

**Modellierung des Salzeinflusses auf das
Quellungsgleichgewicht von Poly-N-isopropylacrylamid
Gelen in wässriger Lösung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
Andreas Roth
aus Bensheim

Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2023

Erstgutachterin: Prof. Dr. habil. rer. nat. Sabine Enders

Zweitgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai Langenbach

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2018 bis Juni 2022 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Sabine Enders am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik des Karlsruher Institut für Technologie. An dieser Stelle danke ich allen, die mich auf diesem Weg begleitet haben.

Zuerst danke ich Frau Prof. Sabine Enders für das Wecken meines Interesses an diesem sehr spannenden und vielseitigen Thema. Weiterhin gilt ihr mein Dank für ihr Engagement bei der Betreuung meiner Arbeit, ihre Freude an der fachlichen Diskussion neuer Ideen und ihr wertvolles Feedback. In der Zeit als ihr Doktorand habe ich sehr viel gelernt und mich auch persönlich stark weiterentwickelt. Für die Chance dazu und ihren Anteil daran danke ich Frau Prof. Enders besonders.

Bei Herrn Prof. Kai Langenbach bedanke ich mich sehr herzlich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen Annika Reinhardt, Margarethe Roericht, Fabian Brettschneider-Lazaro, Julian Butz, Andreas Danzer, Luis Miguel Gil Rojo, David Kruppa, Simon Leube und Sebastian Rauh danke ich für die gute Zusammenarbeit in der Lehre, das Interesse an meiner Arbeit und die vielen spannenden fachlichen Gespräche.

Überaus dankbar bin ich meiner Verlobten Lisa, meinen Eltern Petra und Hans-Jürgen und meiner Schwester Martina für Ihre Unterstützung und den Halt, den sie mir geben. Ich verdanke ihnen viel mehr als sich in Worte fassen lässt.

Karlsruhe, den 17. September 2023

Andreas Roth

Kurzfassung

Die Kenntnis des Quellverhaltens von Hydrogelen in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration gelöster Additive ist entscheidend für das Design maßgeschneiderter Produkte zur kontrollierten Freisetzung pharmazeutischer Wirkstoffe im menschlichen Körper. Neben Informationen über die funktionalen Eigenschaften des Gels, wie die chemische Struktur der netzwerkbildenden Komponente(n) oder der Vernetzungsgrad, ist die Spezifikation des Freisetzungsmilieus elementar. Hydrogele auf Basis von Poly-N-isopropylacrylamid (PNIPAAm) dienen häufig als Modellsystem, da in der Nähe der Körpertemperatur ein abrupter Kollaps des gequollenen Gels eintritt. Biologische Medien sind komplexe Vielstoffgemische aus Wasser, Säuren und Basen, Salzen, Makromolekülen, und diversen weiteren Spezies. In der Literatur wurden mit PNIPAAm bislang überwiegend experimentelle Studien zum Einfluss einzelner Stoffgruppen in vereinfachten Grenzfällen binärer oder ternärer Mischungen durchgeführt, wobei vorwiegend organische Lösungsmittel und Polymere betrachtet wurden. Der Einfluss von Salzen auf das Quellverhalten reiner PNIPAAm-Gele wurde bislang für wenige Salze, insbesondere Alkalihalide, experimentell bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Der experimentelle Aufwand zur Bestimmung des Gleichgewichtsquellgrads als Funktion der Salzkonzentration bei mehreren Temperaturen ist beträchtlich. Eine modellbasierte Reduktion ist wünschenswert, allerdings sind Modellierungsansätze bislang auf 25 °C beschränkt und erfordern die Anpassung einer Vielzahl an Modellparametern an experimentelle Quellungsdaten. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung eines Modells zur Wiedergabe des Salzeinflusses auf den Quellgrad von neutralen PNIPAAm-Hydrogelen als Funktion der Temperatur unter weitestmöglicher Reduktion der Anpassung von Parametern an experimentelle Quellungsdaten. Dazu wird die Elastizität der Netzwerkstruktur mit einer semipermeablen Membran abstrahiert, welche für das netzwerkbildende Polymer undurchlässig ist. Die Wechselwirkungen der Komponenten in der Gelphase werden dann mit einem inkompressiblen thermodynamischen Mischungsmodell beschrieben. PNIPAAm ist aufgrund der Seitengruppen zur Assoziation befähigt. Auf Basis eines vereinfachten Assoziationsschemas wurde das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE) wässriger PNIPAAm-Lösungen mit einem Gittermodell beschrieben. Die elektrostatischen und dispersiven Wechselwirkungen der Ionen wurden mit der Pitzer-Gleichung abgebildet. In beiden Fällen wurden die Modellparameter ausschließlich an experimentelle Daten des binären Systems angepasst. Dispersionwechselwirkungen zwischen den Ionen und den Polymersegmenten werden mit dem Koningsveld-Kleintjens (KK) Ansatz beschrieben. Experimentelle Daten zu diesem binären Randsystem existieren nicht und die verfügbaren experimentellen Daten zum Salzeinfluss auf das LLE von PNIPAAm + Wasser sind auf den stark verdünnten Bereich beschränkt. Darum wurden die zwei Parameter des KK-Modells an die isotherme Quellgradkurve bei 25 °C angepasst.

Mit diesem neu entwickelten Modell gelingt neben der Beschreibung der binären Randsysteme Wasser + PNIPAAm bzw. Wasser + Salz die Wiedergabe des Salzeinflusses auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen und das Quellungsgleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen. Zudem ist die Verteilung des Salzes zwischen Gelphase und Lösungsmittelphase berechenbar. Die Modellparameter sind nicht von der molaren Masse des PNIPAAm abhängig. Weiterhin sind die Parameter des KK-Ansatz temperaturunabhängig, wodurch die berechneten Daten ober- und unterhalb von 25 °C eine Extrapolation auf Basis

der Temperaturabhängigkeit der Pitzer-Gleichung darstellen. Neben den Alkalihaliden NaCl, NaBr, KCl und KI wurden CaCl_2 und MgSO_4 untersucht. Soweit anhand dieser Salze möglich wurde die Hofmeister-Reihe für die Stärke des Aussalzeffekts bestätigt.

Die Struktur des Modells gewährleistet die Modellierung für andere neutrale netzwerkbildende Polymere und weitere Salze, sofern diese näherungsweise vollständig dissoziieren. Die Erweiterung um einen Wirkstoff ist ebenfalls möglich, wobei ein entsprechender Beitrag der Dispersionswechselwirkungen eingeführt und ggf. die Assoziation berücksichtigt werden muss.

Abstract

The knowledge of the swelling behaviour of hydrogels in aqueous solution dependent on temperature and the concentrations of dissolved additives is decisive for the design of tailor-made products for the controlled release of pharmaceutical drugs in the human body. Besides information on the functional properties of the gel, like the chemical structure of the network-forming component(s) or the degree of cross-linking, the specification of the release milieu is crucial. Hydrogels based on poly-N-isopropylacrylamide (PNIPAAm) frequently serve as a model system, due to the abrupt collapse of the swollen gel in the vicinity of body temperature. Biological media are complex multicomponent mixtures made from water, acids and bases, salts, macromolecules, and various other species. So far, literature reports mostly experimental studies with PNIPAAm concerning the influence of individual substance groups in simplified limiting cases of binary or ternary mixtures, where predominantly organic solvents and polymers were looked at. The influence of salts on the swelling behaviour of pure PNIPAAm gels was so far studied experimentally for few salts, especially alkali halides, at various temperatures. The experimental effort for the determination of the equilibrium degree of swelling as a function of salt concentration at several temperatures is considerable. A model-based reduction is desirable but modelling approaches are so far limited to 25 °C and require the adjustment of a variety of model parameters to experimental swelling data. The aim of the present work was therefore the development of a model for the reproduction of the influence of salts on the degree of swelling of neutral PNIPAAm hydrogels as a function of temperature, reducing the number of parameters adjusted to experimental swelling data as far as possible. Therefore, the elasticity of the network structure is abstracted with a semi-permeable membrane being impermeable for the network-forming polymer. The interactions between the components in the gel-phase are then described by an incompressible thermodynamic mixing-model. PNIPAAm is due to its side chains enabled to associate. The liquid-liquid-equilibrium (LLE) is described with a lattice model on the basis of a simplified association-scheme. The electrostatic and dispersive interactions of the ions are depicted with the Pitzer equation. In both cases model parameters were exclusively adjusted to experimental data of the binary systems. Dispersion interactions between ions and polymer segments are described with the Koningsveld-Kleintjens (KK) approach. Experimental data on this binary system are not existent and the available experimental data on the salt-influence on the LLE of PNIPAAm + water are limited to the strongly diluted region. Therefore, the two parameters of the KK-model were adjusted to the isothermal degree of swelling curve at 25 °C. With this newly developed model, besides the description of the binary edge systems water + PNIPAAm and water + salt respectively, the description of the cloud point curve of aqueous PNIPAAm solutions as well as the description of the swelling equilibrium at varying temperatures succeeds. Additionally, the distribution of salt between gel phase and solvent phase is calculable. The model parameters are not dependent on the molar mass of PNIPAAm. Farther, the parameters of the KK-approach are independent of temperature, whereby the calculated data above and below 25 °C are an extrapolation based on the temperature dependence of the Pitzer equation. Besides the alkali halides NaCl, NaBr, KCl und KI also CaCl₂ and MgSO₄ were studied. As far as possible based on this salts, the Hofmeister series for the strength of the salting-out effect was confirmed.

The structure of the model ensures the modelling for other neutral network-forming polymers and additional salts, provided they are approximately completely dissociated. The extension to a pharmaceutical ingredient is likewise possible, whereby a corresponding contribution of the dispersion interactions has to be introduced and, if necessary, association has to be considered.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis | IX |
| Tabellenverzeichnis | XII |
| Symbolverzeichnis | XIII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 4 |
| 2.1 Phasengleichgewicht | 4 |
| 2.2 Polymerlösungen | 8 |
| 2.3 Elektrolytlösungen | 11 |
| 2.4 Quellungsgleichgewicht | 15 |
| 3 Stand der Forschung | 20 |
| 3.1 Wässrige Lösungen starker Elektrolyte | 20 |
| 3.1.1 Experimentelle Methoden | 21 |
| 3.1.2 Modellierung wässriger Elektrolytlösungen | 22 |
| 3.2 Wässrige Polyethylenglykol-Lösungen | 30 |
| 3.2.1 Experimentelle Daten | 30 |
| 3.2.2 Modellierungsansätze | 31 |
| 3.2.3 Einfluss von Salzen auf wässrige PEG-Lösungen | 35 |
| 3.2.4 Aqueous Two-Phase Systems (ATPS) | 36 |
| 3.3 Wässrige Poly-N-isopropylacrylamid-Lösungen | 37 |
| 3.3.1 Einfluss der Endgruppen | 38 |
| 3.3.2 Einfluss des Lösungsmittels bei der Synthese | 38 |
| 3.3.3 Einfluss der Molmasse | 43 |
| 3.3.4 Einfluss der Taktizität | 43 |
| 3.3.5 Assoziationswechselwirkungen | 43 |
| 3.3.6 Druckeinfluss | 44 |
| 3.3.7 Mischungswärme | 45 |
| 3.3.8 Salzeinfluss | 45 |
| 3.3.9 Modellierung | 47 |
| 3.4 Quellung nichtionischer PNIPAAm-Hydrogele | 50 |
| 3.4.1 Salzeinfluss | 52 |
| 3.4.2 Modellierung | 54 |
| 4 Modellentwicklung | 61 |
| 4.1 Elastizitätsmodell | 63 |
| 4.2 Assoziationsmodell | 65 |
| 4.2.1 PEG + Wasser | 65 |
| 4.2.2 PNIPAAm + Wasser | 66 |
| 4.3 Koningsveld-Kleintjens-Ansatz | 67 |

