus der Zustandsgleichung berechnet wird.

Solche physikalisch-chemischen Modelle des Entrainereffekts werden z.B. von Lemert und Johnston (1991) und Ting et al. (1993b) beschrieben. Zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten werden in diesen Arbeiten kubische Zustandsgleichungen mit einfachen Mischungsregeln verwendet. Die Parameter zur Beschreibung der physikalischen Wechselwirkungen ( $k_{ij}$ ) werden entweder aus Binärdaten bestimmt oder abgeschätzt. Durch eine Anpassung des Wertes der Gleichgewichtskonstanten  $K_{sol}$ , die die chemischen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff (2) und dem Entrainer (3) beschreibt, gelingt in den meisten von den genannten Autoren untersuchten Beispielen eine gute Korrelation der Daten für die Löslichkeit des Stoffs (2) in Mischungen aus dem überkritischen Lösungsmittel (1) und dem Entrainer (3). Ein Beispiel für die Wiedergabe von Löslichkeitsdaten durch eine solche physikalisch-chemische Modellierung zeigt die Abbildung 52.

Von der Möglichkeit, mit solchen Modellen neben der primär interessierenden pauschalen



**Abbildung 52:** Wiedergabe von Meßwerten der Löslichkeit von Naproxen (2) in überkritischem Kohlendioxid (1) mit Methanol (3) als Entrainer durch ein physikalisch-chemisches Modell auf der Basis der Redlich-Kwong-Soave Gleichung (nach Ting et al. 1993a,b).

Löslichkeit des Stoffs (2) auch die wahren Konzentrationen  $x_2$  und  $x_S$  des frei vorliegenden Stoffs (2) bzw. des Solvats (S) zu berechnen, machen sowohl Lemert und Johnston (1991) als auch Ting et al. (1993b) Gebrauch. Jedoch liegen für die von ihnen untersuchten Systeme keine spektroskopischen Daten zur Überprüfung dieser Vorhersagen vor.

Ting et al. (1993b) geben für die von ihnen untersuchten Systeme, die sich nur durch die unterschiedlichen Entrainer (3) unterscheiden, eine Korrelation von  $K_{sol}$  mit solvatochromen Parametern des Entrainers (3) in der Form:

$$\ln K_{sol} = C_0 + C_I \pi_3^* + C_{II} \alpha_3 + C_{III} \beta_3 \quad (139)$$

an, die gute Ergebnisse liefert, was jedoch auch an der im Verhältnis zu den vier anpaßbaren Parametern  $C_0 \dots C_{III}$  geringen Anzahl untersuchter Systeme liegen kann.

Auch Van Alsten und Eckert (1993) verwenden zur Modellierung des Entrainereffekts ein physikalisch-chemisches Modell auf der Basis kubischer Zustandsgleichungen, das sie allerdings nicht detailliert beschreiben. Die Gleichgewichtskonstante  $K_{sol}$  wird von Van Alsten und Eckert (1993) aus spektroskopischen Daten für das System gelöster Stoff (2) - Entrainer (3) abgeschätzt. An Meßwerte der Löslichkeit des Stoffs (2) in Mischungen aus überkritischem Fluid (1) und Entrainer (3) wird nur ein Parameter angepaßt, der die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Solvat (S) und Lösungsmittel (1) beschreibt. Dies führt i.a. allerdings nur zu einer qualitativen Beschreibung der experimentellen Löslichkeitsdaten.

Nur am Rande wird hier die Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory (APACT) erwähnt, eine physikalisch-chemische Theorie von Donohue und Mitarbeitern (Ikonomou und Donohue 1986, 1988), deren physikalischer Term auf der Perturbed-Hard-Chain Theorie (PHCT, Donohue und Prausnitz 1978) beruht. Diese Theorie wurde in einer Reihe von Arbeiten zur Modellierung des Entrainereffekts herangezogen (Walsh et al. 1987, 1989, 1990 Walsh und Donohue 1989). Dabei wurden teilweise begleitende IR-spektroskopische Studien durchgeführt (ausnahmslos an flüssigen Lösungsmitteln). Beispielsweise berichten Walsh et al. (1990) über IR-spektroskopische Untersuchungen verschiedener ternärer Systeme aus Lösungsmittel (1), gelöstem Stoff (2) und Entrainer (3) bei Umgebungsbedingungen. Es wurden drei unterschiedliche Typen solcher ternärer Systeme untersucht. Im Typ I traten H-Brückenbindungen nur zwischen dem gelösten Stoff (2) und dem Entrainer (3) auf. Im Typ II spielte zusätzlich die Assoziation des Entrainers (3) eine Rolle. Im Typ III waren auch H-Brückenbindungen zwischen dem Lösungsmittel (1) auf der einen Seite und dem gelösten Stoff (2) bzw. dem Entrainer (3) auf der anderen Seite von Bedeutung. In allen drei Fällen (I - III) wurde der Monomeranteil des gelösten Stoffs (2) IR-spektroskopisch bestimmt. Diese gemessenen Werte wurden mit Werten verglichen, die mit dem APACT-Modell berechnet wurden. Je nach Systemtyp wurden eine, zwei oder drei Gleichgewichtskonstanten der Solvation bzw. Assoziation an die IR-Daten angepaßt. In den wenigen dokumentierten Beispielen ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung perfekt. Die Autoren machen aber weder Aussagen darüber, wie die physikalischen Parameter des Modells bestimmt wurden, noch Aussagen darüber, wie die Modellvoraussagen mit experimentellen Daten zum Phasengleichgewicht übereinstimmen.

#### 8.4.2 SAFT- und LFHB-Modell

Im folgenden werden einige Ergebnisse von Modellen vorgestellt, in denen zur Modellierung der chemischen Wechselwirkungen die physikalische Theorie verwendet wurde. Die Modelle selbst wurden bereits im Abschnitt 2.2.2 erläutert, so daß hier der Schwerpunkt auf die Einbeziehung spektroskopischer Daten gelegt wird. Da die Modelle für eine große Klasse reiner Fluide und fluider Mischungen über weite Zustandsbereiche angewendet werden können, steht dabei nicht mehr die Anwendung für Berechnungen im Zusammenhang mit der überkritischen Extraktion im Vordergrund.

**SAFT-Modell.** Die Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) ist ein störungstheoretisches Modell zur Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von reinen Fluiden und fluiden Mischungen. Sie bietet die Möglichkeit, chemische Wechselwirkungen explizit zu berücksichtigen. Dazu wird die Theorie von Wertheim verwendet (vgl. Abschnitt 2.2.2). Zentrale Größe ist dabei der Monomeranteil, der in vielen Fällen spektroskopisch bestimmt werden kann.

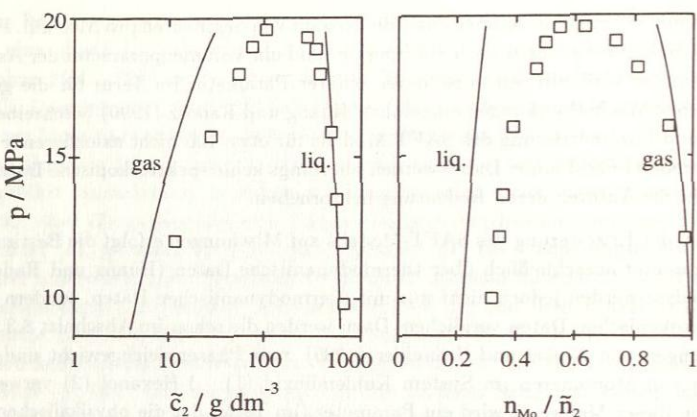
Das SAFT-Modell enthält zur Beschreibung der Eigenschaften nicht assoziierender Reinstoffe drei Parameter: einen Energieparameter (physikalische Wechselwirkungen), einen Vo-

lumenparameter (Segmentvolumen) und die Anzahl von Segmenten pro Molekül. Für assoziierende Stoffe kommen hierzu noch ein Energie- und ein Volumenparameter der Assoziation. Für Mischungen wird nur ein anpaßbarer binärer Parameter im Term für die gemischten physikalischen Wechselwirkungen eingeführt. Huang und Radosz (1990) beschreiben die Anwendung und Parametrierung des SAFT-Modells für etwa 100 nicht assoziierende und etwa 40 assoziierende reine Fluide. Dabei werden allerdings keine spektroskopische Daten verwendet, obwohl die Autoren deren Bedeutung hervorheben.

Auch bei der Erweiterung des SAFT-Modells auf Mischungen erfolgt die Bestimmung der Modellparameter ausschließlich über thermodynamische Daten (Huang und Radosz 1991). Die Ergebnisse werden jedoch nicht nur mit thermodynamischen Daten, sondern z.T. auch mit spektroskopischen Daten verglichen. Dazu werden die schon im Abschnitt 8.3.2 erwähnten Messungen von Nickel und Schneider (1989) zum Phasengleichgewicht und zur Konzentration von Monomeren im System Kohlendioxid (1) - 1-Hexanol (2) verwendet. Zur Korrelation dieser Meßwerte wird ein Parameter (im Term, der die physikalischen Wechselwirkungen beschreibt) an die Phasengleichgewichtsdaten angepaßt. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Modellrechnung ist nur teilweise befriedigend (vergleiche Abbildung 53). Bei der Bewertung dieser Abweichungen ist jedoch zu beachten, daß nur ein Modellparameter an die Daten angepaßt wurde und daß alle die Assoziation von 1-Hexanol kennzeichnenden Parameter allein aus thermodynamischen Daten von reinem 1-Hexanol ermittelt wurden. Es wurde weder auf spektroskopische Untersuchungen an 1-Hexanol noch auf solche an Gemischen aus Kohlendioxid und 1-Hexanol zurückgegriffen. Die Möglichkeiten, die die Einbeziehung spektroskopischer Daten in dieses Modell bietet, sind damit sicher noch nicht ausgeschöpft.

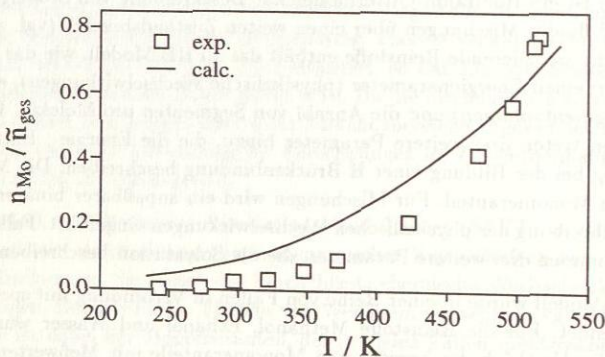
**LFHB-Modell.** Die Lattice Fluid Hydrogen Bond (LFHB) Theorie (Sanchez und Panyiotou 1994) ist ein Hohlraum-Gittermodell zur Beschreibung von Stoffeigenschaften reiner Fluide und fluider Mischungen über einen weiten Zustandsbereich (vgl. auch Abschnitt 2.2.2). Für nicht assoziierende Reinstoffe enthält das LFHB-Modell, wie das SAFT-Modell, drei Parameter: einen Energieparameter (physikalische Wechselwirkungen), einen Volumenparameter (Segmentvolumen) und die Anzahl von Segmenten pro Molekül. Bei assoziierenden Reinstoffen treten drei weitere Parameter hinzu, die die Energie-, Entropie- und Volumenänderung bei der Bildung einer H-Brückenbindung beschreiben. Die Modellrechnung liefert u.a. den Monomeranteil. Für Mischungen wird ein anpaßbarer binärer Parameter im Term zur Beschreibung der physikalischen Wechselwirkungen eingeführt. Falls Solvate gebildet werden, kommen drei weitere Parameter, die die Solvation beschreiben, hinzu.

Das LFHB-Modell wurde in einer Reihe von Fällen in Verbindung mit spektroskopischen Daten angewendet. Für die Reinstoffe Methanol, Ethanol und Wasser wurde von Gupta et al. (1992) ein Vergleich der berechneten Monomeranteile mit Meßwerten durchgeführt, die von Luck mit der NIR-Spektroskopie ermittelt wurden. Die Tendenz der experimentellen Werte wird in allen Fällen über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Kelvin gut wiedergegeben. Als typisches Beispiel zeigt die Abbildung 54 das Ergebnis für Ethanol.



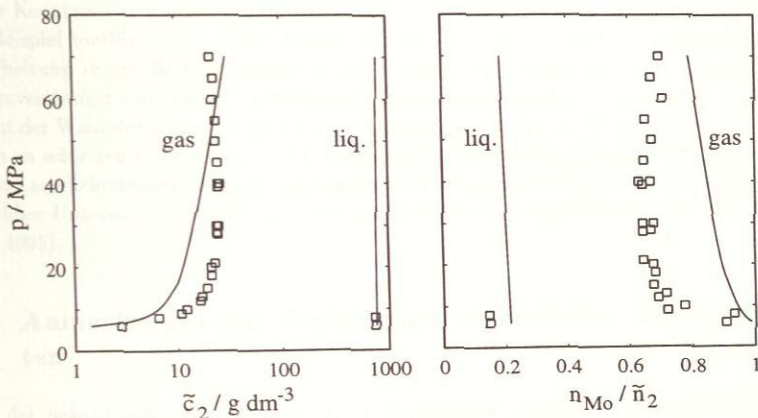
**Abbildung 53:** Phasengleichgewicht und Monomeranteile von Hexanol im System Kohlendioxid (1) - 1-Hexanol (2) bei 402 K;  $\square$  exp. Nickel und Schneider (1989), (—) calc. SAFT-Modell (nach Huang und Radosz 1991).

Dabei wird aber auch deutlich, daß zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen teilweise relative Abweichungen von weit über 100% auftreten. Neben der Unsicherheit der experimentellen Daten (vgl. Abschnitt 3.2.2) sollte bei der Bewertung dieser Abweichungen beachtet werden, daß es sich bei der Rechnung um eine Vorhersage handelt, da die Parameter, die die Assoziation des Ethanol's beschreiben, nicht aus spektroskopischen, sondern ausschließlich aus thermodynamischen Daten ermittelt wurden.



**Abbildung 54:** Monomeranteil in reinem flüssigem Ethanol;  $\square$  exp. Luck (1986) ( $p = p_u$  für  $T < 352$  K,  $p = p^s$  für  $T > 352$  K), (—) calc. LFHB-Modell (nach Gupta et al. 1992).

Das LFHB-Modell wurde von Gupta et al. (1992) auch dazu verwendet, Modellvorausagen mit Ergebnissen der schon mehrfach erwähnten Messungen von Nickel und Schneider (1989) zu vergleichen. Die Abbildung 55 zeigt das Ergebnis dieses Vergleichs für das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht und den Monomeranteil von Hexanol im System  $\text{SF}_6$  (1) - 1-Hexanol (2). Die Resultate sind insofern bemerkenswert, als es sich bei der Berechnung mit dem LFHB-Modell in diesem Fall um eine Voraussage aus Reinstoffdaten handelt. Es wurden keine Parameter an Binärdaten angepaßt.



**Abbildung 55:** Phasengleichgewicht und Monomeranteile von Hexanol im System  $\text{SF}_6$  (1) - 1-Hexanol (2) bei 363 K;  $\square$  exp. Nickel und Schneider (1989), (—) calc. LFHB-Modell (nach Gupta et al. 1992).

Kazarian et al. (1993) verwendeten das LFHB-Modell, um ihre spektroskopischen Meßwerte zur Solvatation von Methanol und Trimethylamin sowie von  $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$  und Dimethylether in überkritischem  $\text{SF}_6$  zu korrelieren (vgl. Abschnitt 8.3). Durch die Einführung einer Dichteabhängigkeit des Energieparameters, der die Donor-Akzeptor Wechselwirkungen beschreibt, konnte die Solvatation über einen weiten Dichtebereich zufriedenstellend korreliert werden. Ein Beispiel hierzu wurde bereits in der Abbildung 50 gezeigt. Es liegen aber keine Vergleiche von Rechnungen mit dem LFHB-Modell mit thermodynamischen Daten dieses Systems vor.

Die in dem vorliegenden Kapitel über Eigenschaften überkritischer Fluide vorgestellten Arbeiten zeigen, daß auf diesem Gebiet in den letzten zehn Jahren umfangreiche spektroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden, deren Ausgangspunkt thermodynamische Fragestellungen waren. Diese Untersuchungen liefern einen Beitrag zum besseren Verständnis der Eigenschaften überkritischer Fluide, wie z.B. der Besonderheiten der Umgebung gelöster Stoffe. Damit helfen sie, die Grenzen der herkömmlichen Modellierung der Eigenschaften überkritischer Fluide, etwa mit kubischen Zustandsgleichungen, besser zu ver-

hen und liefern Hinweise darauf, wie diese Modelle sinnvoll weiterentwickelt werden können (z.B. durch die Berücksichtigung chemischer Wechselwirkungen bei der Beschreibung des Entrainereffekts). Quantitative Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen überkritischer Fluide, wie etwa Assoziations- oder Solvatationskonstanten, liegen jedoch bislang nur in wenigen Fällen vor und noch seltener wurde versucht, solche Daten in der thermodynamischen Modellierung zu verwenden. Die Möglichkeiten, die sich hier bieten, sind sicher bei weitem noch nicht ausgeschöpft.



Die in den vorliegenden Beiträgen über die überkritischen Fluide vorgetragenen Arbeiten zeigen, daß ein breites Feld in der wissenschaftlichen Untersuchung überkritischer Fluide eröffnet werden kann. Die vorliegenden Arbeiten zeigen, daß die überkritischen Fluide eine interessante Klasse von Substanzen darstellen, die sich durch ihre besonderen Eigenschaften auszeichnen. Die überkritischen Fluide sind in der Lage, die Löslichkeit von Feststoffen zu erhöhen und die Viskosität zu senken. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die chemische Industrie. Die überkritischen Fluide sind auch in der Lage, die Diffusionskoeffizienten zu erhöhen, was zu einer schnelleren Durchdringung von Materialien führt. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die Materialwissenschaft. Die überkritischen Fluide sind auch in der Lage, die Oberflächenspannung zu senken, was zu einer besseren Benetzung von Oberflächen führt. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die Oberflächenchemie. Die überkritischen Fluide sind auch in der Lage, die Schmelztemperatur von Polymeren zu senken, was zu einer schnelleren Verarbeitung führt. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die Polymerindustrie. Die überkritischen Fluide sind auch in der Lage, die Viskosität von Flüssigkeiten zu senken, was zu einer schnelleren Durchdringung von Materialien führt. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die Materialwissenschaft. Die überkritischen Fluide sind auch in der Lage, die Löslichkeit von Gasen zu erhöhen, was zu einer schnelleren Durchdringung von Materialien führt. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die Materialwissenschaft. Die überkritischen Fluide sind auch in der Lage, die Viskosität von Flüssigkeiten zu senken, was zu einer schnelleren Durchdringung von Materialien führt. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die Materialwissenschaft. Die überkritischen Fluide sind auch in der Lage, die Löslichkeit von Gasen zu erhöhen, was zu einer schnelleren Durchdringung von Materialien führt. Dies macht sie zu einer wertvollen Klasse von Substanzen für die Materialwissenschaft.

## 9 Untersuchungen wäßriger Polymerlösungen

Wasserlösliche Polymere sind eine wichtige Stoffgruppe, zu der die meisten natürlich vorkommenden sowie zahlreiche synthetische Polymere gehören. Sie werden in unterschiedlichen Gebieten wie der Pharmazie, der Lebensmitteltechnik und der Biotechnologie eingesetzt (Meltzer 1979, Finch 1983, Molyneux 1984). Es wird erwartet, daß die Bedeutung dieser Stoffgruppe weiter zunehmen wird (Lo et al. 1993). In einer Reihe von Anwendungen ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften wäßriger Polymerlösungen wichtig. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung wäßriger Zweiphasensysteme bei der extraktiven Aufarbeitung in der Biotechnologie (näheres siehe z.B. Albertsson 1986). Bei der Ermittlung zuverlässiger Angaben zu thermodynamischen Eigenschaften wäßriger Polymerlösungen kommt der Wahl der eingesetzten Untersuchungsmethode eine wichtige Rolle zu. Eigene Arbeiten an wäßrigen Lösungen von Poly(ethylenglykol) haben gezeigt, daß eine Kombination von Laserlichtstreuemessungen mit klassisch thermodynamischen Untersuchungsmethoden gegenüber Untersuchungen mit nur einer dieser Methoden erhebliche Vorteile bietet (Hasse et al. 1995).

### 9.1 Anmerkungen zur Bestimmung osmotischer Virialkoeffizienten

Eine der bekanntesten und am häufigsten verwendeten Gleichungen zur Korrelation der thermodynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen ist die osmotische Virialgleichung. Für den Fall einer binären Mischung aus einem Lösungsmittel (1) und einem monodispersen Polymer (2) ergibt sich aus einer Taylorreihenentwicklung des nach Henry normierten chemischen Potentials des Polymers (2) um den Zustand der unendlich verdünnten Lösung:

$$\frac{\mu_2}{RT} = \frac{\mu_2^0}{RT} + \ln c_2 + a_{22} c_2 + \frac{a_{222}}{2} c_2^2 + \dots \quad (140)$$

Hierin sind  $a_{22}$  bzw.  $a_{222}$  die Koeffizienten der Taylorreihe. Die Reihenentwicklung erfolgt im Konzentrationsmaß  $c_2$ :

$$c_2 = \frac{m_2}{V} \quad (141)$$

$m_2$  ist die Masse des Polymers,  $V$  das Volumen der Lösung. Das chemische Potential des Lösungsmittels  $\mu_1$  ergibt sich aus dem chemischen Potential des gelösten Stoffs  $\mu_2$  über die Gibbs-Duhem Gleichung. Angewendet auf die Gleichung 140 folgt für die nach Raoult normierte Aktivität des Lösungsmittels  $a_1$ :

$$\ln a_1 = -\frac{c_2}{\varrho_1} \left( \frac{1}{M_2} + A_{22}c_2 + A_{222}c_2^2 + \dots \right) \quad (142)$$

Hierin sind  $\varrho_1$  die molare Dichte des (reinen) Lösungsmittels,  $M_2$  die Molmasse des Polymers und  $A_{22}$  und  $A_{222}$  die sogenannten osmotischen Virialkoeffizienten, die mit den Termen  $a_{22}$

und  $a_{222}$  in der Gleichung 140 über:

$$A_{22} = \frac{a_{22}}{2M_2} \quad A_{222} = \frac{a_{222}}{3M_2} \quad (143)$$

zusammenhängen (siehe Hasse et al. 1995). Die osmotischen Virialkoeffizienten beschreiben Wechselwirkungen zwischen den gelösten Polymeren. Sie können über die statistische Thermodynamik mit molekularen Modellen der Eigenschaften der gelösten Polymere in Zusammenhang gebracht werden (siehe z.B. Fujita 1990).

Zur Bestimmung der Molmasse  $M_2$  sowie der osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  und  $A_{222}$  aus Meßwerten der Aktivität  $a_1$  des Lösungsmittels wird häufig die sogenannte reduzierte Lösungsmittelaktivität  $-g_1 \ln a_1/c_2$  betrachtet:

$$-\frac{g_1 \ln a_1}{c_2} = \frac{1}{M_2} + A_{22}c_2 + A_{222}c_2^2 + \dots \quad (144)$$

In Auftragungen der reduzierten Lösungsmittelaktivität gegen die Polymerkonzentration  $c_2$  ist  $1/M_2$  der Ordinatenabschnitt,  $A_{22}$  die Steigung und  $A_{222}$  die Krümmung bei  $c_2 = 0$ . Wegen der unvermeidlichen Streuung der Meßwerte sollten zur zuverlässigen Bestimmung von  $M_2$ ,  $A_{22}$  und  $A_{222}$  sowohl Meßwerte bei niedrigen Polymerkonzentrationen (Extrapolation auf  $c_2 = 0$ ) als auch bei höheren Polymerkonzentrationen (Bestimmung der Krümmung) vorliegen, wobei eine genaue Abgrenzung der Bereiche sowohl von der Genauigkeit der eingesetzten Untersuchungsmethode als auch vom untersuchten System abhängt.

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, mit denen thermodynamische Eigenschaften wäßriger Polymerlösungen untersucht werden können, wie z.B. die Membranosmometrie, die isopiestic Methode, direkte Dampfdruckmessungen, Differenzdampfdruckmessungen sowie die Dampfdruckosmometrie. Diese Verfahren werden beispielsweise von Slade (1975), Elias (1981) und Schröder et al. (1982) beschrieben. Hier wird nur auf die im folgenden weiter betrachtete isopiestic Methode eingegangen. Bei Untersuchungen nach der isopiestic Methode wird die wäßrige Polymerlösung (Probe) zusammen mit einer wäßrigen Lösung einer schwerflüchtigen Substanz, für die die Aktivität des Wassers als Funktion der Konzentration bekannt ist (Referenzlösung), in ein geschlossenes, thermostatisiertes Gefäß eingebracht. In diesem findet über die Gasphase solange eine Stoffübertragung von Wasser zwischen der Probe und der Referenzlösung statt, bis die Aktivität des Wassers in beiden Lösungen gleich ist. Durch Wiegen der Probe und der Referenzlösung vor und nach dem Versuch können die Konzentrationen und damit die gesuchte Aktivität des Wassers in der Probe am Ende des Versuchs bestimmt werden (näheres, siehe z.B. Ochs et al. 1990, Großmann et al. 1995). Neben den genannten, auf einer Messung der Aktivität des Wassers beruhenden Untersuchungsmethoden kann, wie bereits im Abschnitt 2.4 erläutert, auch die Laserlichtstreuung zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften wäßriger Polymerlösungen eingesetzt werden.

Für die Untersuchung verdünnter wäßriger Polymerlösungen kommen im wesentlichen die Laserlichtstreuung und die Membranosmometrie in Betracht. Zur Untersuchung konzentrierter Lösungen, in denen sich die Aktivität des Wassers deutlich von der des reinen Wassers

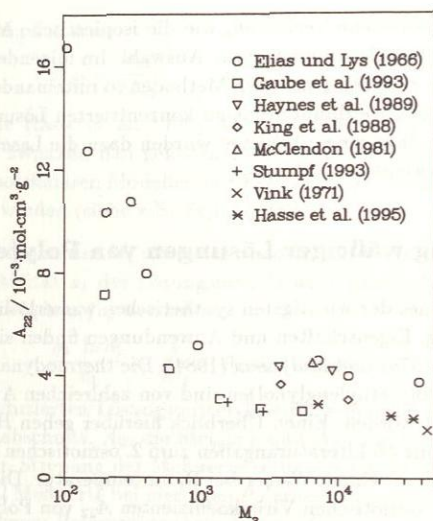
unterscheidet, stehen verschiedene Verfahren, wie die isopiestiche Methode, Dampfdruckmessungen und die Dampfdruckosmometrie zur Auswahl. Im folgenden wird gezeigt, daß es erhebliche Vorteile bringt, zwei der genannten Methoden so miteinander zu kombinieren, daß der gesamte Bereich von hochverdünnten bis zu konzentrierten Lösungen des untersuchten Polymers abgedeckt wird. In eigenen Arbeiten wurden dazu die Laserlichtstreuung und die isopiestiche Methode verwendet.

## 9.2 Untersuchung wäßriger Lösungen von Poly(ethylenglykol)en

Poly(ethylenglykol) ist eines der wichtigsten synthetischen wasserlöslichen Polymere. Angaben zu seiner Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen finden sich u.a. bei Bailey und Koleske (1976), Meltzer (1979) und Molyneux (1984). Die thermodynamischen Eigenschaften wäßriger Lösungen von Poly(ethylenglykol)en sind von zahlreichen Autoren mit verschiedenen Methoden untersucht worden. Einen Überblick hierüber geben Hasse et al. (1995). Als Beispiel zeigt die Abbildung 56 Literaturangaben zum 2. osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  von Poly(ethylenglykol)en in reinem Wasser bei Raumtemperatur. Diese Werte zeigen einen deutlichen Anstieg des 2. osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  von Poly(ethylenglykol)en mit abnehmender Molmasse  $M_2$ . Die Unterschiede in den Angaben sind jedoch erheblich und betragen bis zu 100 %. Sie lassen sich aus den bei Polymeren immer in Betracht zu ziehenden Unterschieden der eingesetzten Proben (Poly(ethylenglykol)e verschiedener Hersteller und Chargen) nicht mehr erklären. Für den 3. osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{222}$  von Poly(ethylenglykol) in Wasser liegen nur wenige, noch wesentlich stärker streuende Meßwerte vor.

Aufgrund dieser unbefriedigenden Datenlage wurden eigene Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von Poly(ethylenglykol)en mit der Laserlichtstreuung durchgeführt (Hasse et al. 1995) und zusammen mit Ergebnissen von Großmann et al. (1995), die mit der isopiestiche Methode ermittelt wurden, ausgewertet. Die Konzentration  $c_2$  des Poly(ethylenglykol)s lag dabei in den Proben, die mit der Laserlichtstreuung untersucht wurden, zwischen etwa  $0.001$  und  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$ , während sie bei der isopiestiche Methode zwischen etwa  $0.1$  und  $0.6 \text{ g cm}^{-3}$  lag.

In verdünnten Lösungen von Poly(ethylenglykol) weicht die Aktivität des Wassers nur innerhalb der Unsicherheit der experimentellen Ergebnisse isopiestiche Messungen von der Aktivität des reinen Wassers ab. Deshalb erlauben isopiestiche Daten allein keine zuverlässige Extrapolation der reduzierten Wasseraktivität auf  $c_2 = 0$ . Damit ist eine zuverlässige Bestimmung der gesuchten Größen  $M_2$ ,  $A_{22}$  und  $A_{222}$  allein aus den isopiestiche Daten nicht möglich. Laserlichtstreuendaten werden in aller Regel unter der Annahme ausgewertet, daß der Einfluß von  $A_{222}$  wegen der geringen Polymerkonzentration vernachlässigt werden kann ( $A_{222} c_2^2 = 0$ , vgl. Abschnitt 2.4.1). Bei Anwendung dieser Annahme stimmen die aus den eigenen Messungen bestimmten Zahlenwerte für  $A_{22}$  gut mit Literaturangaben überein (vgl. Abbildung 56). Insbesondere zeigen die so ermittelten Ergebnisse, wie auch die

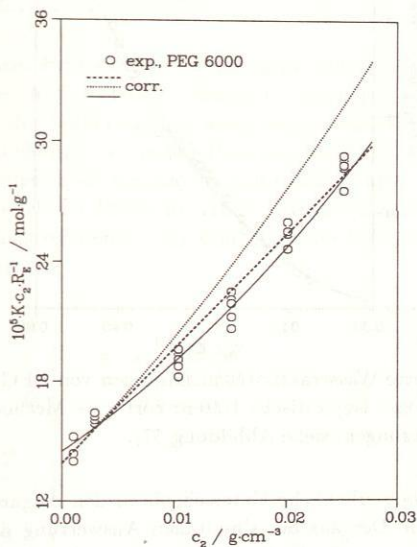


**Abbildung 56:** Vergleich von Literaturangaben zum 2. osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  von Poly(ethylenglykol) in reinem Wasser bei Raumtemperatur. (Die hier dargestellten Werte von Hasse et al. 1995 wurden aus Laserlichtstreuungen unter der üblichen Annahme  $A_{222} = 0$  ermittelt).