| | | |
|----------|---|--------------|
| 4.4 | Pitzer-Gleichung | 68 |
| 4.4.1 | Natriumchlorid | 71 |
| 4.4.2 | Natriumbromid | 75 |
| 4.4.3 | Kaliumchlorid | 77 |
| 4.4.4 | Kaliumiodid | 80 |
| 4.4.5 | Calciumchlorid | 81 |
| 4.4.6 | Magnesiumsulfat | 83 |
| 4.5 | Vorgehen zur Berechnung des Quellgleichgewichts | 88 |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | 92 |
| 5.1 | Wasser + lineares Polymer | 92 |
| 5.1.1 | PEG | 92 |
| 5.1.2 | Lineares PNIPAAm | 94 |
| 5.2 | Wasser + Salz | 96 |
| 5.2.1 | Natriumchlorid | 96 |
| 5.2.2 | Natriumbromid | 107 |
| 5.2.3 | Kaliumchlorid | 114 |
| 5.2.4 | Kaliumiodid | 122 |
| 5.2.5 | Calciumchlorid | 124 |
| 5.2.6 | Magnesiumsulfat | 130 |
| 5.3 | Wasser + Salz + lineares Polymer | 136 |
| 5.3.1 | PEG | 136 |
| 5.3.1.1 | Natriumchlorid | 137 |
| 5.3.1.2 | Kaliumchlorid | 140 |
| 5.3.1.3 | Magnesiumsulfat | 141 |
| 5.3.2 | PNIPAAm | 161 |
| 5.4 | Quellung von vernetztem PNIPAAm | 168 |
| 5.4.1 | Quellung in reinem Wasser | 168 |
| 5.4.2 | Salzeinfluss auf die Quellung | 170 |
| 5.4.2.1 | Natriumchlorid | 171 |
| 5.4.2.2 | Natriumbromid | 174 |
| 5.4.2.3 | Kaliumchlorid | 174 |
| 5.4.2.4 | Kaliumiodid | 175 |
| 5.4.2.5 | Calciumchlorid | 176 |
| 5.4.2.6 | Magnesiumsulfat | 177 |
| 5.4.3 | Aufnahme von Salz in die Gelphase | 179 |
| 6 | Fazit | 183 |
| | Literaturverzeichnis | XXIII |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|-----|
| 2.1 | Schematische Darstellung verschiedener Netzwerkdefekte. | 17 |
| 3.1 | Variationen des Polyethylenglykol mit unterschiedlichen Endgruppen. | 30 |
| 3.2 | Konstitutionsisomere des PNIPAAm. | 37 |
| 4.1 | Assoziationsschema von PNIPAAm in Wasser. | 66 |
| 5.1 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im binären System aus Wasser + PEG. | 93 |
| 5.2 | Mischungsenthalpie im binären System aus Wasser + PEG 6.000 bei 25 °C. | 94 |
| 5.3 | Trübungstemperaturen wässriger PNIPAAm-Lösungen. | 95 |
| 5.4 | Osmotische Koeffizienten von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 100 |
| 5.5 | Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 101 |
| 5.6 | Scheinbare molare Lösungsenthalpien von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 102 |
| 5.7 | Verdünnungsenthalpien von NaCl in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. | 103 |
| 5.8 | Scheinbare molare Wärmekapazitäten von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 104 |
| 5.9 | Löslichkeitskurve von Natriumchlorid (Anhydrat) in Wasser. | 106 |
| 5.10 | Osmotische Koeffizienten von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 109 |
| 5.11 | Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 110 |
| 5.12 | Scheinbare molare Lösungsenthalpien von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 111 |
| 5.13 | Verdünnungsenthalpien von NaBr in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. | 112 |
| 5.14 | Scheinbare molare Wärmekapazitäten von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 113 |
| 5.15 | Osmotische Koeffizienten von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 116 |
| 5.16 | Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 117 |
| 5.17 | Scheinbare molare Lösungsenthalpien von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 118 |
| 5.18 | Verdünnungsenthalpien von KCl in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. | 118 |
| 5.19 | Scheinbare molare Wärmekapazitäten von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 119 |
| 5.20 | Löslichkeitskurve von Kaliumchlorid (Anhydrat) in Wasser. | 121 |
| 5.21 | Osmotische Koeffizienten von KI in wässriger Lösung bei 25 °C. | 123 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.22 | Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von KI in wässriger Lösung bei 25 °C. | 123 |
| 5.23 | Osmotische Koeffizienten von MgSO ₄ in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 126 |
| 5.24 | Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von MgSO ₄ in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 127 |
| 5.25 | Verdünnungsenthalpien von CaCl ₂ in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. | 128 |
| 5.26 | Scheinbare molare Wärmekapazitäten von MgSO ₄ in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 129 |
| 5.27 | Osmotische Koeffizienten von MgSO ₄ in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 132 |
| 5.28 | Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von MgSO ₄ in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 133 |
| 5.29 | Verdünnungsenthalpien von MgSO ₄ in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. | 134 |
| 5.30 | Scheinbare molare Wärmekapazitäten von MgSO ₄ in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. | 135 |
| 5.31 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + NaCl + PEG 8.000 bei 60 °C. | 138 |
| 5.32 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + NaCl + PEG 4.000 bei 60 °C. | 139 |
| 5.33 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + KCl + PEG 4.000 bei 60 °C. | 140 |
| 5.34 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 400 bei 25 °C. | 143 |
| 5.35 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 400 bei 35 °C. | 144 |
| 5.36 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 400 bei 45 °C. | 145 |
| 5.37 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 1.000 bei 25 °C. | 146 |
| 5.38 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 1.500 bei 10 °C. | 147 |
| 5.39 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 1.500 bei 25 °C. | 148 |
| 5.40 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 1.500 bei 40 °C. | 149 |
| 5.41 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 3.350 bei 25 °C. | 150 |
| 5.42 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 6.000 bei 10 °C. | 151 |
| 5.43 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 6.000 bei 25 °C. | 152 |
| 5.44 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 6.000 bei 30 °C. | 153 |
| 5.45 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 8.000 bei 25 °C. | 154 |
| 5.46 | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 8.000 bei 35 °C. | 155 |

| | |
|---|-----|
| 5.47 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 8.000 bei 50 °C. | 156 |
| 5.48 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 10.000 bei 22 °C. | 157 |
| 5.49 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 10.000 bei 28 °C. | 158 |
| 5.50 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 10.000 bei 32 °C. | 159 |
| 5.51 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO ₄ + PEG 10.000 bei 38 °C. | 160 |
| 5.52 Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen. | 162 |
| 5.53 Einfluss der CaCl ₂ -Konzentration auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen. | 163 |
| 5.54 Einfluss der MgSO ₄ -Konzentration auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen. | 164 |
| 5.55 Trübungstemperaturen wässriger PNIPAAm-Lösungen als Funktion der Salzkonzentration. | 167 |
| 5.56 Quellung von vernetztem PNIPAAm in Wasser als Funktion der Temperatur. | 168 |
| 5.57 Vergleich des LLE und Quellgleichgewichts von PNIPAAm in reinem Wasser und wässriger NaCl-Lösung. | 171 |
| 5.58 Isotherme Quellgradkurven als Funktion der Salzkonzentration für verschiedene Salze. | 172 |
| 5.59 Übergangstemperaturen von vernetztem PNIPAAm in wässrigen Salzlösungen. | 179 |
| 5.60 Salzaufnahme in PNIPAAm-Gele bei der Quellung in wässriger Lösung. | 181 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|-----|
| 3.1 | Salzspezifische Modelle. | 28 |
| 3.2 | Literaturquellen zur Entmischung wässriger PNIPAAm-Lösungen. | 39 |
| 4.1 | Literaturdaten zur Anpassung der Modellparameter für NaCl. | 72 |
| 4.2 | Literaturdaten zur Anpassung der Modellparameter für NaBr. | 75 |
| 4.3 | Literaturdaten zur Anpassung der Modellparameter für KCl. | 77 |
| 4.4 | Literaturdaten zur Anpassung der Modellparameter für CaCl ₂ | 81 |
| 4.5 | Literaturdaten zur Anpassung der Modellparameter für MgSO ₄ | 84 |
| 4.6 | Neu angepasste Parameterwerte für die Pitzer-Gleichung. | 86 |
| 5.1 | Parameterwerte des Assoziationsmodells für PEG und PNIPAAm in wässriger Lösung. | 92 |
| 5.2 | Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für NaCl. | 105 |
| 5.3 | Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für NaBr. | 109 |
| 5.4 | Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für KCl. | 120 |
| 5.5 | Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für CaCl ₂ | 128 |
| 5.6 | Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für MgSO ₄ | 133 |
| 5.7 | Salzspezifische Parameterwerte des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz für ATPS mit PEG. | 137 |
| 5.8 | Salzspezifische Parameterwerte des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz für LLE und Quellung mit PNIPAAm. | 161 |

Symbolverzeichnis

Formelzeichen

| Symbol | Einheit | Gln. | Bezeichnung |
|-----------------------------|------------------------------|--------|---|
| T | K | (2.1a) | Temperatur in der Phase $(\alpha), (\beta), \dots, (\kappa)$ |
| κ | - | (2.1a) | Anzahl der Gleichgewichtsphasen des Systems |
| p | Pa | (2.1b) | Druck in der Phase $(\alpha), (\beta), \dots, (\kappa)$ |
| $\mu_i^{(\alpha)}$ | J mol^{-1} | (2.1c) | Chemisches Potential der Komponente $i = 1, \dots, K$ in der Phase $(\alpha), (\beta), \dots, (\kappa)$ |
| κ | - | (2.1c) | Anzahl der Komponenten des Systems |
| FG | - | (2.2) | Anzahl der Freiheitsgrade des Systems |
| $S^{(\kappa)}$ | J K^{-1} | (2.3) | Entropie der Phase (κ) , mit $(\kappa) = (\alpha), (\beta), \dots$ |
| $V^{(\kappa)}$ | m^3 | (2.3) | Volumen der Phase (κ) , mit $(\kappa) = (\alpha), (\beta), \dots$ |
| $n_i^{(\kappa)}$ | mol | (2.3) | Stoffmenge der Komponente $i = 1, \dots, K$ in der Phase (κ) , mit $(\kappa) = (\alpha), (\beta), \dots$ |
| $U^{(\kappa)}$ | J | (2.4a) | Innere Energie der Phase (κ) , mit $(\kappa) = (\alpha), (\beta), \dots$ |
| $H^{(\kappa)}$ | J | (2.4b) | Enthalpie der Phase (κ) , mit $(\kappa) = (\alpha), (\beta), \dots$ |
| $F^{(\kappa)}$ | J | (2.4c) | Freie Energie der Phase (κ) , mit $(\kappa) = (\alpha), (\beta), \dots$ |
| $G^{(\kappa)}$ | J | (2.4d) | Freie Enthalpie der Phase (κ) , mit $(\kappa) = (\alpha), (\beta), \dots$ |
| x_i | mol mol^{-1} | (2.7) | Molenbruch der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| g | J mol^{-1} | (2.8a) | Molare freie Enthalpie |
| g^E | J mol^{-1} | (2.9) | Molare freie Exzessenthalpie |
| h^E | J mol^{-1} | (2.9) | Molare Exzessenthalpie |
| $\Delta_{\text{mix}}h$ | J mol^{-1} | - | Molare Mischungsenthalpie |
| v^E | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | (2.10) | Molares Exzessvolumen |
| $\Delta_{\text{mix}}v$ | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | - | Molares Mischungsvolumen |
| J_s | J mol^{-1} | (2.11) | Spinodaldeterminante |
| J_k | J mol^{-1} | (2.12) | Kritische Determinante |
| J_z | J mol^{-1} | (2.13) | Determinante für die Stabilität eines kritischen Punktes |
| r_i | $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ | (2.15) | Volumetrische Segmentanzahl der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| \widetilde{M}_i | kg mol^{-1} | (2.15) | Molare Masse der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| ρ_i | kg m^{-3} | (2.15) | Massendichte der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| v_{01} | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | (2.15) | Molares Volumen des reinen Lösungsmittels |
| $\Delta_{\text{mix}}^{id}S$ | J K^{-1} | (2.16) | Ideale Mischungsentropie |
| Ω | - | (2.16) | Zustandssumme |
| N_i | - | (2.16) | Molekülanzahl, mit $i = 1$ für das Lösungsmittel und $i = 3$ für das Polymer |
| φ_i | $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ | (2.18) | Volumenbruch der Komponente $i = 1, \dots, K$ |