Literaturangaben, eine Molmassenabhängigkeit von  $A_{22}$ . Auch die so bestimmten Zahlenwerte für  $M_2$  stimmen gut mit Ergebnissen unabhängiger Messungen (z.B. solcher mit der Gel-Permeations-Chromatographie) überein. Zahlenwerte für den 3. osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{222}$  können dann im Prinzip (unter Verwendung dieser Angaben zu  $M_2$  und  $A_{22}$ ) aus einer Anpassung an Ergebnisse isopiesterischer Messungen bei höheren Konzentrationen bestimmt werden. Im folgenden wird an einem Beispiel diskutiert, warum diese naheliegende Vorgehensweise unzuverlässige Ergebnisse liefert.

Die Abbildungen 57 und 58 zeigen Ergebnisse von experimentellen Untersuchungen wäßriger Lösungen von PEG 6000 bei Raumtemperatur mit der Laserlichtstreuung und der isopiesterischen Methode. Zusammen mit den experimentellen Daten sind verschiedene Korrelationen mit der osmotischen Virialgleichung dargestellt. Die oben beschriebene konventionelle Korrelation der Laserlichtstreuendaten unter Vernachlässigung von  $A_{222}$  (Gerade in Abbildung 57) beschreibt diese Daten innerhalb ihrer Streubreite. Nach Übernahme der so aus den Laserlichtstreuendaten ermittelten Ergebnisse für  $M_2$  und  $A_{22}$  werden durch eine Anpassung von  $A_{222}$  an die isopiesterischen Daten auch diese befriedigend wiedergegeben (vgl. Abbildung 58). Wird dann allerdings die Korrelation mit den so ermittelten Zahlenwerten für  $A_{22}$  und  $A_{222}$  mit den Laserlichtstreuendaten verglichen, so tritt eine deutliche Diskrepanz auf (vgl. Abbildung 57). Offenbar ist entgegen den in der Literatur üblichen Annahmen trotz der niedrigen

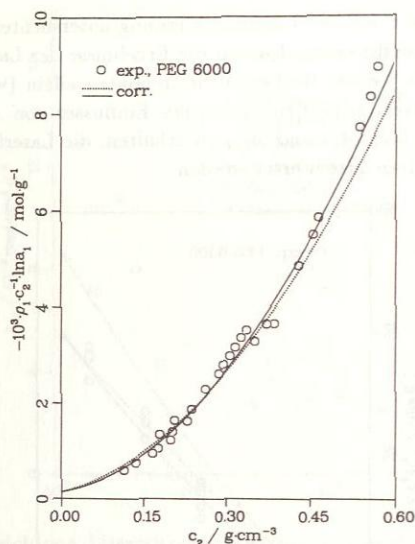
Polymerkonzentration in den mit der Laserlichtstreuung untersuchten Lösungen der Einfluß des 3. osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{222}$  auf die Ergebnisse der Laserlichtstreuemessungen nicht vernachlässigbar. Da jedoch die Laserlichtstreuendaten allein (wegen ihrer unvermeidlichen Streuung) keine zuverlässige Ermittlung des Einflusses von  $A_{222}$  erlauben, müssen, um zuverlässige Angaben über  $A_{22}$  und  $A_{222}$  zu erhalten, die Laserlichtstreuendaten und die isopiastischen Daten *simultan* ausgewertet werden.



**Abbildung 57:** Ergebnisse der Untersuchung von wäßrigen Lösungen von PEG 6000 bei Raumtemperatur mit der Laserlichtstreuung; Korrelationen: ---- Methode I: Anpassung von  $M_2$  und  $A_{22}$ , Vernachlässigung von  $A_{222}$ ; ..... Methode II:  $M_2$  und  $A_{22}$  aus Methode I,  $A_{222}$  aus isopiastischen Daten; — Methode III: simultane Korrelation von Laserlichtstreuendaten und isopiastischen Daten: Anpassung von  $M_2$ ,  $A_{22}$  und  $A_{222}$ .

Das Ergebnis einer solchen simultanen Auswertung, bei der  $M_2$ ,  $A_{22}$  und  $A_{222}$  ermittelt wurden, ist ebenfalls in den Abbildungen 57 und 58 dargestellt. Sowohl für die Laserlichtstreuendaten als auch für die isopiastischen Daten liefert die simultane Korrelation eine bessere Beschreibung als die oben diskutierten Korrelationen.

Die Ergebnisse der verschiedenen, in den Abbildungen 57 und 58 gezeigten Auswertungen für die Molmasse  $M_2$  unterscheiden sich nur geringfügig. Die in der Abbildung 57 erkennbaren Abweichungen im Ordinatenabschnitt  $1/M_2$  entsprechen Differenzen in der Molmasse  $M_2$  von etwa 5%, was im Rahmen der üblichen Streuung solcher Angaben liegt. Aus der Betrachtung der unterschiedlichen Steigungen bzw. Krümmungen der Korrelationsfunktionen in der



**Abbildung 58:** Reduzierte Wasseraktivität in Lösungen von PEG 6000 bei Raumtemperatur; exp.: isopiestiche Daten; corr.: ..... Methode II, — Methode III (Erläuterungen, siehe Abbildung 57).

Abbildung 57 werden jedoch erhebliche Unterschiede in den Angaben zu den osmotischen Virialkoeffizienten deutlich. Der aus der simultanen Auswertung der Laserlichtstreudaten und der isopiestiche Daten ermittelte Zahlenwert für  $A_{22}$  liegt bei  $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$ , während der aus der Auswertung der Laserlichtstreudaten allein (unter Vernachlässigung des Einflusses von  $A_{222}$ ) ermittelte Zahlenwert mit  $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$  etwa 50% größer ist. Ähnliche Unterschiede ergeben sich auch für den 3. osmotischen Virialkoeffizienten.

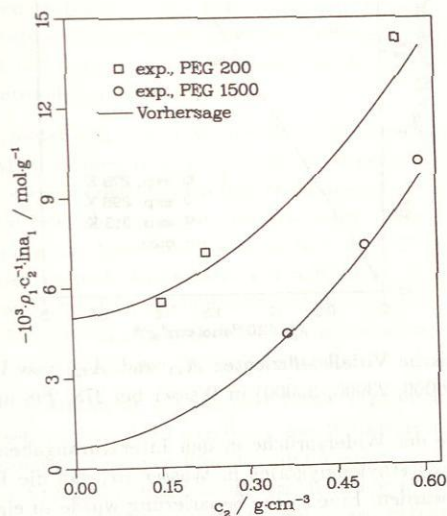
Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die aus der simultanen Auswertung der Laserlichtstreu- und der isopiestiche Daten ermittelten Ergebnisse für die osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  und  $A_{222}$  verschiedener Poly(ethylenglykole) bei 298 K. Dabei wird deutlich, daß die so bestimmten Angaben für  $A_{22}$  und  $A_{222}$  im Rahmen einer für diese Größen sehr engen Streubreite von nur etwa  $\pm 5\%$  unabhängig von der Molmasse des Poly(ethylenglykols) sind.

Die Aussage, daß die osmotischen Virialkoeffizienten von Poly(ethylenglykolen) in Wasser nicht von deren Molmasse abhängen, steht im Widerspruch zu den bislang vorliegenden Literaturangaben (vgl. Abbildung 56). Der von Hasse et al. (1995) untersuchte Molmassenbereich war jedoch verhältnismäßig eng, da mit der Laserlichtstreuung nur größere Poly(ethylenglykole) untersucht werden können. Daher wurden zur Überprüfung der genannten Aussage alle

**Tabelle 4:** Ergebnisse der simultanen Auswertung von Laserlichtstremessungen und isopiesticen Messungen an wäßrigen Lösungen von Poly(ethylenglykolen) bei 298 K.

	PEG 6000	PEG 23000	PEG 35000	Mittelwert
$A_{22}/10^{-3} \text{ mol cm}^3 \text{ g}^{-2}$	1.9	1.7	1.8	1.8
$A_{222}/10^{-2} \text{ mol cm}^6 \text{ g}^{-3}$	2.2	2.0	2.2	2.1

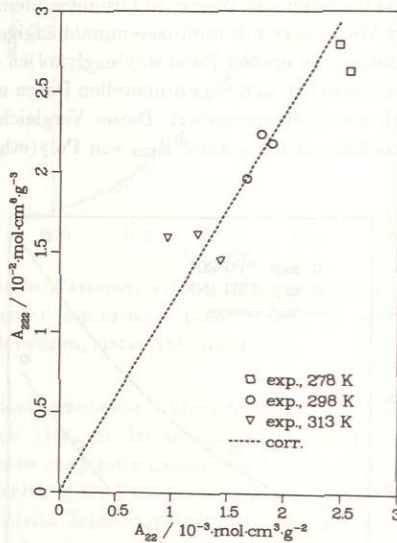
in der Literatur verfügbaren Primärdaten herangezogen. Als Beispiel zeigt die Abbildung 59 einen Vergleich gemessener Aktivitäten von Wasser in Lösungen kleiner Poly(ethylenglykole) (PEG 200 und 1500) mit der Vorhersage mit molmassenunabhängigen Zahlenwerten für  $A_{22}$  und  $A_{222}$ , die aus Untersuchungen an großen Poly(ethylenglykolen) ermittelt wurden (siehe Tabelle 4). Die Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und der Vorhersage sind gering und liegen im Bereich der Meßunsicherheit. Dieser Vergleich bestätigt die Aussage, daß die osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  und  $A_{222}$  von Poly(ethylenglykolen) nicht von deren Molmasse abhängen.



**Abbildung 59:** Vorhersage der reduzierten Wasseraktivität in Lösungen von PEG 200 und PEG 1500 bei Raumtemperatur mit der osmotischen Virialgleichung mit molmassenunabhängigen Virialkoeffizienten  $A_{22}$  und  $A_{222}$  (exp.: Herskowitz und Gottlieb 1985).

Auch für die Temperaturabhängigkeit der osmotischen Virialkoeffizienten ergab die simultane Auswertung von Laserlichtstredaten und der isopiesticen Daten ein einfaches

Ergebnis. Die Abbildung 60 zeigt dazu Ergebnisse von Untersuchungen verschiedener Poly(ethylenglykole) bei 278, 298 und 313 K in einer Auftragung von  $A_{222}$  über  $A_{22}$ . Dabei wird deutlich, daß  $A_{22}$  und  $A_{222}$  eng miteinander korreliert sind. Im Rahmen der Meßgenauigkeit lassen sich die Werte in der in der Abbildung 60 gewählten Darstellung durch eine Ursprungsgerade beschreiben. Zur Korrelation der Temperaturabhängigkeit von  $A_{22}$  und  $A_{222}$  wurden in  $1/T$  lineare Funktionen gewählt. Die sogenannte  $\Theta$ -Temperatur, bei der  $A_{22}$  (und hier auch  $A_{222}$ ) Null wird, wurde zu  $T_{\Theta} = 375.7$  K bestimmt. Dies stimmt sehr gut mit Literaturangaben überein, die aus Untersuchungen bei höheren Temperaturen ermittelt wurden ( $T_{\Theta} = 375.2$  K, Polik und Burchard 1983;  $T_{\Theta} = 369 \pm 3$  K, Boucher und Hines 1976).



**Abbildung 60:** Osmotische Virialkoeffizienten  $A_{22}$  und  $A_{222}$  von Poly(ethylenglykolen) (PEG 6000, 23000, 35000) in Wasser bei 278, 298 und 313 K.

Die wichtigste Ursache der Widersprüche in den Literaturangaben zu den osmotischen Virialkoeffizienten von Poly(ethylenglykolen) in Wasser ist, daß die Beiträge von  $A_{22}$  und von  $A_{222}$  nicht separiert wurden. Eine solche Separierung wurde in eigenen Arbeiten durch eine simultane Auswertung von Ergebnissen isopiestic Messungen und Untersuchungen mit der Laserlichtstreuung erreicht. Die hier vorgestellten Arbeiten werden z.Zt. mit Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von Dextran, einem Polymer, dessen Polydispersität nicht vernachlässigt werden kann, fortgesetzt (Kany 1996).

## 10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz der Spektroskopie in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen vorgestellt. Wichtige Beiträge kann die Spektroskopie u.a. bei der Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften von Mischungen liefern, in denen sich aufgrund chemischer Wechselwirkungen oder chemischer Reaktionen neue Spezies (Assoziate, Solvate, Reaktionsprodukte) bilden. Nach einer Einführung in die Modellierung der Eigenschaften solcher Mischungen werden Untersuchungen zur Assoziation und Solvation in flüssigen und überkritischen fluiden Mischungen vorgestellt (insbesondere: Systeme, die Alkohole enthalten). Ferner werden Untersuchungen technisch wichtiger chemisch reagierender Systeme diskutiert (insbesondere: formaldehydhaltige Mischungen). Die Ergebnisse, die die Spektroskopie bei diesen Untersuchungen liefert, reichen von qualitativen Aussagen (z.B. der Klärung der Frage, ob chemische Wechselwirkungen in einer betrachteten Mischung auftreten) über Angaben zur Art der entstehenden Spezies bis hin zu Angaben über die Konzentrationen dieser Spezies. Zusammen mit Ergebnissen klassisch thermodynamischer Messungen (z.B. Angaben zum Phasengleichgewicht) erlauben solche spektroskopischen Daten in vielen Fällen eine Separierung der Beiträge chemischer und physikalischer Effekte zu den makroskopischen Stoffeigenschaften der betrachteten Mischungen. Dies erweist sich häufig als entscheidend für die Entwicklung zuverlässiger und voraussagekräftiger thermodynamischer Modelle.

Solvatochrome Parameter bieten eine weitere Möglichkeit zur Einbeziehung spektroskopischer Daten in die Modellierung thermodynamischer Eigenschaften von Mischungen. Mit solvatochromen Parametern werden molekulare Stoffeigenschaften wie die Polarität/Polarisierbarkeit, die Acidität oder die Basizität charakterisiert. Nach einer Einführung in diese Methode werden Beispiele zur Anwendung solvatochromer Parameter bei der Beschreibung von Verteilungskoeffizienten und Grenzaktivitätskoeffizienten in flüssigen Mischungen vorgestellt. Solvatochrome Parameter eignen sich insbesondere zur empirischen Korrelation umfangreicher Datensätze thermodynamischer Stoffeigenschaften. Sie bieten dabei eine Alternative zur Verwendung von Gruppenbeitragsmethoden.