| | | | |
|--------------------------|----------------------|--------|--|
| V_i | m^3 | (2.18) | Volumen eines Moleküls der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| V | m^3 | (2.18) | Gesamtvolumen der Lösung |
| $\Delta_{\text{mix}}U$ | J | (2.19) | Innere Mischungsenergie |
| z | - | (2.19) | Koordinationszahl des Gitters |
| ω_{ij} | J | - | Wechselwirkungsenergie zwischen Komponente i und Komponente j , mit $i = 1, 3$ und $j = 1, 3$ |
| χ_{13} | - | (2.20) | Wechselwirkungsparameter zwischen Komponente 1 und Komponente 3 |
| ω | J | (2.20) | Differenz der Wechselwirkungsenergien |
| $\Delta_{\text{mix}}F$ | J | (2.21) | Freie Mischungsenergie |
| \bar{M}_n | unterschiedlich | (2.22) | n -tes Moment einer Molmassenverteilung, mit $n = 0, 1, 2, 3$ |
| \tilde{M}_n | kg mol^{-1} | (2.23) | Zahlenmittel der Molmasse |
| \tilde{M}_w | kg mol^{-1} | (2.24) | Massenmittel der Molmasse |
| \tilde{M}_η | kg mol^{-1} | (2.25) | Viskositätsmittel der Molmasse |
| w_i | kg kg^{-1} | (2.25) | Massenbruch der Fraktion $i = 1, \dots, \infty$ |
| a | - | (2.25) | Exponent zur Berechnung von \tilde{M}_η |
| PDI | - | (2.26) | Polydispersitätsindex |
| ν_M | - | (2.27) | Stöchiometrische Kationenanzahl |
| ν_X | - | (2.27) | Stöchiometrische Anionenanzahl |
| z_M | - | (2.27) | Ladungszahl der Kationen M |
| z_X | - | (2.27) | Ladungszahl der Kationen X |
| ν | - | - | Stöchiometrische Gesamtanzahl der gebildeten Ionen |
| \tilde{m}_i | mol kg^{-1} | (2.28) | Molalität der Komponente $i = 2, \dots, K$ in der Lösung |
| $\mu_i^{*,\tilde{m}}$ | J mol^{-1} | (2.28) | Chemisches Potential der Komponente $i = 2, \dots, K$ im Bezugszustand der idealen (=unendlichen) Verdünnung unter Verwendung der Molalität als Konzentrationsmaß |
| γ_1 | - | (2.28) | Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels |
| \tilde{m}^* | mol kg^{-1} | (2.28) | Molalität im Bezugszustand: $\tilde{m}^* = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ |
| $\gamma_i^{*,\tilde{m}}$ | - | (2.28) | Aktivitätskoeffizient der Komponente $i = 2, \dots, K$ im Bezugszustand der idealen (=unendlichen) Verdünnung unter Verwendung der Molalität als Konzentrationsmaß |
| γ_i^∞ | - | (2.29) | Grenzaktivitätskoeffizient der Komponente $i = 2, \dots, K$ |
| γ_i | - | (2.30) | Aktivitätskoeffizient der Komponente $i = 2, \dots, K$ im Bezugszustand der idealen Mischung mit dem Molenbruch als Konzentrationsmaß |
| z_i | - | (2.32) | Ladungszahl der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| \tilde{m}_\pm | mol kg^{-1} | (2.33) | Mittlere ionische Molalität |

| | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------|--|
| \tilde{m}_{MX} | mol kg^{-1} | (2.33) | Molalität des ungelösten Elektrolyten MX |
| $\gamma_{\pm}^{*,\tilde{m}}$ | - | (2.34) | Mittlere ionischer Aktivitätskoeffizient (MIAC) |
| $\mu_{\pm}^{*,\tilde{m}}$ | J mol^{-1} | (2.35) | Mittleres ionisches chemisches Potential im Bezugszustand der idealen (=unendlichen) Verdünnung unter Verwendung der Molalität als Konzentrationsmaß |
| ϕ | - | (2.37) | Osmotischer Koeffizient |
| a_1 | - | (2.37) | Aktivität des Lösungsmittels in der Lösung |
| G_{ivL}^E | J | (2.38) | Freie Exzessenthalpie im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung |
| L | J | (2.39) | relative Enthalpie |
| $H^{*,\tilde{m}}$ | J | (2.39) | Enthalpie der ideal verdünnten Lösung |
| ϕL | J mol^{-1} | (2.41) | Scheinbare molare Enthalpie (pro Mol gelöstem Salz) |
| ϕL | J mol^{-1} | (2.41) | Scheinbare molare Enthalpie (pro Mol gelöstem Stoff) |
| $\Delta_{\text{dil}}h$ | J mol^{-1} | (2.42) | Verdünnungsenthalpie pro Mol gelöstem Stoff |
| $\Delta_{\text{sol}}h$ | J mol^{-1} | (2.43) | Lösungsenthalpie pro Mol gelöstem Stoff |
| $\Delta_{\text{sol}}h^{\infty}$ | J mol^{-1} | (2.43) | Lösungsenthalpie pro Mol gelöstem Stoff im Grenzfall unendlicher Verdünnung |
| ϕc_p | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | (2.44) | Scheinbare molare (pro Mol gelöstem Stoff) Wärmekapazität |
| C_p | J K^{-1} | (2.44) | Wärmekapazität der Lösung |
| J | J K^{-1} | (2.45) | Relative Wärmekapazität der Lösung |
| $C_p^{*,\tilde{m}}$ | J K^{-1} | (2.45) | Wärmekapazität der ideal verdünnten Lösung |
| ϕc_p^{∞} | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | (2.46) | Scheinbare molare (pro Mol gelöstem Stoff) Wärmekapazität im Grenzfall unendlicher Verdünnung |
| $c_{p,02}(cr)$ | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | (2.47) | Molare Wärmekapazität der reinen kristallinen Komponente 2 |
| ϕv | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | (2.48) | scheinbares molares Volumen |
| ε_r | - | (2.49) | Relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels |
| r_{D} | m | (2.49) | Debye-Hückel Abschirmlänge |
| ρ_1 | kg m^{-3} | (2.50) | Dichte des reinen Lösungsmittels |
| I | mol kg^{-1} | (2.50) | Ionenstärke |
| $\Delta_{\text{def}}S$ | J K^{-1} | (2.52) | Entropiedifferenz infolge elastischer Deformation |
| N_{NC} | - | (2.52) | Anzahl der Netzwerketten |
| V_0 | m^3 | (2.52) | Volumen im spannungsfreien Zustand |
| ϕ | - | (2.52) | Netzwerkfunktionalität |
| $\Delta_{\text{def}}F$ | J | (2.54) | Differenz der freien Energie infolge elastischer Deformation |
| C_{Netz} | - | (2.54) | Modellparameter |
| α | $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ | (2.54) | Volumetrischer Quellgrad |
| α_{max} | $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ | (2.54) | Maximaler volumetrischer Quellgrad |

| | | | |
|------------------------------|-------------------------------|--------|---|
| μ_i^L | J mol^{-1} | (2.55) | Chemisches Potential der Komponente $i = 1, \dots, K$ in der Lösungsphase |
| μ_i^G | J mol^{-1} | (2.55) | Chemisches Potential der Komponente $i = 1, \dots, K$ in der Gelphase |
| v_i^G | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | (2.55) | Partiell molares Volumen der Komponente $i = 1, \dots, K$ in der Gelphase |
| V^G | m^3 | (2.55) | Volumen der Gelphase |
| F^m | J | (2.55) | Freie Energie einer gedachte elastischen Polymermembran |
| y_c | mol mol^{-1} | (2.56) | Vernetzermolenbruch |
| n_i | mol | (2.56) | Stoffmenge Komponente i : Vernetzer $i = c$, Monomer $i = \text{mono}$ |
| m_{GM} | kg | (2.57) | Masse der Gelmatrix |
| λ | - | (2.58) | Polymerisationsgrad |
| ϕ_{eff} | - | (2.58) | Effektive Netzwerkfunktionalität |
| V_{GM} | m^3 | (2.60) | Volumen der Gelmatrix |
| v_{0i} | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | (2.60) | Molares Volumen der Komponente i : Vernetzer $i = c$, Monomer $i = \text{mono}$ |
| q | kg kg^{-1} | (2.61) | Gravimetrischer Quellgrad |
| $m_{\text{gel}}^{\text{tr}}$ | kg | - | Masse des trockenen Gels |
| m_1 | kg | (3.1a) | Masse des Lösungsmittels |
| f^{Gx} | mol kg^{-1} | (3.1a) | Elektrostatikbeitrag der freien Exzessenthalpie |
| B_{MX}^{Gx} | kg mol^{-1} | (3.1a) | Koeffizient des quadratischen Terms der Reihenentwicklung der freien Exzessenthalpie in der Molalität |
| C_{MX}^{Gx} | $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ | (3.1a) | Koeffizient des kubischen Terms der Reihenentwicklung der freien Exzessenthalpie in der Molalität |
| A_{DH} | $\sqrt{\text{kg/mol}}$ | (3.1b) | Debye-Hückel Parameter des Elektrostatikterms |
| b | $\sqrt{\text{kg/mol}}$ | (3.1b) | Ionenradiusparameter der Pitzer-Gleichung |
| $\beta_{MX}^{(i)}$ | kg mol^{-1} | (3.1c) | Wechselwirkungsparameter der Pitzer-Gleichung, $i = 0, 1, 2$ |
| α_i | $\sqrt{\text{kg/mol}}$ | (3.1c) | Modellparameter der Pitzer-Gleichung, $i = 1, 2$ |
| C_{MX}^{ϕ} | $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ | (3.1d) | Wechselwirkungsparameter der Pitzer-Gleichung |
| f^{ϕ} | - | (3.3a) | Ableitung von f^{Gx} zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten |
| B_{MX}^{ϕ} | kg mol^{-1} | (3.3a) | Ableitung von B_{MX}^{Gx} zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten |
| f^{γ} | - | (3.4a) | Ableitung von f^{Gx} zur Berechnung des MIAC |
| B_{MX}^{γ} | kg mol^{-1} | (3.4a) | Ableitung von B_{MX}^{Gx} zur Berechnung des MIAC |
| C_{MX}^{γ} | $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ | (3.4a) | Ableitung von C_{MX}^{Gx} zur Berechnung des MIAC |
| χ_{wp} | - | (3.5) | Binärer FH-Wechselwirkungsparameter für Wasser + Polymer |
| A_{wp} | - | (3.5) | Modellparameter Dispersionswechselwirkungen Wasser + Polymer |

| | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|--------|---|
| B_{wp} | K | (3.5) | Modellparameter Dispersionswechselwirkungen Wasser + Polymer |
| C_{wp} | K ² | (3.5) | Modellparameter Dispersionswechselwirkungen Wasser + Polymer |
| F_{asso} | J | (3.6) | Assoziationsbeitrag zu freien Energie |
| β_{D0} | - | (3.6) | Assoziationsbruch des Donortyps „D“ im ungebundenen Zustand |
| β_{DA} | - | (3.6) | Assoziationsbruch des Donortyps „D“ bzw. Akzeptortyps „A“ im gebundenen Zustand |
| β_{0A} | - | (3.6) | Assoziationsbruch des Akzeptortyps „A“ im ungebundenen Zustand |
| $\kappa_{D0,i}$ | - | (3.7a) | Anzahl der Donoren des Typs „D“ pro Molekül/Segment der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| β_{0A} | - | (3.7b) | Anzahl der Akzeptoren des Typs „A“ pro Molekül/Segment der Komponente $i = 1, \dots, K$ |
| ΔF_{0A} | J | (3.8) | Differenz der freien Energie bei der Bildung einer Wasserstoffbrücke des Typs „DA“ |
| ΔE_{0A} | J | (3.8) | Differenz der inneren Energie bei der Bildung einer Wasserstoffbrücke des Typs „DA“ |
| ΔS_{0A} | J K ⁻¹ | (3.8) | Differenz der Entropie bei der Bildung einer Wasserstoffbrücke des Typs „DA“ |
| Δ_{0A} | - | (3.8) | Kritischer Bindungswinkel einer Wasserstoffbrücke des Typs „DA“ |
| g_{DE}^E | J mol ⁻¹ | (4.1) | Beitrag des Assoziationsmodells von Dorn und Enders zur freien Exzessenthalpie |
| g_{Pitzer}^E | J mol ⁻¹ | (4.1) | Beitrag der Pitzer-Gleichung zur freien Exzessenthalpie |
| g_{KK}^E | J mol ⁻¹ | (4.1) | Beitrag des Modells von Koningsveld und Kleintjens zur freien Exzessenthalpie |
| g_{elast}^E | J mol ⁻¹ | (4.1) | Beitrag des Elastizitätsmodells zur freien Exzessenthalpie |
| ζ_{GM} | - | - | Massenanteil der Komponenten in der Syntheselösung, die die Gelmatrix bilden |
| ζ_{start} | - | - | Massenanteil des Starters in der Polymersyntheselösung |
| r_{MX} | - | (4.2) | Mittlere Segmentanzahl der Ionen (Massengitter) |
| $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{asso}}$ | J | (4.3) | Assoziationsbeitrag zur freien Mischungsenthalpie |
| \bar{x}_i | - | (4.3) | Segmentbruch der Komponente $i = w, p$ |
| β_{DA}^{0i} | - | (4.3) | Assoziationsbruch β_{DA} im Reinstoff $i = w, p$ |
| X_i^{calc} | unterschiedlich | (4.7) | Berechneten Wert einer beliebigen physikalischen Größe zur Datenreihe i |
| X_i^{exp} | unterschiedlich | (4.7) | Experimenteller Wert einer beliebigen physikalischen Größe zur Datenreihe i |
| \bar{v} | m ³ mol ⁻¹ | (4.9) | Segmentmolares Volumen einer Phase |

| | | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------|--|
| \bar{v}_{NC} | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | (4.9) | Segmentmolares Volumen der Netzwerkketten |
| p_i | - | (4.13) | Modellparameter des KK-Modells, $i = 0, 1, 2$ |
| c_i | unterschiedlich | (4.15) | Modellparameter des KK-Modells, $i = 1, \dots, 9$ |
| $q_{i,MX}$ | unterschiedlich | (4.16) | Modellparameter zur Berechnung von ${}^\phi c_p^\infty$, $i = 2, 3, 4$ |
| $a_{i,MX}$ | unterschiedlich | (4.17) | Modellparameter zur Berechnung von $c_{p0,MX}(cr)$, $i = 1, 2, 3$ |
| $q_{1,MX}$ | J mol^{-1} | (4.18) | Modellparameter zur Berechnung von $\Delta_{\text{sol}} h^\infty$ |
| $\Delta_{\text{sol}} g^\infty$ | J mol^{-1} | (4.19) | Freie Standardreaktionsenthalpie der Dissoziationsreaktion |
| $q_{5,MX}$ | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | (4.18) | Modellparameter zur Berechnung von $\Delta_{\text{sol}} g^\infty$ |
| Z_i | unterschiedlich | (4.20) | Allgemeine Koeffizienten der Temperaturfunktion für die Berechnung von $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ oder C_{MX}^ϕ |
| $k_{Z,i}$ | unterschiedlich | (4.21) | Integrationskonstante ($i = 1, 2$) für die Berechnung und der Temperaturabhängigkeit von $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ oder C_{MX}^ϕ |
| T_{ref} | K | (4.22) | Bezugstemperatur $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$ |
| Z^L | unterschiedlich | (4.21) | Ableitung von Z nach der Temperatur |
| $Z(T)$ | unterschiedlich | (4.24) | Temperaturfunktion für die Berechnung von $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ oder C_{MX}^ϕ |
| $d\Delta\mu_i$ | J mol^{-1} | (4.29) | Differenz des chemischen Potentials einer Komponente i, w, s, p in zwei Phasen |
| $K_{w,s}$ | - | (4.35) | Hilfskonstante zur Gleichgewichtsberechnung |
| $K_{s,w}$ | - | (4.40) | Hilfskonstante zur Gleichgewichtsberechnung |
| u_{MX} | - | (5.2) | Verteilungsquotient von Salz bei der Gelquellung |
| m_{MX} | kg | (5.2) | Salzmase in der Gelphase |

Abkürzungen

| Symbol | Bezeichnung |
|--------|--------------------------------------|
| ACPA | 4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure) |
| AIBN | Azobis(isobutyronitril) |
| APS | Ammoniumpersulfat |
| ATPS | aqueous two-phase system |
| ATRP | atom transfer radical polymerisation |
| (aq) | in wässriger Lösung |
| BIS | siehe MBA |
| bpe | boiling point elevation |
| cal | calorimetric |
| calc | calculated |
| CEP | kritischer Endpunkt |
| (cr) | kristallin |

| | |
|----------------------|--|
| DH | Debye-Hückel |
| DMF | Dimethylformamid |
| ECP | Ethyl-2-chloropropionat |
| eNRTL | Elektrolyterweiterung von NRTL |
| emf | electromotoric force |
| ePC-SAFT | Elektrolyterweiterung von PC-SAFT |
| FHSS | Flory-Huggins-Staverman-Van Santen |
| fpd | freezing point depression |
| hygro | hygrometrisch |
| ivL | ideal verdünnte Lösung |
| isop | isopiestic |
| k.A. | keine Angabe |
| KK | Koningsveld-Kleintjens |
| KPS | Kaliumpersulfat |
| LCSP | unterer kritischer Entmischungsdruck |
| LCST | untere kritische Entmischungstemperatur |
| LCT | lattice cluster theory |
| LIFAC | Elektrolytmodifikation von UNIFAC |
| LIQUAC | Elektrolytmodifikation von UNIQUAC |
| LLE | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht |
| MBA | N,N'-Methylenbisacrylamid |
| MCP | Methyl-2-chloropropionat |
| MEK | Methylethylketon (=Butanon) |
| Me ₆ TREN | Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin |
| MIAC | Mittlerer ionischer Aktivitätskoeffizient |
| MPA | 3-Mercaptopropionsäure |
| MSRD | Mittelwert der Quadrate der relativen Abweichung |
| NaDS | Natriumdisulfit |
| NIPAAm | N-Isopropylacrylamid |
| NRTL | nonrandom two-liquid |
| PC-SAFT | perturbed chain SAFT |
| PDEAm | Poly-N,N-Diethylacrylamid |
| PEG | Poly-Ethylenglykol |
| PEPD | 1-Phenylethylphenyldithioacetat |
| PHSC | perturbed hard-sphere chain |
| PMO | Poly-Methylenoxid |
| PNIPAAm | Poly-N-isopropylacrylamid |
| PNNPAAm | Poly-N-n-propylacrylamid |
| PNVIBAm | Poly-N-vinylisobutyramid |
| PPG | Poly-Propylenglykol |
| RAFT | reversible addition-fragmentation chain-transfer |
| (s) | fester Zustand |
| SAFT | statistical associating fluid theory |
| SAFT-VR | SAFT mit Potenzialen variabler Reichweite |

| | |
|----------------------|--|
| Sc(OTf) ₃ | Scandiumtrifluoromethansulfonat |
| SLE | Fest-Flüssig-Gleichgewicht |
| SLLE | Fest-Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht |
| SRD | Quadrat der relativen Abweichung |
| TEMED | N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin |
| UCSP | oberer kritischer Entmischungsdruk |
| UCST | obere kritische Entmischungstemperatur |
| UNIFAC | universal functional-group activity coefficients |
| UNIQUAC | universal quasichemical |
| VERS | virial equation with relative surface fractions |
| VLE | Dampf-Flüssig-Gleichgewicht |
| vp | vapor pressure |
| Y(OTf) ₃ | Yttriumtrifluoromethansulfonat |

Indizes hochgestellt

| Symbol | Bezeichnung |
|---------------|--|
| (i) | Laufindex der Koeffizienten β_{MX} ($i = 0, \dots, 2$) |
| * | Bezugszustand idealer Verdünnung bei $\tilde{m}^* = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ |
| ∞ | Bezug auf unendliche Verdünnung |
| α | allgemeiner Phasenindex |
| β | allgemeiner Phasenindex |
| γ | allgemeiner Phasenindex |
| γ | den MIAC betreffend (im Zusammenhang mit der Pitzer-Gleichung) |
| calc | berechneter Wert |
| E | Exzessgröße |
| exp | experimenteller Wert |
| G | Phasenindex Gelphase |
| Gx | die freie Enthalpie betreffend |
| id | ideale Mischung |
| L | Phasenindex Lösungsmittelphase |
| m | Phasenindex Membranphase |
| \tilde{m} | Bezug auf Molalität als Konzentrationsmaß |
| ϕ | den osmotischen Koeffizienten betreffend (Index hintenangestellt) |
| ϕ | scheinbare molare Größe (Index vorangestellt) |
| tr | trocken |
| (Z) | hypothetische Hilfsphase zur Gleichgewichtsberechnung |

Indizes tiefgestellt

| Symbol | Bezeichnung |
|---------------|--------------------|
|---------------|--------------------|

| | |
|--------|---|
| ± | Mittelung über An- und Kationen |
| 0 | Reinstoff |
| 1 | Lösungsmittel |
| A | Anfangszustand |
| asso | Beitrag des Assoziationsmodells |
| E | Endzustand |
| c | Vernetzer („crosslinker“) |
| D | Donorstelle zur Assoziation |
| A | Akzeptorstelle zur Assoziation |
| DA | Wasserstoffbrücke des Typs „DA“ |
| def | Deformationsvorgang |
| dil | Verdünnungsvorgang |
| FH | Beitrag der Flory-Huggins-Theorie |
| gel | Hydrogel |
| GM | Gelmatrix |
| H | enthalpischer Beitrag |
| i | Zählindex |
| j | Zählindex |
| k | Zählindex |
| l | Zählindex |
| M | Kation |
| MX | Elektrolyt undissoziiert |
| max | Maximalwert |
| mix | Mischungsvorgang |
| mono | Monomer |
| n | Ordnung eines Verteilungsmoments (z.B. \overline{M}_n) |
| n | Anzahlmittel (z.B. \widetilde{M}_n) |
| NC | Netzwerkkette |
| η | Viskositätsmittel (z.B. \widetilde{M}_η) |
| ref | Bezugswert (z.B. T_{ref}) |
| S | entropischer Beitrag |
| sol | Lösungsvorgang |
| start | Reaktionsstarter |
| trans | Volumenübergang |
| w | Massenmittel (z.B. \widetilde{M}_w) |
| X | Anion |

Naturkonstanten

| Symbol | Zahlenwert | Einheit | Bezeichnung |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| e | $1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ | C | Elementarladung |
| ε_0 | $8,854\,187\,812\,8 \cdot 10^{-12}$ | F m ⁻¹ | relative Dielektrizitätskonstante |

| | | | |
|-------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| F | 96 485,332 12 | C mol^{-1} | Faraday-Konstante |
| k_B | $1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ | J K^{-1} | Boltzmannkonstante |
| N_A | $6,022 \cdot 10^{23}$ | mol^{-1} | Avogadrokonstante |
| π | 3,141 | - | Kreiszahl |
| R | 8,314 | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | universelle Gaskonstante |

1. Einleitung

Viele alltägliche Konsumgüter wie beispielsweise Windeln oder Kontaktlinsen enthalten sogenannte Hydrogele. Dabei handelt es sich um dreidimensional vernetzte Polymere, welche in der Lage sind, große Mengen an Flüssigkeit aufzunehmen. In Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften des verwendeten Polymers reagieren Hydrogele auf Änderungen des Milieus, in dem sie zum Einsatz kommen. Neben der Temperatur [1–3] oder dem Druck [4] wirkt sich die Zusammensetzung der umgebenden Lösung [5–10] auf das Quellungsgleichgewicht aus. Sofern das Polymer über dissoziierende funktionale Gruppen verfügt, können zudem Änderungen im pH-Wert der umgebenden Lösung [11] oder aufgeprägte elektrische Felder [12] zu einer Verschiebung des Quellungsgleichgewichts führen. Der Quellungs- bzw. Schrumpfungsprozess ist reversibel [13], das bedeutet dass ein beispielsweise durch Temperaturzunahme geschrumpftes Gel bei Temperaturabnahme wieder aufquillt und bei der Ausgangstemperatur den initialen Quellgrad annimmt. Diese gezielte Steuerbarkeit des Quellgrads ist auch für pharmazeutische Anwendungen interessant, wo die Verwendung von Hydrogelen als Trägermedium zur kontrollierten Verabreichung von Wirkstoffen am gewünschten Freisetzungsort, etwa dem Magen oder dem Darm, untersucht wird [14–17].

Der menschliche Körper ist ein komplexes System mit einer Vielzahl unterschiedlicher flüssiger Phasen. Diese weisen dennoch eine wesentliche Gemeinsamkeit auf: Sie sind wässrige Lösungen, deren Hauptkomponenten bekannt sind. Zur Entwicklung und Optimierung eines Hydrogels als Trägermedium zur Wirkstoffdarreichung werden bislang aufwändige experimentelle Studien durchgeführt, um die Einflüsse einzelner Stoffgruppen, beispielsweise Salze, auf das Quellungsverhalten zu erforschen. Ein entsprechender Planungseleitfaden wurde von Althans [18] am Beispiel des Poly-(N-isopropylacrylamids) (PNIPAAm) entwickelt. Durch geeignete thermodynamische Modelle kann die Vorausberechnung der Einflüsse einzelner Stoffe auf das Quellungsgleichgewicht gelingen und damit der experimentelle Aufwand reduziert, sowie der Designprozess beschleunigt werden.

In der Literatur wurden unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung des Quellgleichgewichts vorgestellt, welche nach der Vorgehensweise in g^E -Modelle (z.B. [9, 10, 19–22]) und Zustandsgleichungen (z.B. [23, 24]) unterschieden werden können. Dabei wurde neben der Quellung in reinem Wasser (z.B. [19, 21, 23]) auch der Einfluss unterschiedlicher gelöster Spezies (z.B. [9, 10, 20, 24–27]) untersucht. Bei der Modellierung des Salzeinflusses wurde bislang ausschließlich der isotherme Fall bei 25 °C beleuchtet [25–27]. In keinem der drei Modelle [25–27] werden Assoziationswechselwirkungen zwischen PNIPAAm und Wasser explizit berücksichtigt. Offen ist auch, ob die bei der Quellung von vernetztem PNIPAAm in reinem Wasser beobachtete abrupte Reduktion des Quellgrads beim Überschreiten einer Temperatur von etwa 33,65 °C [18] kontinuierlich oder diskontinuierlich verläuft. Zudem beobachtete Althans [18] bei Temperaturen kleiner 10 °C mit sinkender Temperatur keinen weiteren Anstieg des Quellgrads. Die Ursache dieses Effekts ist ungeklärt, allerdings wurden Modelle [22, 28] entwickelt, die eine endliche Streckbarkeit der Polymersegmente zwischen zwei Vernetzungspunkten des Gels berücksichtigen. In der vorliegenden Arbeit wird auf Basis der von Althans [18] gewonnenen experimentellen Daten ein g^E -Modell zur Berechnung des Salzeinflusses auf das Quellverhalten von PNIPAAm-Gelen in wässrigen Salzlösungen entwickelt.

Das Phänomen der Gelquellung in Lösung basiert auf der Balance zweier Effekte [29, 30]:

Der Kontakt von Polymer und Lösung bewirkt eine Änderung des osmotischen Drucks der Lösung, woraus eine expandierende Kraft auf die Gelphase resultiert. Gleichzeitig wirkt durch die Streckung der Polymerketten eine elastische Rückstellkraft. Zur Berechnung des Quellungsgleichgewichts wird entsprechend ein Modell zur Beschreibung der Mischungseffekte in der Lösung und ein Modell für die Elastizität des Netzwerks benötigt [30]. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Mischungsmodell gibt neben Dispersionswechselwirkungen die elektrostatischen Wechselwirkungen der gelösten Ionen wieder. Eine Herausforderung ist dabei die temperaturabhängige Modellierung der Aktivitätsgrößen und kalorischen Größen. Diese zeigt sich beispielsweise direkt an der Löslichkeitskurve. Zudem werden die assoziativen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel über Gleichgewichte abgebildet. Dabei werden Donoren und Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen den Strukturgruppen der Moleküle in physikalischer Weise zugeordnet. Die entropischen Größeneffekte in Polymerlösungen werden bei der Modellbildung mit einer Gittertheorie berücksichtigt, wobei das Polymer vereinfachend als monodisperse Spezies betrachtet wird. Die starken Größenunterschiede zwischen Polymer und niedermolekularem Lösungsmittel verursachen bereits bei sehr geringen Molenbrüchen der polymeren Komponente deutliche Abweichungen zur Vorhersage des Raoult'schen Gesetzes. Für die Beschreibung der freien Exzessenthalpie wird darum der Bezugszustand der ideal athermischen Mischung [31–34] gewählt. Die Dissoziation der Salze in wässriger Lösung führt dazu, dass das chemische Potential der Ionen im Bezugszustand der idealen Mischung nicht berechnet werden kann. Der hypothetische Zustand einer ideal verdünnten Lösung wird daher typischerweise verwendet [35, 36] und in dem für die Anwendung praktischsten Konzentrationsmaß (Molenbruch, Molarität oder Molalität) formuliert. Der Wert der freien Exzessenthalpie in einer Phase ist unabhängig von den Bezugszuständen der chemischen Potentiale. Die aus dieser Eindeutigkeit resultierenden Beziehungen der Bezugszustände der chemischen Potentiale untereinander werden bei der Entwicklung des Modells zur Umrechnung zwischen den jeweiligen Bezugszuständen der Beiträge verwendet. Die Gesamtheit aller positiven Ladungen in der Lösung entspricht exakt der Gesamtheit aller negativen Ladungen (Elektroneutralitätsbedingung) in der Lösung, sodass die Lösung insgesamt ungeladen ist. Dementsprechend sind die gebildeten Ionen voneinander abhängig und können experimentell nicht einzeln untersucht werden. Bei der Modellierung hat es sich als nützlich erwiesen, mittlere ionische Größen zu berechnen [35].

Neben PNIPAAm ist Poly(ethylenglykol) (PEG) ein wasserlösliches und zur Assoziation befähigtes Polymer, für das zudem eine breite Basis experimenteller Daten zum Salzeinfluss auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht verfügbar ist. Der Grund dafür liegt in der potenziellen Eignung solcher Systeme, die zwei wässrige Phasen bilden, wovon eine salzreich und polymerarm und eine salzarm und polymerreich ist, zur extraktiven Aufreinigung beispielsweise mikrobiell hergestellter Wertprodukte. Das entwickelte thermodynamische Modell der Mischung wird daher anhand dieser Experimentaldaten zu wässrigen Zweiphasensystemen evaluiert. Bei der Beschreibung des Quellgleichgewichts von vernetztem PNIPAAm wird der Einfluss der Salze NaCl, NaBr, KCl, KI, CaCl₂ und MgSO₄ vergleichend untersucht und die Wiedergabe der experimentellen Quellgrade [18] diskutiert. Interessant ist dabei die Extrapolation zu nicht experimentell untersuchten Salz- bzw. Polymerkonzentrationen auf Basis des Modells, sowie ein allgemeines Verständnis der grundlegenden Effekte.

Bei der Modellierung der Gelquellung wird die Frage nach der Kontinuität bzw. Diskontinuität

des Volumenübergangs von PNIPAAm-Gelen infolge einer Temperaturänderung oder Salzzugabe untersucht. Dabei werden die unterschiedlichen betrachteten Salze vergleichend diskutiert und die Quantifizierung der Stärke des Aussalzeffekts nach der Hofmeister-Reihe [37] evaluiert. Die Verteilung der Salze zwischen den Phasen wird berechnet und mit den experimentellen Daten sowie der Erwartung auf Basis der für PEG beobachteten Effekte verglichen. Der Salzeinfluss auf den von Althans [18] beobachteten konstanten Quellgrad im Bereich tiefer Temperaturen wird modelliert und diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

Die Quellung von Hydrogelen in wässrigen Lösungen unter Aufnahme oder Abgabe gelöster Stoffe ist eine Folge der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Triebkraft ist die Minimierung der freien Enthalpie des Systems aus Gelphase und koexistierender Lösungsmittelphase, welche frei vom netzwerkbildenden Polymer ist. Die Modellierung dieses Prozesses basiert auf der thermodynamischen Berechnung von inkompressiblen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten unter Erweiterung um mechanische Kräfte, welche aus der Elastizität der Gelmatrix resultieren.

Das Quellgleichgewicht in einem System aus **Wasser (1) + Salz(-ionen) (2) + (vernetztes) Polymer (3)** wird durch molekulare Wechselwirkungskräfte beeinflusst, welche auch in den binären Randsystemen Wasser + Salz oder Wasser + (vernetztes) Polymer auftreten: Im System Wasser (1) + Salz(-ionen) (2) spielen die elektrostatischen Kräfte zwischen den geladenen Teilchen eine herausragende Rolle. In Systemen aus Wasser (1) + (vernetztes) Polymer (3) können neben molekularen Größeneffekten auch Assoziationswechselwirkungen auftreten. Wässrige Lösungen von Polyelektrolyten, also Polymeren mit dissoziierenden Seitengruppen, weisen zudem auch elektrostatische Effekte auf. Polyelektrolyte sind jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Vernetzte Polymere weisen zudem eine elastische und damit reversible Streckbarkeit auf, welche die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts beeinflusst.