Mit spektroskopischen Methoden können auch lokale Eigenschaften von Mischungen, wie die lokale Zusammensetzung (in der Umgebung von Indikatormolekülen), untersucht werden. Dies wird an Untersuchungen von flüssigen und überkritischen fluiden Mischungen aus polaren und unpolaren Stoffen gezeigt. Bei diesen Mischungen sind die Abweichungen zwischen lokalen und pauschalen Größen erheblich und haben entscheidenden Einfluß auf das makroskopische Stoffverhalten.

Mit der Laserlichtstreuung können thermodynamische Eigenschaften von Polymerlösungen untersucht werden. Am Beispiel der Untersuchung wäßriger Lösungen von Poly(ethylenglykol)en wird gezeigt, wie solche Laserlichtstremessungen zweckmäßig mit klassisch thermodynamischen Untersuchungen (hier der isopiestic Methode) kombiniert werden können. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind einfacher und zugleich zuverlässiger extrap-



## Literaturverzeichnis

1. Abbot, M.M., Van Ness, H.C., Thermodynamics of Solutions Containing Reactive Species. A Guide to Fundamentals and Applications, *Fluid Phase Equilibria* (1992) **77**, 53-119.
2. Abbot, M.M., Prausnitz, J.M., *Modeling the Excess Gibbs Energy*, in: Sandler, S.I. (ed.), *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker Inc., New York (1994) 1-86.
3. 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**, 116-128.
4. Acree, W.E., Tucker, S.A., Wilkins, D.C., Spectrochemical Investigations of Preferential Solvation. Fluorescence Emission Behavior of Select Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Solute Probes Dissolved in Mixed Solvents, *J. Phys. Chem.* (1993) **97**, 11199-11203.
5. Acree, W.E., Wilkins, D.C., Tucker, S.A., Griffin, J.M., Powell, J.R., Spectrochemical Investigations of Preferential Solvation. 2. Compatibility of Thermodynamic Models versus Spectrofluorometric Probe Methods for Tautomeric Solutes Dissolved in Binary Mixtures, *J. Phys. Chem.* (1994) **98**, 2537-2544.
6. Albert, M., Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung (1996).
7. Albert, M., Hahnenstein, I., Hasse, H., Maurer, G., Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde Mixtures: New Experimental Data and Model Revision, angenommen: *AIChE J.* (1996).
8. Albertsson, P., *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 3rd ed., John Wiley & Sons Ltd., New York (1986).
9. Anderko, A., A Simple Equation of State Incorporating Association, *Fluid Phase Equilibria* (1989a) **45**, 39-67.
10. Anderko, A., Extension of the AEOS Model to Systems Containing Any Number of Associating and Inert Components, *Fluid Phase Equilibria* (1989b) **50**, 21-52.
11. Anderko, A., Calculation of Vapor-Liquid Equilibria at Elevated Pressures by Means of an Equation of State Incorporating Association, *Chem. Eng. Sci.* (1989c) **44**, 713-725.
12. Anderko, A., Association and Semiempirical Equations of State, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* (1990) **86**, 2823-2830.
13. Anderko, A., Phase Equilibria in Aqueous Systems from an Equation of State Based on the Chemical Approach, *Fluid Phase Equilibria* (1991) **65**, 89-110.
14. Anderko, A., Modeling Phase Equilibria Using an Equation of State Incorporating Association, *Fluid Phase Equilibria* (1992) **75**, 89-103.
15. Anderko, A., Prausnitz, J.M., On the Relationship Between the Equilibrium Constants of Consecutive Association Reactions, *Fluid Phase Equilibria* (1994) **95**, 59-71.
16. Andrews, L.J., Keefe, R.M., *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, Holden-Day Inc., San Francisco (1964).
17. Asprión, N., *Anwendungen der Spektroskopie in thermodynamischen Untersuchungen assoziierender Lösungen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1996).
18. Asprión, N., Hasse, H., Maurer, G., Veröffentlichungen und Abschlußbericht zum DFG-Forschungsvorhaben Ha 1993/1-1,2, in Vorbereitung (1996).
19. Astarita, G., Occone, R., Heterogeneous Chemical Equilibria in Multicomponent Mixtures, *Chem. Eng. Sci.* (1989) **44**, 2323-2331.
20. Bailey, F.E., Koleske, J.V., *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press Inc., New York (1976).
21. Banwell, C.N., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1983).
22. Barker, B.E., Fox, M.F., Computer Resolution of Overlapping Electronic Absorption Bands, *Chem. Soc. Rev.* (1980) **9**, 143-184.

23. Barker, J.A., Cooperative Orientation Effects in Solutions, *J. Chem. Phys.* (1952) **20**, 1526-1532.
24. Barton, A.F.M., *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, U.S.A. (1983).
25. Becker, E.D., *High Resolution NMR*, 2nd ed., Academic Press Inc., New York (1980).
26. Bellamy, L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Chapman and Hall Ltd., London (1975).
27. Bennet, G.E., Johnston, K.P., UV-Visible Absorbance Spectroscopy of Organic Probes in Supercritical Water, *J. Phys. Chem.* (1994) **98**, 441-447.
28. Berne, B.J., Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons Ltd., New York (1976).
29. Betts, T.A., Bright, F.V., Instrumentation for Steady-State and Dynamic Fluorescence and Absorbance Studies in Supercritical Media, *Appl. Spectroscopy* (1990a) **44**, 1196-1202.
30. Betts, T.A., Bright, F.V., Reversible Excited-State Transient Solvation in Binary Supercritical Fluids Revealed by Multifrequency Phase and Modulation Fluorescence, *Appl. Spectroscopy* (1990b) **44**, 1203-1209.
31. Betts, T.A., Bright, F.V., Investigations of Solute-Cosolvent Interactions in Supercritical Fluid Media. A Frequency-Domain Fluorescence Study, in: Bright, F.V., McNally, M.E.P. (eds.), *Supercritical Fluid Technology. Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, ACS Symp. Ser. **488**, American Chemical Society, Washington (1992) 92-105.
32. Betts, T.A., Zagrobely, J., Bright, F.V., Elucidation of Solute-Fluid Interactions in Supercritical  $\text{CF}_3\text{H}$  by Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy, in: Bright, F.V., McNally, M.E.P. (eds.), *Supercritical Fluid Technology. Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, ACS Symp. Ser. **488**, American Chemical Society, Washington (1992) 48-59.
33. Bíček, V., Horáček, J., Řeřicha, R., Koušová, M., Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 1. Extraction of Citric Acid with 1-Octanol/n-Heptane Solutions of Trialkylamine, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1992) **31**, 1554-1562.
34. Bíček, V., Horáček, J., Koušová, M., Amine Extraction of Citric Acid: Effect of Diluent, *Chem. Eng. Sci.* (1993) **48**, 1447-1457.
35. Bieling, V., Kurz, F., Rumpf, B., Maurer, G., Simultaneous Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Sulfate in the Temperature Range 313 - 393 K and Pressures up to 3 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995) **34**, 1449-1460.
36. Bordewijk, P., Kunst, M., Rip, A., The Association of Heptanol-1 in Carbon Tetrachloride from Static Dielectric Measurements, *J. Phys. Chem.* (1973) **77**, 548-553.
37. Boucher, E.A., Hines, P.M., Effects of Inorganic Salts on the Properties of Aqueous Poly(ethylene oxide) Solutions, *J. Polym. Sci.* (1976) **14**, 2241-2251.
38. Bourdéron, C., Péron, J.J., Sandorfy, C., A Vibrational Overtone Study of Association in Liquid Methanol, *J. Phys. Chem.* (1972) **76**, 869-870.
39. Brandani, V., A Continuous Linear Association Model for Determining the Enthalpy of Hydrogen-Bond Formation and Equilibrium Association Constant for Pure Hydrogen-Bonded Fluids, *Fluid Phase Equilibria* (1983) **12**, 87-104.
40. Brandani, V., Evangelista, F., The UNIQUAC Associated-Solution Theory: Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems Containing one Associating and one Inert or Active Component, *Fluid Phase Equilibria* (1984) **17**, 281-302.
41. Brauer, H., *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen*, Verlag Sauerländer, Aarau, CH (1971).
42. Brennecke, J.F., Eckert, C.A., Fluorescence Spectroscopy Studies of Intermolecular Interactions in Supercritical Fluids, in: Johnston, K.P., Penninger, J.M.L. (eds.), *Supercritical Fluid Science and Technology*, ACS Symp. Ser. **406**, American Chemical Society, Washington (1989) 14-26.

43. Brennecke, J.F., Tomasko, D.L., Eckert, C.A., Naphtalene/Triethylamine Exciplex and Pyrene Excimer Formation in Supercritical Fluid Solutions, *J. Phys. Chem.* (1990a) **94**, 7692-7700.
44. Brennecke, J.F., Tomasko, D.L., Peshkin, J., Eckert, C.A., Fluorescence Spectroscopy Studies of Dilute Supercritical Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990b) **29**, 1682-1690.
45. Brown, I., Fock, W., Smith, F., Heats of Mixing. V. Systems of n-Alcohols with n-Hexane, *Austr. J. Chem.* (1964) **17**, 1106-1118.
46. Buback, M., Spektroskopie an fluiden Phasen - das Studium chemischer Reaktionen und Gleichgewichte bis zu hohem Druck, *Angew. Chem.* (1991) **103**, 658-670.
47. Caballero, J.C., Van der Maas, J.H., Molecular Mechanics Calculation on the Hydroxyl Stretching Frequency in Saturated Alcohols, *J. Mol. Struct.* (1985) **27**, 57-75.
48. Campbell, S.W., Economou, I.G., Donohue, M.D., Closed-Form Expressions for 'Chemical Theory' of Associating Mixtures, *AIChE J.* (1992) **38**, 611-614.
49. Carr, P.W., Solvatochromism, Linear Solvation Energy Relationships, and Chromatography, *Microchemical J.* (1993) **48**, 4-28.
50. Castier, M., Rasmussen, P., Fredenslund, A., Calculation of Simultaneous Chemical and Phase Equilibria in Nonideal Systems, *Chem. Eng. Sci.* (1989) **44**, 237-248.
51. Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., Radosz, M., New Reference Equation of State for Associating Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) **29**, 1709-1721.
52. Chase, D.B., Rabolt, J.F. (eds.), *Fourier Transform Raman Spectroscopy*, Academic Press Inc., New York (1994).
53. Chatterjee, P., Bagchi, S., Study of Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents by Ultraviolet-Visible Spectroscopy, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* (1990) **86**, 1785-1789.
54. Chatterjee, P., Bagchi, S., Preferential Solvation of a Dipolar Solute in Mixed Binary Solvent. A Study by UV-Visible Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 3311-3314.
55. Choppin, G.R., Studies of the Hydrogen Bonded Structures of Water and Methanol, *J. Mol. Struct.* (1978) **45**, 39-54.
56. Chu, B., *Laser Light Scattering*, Academic Press Inc., New York (1974).
57. Cibulka, I., Nagata, I., Thermodynamics of Associating Component + Saturated Hydrocarbon Mixtures at Low Pressures. I. Description of Saturated Vapour Pressures and Liquid Molar Volumes of Pure n-Alcohols in Terms of Association, *Fluid Phase Equilibria* (1987) **35**, 19-42.
58. Coggeshall, N.D., Saier, E.L., Infrared Absorption Study of Hydrogen Bonding Equilibria, *J. Am. Chem. Soc.* (1951) **73**, 5414-5418.
59. Cori, L., Delogu, P., Infinite Dilution Activity Coefficients of Ethanol-n-Alkanes Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* (1986) **27**, 103-118.
60. Coumou, D.J., Mackor, E.L., Isotropic Light-Scattering in Binary Liquid Mixtures, *Trans. Farad. Soc.* (1964) **60**, 1726-1735.
61. Covington, A.K., Newman, K.E., Approaches to the Problems of Solvation in Pure Solvents and Preferential Solvation in Mixed Solvents, *Pure & Appl. Chem.* (1979) **51**, 2041-2058.
62. Crupi, V., Magazú, S., Maisano, G., Majolino, D., Migliardo, P., Venuto, S., Dynamical Evidence of Aggregates in Isomeric Alcohols Mixtures by O-H Stretching Band Analysis, *Phys. Chem. Liq.* (1994a) **26**, 263-272.
63. Crupi, V., Jannelli, M.P., Magazú, S., Maisano, G., Majolino, D., Migliardo, P., Growth Processes and Associative Properties in Alcohols by Dielectric and FTIR Spectroscopy, *Phys. Chem. Liq.* (1994b) **28**, 117-127.
64. Curtiss, L.A., Molecular Orbital Studies of Methanol Polymers Using a Minimal Basis Set, *J. Chem. Phys.* (1977) **67**, 1144-1149.
65. Cussler, E.L., *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York (1984).

66. Damewood, J.R., Kumpf, R.A., Mühlbauer, W.C.F., Urban, J.J., Eksterowicz, J.E., Parametrization of Molecular Mechanics Calculations for the Accurate Description of Hydrogen-Bonding Interactions, *J. Phys. Chem.* (1990) **94**, 6619-6626.
67. D'Aprano, A., Donato, D.I., Migliardo, P., Aliotta, F., Vasi, C., Hydrogen Bond Studies on n-Pentanol and 2-Methyl-2-Butanol by Raman Spectroscopy, *Mol. Physics* (1986) **58**, 213-217.
68. D'Aprano, A., Donato, D.I., Migliardo, P., Aliotta, F., Vasi, C., Temperature Effects on the Structure and Dynamics of Isomeric Pentanols by IR and Raman Spectroscopy, *Phys. Chem. Liq.* (1988) **17**, 279-296.
69. Davis, J.C., Deb, K.K., Analysis of Hydrogen Bonding and Related Association Equilibria by Nuclear Magnetic Resonance, *Adv. Magn. Res.* (1970) **4**, 201-270.
70. Debenedetti, P.G., *Solute-Solute Interactions: Theory and Simulations*, in: Kiran, E., Levelt-Sengers, J.M.H. (eds.), *Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications*, NATO ASI Series, Series E: Appl. Sciences, Vol. 273, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL (1994) 439-445.
71. Degiorgio, V., Corti, M., Giglio, M., *Light Scattering in Liquids and Macromolecular Solutions*, Plenum Press, New York (1980).
72. Deiters, U.K., Application of an EOS Chain Association Theory to the Calculation of Thermodynamic Properties of (Alkane + 1-Alkanol) Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* (1993) **89**, 229-242.
73. Del Bene, J.E., Theoretical Study of Open Chain Dimers and Trimers Containing CH<sub>3</sub>OH and H<sub>2</sub>O, *J. Chem. Phys.* (1971) **55**, 4633-4636.
74. Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T., Bohlmann, F., Über Pyridinium-N-Phenol-Betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, *Justus Liebigs Ann. Chem.* (1963) **661**, 1-37.
75. Dobbs, J.M., Wong, J.M., Lahiere, R.J., Johnston, K.P., Modification of Supercritical Fluid Phase Behaviour Using Polar Cosolvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1987) **26**, 56-65.
76. Donohue, M.D., Prausnitz, J.M., Perturbed Hard Chain Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology, *AIChE J.* (1978) **24**, 849-860.
77. Dürr, J., Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung (1996).
78. Eckert, C.A., Ziger, D.H., Johnston, K.P., Kim, S., Solute Partial Molar Volumes in Supercritical Fluids, *J. Phys. Chem.* (1986) **90**, 2738-2746.
79. Economou, I.G., Donohue, M.D., Chemical, Quasi-Chemical and Perturbation Theories for Associating Fluids, *AIChE J.* (1991) **37**, 1875-1894.
80. Economou, I.G., Donohue, M.D., Equation of State with Multiple Associating Sites for Water and Water-Hydrocarbon Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1992) **31**, 2388-2394.
81. Ekart, M.P., Brennecke, J.F., Eckert, C.A., *Molecular Analysis of Phase Equilibria in Supercritical Fluids*, in: Bruno, T.J., Ely, J.F. (eds.), *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, U.S.A. (1991) 163-192.
82. Elias, H.G., Lys, H., Virialkoeffizienten und Assoziation von Polyäthylenglykolen, *Makromol. Chem.* (1966) **92**, 1-24.
83. Elias, H.G., *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel (1981).
84. Essfar, M., Guihéneuf, G., Abboud, J.L.M., Electronic Absorption Spectra of Polarity-Polarizability Indicators in the Gas Phase, *J. Am. Chem. Soc.* (1982) **104**, 6786-6787.
85. Finch, C.A. (ed.), *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers*, Plenum Press, New York (1983).
86. Fletcher, A.N., Heller, C.A., Self-Association of Alcohols in Nonpolar Solvents, *J. Phys. Chem.* (1967) **71**, 3742-3756.