2.1 Phasengleichgewicht

Ein geschlossenes System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Summe der Entropien aller vorliegenden Phasen maximal ist. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit dem Vorliegen eines Minimums der freien Enthalpie G . Für ein System aus K Komponenten und κ Phasen ergeben sich mit der Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren daraus die Phasengleichgewichtsbedingungen:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(\kappa)} \quad (2.1a)$$

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} = \dots = p^{(\kappa)} \quad (2.1b)$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(\kappa)} \quad \forall i = 1, \dots, K \quad (2.1c)$$

Die Gleichheit der Temperaturen T in allen Phasen $\alpha, \beta, \dots, \kappa$ nach Gleichung (2.1a) ist die Bedingung des thermischen Gleichgewichts. In Systemen aus ruhenden fluiden Phasen gilt im mechanischen Gleichgewicht nach Gleichung (2.1b) die Gleichheit des Drucks p in allen Phasen. Es besteht keine Richtungsabhängigkeit der wirkenden Kräfte. In Gelphasen treten Normal- und Schubspannungen an die Stelle des Drucks und das mechanische Gleichgewicht kann mittels Kräftebilanzen formuliert werden. Die $i = 1, \dots, K$ aus Gleichung (2.1c) resultierenden Bedingungen ergeben das stoffliche Gleichgewicht, wobei für alle Komponenten $i = 1, \dots, K$ die Gleichheit des chemischen Potentials μ_i in allen Gleichgewichtsphasen gilt.

Damit die Anzahl der Gleichgewichtsphasen und deren Aggregatzustand bei infinitesimaler Verschiebung des Gleichgewichtszustands unverändert bleiben, darf nur eine bestimmte Anzahl der intensiven Zustandsgrößen T , p und μ_i unabhängig voneinander geändert werden. Diese Anzahl dieser Freiheitsgrade FG ergibt sich aus der Gibbsschen Phasenregel nach

Gleichung (2.2).

$$FG = \kappa \cdot (K + 2) - [(\kappa - 1) \cdot (\kappa + 2) + \kappa] = K + 2 - \kappa \quad (2.2)$$

Entsprechen besitzt ein Reinstoff auf der Dampfdruckkurve einen Freiheitsgrad, nämlich entweder Druck oder Temperatur.

Der Zustand jeder Gleichgewichtsphase ist durch $K + 2$ intensive Zustandsgrößen vollständig bestimmt. Zur Berechnung dieser $\kappa \cdot (K + 2)$ Unbekannten stehen $(\kappa - 1) \cdot (K + 2)$ Phasengleichgewichtsbedingungen zur Verfügung. Zudem sind in jeder Phase nur $K + 1$ der intensiven Zustandsvariablen unabhängig veränderbar. Die Änderungen der abhängigen Zustandsvariablen sind aus κ Gibbs-Duhem-Gleichungen (2.3) berechenbar.

$$0 = S^{(\kappa)} dT^{(\kappa)} - V^{(\kappa)} dp^{(\kappa)} + \sum_{i=1}^K n_i^{(\kappa)} d\mu_i^{(\kappa)} \quad (2.3)$$

Darin ist S^κ die Entropie der Phase κ , V^κ das Volumen der Phase κ und n_i^κ die Stoffmenge der i -ten Komponente in der Phase κ .

Die intensiven Zustandsgrößen T , p und μ_i in den Bedingungen für das Phasengleichgewicht (Gleichung (2.1)) ergeben sich aus den thermodynamischen Potentialen. Es gilt ausgehend von der inneren Energie U :

$$dU^{(\kappa)} = T^{(\kappa)} dS^{(\kappa)} - p^{(\kappa)} dV^{(\kappa)} + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\kappa)} dn_i^{(\kappa)} \quad (2.4a)$$

$$dH^{(\kappa)} = T^{(\kappa)} dS^{(\kappa)} + V^{(\kappa)} dp^{(\kappa)} + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\kappa)} dn_i^{(\kappa)} \quad (2.4b)$$

$$dF^{(\kappa)} = -S^{(\kappa)} dT^{(\kappa)} - p^{(\kappa)} dV^{(\kappa)} + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\kappa)} dn_i^{(\kappa)} \quad (2.4c)$$

$$dG^{(\kappa)} = -S^{(\kappa)} dT^{(\kappa)} + V^{(\kappa)} dp^{(\kappa)} + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(\kappa)} dn_i^{(\kappa)} \quad (2.4d)$$

für die Enthalpie $H = U + pV$, für die freie Energie $F = U - TS$ und für die freie Enthalpie $G = U - TS + pV$. Folglich ist mit Gleichung (2.4c) der Druck in einer Phase die partielle Ableitung der freien Energie nach dem Volumen bei konstanter Temperatur und konstanten Stoffmengen (Gleichung (2.5)).

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (2.5)$$

Dieser Zusammenhang ist besonders relevant für die Berechnung des Phasengleichgewichts mit einer thermischen Zustandsgleichung. Das chemische Potential μ_i ist per definitionem die partiell molare Größe der freien Enthalpie oder der freien Energie.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (2.6)$$

Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts kondensierter Phasen kann mit $g^E(x_1, x_2, \dots, x_{K-1})$ -Modellen in intensiver Darstellung, nachfolgend unter Bezug auf die

Stoffmenge, erfolgen. Darin sind

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad (2.7)$$

die unabhängigen Molenbrüche der Komponenten. Es gilt die Schließbedingung bzw. Masseerhaltung $\sum_{i=1}^K x_i = 1$. Die aufgrund der Verkettung $x_i = f(n_1, n_2, \dots, n_K)$ mathematisch aufwändigere definitionsgemäße Berechnung der chemischen Potentiale nach Gleichung (2.6) kann vermieden werden, indem die äquivalente Darstellung in den Gleichungen (2.8) zur Berechnung verwendet wird. Anstelle der K Ableitungen nach den Stoffmengen müssen dann die $K - 1$ Ableitungen nach den unabhängigen Molenbrüchen gebildet werden.

$$\mu_{i=1, \dots, K-1} = g + (1 - x_i) \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{p,T} - \sum_{j \neq i}^{K-1} \left[x_j \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right)_{p,T} \right] \quad (2.8a)$$

$$\mu_K = g - \sum_{i=1}^{K-1} \left[x_i \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{p,T} \right] \quad (2.8b)$$

Die Berechnung der experimentell gut zugänglichen Exzess- bzw. Mischungsenthalpie $h^E = \Delta_{\text{mix}} h$ aus einem g^E -Modell erfolgt nach der Gibbs-Helmholtz Beziehung nach Gleichung (2.9).

$$\left(\frac{\partial (g^E/T)}{\partial T} \right)_{p, x_i} = - \frac{\Delta h^E}{T^2} \quad (2.9)$$

Das Exzess- bzw. Mischungsvolumen $v^E = \Delta_{\text{mix}} v$ ist ebenso direkt aus dem vollständigen Differential der freien molaren Exzessenthalpie zugänglich:

$$v^E = \left(\frac{\partial g^E}{\partial p} \right)_{T, x_i} \quad (2.10)$$

Die Stabilität einer inkompressiblen flüssigen mehrkomponentigen Phase bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist mit der Stabilitätsdeterminante J_s in Gleichung (2.11) überprüfbar.

$$J_s \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_{K-1}} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_{K-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_{K-1} \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{K-1} \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_{K-1}^2} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (2.11)$$

Die Berechnung der Stabilitätsgrenze in Form der Spinodale erfolgt durch Nullsetzen von J_s . Auf der Stabilitätsgrenze gibt es mindestens einen sogenannten kritischen Punkt, in dem die Zusammensetzungen der Gleichgewichtsphasen identisch sind. Zur Berechnung der kritischen Molenbrüche wird in der Stabilitätsdeterminante eine beliebige Zeile durch die Ableitungen der Stabilitätsdeterminante J_s nach den unabhängigen Molenbrüchen $\frac{\partial J_s}{\partial x_1}, \frac{\partial J_s}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial J_s}{\partial x_{K-1}}$

ersetzt und die Determinante der auf diese Weise erhaltenen Matrix berechnet (z.B. (2.12)).

$$J_k \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_{K-1}} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_{K-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial J_s}{\partial x_1} & \frac{\partial J_s}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial J_s}{\partial x_{K-1}} \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Durch die Veränderung der Temperatur kann es in mehrkomponentigen Mischungen inkompressibler kondensierter Phasen zur Überlappung zuvor getrennter Mischungslücken bzw. Trennung zuvor überlappender Mischungslücken oder dem Erscheinen bzw. Verschwinden geschlossener Mischungslücken kommen. Dabei fallen die kritischen Punkte auf einen doppelten kritischen Punkt zusammen. In diesem Fall muss auch die Änderung der kritischen Determinante J_k verschwinden. Mathematisch bedeutet das, dass in der kritischen Determinante wiederum eine beliebige Zeile durch die Ableitungen der Determinante nach den Molenbrüchen $\frac{\partial J_k}{\partial x_1}$, $\frac{\partial J_k}{\partial x_2}$, \cdots , $\frac{\partial J_k}{\partial x_{K-1}}$ ersetzt werden muss. Es folgt beispielsweise:

$$J_z \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_{K-1}} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_{K-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial J_k}{\partial x_1} & \frac{\partial J_k}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial J_k}{\partial x_{K-1}} \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Die Stabilität eines kritischen Punktes ist gegeben, wenn gilt: $J_z \geq 0$. Folglich muss zur Berechnung eines doppelten kritischen Punktes gelten: $J_s = J_k = J_z = 0$. Am kritischen Punkt gilt $J_s = 0$ und $J_k = 0$. Die Ableitungen in den Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) werden bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gebildet. Zudem sind alle unabhängigen Molenbrüche konstant zu halten, nach denen nicht abgeleitet wird. Von der Verwendung der mathematisch vollständigen Schreibweise der partiellen Ableitungen in den Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) wurde aus Gründen der Lesbarkeit abgesehen.

Alternativ zur Berechnung der Stabilitätsdeterminante mit den zweiten Ableitungen der molaren freien Enthalpie g ist die Berechnung mit den ersten Ableitungen der chemischen Potentiale μ_i möglich. Es gilt:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu_K}{\partial x_j} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} + \sum_{k=1}^{K-1} \frac{x_k}{x_K} \cdot \frac{\partial \mu_k}{\partial x_j} \quad (2.14)$$

Auf diese Weise müssen z.B. in einem ternären System anstelle der vier zweiten Ableitungen der molaren freien Enthalpie jeweils zwei erste Ableitungen der zwei unabhängigen chemischen Potentiale gebildet werden. Für die Determinanten J_k und J_z müssen entsprechend die höheren Ableitungen der chemischen Potentiale gebildet werden.