87. Fletcher, A.N., Molecular Structure of Ethanol-d<sub>1</sub> Solutions. A Near-Infrared Study of Hydrogen Bonding, *J. Phys. Chem.* (1972) **76**, 2562-2571.
88. Foster, R. (ed.), *Molecular Complexes*, Paul Elek (Scientific Books) Ltd., London (1973).
89. Frankel, L.S., Langford, C.H., Stengle, T.R., Nuclear Magnetic Resonance Techniques for the Study of Preferential Solvation and the Thermodynamics of Preferential Solvation, *J. Phys. Chem.* (1970) **74**, 1376-1381.
90. Fredenslund, Aa., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE J.* (1975) **21**, 1086-1099.
91. French, H.T., Richards, A., Stokes, R.H., Thermodynamics of the Partially Miscible System Ethanol + Hexadecane, *J. Chem. Thermodyn.* (1979) **11**, 671-686.
92. French, H.T., Stokes, R.H., Association Equilibria in Solutions of Butanols in Cyclohexane, *J. Phys. Chem.* (1981) **85**, 3347-3351.
93. Friebohn, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992).
94. Frye, S.I., Yonker, C.R., Kalkwarf, D.R., Smith, R.D., Application of Solvatochromic Probes to Supercritical and Mixed Solvents, in: Squires, T.G., Paulaitis, M.E. (eds.), *Supercritical Fluids. Chemical and Engineering Principles and Applications*, ACS Symp. Ser. **329**, American Chemical Society, Washington (1987) 29-41.
95. Fujita, H., *Polymer Solutions*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1990).
96. Fuller, M.P., Ritter, G.L., Draper, C.S., Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Part I: Algorithm Implementation, *Appl. Spectroscopy* (1988a) **42**, 217-227.
97. Fuller, M.P., Ritter, G.L., Draper, C.S., Partial Least-Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Part II: Application to Detergent Analysis, *Appl. Spectroscopy* (1988b) **42**, 228-236.
98. Fulton, J.L., Yee, G.G., Smith, R.D., Inter- and Intra-Molecular Hydrogen-Bonding of Polyethylene Glycol Dodecyl Ethers in Supercritical Ethane, *J. Supercritical Fluids* (1990) **3**, 169-174.
99. Fulton, J.L., Yee, G.G., Smith, R.D., Hydrogen Bonding of Methyl Alcohol-d in Supercritical Carbon Dioxide and Supercritical Ethane Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* (1991) **113**, 8327-8334.
100. Fulton, J.L., Yee, G.G., Smith, R.D., Hydrogen Bonding of Simple Alcohols in Supercritical Fluids. An FTIR Study, in: Kiran, E., Brennecke, J.F. (eds.), *Supercritical Fluid Engineering Science. Fundamentals and Applications*, ACS Symp. Ser. **514**, American Chemical Society, Washington (1993) 175-187.
101. Galas, J.P., Binet, C., Autoassociation du cyclohexanol. II - caractéristiques spectroscopiques des vibreurs  $\nu(\text{OH})$  dans les complexes d'autoassociation, *J. Mol. Liq.* (1984) **29**, 185-195.
102. Gardiner, D.J., Graves, P.R. (eds.), *Practical Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
103. Gaube, J., Pfennig, A., Stumpf, M., Vapor-Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Solutions of Poly(ethylene glycol) and Dextran, *J. Chem. Eng. Data* (1993) **38**, 163-166.
104. Geiseler, G., Seidel, H., *Die Wasserstoffbrückenbindung*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig (1977).
105. Ghonsagi, D., Chapman, W.G., Theory and Simulation for Associating Fluids with Four Bonding Sites, *Mol. Physics* (1993) **79**, 291-311.
106. Ghonsagi, D., Chapman, W.G., Theory and Simulation for Associating Hard Chain Fluids, *Mol. Physics* (1994) **83**, 145-158.
107. Gregg, C.J., Stein, F.P., Morgan, C.K., Radosz, M., A Variable-Volume Optical Pressure-Volume-Temperature Cell for High-Pressure Cloud Points, Densities, and Infrared Spectra, Applicable to Supercritical Fluid Solutions of Polymers up to 2 kbar, *J. Chem. Eng. Data* (1994) **39**, 219-224.

108. Großmann, C., *Untersuchungen zur Verteilung von Aminosäuren und Peptiden auf wäßrige Zwei-Phasen-Systeme*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1994).
109. Großmann, C., Tintinger, R., Zhu, J. Maurer, G., Aqueous Two-Phase Systems of Poly(ethylene glycol) and Dextran - Experimental Results and Modeling of Thermodynamic Properties, *Fluid Phase Equilibria* (1995) **106**, 111-138.
110. Gubbins, K.E., *Application of Molecular Theory to Phase Equilibrium Predictions*, in: Sandler, S.I. (ed.), *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker Inc., New York (1994) 507-600.
111. Günther, H., *NMR-Spektroskopie*, 3. neubearb. u. erw. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992).
112. Günzler, H., Böck, H., *IR-Spektroskopie*, 2. überarb. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990).
113. Guilbault, G.G., *Practical Fluorescence*, 2nd rev. & exp. ed., Marcel Dekker Inc., New York (1990).
114. Gupta, R.B., Panayiotou, C.G., Sanchez, I.C., Johnston, K.P., Theory of Hydrogen Bonding in Supercritical Fluids, *AIChE J.* (1992) **38**, 1243-1253.
115. Gupta, R.B., Combes, J.R., Johnston, K.P., Solvent Effect on Hydrogen Bonding in Supercritical Fluids, *J. Phys. Chem.* (1993) **97**, 707-715.
116. Haba, M., Condrea, I., Shifts of NMR and Infrared Spectra in Ternary Solutions, *J. Quant. Spec. Rad. Trans.* (1993) **49**, 177-183.
117. Hahnenstein, I., Hasse, H., Liu, Y.Q., Maurer, G., Thermodynamic Properties of Formaldehyde Containing Mixtures for Separation Process Design, in: Selover, T.B., Chen, C.C., Thomson, G., Watanasiri, S. (eds.), *Thermophysical Properties for Industrial Process Design*, AIChE Symposium Series **298**, AIChE, New York (1994a), Vol. 90, pp. 141-157.
118. Hahnenstein, I., Hasse, H., Kreiter, C.G., Maurer, G., <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopic Study of Chemical Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium Oxide, and Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1994b) **33**, 1022-1029.
119. Hahnenstein, I., Albert, M., Hasse, H., Kreiter, C.G., Maurer, G., NMR Spectroscopic and Densimetric Study of Reaction Kinetics of Formaldehyde Polymer Formation in Water, Deuterium Oxide and Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995) **34**, 440-450.
120. Hait, M.J., Liotta, C.L., Eckert, C.A., Bergman, D.L., Karachewski, A.M., Dallas, A.J., Eikens, D.I., Li, J.J., Carr, P.W., Poe, R.B., Rutan, S.C., Space Predictor for Infinite Dilution Activity Coefficients, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993) **32**, 2905-2914.
121. Hall, M.W., Piret, E.L., Distillation Principles of Formaldehyde Solutions. State of Formaldehyde in the Vapor Phase, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1949) **41**, 1277-1286.
122. Hallam, H.E., *Matrix-Isolation Studies of Hydrogen Bonding*, in: Schuster, P., Zundel, G., Sandorfy, C. (eds.), *The Hydrogen Bond*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976) 1065-1105.
123. Hasse, H., *Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte, Enthalpien und Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1990).
124. Hasse, H., Hahnenstein, I., Maurer, G., Revised Vapor-Liquid Equilibrium Model for Multi-component Formaldehyde Mixtures, *AIChE J.* (1990) **36**, 1807-1814.
125. Hasse, H., Maurer, G., Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde-Containing Mixtures at Temperatures below 320 K, *Fluid Phase Equilibria* (1991a) **64**, 185-199.
126. Hasse, H., Maurer, G., Kinetics of the Poly(oxyethylene) Glycol Formation in Aqueous Formaldehyde Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991b) **30**, 2195-2200.
127. Hasse, H., Maurer, G., Heat of Dilution in Aqueous and Methanolic Formaldehyde Solutions, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1992) **96**, 83-96.

128. Hasse, H., Kany, H.P., Tintinger, R., Maurer, G., Osmotic Virial Coefficients of Aqueous Poly(ethylene glycol) from Laser-Light Scattering and Isopiestic Measurements, *Macromolecules* (1995) **28**, 3540-3552.
129. Haynes, C.A., Beynon, R.A., King, R.S., Blanch, H.W., Prausnitz, J.M., Thermodynamic Properties of Aqueous Polymer Solutions: Poly(ethylene glycol)/Dextran, *J. Phys. Chem.* (1989) **93**, 5612-5617.
130. Hediger, H.J., *Quantitative Spektroskopie*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1985).
131. Heideman, R.A., Prausnitz, J.M., A Van der Waals-Type Equation of State for Fluids with Associating Molecules, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1976) **73**, 1773-1776.
132. Heideman, R.A., Computation of High Pressure Phase Equilibria, *Fluid Phase Equilibria* (1983) **14**, 55-78.
133. Herskowitz, M., Gottlieb, M., Vapor-Liquid Equilibrium in Aqueous Solutions of Various Glycols and Poly(ethylene glycols). 3. Poly(ethylene glycols), *J. Chem. Eng. Data* (1985) **30**, 233-234.
134. Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
135. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., New York (1992).
136. Howell, W.J., Karachewski, A.M., Stephenson, K.M., Eckert, C.A., An Improved MOSCED Equation for the Prediction and Application of Infinite Dilution Activity Coefficients, *Fluid Phase Equilibria* (1989) **52**, 151-160.
137. Huang, S.H., Radosz, M., Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) **29**, 2284-2294.
138. Huang, S.H., Radosz, M., Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991) **30**, 1994-2005.
139. Huglin, M.B. (ed.), *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press Inc., New York (1972).
140. Huron, M.J., Vidal, J., New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* (1979) **3**, 255-271.
141. Huyskens, P.L., Luck, W.A.P., Zeegers-Huyskens, T. (eds.), *Intermolecular Forces*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
142. Hyatt, J.A., Liquid and Supercritical Carbon Dioxide as Organic Solvents, *J. Org. Chem.* (1984) **49**, 5097-5101.
143. Ibbitson, D.A., Moore, L.F., Association of n-Alcohols in Non-Polar Solvents. Part I. The Dielectric Polarizations, Apparent Dipole Moments, and Near-Infrared Spectra of n-Alcohols in Carbon Tetrachloride and Cyclohexane, *J. Chem. Soc. B* (1967a) 76-79.
144. Ibbitson, D.A., Moore, L.F., Association of n-Alcohols in Non-Polar Solvents. Part II. The Dielectric Polarizations, Apparent Dipole Moments, and Near-Infrared Spectra of n-Alcohols in Benzene and Dioxane, *J. Chem. Soc. B* (1967b) 80-83.
145. Iguchi, A., *Kagaku Sochi* (1978) **20**, 66, zitiert in: Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Dechema Data Series, Vol. I, Part 2c, DECHEMA, Frankfurt/Main (1982).
146. Ikonomou, G.D., Donohue, M.D., Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory, *AIChE J.* (1986) **32**, 1716-1725.
147. Ikonomou, G.D., Donohue, M.D., COMPACT: A Simple Equation of State for Associated Molecules, *Fluid Phase Equilibria* (1987) **33**, 61-90.
148. Ikonomou, G.D., Donohue, M.D., Extension of the Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory to Mixtures with More Than One Associating Component, *Fluid Phase Equilibria* (1988) **39**, 129-159.

149. Iwahashi, M., Hachiya, N., Hayashi, Y., Matsuzawa, H., Liu, Y., Czarnecki, M.A., Ozaki, Y., Horiuchi, T., Suzuki, M., Self-Association of cis-9-Octadecen-1-ol in the Pure Liquid State and in Decane Solutions as Observed by Viscosity, Self-Diffusion, Nuclear Magnetic Resonance, Electron Spin Resonance, and Near-Infrared Spectroscopic Measurements, *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 4155-4161.
150. Johnston, K.P., Kim, S., Combes, J., Spectroscopic Determination of Solvent Strength and Structure in Supercritical Fluid Mixtures: A Review, in: Johnston, K.P., Penninger, J.M.L. (eds.), *Supercritical Fluid Science and Technology*, ACS Symp. Ser. **406**, American Chemical Society, Washington (1989) 52-70.
151. Jones, H.K.D., Lu, B.C.Y., Heats of Mixing of Liquids for the System Ethanol-Benzene-n-Hexane, *J. Chem. Eng. Data* (1966) **11**, 488-492.
152. Jorgensen, W.L., Monte Carlo Results for Hydrogen Bond Distributions in Liquid Water, *Chem. Physics Letters* (1980a) **70**, 326-329.
153. Jorgensen, W.L., Structure and Properties of Liquid Methanol, *J. Am. Chem. Soc.* (1980b) **102**, 543-549.
154. Jorgensen, W.L., Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols, and Ethers. Application to Liquid Water, *J. Am. Chem. Soc.* (1981a) **103**, 335-340.
155. Jorgensen, W.L., Transferable Intermolecular Potential Functions. Application to Liquid Methanol Including Internal Rotation, *J. Am. Chem. Soc.* (1981b) **103**, 341-345.
156. Josefiak, C., Schneider, G.M., Determination of Reaction Volumes of Hydrogen-Bonding Equilibria by High-Pressure Near-Infrared Spectroscopy. 2. Self-Association of Phenol in CCl<sub>4</sub> up to 1 kbar, *J. Phys. Chem.* (1980) **84**, 3004-3007.
157. Joshi, J.B., Mahajani, V.V., Juvekar, V.A., Absorption of NO<sub>x</sub> Gases, *Chem. Eng. Commun.* (1985) **33**, 1-92.
158. Kaes, G.L., Weber, J.H., Vapor-Liquid Equilibrium at Atmospheric Pressure. Systems Containing Ethyl Alcohol, n-Hexane, Benzene, and Methylcyclopentane, *J. Chem. Eng. Data* (1962) **7**, 344-347.
159. Kajimoto, O., Futakami, M., Kobayashi, T., Yamasaki, K., Charge-Transfer-State Formation in Supercritical Fluid: (N,N-Dimethylamino)benzoxonitrile in CF<sub>3</sub>H, *J. Phys. Chem.* (1988) **92**, 1347-1352.
160. Kalyuzhnyi, Yu. V., Stell, G., Llano-Restrepo, M.L., Chapman, W.G., Holovko, M.F., Primitive Models of Chemical Association. I. Theory and Simulation for Dimerization, *J. Chem. Phys.* (1994) **101**, 7939-7952.
161. Kamlet, M.J., Abboud, J.L.M., Abraham, M.H., Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation, *J. Org. Chem.* (1983) **48**, 2877-2887.
162. Kamlet, M.J., Doherty, R.M., Abboud, J.L.M., Abraham, M.H., Taft, R.W., Solubility. A New Look, *CHEMTEC* (1986) Sept., 566-576.
163. Kamlet, M.J., Doherty, R.M., Abraham, M.H., Marcus, Y., Taft, R.W., Linear Solvation Energy Relationships. 46. An Improved Equation for Correlation and Prediction of Octanol/Water Partition Coefficients of Organic Nonelectrolytes (Including Strong Hydrogen Bond Donor Solutes), *J. Phys. Chem.* (1988) **92**, 5244-5255.
164. Kany, H.-P., Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung (1996).
165. Karachewski, A.M., McNeil, M.M., Eckert, C.A., A Study of Hydrogen Bonding in Alcohol Solutions Using NMR Spectroscopy, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1989) **28**, 315-324.
166. Karachewski, A.M., Howell, W.J., Eckert, C.A., Development of the AVEC Model for Associating Mixtures Using NMR Spectroscopy, *AIChE J.* (1991) **37**, 65-73.
167. Katlafsky, B., Keller, R.E., Attenuated Total Reflectance Infrared Analysis of Aqueous Solutions, *Anal. Chem.* (1963) **35**, 1665-1670.

168. Kauppinen, J.K., Moffatt, D.J., Mantsch, H.H., Cameron, D.G., Fourier Self-Deconvolution: A Method for Resolving Intrinsically Overlapped Bands, *Appl. Spectroscopy* (1981) **35**, 271-276.
169. Kazarian, S.G., Gupta, R.B., Clarke, M.J., Johnston, K.P., Poliakov, M., How is Hydrogen-Bonding Influenced by Solvent Density? The Spectroscopic Study and Modeling of Interaction between a Proton Donor and Acceptor from the Gas Phase to Supercritical Fluid States, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) **115**, 11099-11109.
170. Kehiaian, H.V., Grolier, J.P., Benson, G.C., Thermodynamics of Organic Mixtures. A Generalized Quasichemical Theory in Terms of Group Surface Interactions, *Journal Chimie Physique* (1978) **75**, 1031-1048.
171. Kempter, H., Mecke, R., Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten, *Z. Phys. Chem. B* (1940) **46**, 229-241.
172. Kerker, M., *The Scattering of Light*, Academic Press Inc., New York (1969).
173. Kim, S., Johnston, K.P., Clustering in Supercritical Fluid Mixtures, *AIChE J.* (1987a) **33**, 1603-1611.
174. Kim, S., Johnston, K.P., Molecular Interactions in Dilute Supercritical Fluid Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1987b) **26**, 1206-1213.
175. King, C.J., Amine-Based Systems for Carboxylic Acid Recovery, *CHEMTEC* (1992) May, 285-291.
176. King, R.S., Blanch, H.W., Prausnitz, J.M., Molecular Thermodynamics of Aqueous Two-Phase Systems for Bioseparations, *AIChE J.* (1988) **34**, 1585-1594.
177. Kiran, E., Levelt-Sengers, J.M.H. (eds.), *Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications*, NATO ASI Series, Series E: Appl. Sciences, Vol. 273, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL (1994).
178. Kirsch, T., *Untersuchungen zum Phasengleichgewicht bei der Reaktivextraktion von Carbonsäuren aus wäßrigen Lösungen mit Tri-n-octylamin*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1996).
179. Kleeberg, H., Koçak, O., Luck, W.A.P., Comparison of Calorimetric and IR-Spectroscopic Data for Alcohols and Alcoholic Solutions, *J. Soln. Chem.* (1982) **11**, 611-624.
180. Knutson, B.L., Tomasko, D.L., Eckert, C.A., Debenedetti, P.G., Chiavalo, A.A., Local Density Augmentation in Supercritical Solutions. A Comparison Between Fluorescence Spectroscopy and Molecular Dynamics Results, in: Bright, F.V., McNally, M.E.P. (eds.), *Supercritical Fluid Technology. Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, ACS Symp. Ser. 488, American Chemical Society, Washington (1992) 60-72.
181. Kogan, L.V., Blazhin, Yu. M., Ogorodnikov, S.K., Kafarov, V.V., Liquid-Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde-Water. Thermodynamic Verification with Chemical Interaction in the Liquid Phase Taken into Account, *Zhur. Prikl. Khim.* (1977) **50**, 2682-2687.
182. Kogan, L.V., State of the Vapor Phase above Solutions of Formaldehyde in Water and Methanol, *Zhur. Prikl. Khim.* (1979) **52**, 2722-2725.
183. Kohler, F., *The Liquid State*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1972).
184. Kohler, F., Liu, A., Karrer, L., Gaube, J., A Model for the Excess Properties of Alkanol + Alkane Mixtures Containing Chemical and Physical Terms, *Wiss. Zeitschr. TH Leuna-Merseburg* (1989) **31**, 711-718.
185. Kolbe, A., Zimmermann, C., Wilke, R., Calorimetric Determination of the Hydrogen Bond Enthalpy of Some Alcohols, *Adv. Mol. Relax. Interact. Proc.* (1981) **19**, 107-116.
186. Kratochvíl, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987).
187. Książczak, A., Buchowski, H., Prediction of Thermodynamic Properties of Associated Systems on the Basis of Properties of Pure Liquids. II. Excess Gibbs Energy and Vapour Pressure, *Fluid Phase Equilibria* (1984) **16**, 361-367.

188. Kunst, M., Van Duijn, D., Bordewijk, P., Association of Alcohols in Carbon Tetrachloride and Alkanes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1979) **83**, 840-847.
189. Kurata, M., *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Harwood Academic Publishers, Chur, CH (1982).
190. Kurnik, R.T., Reid, R.C., Solubility of Solid Mixtures in Supercritical Fluids, *Fluid Phase Equilibria* (1982) **8**, 93-105.
191. Kurz, F., Rumpf, B., Maurer, G., Vapor-Liquid-Solid Equilibria in the System  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  from around 310 to 470 K: New Experimental Data and Modeling, *Fluid Phase Equilibria* (1995) **104**, 261-275.
192. Lafayatis, D.S., Scott, L.S., Trampe, M.D., Eckert, C.A., A Test of the Functional Dependence of  $g^E(x)$  in Liquid-Liquid Equilibria Using Limiting Activity Coefficients, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1989) **28**, 585-590.
193. Landau, I., Belfer, A.J., Locke, D.C., Measurement of Limiting Activity Coefficients Using Non-Steady-State Gas Chromatography, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991) **30**, 1900-1906.
194. Lee, L.L., Debenedetti, P.G., Cochran, H.D., *Fluctuation Theory of Supercritical Solutions*, in: Bruno, T.J., Ely, J.F. (eds.), *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, U.S.A. (1991) 193-226.
195. Lemert, R.M., Johnston, K.P., Chemical Complexing Agents for Enhanced Solubilities in Supercritical Fluid Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1991) **30**, 1222-1231.
196. Li, J., Zhang, Y., Dallas, A.J., Carr, P.W., Measurement of Solute Dipolarity/Polarizability and Hydrogen Bond Acidity by Inverse Gas Chromatography, *J. Chromatography* (1991) **550**, 101-134.
197. Li, J., Zhang, Y., Ouyang, H., Carr, P.W., Gas Chromatographic Study of Solute Hydrogen Bond Basicity, *J. Am. Chem. Soc.* (1992a) **114**, 9813-9828.
198. Li, J., Zhang, Y., Carr, P.W., Novel Triangle Scheme for Classification of Gas Chromatographic Phases Based on Solvatochromic Linear Solvation Energy Relationships, *Anal. Chem.* (1992b) **64**, 210-218.
199. Li, J., Zhang, Y., Carr, P.W., Development of a Gas Chromatographic Scale of Solute Hydrogen Bond Acidity and Characterisation of Some Hydrogen Bond Donor Phases by Use of Linear Solvation Energy Relationships, *Anal. Chem.* (1993) **65**, 1969-1979.
200. Liddel, U., Becker, E.D., Infra-Red Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding in Methanol, Ethanol, and t-Butanol, *Spectrochimica Acta* (1957) **10**, 70-84.
201. Lien, T.R., *A Study of Thermodynamic Excess Functions of Alcohol Solutions by IR Spectroscopy. Applications to Chemical Solution Theory*, Dissertation, University of Toronto, (1972), zitiert in: Moorthi, K., Nagata, I., Properties of Polar Gases and Their Association in the Liquid Phase, *Fluid Phase Equilibria* (1991) **63**, 183-210.
202. Liu, A., Kohler, F., Karrer, L., Gaube, J., Spellucci, P., A Model for the Excess Properties of 1-Alkanol + Alkane Mixtures Containing Chemical and Physical Terms, *Pure & Appl. Chem.* (1989) **61**, 1441-1452.
203. Liu, A., Pusicha, K., Demiriz, A.M., Kohler, F., Model for Alkanol + Alkane Mixtures: Extension and Experimental Verification, *J. Soln. Chem.* (1991) **20**, 39-56.
204. Liu, A., Kohler, F., Model for Alkanol + Alkane Mixtures: Calculation of Key Systems, *Fluid Phase Equilibria* (1993) **89**, 243-252.
205. Liu, Y.Q., Hasse, H., Maurer, G., Enthalpy Change on Vaporization of Aqueous and Methanolic Formaldehyde Solutions, *AIChE J.* (1992) **38**, 1693-1702.
206. Lo, F., Petchonka, J. Hanly, J., Water-Soluble Polymers: Trend Setters for the 21st Century?, *Chem. Eng. Prog.* (1993) July, 55-58.
207. Luck, W.A.P., Ditter, W., Zur Bestimmung der Wasserstoffbrückenbindung im Oberschwinnungsgebiet, *J. Mol. Struct.* (1967) **1**, 261-282.

208. Luck, W.A.P., Ditter, W., Die Assoziation der Alkohole bis in überkritische Bereiche, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1968) **72**, 365-374.
209. Luck, W.A.P., *Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Pure Liquids and Solutions*, in: Franks, F. (ed.), *Water. A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York (1973) Vol. 2, 235-321.
210. Luck, W.A.P., *Hydrogen Bonds in Liquid Water*, in: Schuster, P., Zundel, G., Sandorfy, C. (eds.), *The Hydrogen Bond*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976) 1367-1423.
211. Luck, W.A.P., Schrems, O., Infrared Matrix Isolation Studies of Self-Association of Methanol and Ethanol: Proof of Cyclic Dimers, *J. Mol. Struct.* (1980) **60**, 333-336.
212. Luck, W.A.P., Role of Hydrogen Bonding in the Structure of Liquids, *Acta Chimica Hungarica* (1986) **121**, 119-145.
213. Luehrs, D.C., Godbole, K.A., Linear Solvation Energy Relationships of the Solubility of Very Polar Gases: Sulfur Dioxide, Hydrogen Chloride, Hydrogen Bromide, and Ammonia, *J. Soln. Chem.* (1994) **23**, 1147-1160.
214. Lutz, B., Scherrenberg, R., Van der Maas, J.H., The Associative Behaviour of Saturated Alcohols With Reference to the Molecular Structure in the OH Proximity. An FT-IR Temperature Study, *J. Mol. Struct.* (1988) **175**, 233-238.
215. Lutz, E.T.G., Van der Maas, J.H., Structural Information from OH Stretching Frequencies - V. On the Presence of Different Rotamers in Substituted Tertiary Cyclohexanol Compounds, *Spectrochimica Acta* (1980) **36A**, 805-809.
216. Maes, G., Smets, J., Hydrogen Bond Cooperativity. A Quantitative Study Using Matrix-Isolation FT-IR Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* (1993) **97**, 1818-1825.
217. Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* (1981) **20**, 331-339.
218. Marcus, Y., Linear Solvation Energy Relationships. Correlation and Prediction of the Distribution of Organic Solutes between Water and Immiscible Organic Solvents, *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 8886-8891.
219. Marsh, K., Kohler, F., Thermodynamic Properties of Associated Solutions, *J. Mol. Liq.* (1985) **30**, 13-55.
220. Martinez, S., Edwards, J., Thermodynamics of the Isopropanol/n-Hexane and Isopropanol/n-Heptane Systems. Part I. Infrared Studies, *Monatshfte Chemie* (1981) **112**, 563-579.
221. Martinez, S., Methanol/n-Hexane System - I. Infrared Studies, *Spectrochimica Acta* (1986) **42A**, 531-536.
222. Maurer, G., Prausnitz, J.M., On the Derivation and Extension of the UNIQUAC Equation, *Fluid Phase Equilibria* (1978) **2**, 91-99.
223. Maurer, G., Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde- and Water-Containing Multicomponent Mixtures, *AIChE J.* (1986) **32**, 932-948.
224. McClendon, J.H., The Osmotic Pressure of Concentrated Solutions of Polyethylene Glycol, and its Variation with Temperature, *J. Exp. Botany* (1981) **32**, 861-866.
225. McHugh, M.A., Krukoni, V.J., *Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston (1994).
226. McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row Publishers, New York (1976).
227. Meltzer, Y.L., *Water-Soluble Polymers. Recent Developments*, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, U.S.A. (1979).
228. Meyer, P., *Zur Abschätzung von Verteilungskoeffizienten organischer Stoffe auf flüssige Zweiphasensysteme aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel mit Hilfe der Linear Solvation Energy Relationships*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1992).
229. Meyer, P., Maurer, G., Correlation of Partition Coefficients of Organic Solutes between Water and an Organic Solvent. An Application of the Linear Solvation Energy Relationship, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993) **32**, 2105-2110.