2.2 Polymerlösungen

Polymerlösungen zeigen bereits bei sehr geringen Stoffmengen der gelösten makromolekularen Komponente deutliche Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Zudem weisen die Flüssig-Flüssig-Mischungslücken von Systemen aus Polymermolekülen in einem niedermolekularen Lösungsmittel eine starke Asymmetrie auf: Der kritische Punkt ist deutlich zum lösungsmittelreichen Gebiet hin verschoben. Weiterhin unterliegt die Molekülgröße und Architektur der polymeren Komponenten einer mehr oder weniger breiten Verteilung. Daraus resultieren weitere Besonderheiten im Vergleich zu Mischungen niedermolekularer Spezies, die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Der Einfluss der Größeneffekte auf die Mischungsentropie einer ideal athermischen Mischung wird in den Arbeiten von Flory [31, 32] und Huggins [33, 34] mit einem Gittermodell der Lösung hergeleitet. Die Flory-Huggins (FH)-Theorie [31–34] basiert auf der Unterteilung der Makromoleküle in Segmente, welche auf einem Gitter platziert werden. Üblicherweise wird ein Lösungsmittelmolekül als Maßstab für die Größe (= Masse, Volumen) einer Gitterzelle verwendet. Eine Gitterzelle ist also entweder von einem Polymersegment, d.h. einem Teil der Polymerkette in der Größe eines Lösungsmittelmoleküls, oder einem Lösungsmittelmolekül besetzt. Freie Gitterplätze existieren in der FH-Theorie [31–34] nicht. Folglich ist die Lösung inkompressibel und es existiert kein Mischungsvolumen gegenüber den Reinstoffen, in denen ebenfalls alle Gitterplätze besetzt sind. Innerhalb der Theorie [31–34] wird angenommen, dass das reine Polymer in amorpher Form vorliegt. Es besteht keinerlei Nah- oder Fernordnung der Polymerketten, sie sind rein statistisch auf dem Gitter angeordnet. Die Anzahl der von einem Polymermolekül auf diese Weise besetzten Gitterzellen wird Segmentanzahl r_i genannt. Die Segmentanzahl des Lösungsmittels r_1 ist nach der zuvor getroffenen Annahme eins. In der ursprünglichen FH-Theorie [31–34] haben alle Polymermoleküle dieselbe Segmentanzahl. Die Verallgemeinerung auf den Fall einer Molmassenverteilung des Polymer gelingt allerdings ohne weitere Herleitung [38].

Zur Herleitung der Mischungsentropie der einer binären Polymerlösung besetzen Flory [31, 32] und Huggins [33, 34] zunächst freie Gitterzellen nacheinander mit den Polymersegmenten. Das erfolgt statistisch, unter der Einschränkung, dass benachbarte Polymersegmente auch in benachbarten Gitterzellen liegen müssen. Im zweiten Schritt werden die Lösungsmittelmoleküle zufällig auf die verbleibenden Gitterplätze verteilt.

Flory [31, 32] und Huggins [33, 34] wählen die Größe der Gitterzellen identisch zum Volumen eines Lösungsmittelmoleküls, womit für die Anzahl der Segmente r_i einer makromolekularen Spezies i folgt:

$$r_i = \frac{\tilde{M}_i}{\rho_i \cdot \tilde{v}_{01}} \quad (2.15)$$

Darin ist \tilde{M}_i die Molmasse und ρ_i die Massendichte der makromolekularen Komponente. \tilde{v}_{01} ist das molare Volumen des Lösungsmittels. Zur Vermeidung einer Temperaturabhängigkeit der Segmentanzahl werden ρ_i und \tilde{v}_{01} bei einer frei wählbaren Bezugstemperatur verwendet. Die ideale Mischungsentropie ergibt sich mit der statistischen Deutung der Entropie nach Boltzmann aus Gleichung (2.16) [31–34].

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} S = k_B \cdot \ln \left[\frac{\Omega(N_1, N_3)}{\Omega(N_1) \cdot \Omega(N_3)} \right] \quad (2.16)$$

Die Zustandssumme des reinen amorphen Polymers $\Omega(N_3)$ gibt die Anzahl der unterscheidbaren Möglichkeiten an, die N_3 Makromoleküle in den zugehörigen $r_3 \cdot N_3$ Gitterzellen anzuordnen. In gleicher Weise gibt die Zustandssumme des reinen Lösungsmittels $\Omega(N_1)$ die Anzahl der unterscheidbaren Möglichkeiten zur Anordnung der N_1 Lösungsmittelmoleküle in einem Gitter mit N_1 Plätzen an. Es gibt genau eine solche Möglichkeit. Die Zustandssumme der Mischung $\Omega(N_1, N_3)$ ergibt sich aus der Anzahl der unterscheidbaren Möglichkeiten, N_1 Lösungsmittelmoleküle und N_3 Makromoleküle auf $N_1 + r_3 \cdot N_3$ Gitterplätzen anzuordnen. k_B ist die Boltzmannkonstante.

Flory [31, 32] und Huggins [33, 34] leiten aus dieser Modellvorstellung unabhängig voneinander den in Gleichung (2.17) angegebenen analytischen Ausdruck für die Mischungsentropie einer binären Polymerlösung her.

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} S = -k_B \cdot \left[N_1 \cdot \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + r_3 \cdot N_3} \right) + N_3 \cdot \ln \left(\frac{r_3 \cdot N_3}{N_1 + r_3 \cdot N_3} \right) \right] \quad (2.17)$$

Dieser Ausdruck ist als Bezugszustand der ideal athermischen Mischung bekannt. Dieser Bezugszustand weist gegenüber dem Bezugszustand des Raoult'schen Gesetzes, der idealen Mischung, eine auf kombinatorischen Effekten beruhende freie Exzessenthalie auf. Dementsprechend kann die FH-Theorie [31–34] auch als g^E -Modell aufgefasst werden. Die Umrechnung zwischen den unterschiedlichen Bezugszuständen hat für die vorliegende Arbeit hohe Relevanz. Unter Berücksichtigung der Gleichung (2.15) sind die Quotienten in den Logarithmen die Volumenbrüche φ_i der beiden Komponenten. Definitionsgemäß gilt:

$$\varphi_i \equiv \frac{N_i \cdot V_i}{V} = \frac{r_i \cdot N_i}{\sum_j r_j \cdot N_j} \quad (2.18)$$

wobei V_i das von einem Molekül der Spezies i eingenommene Volumen und V das Volumen der Lösung ist. Bei der Definition der Segmentanzahl r_i über die (Mol)masse treten Massenbrüche w_i anstelle der Volumenbrüche φ_i auf.

Die in Gleichung (2.17) dargestellte ideal athermische Mischungsentropie beschreibt die negative Abweichung der Polymerlösungen vom Raoult'schen Gesetz qualitativ. Entmischungsgleichgewichte in der flüssigen Phase können mit Gleichung (2.17) allerdings nicht beschrieben werden. Dazu müssen die Wechselwirkungen der Polymersegmente und Lösungsmittelmoleküle berücksichtigt werden. Flory [31, 32] und Huggins [33, 34] berechnen dazu unter Verwendung des Gittermodells die Anzahl der paarweisen Kontaktpunkte in der Lösung im Vergleich zu den Reinstoffen und erhalten einen Ausdruck für die Änderung der inneren Energie beim Mischungsprozess:

$$\Delta_{\text{mix}} U = - \frac{z \cdot (N_1 + r_3 \cdot N_3) \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_3 \cdot \omega}{2} \quad (2.19)$$

Darin ist z die Koordinationszahl des Gitters und $\omega = \omega_{11} + \omega_{33} - 2 \cdot \omega_{13}$ die Differenz der Wechselwirkungsenergien. Mit der Definition des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χ_{13} nach Gleichung (2.20)

$$\chi_{13} = - \frac{z \cdot \omega}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad (2.20)$$

ergibt sich aus der Kombination von Gleichung (2.17) und Gleichung (2.19) die freie Mischungsenergie:

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}F}{k_B \cdot T \cdot (N_1 + r_3 \cdot N_3)} = \varphi_1 \cdot \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_3}{r_3} \cdot \ln(\varphi_3) + \chi_{13} \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_3 \quad (2.21)$$

In der Realität sind Polymere nicht monodispers. Die Molmassenverteilung der makromolekularen Bestandteile kann beispielsweise als Verteilungsfunktion angegeben werden. Da die Molmasse der Makromoleküle sich stets um ein ganzzahliges Vielfaches der Molmasse einer Wiederholeinheit unterscheidet, ist die Molmassenverteilung prinzipiell diskret. Für sehr große Makromoleküle ist die molare Masse der Wiederholeinheit jedoch im Verhältnis klein, was die Beschreibung der Verteilung als kontinuierliche Funktion rechtfertigt. Die Charakterisierung einer solchen Verteilung erfolgt anhand der statistischen Momente. Die Verhältnisse einiger Momente sind aus Experimenten zugänglich und werden häufig in experimentellen Arbeiten für die verwendeten Polymerproben angegeben. Das n-te Moment \overline{M}_n der diskreten Verteilungsfunktion ist nach Gleichung (2.22) definiert.

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \widetilde{M}_i^n \quad (2.22)$$

Im kontinuierlichen Fall tritt ein Integral an die Stelle der Summe. Das nullte Moment \overline{M}_0 der Verteilung entspricht der Summation über die absoluten Häufigkeiten und ergibt somit die Grundgesamtheit. Aus dem ersten Moment \overline{M}_1 der Verteilung geht der Erwartungswert hervor. Das zweite Moment \overline{M}_2 , die Varianz, gibt Aufschluss über die Breite der Verteilung. Das dritte Moment \overline{M}_3 gibt die Schiefe der Verteilung an und beschreibt deren Asymmetrie. Höhere oder nicht-ganzzahlige Momente sind für die vorliegende Arbeit nicht relevant.

Der Quotient aus dem ersten und dem nullten Moment der Verteilungsfunktion (Gleichung (2.23)) ist die zahlenmittlere Molmasse \widetilde{M}_n . Diese entspricht dem arithmetischen Mittel der Molmassen aller Makromoleküle des Polymers.

$$\widetilde{M}_n = \frac{\overline{M}_1}{\overline{M}_0} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \widetilde{M}_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.23)$$

Die experimentelle Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse ist beispielsweise aus den kolligativen Eigenschaften möglich. Das Massenmittel \widetilde{M}_w der Molmassenverteilung eines Polymers ist der Quotient des zweiten und des ersten Moments nach Gleichung (2.24).

$$\widetilde{M}_w = \frac{\overline{M}_2}{\overline{M}_1} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \widetilde{M}_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \widetilde{M}_i} \quad (2.24)$$

Experimentell ist die massenmittlere Molmasse eines Polymers beispielsweise mittels Lichtstreuung zugänglich.

Das Viskositätsmittel der molaren Masse \widetilde{M}_η ist nach Gleichung (2.25) definiert.

$$\widetilde{M}_\eta = \left(\sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot \widetilde{M}_i^a \right)^{\frac{1}{a}} \quad (2.25)$$

Darin ist w_i der Massenbruch der Fraktion i und a ein empirischer Exponent.

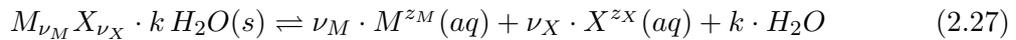
Je kleiner der Quotient aus dem Massenmittel und dem Zahlenmittel ist, desto enger ist die Verteilung der molaren Massen. Dieser Quotient wird daher auch als Polydispersitätsindex *PDI* bezeichnet und nimmt im theoretischen Grenzfall einer monodispersen Verteilung den Wert eins an.

$$PDI = \frac{\widetilde{M}_w}{\widetilde{M}_n} \quad (2.26)$$

Die Modellierung polydisperser Systeme ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2.3 Elektrolytlösungen

Elektrolyte, allgemein darstellbar als $M_{\nu_M} X_{\nu_X} \cdot k H_2O(s)$, zerfallen in wässriger Lösung nach der in Gleichung (2.27) dargestellten allgemeinen Dissoziationsreaktion in Ionen.