230. Meyer, P., Maurer, G., Correlation and Prediction of Partition Coefficients of Organic Solutes between Water and an Organic Solvent with a Generalized Form of the Linear Solvation Energy Relationship, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1995) **34**, 373-381.
231. Michelsen, M.L., Calculation of Multiphase Ideal Solution Chemical Equilibrium, *Fluid Phase Equilibria* (1989) **53**, 73-80.
232. Mollerup, J., A Note on Excess Gibbs Energy Models, Equations of State and the Local Composition Concept, *Fluid Phase Equilibria* (1981) **7**, 121-138.
233. Molyneux, P., *Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, U.S.A. (1984).
234. Moorthi, K., Nagata, I., Properties of Polar Gases and Their Association in the Liquid Phase, *Fluid Phase Equilibria* (1991) **63**, 183-210.
235. Morita, A., Kajimoto, O., Solute-Solvent Interaction in Nonpolar Supercritical Fluid: A Clustering Model and Size Distribution, *J. Phys. Chem.* (1990) **94**, 6420-6425.
236. Müller, E.A., Vega, L.F., Gubbins, K.E., *Molecular Simulation and Theory of Associating Chain Molecules*, Paper presented at: Twelfth Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO., U.S.A., (1994).
237. Müller, G., Abraham, K., Schaldach, M., Quantitative ATR Spectroscopy: Some Basic Considerations, *Appl. Optics* (1981) **20**, 1182-1190.
238. Murthy, A.S.N., Rao, C.N.R., Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond, *Appl. Spectroscopy Rev.* (1968) **2**, 69-191.
239. Murto, J., Räsänen, M., Aspö, A., Kempainen, E., Matrix Infrared, Ab Initio and Normal Coordinate Study of the Association of Methanol, Considering Especially the Torsional Mode in Nitrogen and Carbon Monoxide Matrices, *Acta Chem. Scand.* (1983) **A 37**, 323-335.
240. Nagata, I., Otha, T., Uchiyama, Y., Excess Gibbs Free Energies for Binary Systems Isopropanol with Benzene, Cyclohexane, Methylcyclohexane, *J. Chem. Eng. Data* (1973) **18**, 54-59.
241. Nagata, I., Kawamura, Y., Excess Thermodynamic Functions of Solutions of Alcohols with Saturated Hydrocarbons: Application of the UNIQUAC Equation to the Associated Solution Theory, *Z. Phys. Chem. NF* (1977) **107**, 141-158.
242. Nagata, I., Tamura, K., Thermodynamics of Solutions of Methanol and Solvating Components, *Thermochimica Acta* (1982) **57**, 331-349.
243. Nagata, I., Tamura, K., Thermodynamics of Solutions of Ethanol in Nonassociating Components, *Thermochimica Acta* (1984) **77**, 281-297.
244. Nagata, I., Tamura, K., Thermodynamics of Solutions of Propanols in Nonassociating Components, *Thermochimica Acta* (1985) **87**, 129-140.
245. Nagata, I., Miyazaki, K., Correlation of the Spectroscopic and Thermodynamic Properties of Solutions of Ethanol with Non-Associating Components by Means of the UNIQUAC Associated-Solution Model, *Thermochimica Acta* (1987) **118**, 237-252.
246. Nagata, I., Tamura, K., Thermodynamics of Solutions of Butanols in Hydrocarbons, *Thermochimica Acta* (1987) **121**, 447-462.
247. Nagata, I., Miyamoto, K., Correlation of the Spectroscopic and Thermodynamic Properties of Solutions of Propanols or Butanols with Non-Associating Components Using the UNIQUAC Associated-Solution Model, *Fluid Phase Equilibria* (1990) **56**, 203-218.
248. Nagata, I., Miyamoto, K., Vapor-Liquid Equilibria and Excess Enthalpies in 1-Alkanol + n-Alkane Mixtures, *Fluid Phase Equilibria* (1993) **89**, 173-186.
249. Nath, A., Bender, E., On the Thermodynamics of Associated Solutions. I. An Analytical Method for Determining the Enthalpy and Entropy of Association and Equilibrium Constant for Pure Liquid Substances, *Fluid Phase Equilibria* (1981) **7**, 275-287.
250. Nickel, D., Schneider, G.M., Near-Infrared Spectroscopic Investigations on Phase Behaviour and Association of 1-Hexanol and 1-Decanol in Carbon Dioxide, Chlorotrifluoromethane, and Sulfur Hexafluoride, *J. Chem. Thermodyn.* (1989) **21**, 293-305.

251. Nicolaides, G.L., Eckert, C.A., Optimal Representation of Binary Liquid Mixture Nonidealities, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1978) **17**, 331-340.
252. Ochs, L.R., Kabiri-Badr, M., Cabezas, H., An Improved Isopestic Method to Determine Activities in Multicomponent Mixtures, *AIChE J.* (1990) **36**, 1908-1912.
253. Olsson, B., Svensson, S.G., Formalin Distillation: Vapour-Liquid Equilibria and Tray Efficiencies, *Trans. Inst. Chem. Eng.* (1975) **53**, 97-105.
254. O'Shea, K.E., Krimse, K.M., Fox, M.A., Johnston, K.P., Polar and Hydrogen-Bonding Interactions in Supercritical Fluids. Effects on the Tautomeric Equilibrium of 4-(Phenylazo)-1-Naphtol, *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 7863-7867.
255. O'Shea, S.J., Stokes, R.H., Activity Coefficients and Excess Partial Molar Enthalpies for (Ethanol + Hexane) from 283 to 318 K, *J. Chem. Thermodyn.* (1986) **18**, 691-696.
256. Paley, M.S., McGill, R.A., Howard, S.C., Wallace, S.E., Harris, J.M., Solvatochromism. A New Method for Polymer Characterization, *Macromolecules* (1990) **23**, 4557-4564.
257. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, Philadelphia (1979).
258. Pecora, R. (ed.), *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, New York (1985).
259. Pérez-Salado, A., Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung (1996).
260. Perkampus, H.H., *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
261. Perkampus, H.H., *Lexikon Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993).
262. Pesce, A.J., Rosén, C.G., Pasby, T.L., *Fluorescence Spectroscopy*, Marcel Dekker Inc., New York (1971).
263. Petsche, I.B., Debenedetti, P.G., Solute-Solvent Interactions in Infinitely Dilute Supercritical Mixtures: A Molecular Dynamics Investigation, *J. Chem. Phys.* (1989) **91**, 7075-7084.
264. Petsche, I.B., Debenedetti, P.G., Influence of Solute-Solvent Asymmetry upon the Behaviour of Dilute Supercritical Mixtures, *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 386-399.
265. Pfund, D.M., Fulton, J.L., Smith, R.D., Aggregation of Methanol in Supercritical Fluids. A Molecular Dynamics Study, in: Kiran, E., Brennecke, J.F. (eds.), *Supercritical Fluid Engineering Science. Fundamentals and Applications*, ACS Symp. Ser. **514**, American Chemical Society, Washington (1993) 158-174.
266. Phillips, D.J., Brennecke, J.F., Spectroscopic Measurement of Local Compositions in Binary Liquid Solvents and Comparison to the NRTL Equation, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993) **32**, 943-951.
267. Pimentel, G.C., McClellan, A.L., *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Co., San Francisco (1960).
268. Pirkel, H.G., *Stoffaustausch und Reaktion bei der Absorption von Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid aus Rauchgasen*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1992).
269. Poliakoff, M., Howdle, S.M., *Supercritical Chemistry: A Review of Chemical Reactions in Supercritical Fluid Solutions*, in: Brunner, G., Perrut, M. (eds.), *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Institut National Polytechnique de Lorraine, ISBN 2-905267-23-8 (1994), Tome 3, 81-92.
270. Polik, W.F., Burchard, W., Static Light Scattering from Aqueous Poly(ethylene oxide) Solutions in the Temperature Range 20 - 90 °C, *Macromolecules* (1983) **16**, 978-982.
271. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, U.S.A. (1986).
272. Prigogine, I., Mathot, V., Desmyter, A., Propriétés thermodynamiques des solutions associées, *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1949) **58**, 547-565.
273. Prigogine, I., Defay, R., *Chemical Thermodynamics*, Longmans, Green and Co. Ltd., London (1954).

274. Rappon, M., Johns, R.M., Molecular Association of Pentanols in n-Heptane III: Temperature and Concentration Dependence of Proton NMR Chemical Shift of Hydroxyl Group, *J. Mol. Liq.* (1989) **40**, 155-179.
275. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd rev. enl. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1988).
276. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1987).
277. Reilly, J.T., Bokis, C.P., Donohue, M.D., *An Experimental Investigation of Lewis Acid-Base Interactions of Liquid Carbon Dioxide Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy*, Paper presented at: Twelfth Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO., U.S.A., (1994).
278. Renon, H., Prausnitz, J.M., On the Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Solutions, *Chem. Eng. Sci.* (1967) **22**, 299-307.
279. Renon, H., Prausnitz, J.M., Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.* (1968) **14**, 135-144.
280. Richards, R.W. (ed.), *Scattering Methods in Polymer Science*, Ellis Horwood Ltd., London (1995).
281. Rumpf, B., Private Mitteilung (1996).
282. Sadtler, *Fluorescence Spectra*, Sadtler Research Lab. Inc., Philadelphia (1974).
283. Sanchez, I.C., Panayiotou, C.G., *Equations of State Thermodynamics of Polymer and Related Solutions*, in: Sandler, S.I. (ed.), *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker Inc., New York (1994) 187-286.
284. Sandler, S.I., Orbey, H., Lee, B.I., *Equations of State*, in: Sandler, S.I. (ed.), *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker Inc., New York (1994) 87-186.
285. Saroléa-Mathot, L., Thermodynamic and Spectroscopic Properties of Associated Solutions, *Trans. Farad. Soc.* (1953) **49**, 8-20.
286. Sassa, Y., Katayama, T., Investigation for Thermodynamic Properties of Alcoholic Solutions by Infrared Spectroscopic Study, *J. Chem. Eng. Jap.* (1973) **6**, 31-37.
287. Saunders, M., Hyne, J.B., Study of Hydrogen Bonding in Systems of Hydroxylic Compounds in Carbon Tetrachloride through the Use of NMR, *J. Chem. Phys.* (1958) **29**, 1319-1323.
288. Schecker, H.G., Schulz, G., Untersuchungen zur Hydratationskinetik von Formaldehyd in wäßriger Lösung, *Z. Phys. Chem. NF* (1969) **65**, 221-224.
289. Schmidt, W., *Optische Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1994).
290. Schneider, G.M., Dahlmann, U., Kautz, C., Klask, U., Maag, K., Neumann, G., *Supercritical Fluid Chromatography (SFC): Principles and Applications*, in: Brunner, G., Perrut, M. (eds.), *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Institut National Polytechnique de Lorraine, ISBN 2-905267-23-8 (1994), Tome 3, 405-414.
291. Schrader, B., Meier, W., *Raman/IR Atlas organischer Verbindungen*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1974).
292. Schriver, L., Burneau, A., Perchard, J.P., Infrared Spectrum of the Methanol Dimer in Matrices. Temperature and Irradiation Effects in Solid Nitrogen, *J. Chem. Phys.* (1982) **77**, 4926-4932.
293. Schröder, E., Müller, G., Arndt, K.F., *Leitfaden der Polymercharakterisierung*, Akademie-Verlag, Berlin (1982).
294. Schulman, E.M., Dwyer, D.W., Doetschman, D.C., Temperature and Pressure Dependence of Hydrogen Bonding in Liquid Methanol Studied by Nuclear Magnetic Resonance, *J. Phys. Chem.* (1990) **94**, 7308-7312.

295. Seider, W.D., Widagdo, S., *Multiphase Equilibria of Reactive Systems*, Paper presented at: 7th International Conference on Fluid Properties and Phase Equilibria for Chemical Process Design, Snowmass/Aspen, CO., U.S.A., (1995).
296. Shinomiya, K., Shinomiya, T., An Equilibrium Model of the Self-Association of 1- and 3-Pentanol in Heptane, *Bull. Chem. Soc. Jap.* (1990) **63**, 1093-1097.
297. Sigman, M.E., Lindley, S.M., Leffler, J.E., Supercritical Carbon Dioxide: Behavior of  $\pi^*$  and  $\beta$  Solvatochromic Indicators in Media of Different Densities, *J. Am. Chem. Soc.* (1985) **107**, 1471-1472.
298. Siling, M.I., Akselrod, B. Ya., Spectrophotometric Determination of Equilibrium Constants of the Hydration and Protonation of Formaldehyde, *Russ. J. Phys. Chem.* (1968) **42**, 1479-1482.
299. Slade, P.E., *Polymer Molecular Weights*, Marcel Dekker Inc., New York (1975).
300. Smirnova, N.A., Victorov, A.I., Thermodynamic Properties of Pure Fluids and Solutions from the Hole Group-Contribution Model, *Fluid Phase Equilibria* (1987) **34**, 235-263.
301. Smith, F., Brown, I., Thermodynamic Properties of Alcohol + Alkane Mixtures. I. Theoretical Results for the Hydrogen Bond Contribution to the Excess Energies, *Austr. J. Chem.* (1973a) **26**, 691-704.
302. Smith, F., Brown, I., Thermodynamic Properties of Alcohol + Alkane Mixtures. II. Contributions to the Excess Energies Other Than those Due to Hydrogen Bonding, *Austr. J. Chem.* (1973b) **26**, 705-721.
303. Smith, F., Properties of Very Dilute Alcohol Solutions, *Austr. J. Chem.* (1977a) **30**, 23-42.
304. Smith, F., Properties of n-Alcohol + n-Alkane Mixtures, *Austr. J. Chem.* (1977b) **30**, 43-69.
305. Smith, R.D., Frye, S.L., Yonker, C.R., Gale, R.W., Solvent Properties of Supercritical Xe and SF<sub>6</sub>, *J. Phys. Chem.* (1987) **91**, 3059-3062.
306. Smith, V.C., Robinson, R.L., Vapor-Liquid Equilibria at 25 °C in the Binary Mixtures Formed by Hexane, Benzene, and Ethanol, *J. Chem. Eng. Data* (1970) **15**, 391-395.
307. Stathis, P.J., Tassios, D.P., Prediction of Enthalpies of Mixing for Systems Containing Alcohols with a UNIFAC/Association Model, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* (1985) **24**, 701-707.
308. Stokes, R.H., Burfitt, C., Enthalpies of Dilution and Transfer of Ethanol in Non-Polar Solvents, *J. Chem. Thermodyn.* (1973) **5**, 623-631.
309. Stokes, R.H., Marsh, K.N., A Stepwise Dilution Technique for Measuring the Static Dielectric Properties of Fluid Mixtures. Dielectric Behaviour of Ethanol in Cyclohexane, n-Hexane, Carbon Tetrachloride, Benzene, p-Xylene, and Carbon Disulphide, *J. Chem. Thermodyn.* (1976) **8**, 709-723.
310. Stokes, R.H., Interpretation of the Thermodynamic, Spectroscopic and Dielectric Properties of Solutions of Ethanol in Cyclohexane in Terms of Association, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* (1977) **73**, 1140-1148.
311. Stumpf, M., *Thermodynamische Untersuchungen zu wäßrigen PEG-Dextran-Zweiphasensystemen und Bestimmung des Salzeinflusses auf das Phasenverhalten*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1993).
312. Sun, X.D., Lu, W.Q., Liu, Y., Xu, J.H., Chang, Y.H., Study of the Association of Different n-Alkanols in n-Alkanes Using Infrared Spectroscopy, *Thermochemica Acta* (1991) **176**, 305-320.
313. Sun, Y.P., Fox, M.A., Johnston, K.P., *Spectroscopic Studies of p-(N,N - Dimethylamino)-benzonitrile and Ethyl p-(N,N-Dimethylamino)benzoate in Supercritical Trifluoromethane, Carbon Dioxide, and Ethane*, *J. Am. Chem. Soc.* (1992a) **114**, 1187-1194.
314. Sun, Y.P., Bennet, G., Johnston, K.P., Fox, M.A., *Studies of Solute-Solvent Interactions in Mixtures of Supercritical Fluids Using Fluorescence Spectroscopy*, *J. Phys. Chem.* (1992b) **96**, 10001-10007.
315. Sun, Y.P., Bunker, C.E., Hamilton, N.B., Py Scale in Vapor Phase and in Supercritical Carbon Dioxide. Evidence in Support of a Three-Density-Region Model for Solvation in Supercritical Fluids, *Chem. Physics Letters* (1993) **210**, 111-117.

316. Sun, Y.P., Bunker, C.E., Lawson, G.E., *Spectroscopic Studies of Supercritical Fluids and Mixtures. Strong Evidence in Support of a Three-Density-Region Solvation Model*, in: Brunner, G., Perrut, M. (eds.), *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Institut National Polytechnique de Lorraine, ISBN 2-905267-23-8 (1994), Tome 1, 229-234.
317. Suppes, G.J., McHugh M.A., A Variable-Volume Infrared Cell for High-Pressure Studies, *Rev. Sci. Instrum.* (1989) **60**, 666-669.
318. Symons, M.C.R., Thomas, V.K., Structure of Methanol + Inert Solvent Systems, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* (1981) **77**, 1883-1890.
319. Tamada, J.A., King, C.J., Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 2. Chemical Interactions and Interpretation of Data, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1990) **29**, 1327-1333.
320. Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons Ltd., New York (1961).
321. Thomas, A., Reilly, J.T., Reyes, A., Chong, C.Y., Donohue, M.D., *Analysis of the Self-Association of Aliphatic Alcohols Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy*, Paper presented at: AIChE Natl. Meeting, Miami, FL., (1992).
322. Thomas, E.R., Newman, B.A., Long, T.C., Wood, D.A., Eckert, C.A., Limiting Activity Coefficient of Nonpolar and Polar Solutes in both Volatile and Nonvolatile Solvents by Gas Chromatography, *J. Chem. Eng. Data* (1982) **27**, 399-405.
323. Thomas, E.R., Eckert, C.A., Prediction of Limiting Activity Coefficients by a Modified Separation of Cohesive Energy Density Model and UNIFAC, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* (1984) **23**, 194-209.
324. Ting, S.S.T., Macnaughton, S.J., Tomasko, D.L., Foster, N.R., Solubility of Naproxen in Supercritical Carbon Dioxide with and without Cosolvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993a) **32**, 1471-1481.
325. Ting, S.S.T., Tomasko, D.L., Macnaughton, S.J., Foster, N.R., Chemical-Physical Interpretation of Cosolvent Effects in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1993b) **32**, 1482-1487.
326. Tomasko, D.L., Knutson, B.L., Eckert, C.A., Haubrich, J.E., Tolbert, L.M., Fluorescence Investigation of Cosolvent-Solute Interactions in Supercritical Fluid Solutions, in: Bright, F.V., McNally, M.E.P. (eds.), *Supercritical Fluid Technology. Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, ACS Symp. Ser. **488**, American Chemical Society, Washington (1992) 84-91.
327. Tomasko, D.L., Knutson, B.L., Coppom, J.M., Windsor, W., West, B., Eckert, C.A., Fluorescence Spectroscopy Study of Alcohol-Solute Interactions in Supercritical Carbon Dioxide, in: Kiran, E., Brennecke, J.F. (eds.), *Supercritical Fluid Engineering Science. Fundamentals and Applications*, ACS Symp. Ser. **514**, American Chemical Society, Washington (1993a) 220-227.
328. Tomasko, D.L., Knutson, B.L., Pouillot, F., Liotta, C.L., Eckert, C.A., Spectroscopic Study of Structure and Interactions in Cosolvent-Modified Supercritical Fluids, *J. Phys. Chem.* (1993b) **97**, 11823-11834.
329. Trampe, D.M., Eckert, C.A., Limiting Activity Coefficients from an Improved Differential Boiling Point Technique, *J. Chem. Eng. Data* (1990) **35**, 156-162.
330. Treszczanowicz, J., Benson, G.C., Treszczanowicz, T., Estimation of Enthalpies of Association and Association Constants from Temperature Dependence of Enthalpies of Vaporization for Some Self-Associated Liquids, *Bull. Polish Acad. Sci. Chem.* (1990) **38**, 59-65.
331. Tsangaris, D.W., de Pablo, J.J., Bond-Bias Simulation of Phase Equilibria for Strongly Associating Fluids, *J. Chem. Phys.* (1994) **101**, 1477-1489.
332. Tucker, E.E., Lippert, E., *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Studies of Hydrogen Bonding*, in: Schuster, P., Zundel, G., Sandorfy, C. (eds.), *The Hydrogen Bond*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1976) 791-830.
333. Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A, **11**: Fibers, Synthetic Inorganic - Formaldehyde, 5th comp. rev. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1988).

334. Ung, S., Doherty, M.F., Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reactions, *Chem. Eng. Sci.* (1995) **50**, 23-48.
335. Van Alsten, J.G., Eckert, C.A., Effect of Entrainers and of Solute Size and Polarity in Supercritical Fluid Solutions, *J. Chem. Eng. Data* (1993) **38**, 605-610.
336. Van der Maas, J.H., Lutz, E.T.G., Structural Information from OH Stretching Frequencies Monohydric Saturated Alcohols, *Spectrochimica Acta* (1974) **30A**, 2005-2019.
337. Verall, R.E., Jacobsen, D.K., Hershberger, M.V., Lumry, R.W., Association Studies of 1-Butanol in n-Heptane as a Function of Temperature, *J. Chem. Eng. Data* (1979) **24**, 289-292.
338. Vernier, P., Dissertation (1967), zitiert in: Gmehling, J., Menke, J., Schiller, M., *Activity Coefficients at Infinite Dilution*, Dechema Data Series, Vol. IX, Part 3, DECHEMA, Frankfurt/Main (1994).
339. Vink, H., Precision Measurements of Osmotic Pressure in Concentrated Polymer Solutions, *Europ. Polymer J.* (1971) **7**, 1411-1419.
340. Walsh, J.M., Ikonomou, G.D., Donohue, M.D., Supercritical Phase Behaviour: The Entrainer Effect, *Fluid Phase Equilibria* (1987) **33**, 295-314.
341. Walsh, J.M., Donohue, M.D., Hydrogen Bonding in Entrainer Cosolvent Mixtures: A Parametric Analysis, *Fluid Phase Equilibria* (1989) **52**, 397-404.
342. Walsh, J.M., Greenfield, M.L., Ikonomou, G.D., Donohue, M.D., Hydrogen-Bonding Competition in Entrainer Cosolvent Mixtures, *Chem. Eng. Commun.* (1989) **86**, 125-144.
343. Walsh, J.M., Greenfield, M.L., Ikonomou, G.D., Donohue, M.D., An FTIR Spectroscopic Study of Hydrogen-Bonding Competition in Entrainer-Cosolvent Mixtures, *Int. J. Thermophysics* (1990) **11**, 119-132.
344. Walsh, J.M., Guedes, H.J., Gubbins, K.E., Physical Theory for Fluids of Small Associating Molecules, *J. Phys. Chem.* (1992a) **96**, 10995-11004.
345. Walsh, J.M., Koh, C.A., Gubbins, K.E., Thermodynamics of Fluids of Small Associating Molecules, *Fluid Phase Equilibria* (1992b) **76**, 49-69.
346. Weber, A. (ed.), *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, Springer-Verlag, Berlin (1979).
347. Wenzel, H., Krop, E., Phase Equilibrium by Equation of State: A Short-Cut Method Allowing for Association, *Fluid Phase Equilibria* (1990) **59**, 147-169.
348. Williams, D.H., Fleming, I., *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, 6. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
349. Wilson, L., Bicca de Alencastro, R., Sandorfy, C., Hydrogen Bonding of n-Alkanols of Different Chain Lengths, *Can. J. Chem.* (1985) **63**, 40-45.
350. Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row Publishers, New York (1971).
351. Yee, G.G., Fulton, J.L., Smith, R.D., Aggregation of Polyethylene Glycol Dodecyl Ethers in Supercritical Carbon Dioxide and Ethane, *Langmuir* (1992a) **8**, 377-384.
352. Yee, G.G., Fulton, J.L., Smith, R.D., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Molecular Interactions of Heptafluoro-1-butanol or 1-Butanol in Supercritical Carbon Dioxide and Supercritical Ethane*, *J. Phys. Chem.* (1992b) **96**, 6172-6181.
353. Yonker, C.R., Frye, S.L., Kalkwarf, D.R., Smith, R.D., Characterization of Supercritical Fluid Solvents Using Solvatochromic Shifts, *J. Phys. Chem.* (1986) **90**, 3022-3026.
354. Yonker, C.R., Smith, R.D., Solvatochromic Behavior of Binary Supercritical Fluids: The Carbon Dioxide/2-Propanol System, *J. Phys. Chem.* (1988) **92**, 2374-2378.
355. Yonker, C.R., Smith, R.D., Thermochromic Shifts in Supercritical Fluids, *J. Phys. Chem.* (1989) **93**, 1261-1264.
356. Young, R.P., *Computer Systems*, in: Brame, E.G., Grasselli, J.G. (eds.), *Infrared and Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker Inc., New York (1977) 347-440.

357. Yurkin, V.G., Rozen, A.M., Shapovalov, M.P., The Application of the UNIFAC Model to Associated Solutions, *Russ. J. Phys. Chem.* (1982) **56**, 1598-1599.
358. Yurkin, V.G., The Physical Nature of the Activity Coefficients Determined from Rayleigh Light Scattering Data When the Local Composition Equation Can Be Correctly Applied, *Russ. J. Phys. Chem.* (1983) **57**, 314-316.
359. Zagrobelyny, J., Bright, F.V., Investigation of Pyrene Excimer Formation in Supercritical CO<sub>2</sub>, in: Bright, F.V., McNally, M.E.P. (eds.), *Supercritical Fluid Technology. Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, ACS Symp. Ser. **488**, American Chemical Society, Washington (1992) 73-83.
360. Zagrobelyny, J., Betts, T.A., Bright, F.V., Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Investigations of Pyrene Excimer Formation in Supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* (1992) **114**, 5249-5257.
361. Ziegenfuß, H., *Untersuchungen zur Verteilung von Essigsäure und Citronensäure auf wäßrig / organische Zweiphasensysteme in Anwesenheit von Tri-n-octylamin*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1993).
362. Ziegenfuß, H., Maurer, G., Distribution of Acetic Acid between Water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine, *Fluid Phase Equilibria* (1994) **102**, 211-255.





## Lebenslauf

Name: Dr. Hans Hasse  
Geburtstag: 27.03.1960  
Geburtsort: Landau/Pfalz  
Ehefrau: Annette Rupp-Hasse  
Kinder: Philipp (7 J.), Felix (4 J.)

- 1966 - 69 Grundschule, Frankenthal/Pfalz
- 1969 - 77 Staatl. Albert-Einstein-Gynmasium, Frankenthal/Pfalz  
Allgemeine Hochschulreife (Juni 77)
- 1977 - 84 Universität Karlsruhe, Studium des Maschinenbaus  
Auslandpraktika in Polen und Korea  
*Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes*  
*Senator Dr. Koch Preis*  
Hautdiplomprüfung (Februar 84)
- 1984 - 85 Zivildienst in einem Wohnheim für geistig Behinderte
- 1985 - 90 Universität Kaiserslautern, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (Prof. Dr. G. Maurer)  
Promotion (März 1990)
- 1990 - 95 Universität Kaiserslautern, Oberingenieur (C 2) am Lehrstuhl  
für Technische Thermodynamik (Prof. Dr. G. Maurer)
- Sept. 95 *Arnold-Eucken-Preis der VDI-Gesellschaft für*  
*Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC)*
- Okt. 95 Eintritt in die BASF AG, Ludwigshafen  
Ingenieur in der Technischen Entwicklung
- Feb. 96 Habilitation



**Bereits veröffentlicht wurden in der Reihe 3  
„Verfahrenstechnik“ u. a.**

	DM
Nr. 447 M. HOTTNER: Die Optimierung von Reinraumkleidung im Hinblick auf die Emission von luftgetragenen Partikeln. 1996. ISBN 3-18-344703-7	83,00
Nr. 446 M. LEEMANN: Einsatz der Dampfpermeation zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Lösungsmittel aus Abluft – Verfahren und Verfahrenskombinationen –. 1996. ISBN 3-18-344603-0	127,00
Nr. 445 M. KOOPMANN: Simulation und Optimierung von Chargenprozessen mit flexibler Anlagenstruktur. 1996. ISBN 3-18-344503-4	79,00
Nr. 444 F. TRUCKENMÜLLER: Direktverarbeitung von Endlosfasern auf Spritzgießmaschinen Möglichkeiten und Grenzen. 1996. ISBN 3-18-344403-8	117,00
Nr. 443 S. WINKLER: Zum Phasenverhalten fluider Mischungen, dargestellt am Beispiel von Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser, n-Butanol und Aceton. 1996. ISBN 3-18-344303-1	95,00
Nr. 442 J. JÖRISSEN: Ionenaustauscher-Membran in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese. 1996. ISBN 3-18-344203-5	118,00
Nr. 441 P. HINCKE: Berechnungen und Messungen an einer thermisch betriebenen Pumpe zum Fördern von Flüssigkeiten im Siedebereich. 1996. ISBN 3-18-344103-9	86,00
Nr. 440 A. SCHENKEL: Wachstum und Abscheidung von Aerosolen in naßarbeitenden Systemen. 1996. ISBN 3-18-344003-2	109,00
Nr. 439 B. HOTING: Untersuchungen zur Fluidodynamik und Stoffübertragung in Extraktionskolonnen mit strukturierten Packungen. 1996. ISBN 3-18-343903-4	115,00
Nr. 438 T. GESANG: Untersuchungen zur Filmbildung und Filmwachstum von Prepolymere auf anorganischen Substraten. 1996. ISBN 3-18-343803-8	91,00
Nr. 437 F. BECHMANN: Das stationäre und instationäre Verhalten von Platten-Wärmeübertragern im industriellen Maßstab. 1996. ISBN 3-18-343703-1	91,00
Nr. 436 M. INDLEKOFER: Modellgestützte Entwicklung kontinuierlicher Prozesse zur lipasekatalysierten Racematspaltung in organischen Lösungsmitteln. 1996. ISBN 3-18-343603-5	108,00
Nr. 435 E.-M. KAULISCH: Untersuchungen zur selektiven Partikelablagerung bei der Querstrom-Mikrofiltration. 1996. ISBN 3-18-343503-9	80,00
Nr. 434 J. PATZLAFF: Kinetische Untersuchung der partiellen Gasphasenhydrierung von Benzol an Rutheniumkatalysatoren. 1996. ISBN 3-18-343403-2	95,00
Nr. 433 C. BUCHTMANN: Untersuchungen zur Leistungssteigerung eines biochemischen Reaktors für den Abbau heteroaromatischer Verbindungen. 1996. ISBN 3-18-343303-6	100,00
Nr. 432 J. KRÄMER: Mehrphasenströmung und Stoffaustausch in Packungen bei der Dreiphasenrektifikation. 1996. ISBN 3-18-343203-X	95,00
Nr. 431 C.-W. HONG: Rechnergestützte Prozeßmodellierung kolloidchemischer Pulverumgebung. 1996. ISBN 3-18-343103-3	68,00

ISBN 3-18-3**45803**-9