Der feste Elektrolyt $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ kann dabei $k \geq 0$ Wassermoleküle pro Formeleinheit freisetzen. Die Anzahl der Ionen, wobei „ X “ die Anionen und „ M “ die Kationen indiziert, ist ν_X bzw. ν_M . z_X bzw. z_M ist die Ladungszahl der Anionen bzw. Kationen. Es gilt für die Gesamtzahl der Ionen $\nu = \nu_X + \nu_M$. Wie durch die Pfeile (Gleichung (2.27)) angedeutet handelt es sich bei der Dissoziation um eine Gleichgewichtsreaktion. Sogenannte „starke Elektrolyte“ wie z.B. Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H₂SO₄) oder Natriumchlorid (NaCl) dissoziieren vollständig, wohingegen „schwache Elektrolyte“ wie Essigsäure (CH₃COOH) oder Ammoniumhydroxid (NH₄OH) nur teilweise zu Ionen zerfallen. Bei mehrwertigen Salzen wie z.B. Schwefelsäure (H₂SO₄) oder Natriumsulfat (Na₂SO₄) verläuft die Dissoziation über Zwischenschritte, deren Gleichgewichtskonstanten sich deutlich voneinander unterscheiden können. Die Beschreibung wässriger Salzlösungen mit den Methoden der Thermodynamik steht im Wesentlichen vor zwei Herausforderungen: Infolge der Dissoziation wird aus dem Zweistoffgemisch (z.B. H₂O + Na₂SO₄) ein Vielstoffgemisch (z.B. H₂O + Na⁺-Kationen + NaSO₄⁻-Anionen + SO₄²⁻-Anionen + nicht dissoziiertes Na₂SO₄). Da der gelöste und damit dissoziierte Elektrolyt beim Systemdruck und der Systemtemperatur nicht als Reinstoff existiert, ist es nicht möglich einen Wert für die Mischungsgrößen im Sinne der idealen Mischung anzugeben oder experimentell zu messen. Stattdessen dient die ideal verdünnte Lösung als Bezugszustand.

Im Zustand unendlicher und damit idealer Verdünnung liegen einige wenige Teilchen des gelösten Stoffs in einer um ein Vielfaches größeren Menge an Lösungsmittel vor. Darum sind die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen vernachlässigbar und das Lösungsmittel verhält sich näherungsweise wie ein Reinstoff. Die freie Enthalpie pro Mol Lösungsmittel (Index 1) im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung ist in Gleichung (2.28) dargestellt. Darin wird die Molalität \tilde{m}_i als Konzentrationsmaß der gelösten Stoffe $i = 2, \dots, K$ gewählt [35].

$$\begin{aligned} \frac{G(p, T, \tilde{m}_i)}{n_1 \cdot RT} &= \frac{\mu_{01}(p, T)}{RT} + \sum_{i=2}^K \tilde{m}_i \cdot \widetilde{M}_1 \cdot \frac{\mu_i^{*, \tilde{m}}(p, T)}{RT} + \ln [x_1 \cdot \gamma_1(p, T, \tilde{m}_i)] \\ &+ \sum_{i=2}^K \tilde{m}_i \cdot \widetilde{M}_1 \cdot \ln \left[\frac{\tilde{m}_i}{\tilde{m}_i^*} \cdot \gamma_i^{*, \tilde{m}}(p, T, \tilde{m}_i) \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

Der Wert des chemischen Potentials eines gelösten Stoffs i im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung $\mu_i^{*,\tilde{m}}(p, T)$ hängt vom gewählten Lösungsmittel ab. Der Zusammenhang mit dem chemischen Potential des (hypothetischen) Reinstoffs ist über den Grenzaktivitätskoeffizienten in Gleichung (2.29) gegeben [35].

$$\mu_i^{*,\tilde{m}}(p, T) = \mu_{0i}(p, T) + RT \cdot \ln \left[\gamma_i^\infty(p, T) \cdot \tilde{m}^* \cdot \tilde{M}_1 \right] \quad \forall i = 2, \dots, K \quad (2.29)$$

In Gleichung (2.29) ist

$$\gamma_i^\infty(p, T) = \lim_{x_1 \rightarrow 1} [\gamma_i(p, T, x_i)] \quad \forall i = 2, \dots, K \quad (2.30)$$

der Grenzaktivitätskoeffizient, $\tilde{m}^* = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ die Standardmolalität im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung und \tilde{M}_1 die molare Masse des Lösungsmittels. Der Aktivitätskoeffizient im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung mit der Molalität als Konzentrationsmaß $\gamma_i^{*,\tilde{m}}(p, T, \tilde{m}_i)$ ergibt sich nach Gleichung (2.31) aus dem Aktivitätskoeffizienten bezogen auf die ideale Mischung.

$$\gamma_i^{*,\tilde{m}}(p, T, \tilde{m}_i) = \frac{\gamma_i(p, T, x_i)}{\gamma_i^\infty(p, T) \cdot \left(1 + \tilde{M}_1 \cdot \sum_{i=2}^K \tilde{m}_i\right)} \quad \forall i = 2, \dots, K \quad (2.31)$$

Die Stoffmengen der Anionen und Kationen eines in der Lösung dissoziierten Elektrolyten sind infolge der Elektroneutralitätsbedingung (Gleichung (2.32)) voneinander abhängig.

$$0 = \sum_{i=1}^K z_i \cdot n_i \quad (2.32)$$

Darin erstreckt sich die Summation über alle Bestandteile der Lösung. Lösungsmittel und undissoziierter Elektrolyt haben jedoch eine Ladungszahl von null.

Die experimentelle Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionen ist aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung in Gleichung (2.32) nicht möglich. In Elektrolytlösungen wird daher die Aktivität der Ionen gemittelt. Dabei ist die mittlere ionische Molalität nach Gleichung 2.33 und der mittlere ionische Aktivitätskoeffizient (MIAC) nach Gleichung (2.34) definiert [35].

$$\tilde{m}_\pm \equiv (\nu_M)^{\frac{\nu_M}{\nu}} \cdot (\nu_X)^{\frac{\nu_X}{\nu}} \cdot \tilde{m}_{MX} \quad (2.33)$$

$$\gamma_\pm^{*,\tilde{m}} \equiv \left(\gamma_M^{*,\tilde{m}}\right)^{\frac{\nu_M}{\nu}} \cdot \left(\gamma_X^{*,\tilde{m}}\right)^{\frac{\nu_X}{\nu}} \quad (2.34)$$

Zudem ist der Bezugszustand des chemischen Potentials des Elektrolyten die Summe der Bezugszustände beider ionischer Spezies:

$$\mu_\pm^{*,\tilde{m}} = \frac{\nu_M}{\nu} \cdot \mu_M^{*,\tilde{m}} + \frac{\nu_X}{\nu} \cdot \mu_X^{*,\tilde{m}} \quad (2.35)$$

Einsetzen dieser Definitionen (Gleichung (2.33)–(2.35)) in Gleichung (2.28) ergibt die freie Enthalpie pro Mol Lösungsmittel der Lösung eines starken Elektrolyten MX in einem Lö-

sungsmittel.

$$\begin{aligned} \frac{G(p, T, \tilde{m}_i)}{RT \cdot n_1} &= \frac{\mu_{01}(p, T)}{RT} + \ln [x_1 \cdot \gamma_1(p, T, \tilde{m}_i)] + \nu \cdot \tilde{m}_{MX} \cdot \tilde{M}_1 \cdot \frac{\mu_{\pm}^{*, \tilde{m}}(p, T, \tilde{m}_i)}{RT} \\ &+ \nu \cdot \tilde{m}_{MX} \cdot \tilde{M}_1 \cdot \ln \left[\frac{\tilde{m}_{\pm}}{\tilde{m}^*} \cdot \gamma_{\pm}^{*, \tilde{m}}(p, T, \tilde{m}_i) \right] \end{aligned} \quad (2.36)$$

Mit der Definition des osmotischen Koeffizienten ϕ auf Molalitätsbasis

$$\phi = - \frac{\mu_1(p, T, \tilde{m}_{MX}) - \mu_{01}(p, T)}{RT \cdot \nu \cdot \tilde{M}_1 \cdot \tilde{m}_{MX}} = - \frac{\ln a_1}{\nu \cdot \tilde{M}_1 \cdot \tilde{m}_{MX}} \quad (2.37)$$

ergibt sich daraus die freie Exzessenthalpie für den Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung (ivL).

$$\frac{G_{ivL}^E}{RT \cdot n_1} = \nu \cdot \tilde{m}_{MX} \cdot \tilde{M}_1 \cdot \left[1 - \phi + \ln \left(\gamma_{\pm}^{*, \tilde{m}} \right) \right] \quad (2.38)$$

Die Druckabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen ist im für die vorliegende Arbeit relevanten Druckbereich gering. Im Gegensatz dazu zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit. Zur Darstellung der Zusammenhänge wird nachfolgend von einer Lösung eines starken Elektrolyten der Molalität $\tilde{m}_{MX} = \tilde{m}$ ausgegangen.

Aufgrund des Bezugszustands der ideal verdünnten Lösung werden sogenannte relative kalorische Größen verwendet. Die relative Enthalpie L einer Elektrolytlösung ist die Differenz der Enthalpie der Mischung H zur Summe der Enthalpien aller Komponenten in deren Bezugszuständen $H^{*, \tilde{m}}$ (Gleichung (2.39)) [39].

$$L \equiv H - H^{*, \tilde{m}} \quad (2.39)$$

Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (2.9) und der Definition der freien Exzessenthalpie aus Gleichung (2.38) ergibt sich der Zusammenhang zwischen der relativen Enthalpie L und den Aktivitätsgrößen [39].

$$L = \nu \cdot \tilde{m} \cdot RT^2 \cdot \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{p, \tilde{m}} - \left(\frac{\partial \gamma_{\pm}^{*, \tilde{m}}}{\partial T} \right)_{p, \tilde{m}} \right] \quad (2.40)$$

Division der relativen Enthalpie (Gleichung (2.40)) durch die Stoffmenge des undissoziierten gelösten Elektrolyten MX ergibt die sogenannte „scheinbare molare Enthalpie“ ϕ_L :

$$\phi_L \equiv \frac{L}{n_{MX}} \quad (2.41)$$

Bei der Verdünnung einer Elektrolytlösung der Molalität \tilde{m}_A im Ausgangszustand zur Molalität $\tilde{m}_E < \tilde{m}_A$ im Endzustand wird eine Wärmetönung beobachtet. Diese Verdünnungswärme, $\Delta_{\text{dil}}h(\tilde{m}_A \rightarrow \tilde{m}_E)$, bezogen auf die Stoffmenge des gelösten undissoziierten Elektrolyten entspricht der Differenz der scheinbaren molaren Enthalpien nach Gleichung (2.42).

$$\Delta_{\text{dil}}h(\tilde{m}_A \rightarrow \tilde{m}_E) = \phi_{L_E} - \phi_{L_A} \quad (2.42)$$

Die integrale Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{sol}}h$ beim Lösen einer bestimmten Stoffmenge des kristallinen Elektrolyten in reinem Lösungsmittel ergibt sich aus der Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung $\Delta_{\text{sol}}h^\infty$ minus dem Betrag der Verdünnungsenthalpie $\Delta_{\text{dil}}h$ ($\tilde{m}_E \rightarrow 0 \text{ mol kg}^{-1}$). Die scheinbare molare Enthalpie im Zustand unendlicher Verdünnung ist null, da die Lösung im Bezugszustand vorliegt.

$$\Delta_{\text{sol}}h = \Delta_{\text{sol}}h^\infty + \phi_L(\tilde{m}) \quad (2.43)$$

Die sogenannte „scheinbare molare Wärmekapazität“ ϕ_{c_p} ist nach Gleichung (2.44) definiert [39].

$$\phi_{c_p} = \frac{C_p - n_1 \cdot c_{p,01}}{n_M X} \quad (2.44)$$

Darin ist C_p die Wärmekapazität der wässrigen Lösung und $c_{p,01}$ die molare Wärmekapazität des reinen Lösungsmittels. Mit der kalorischen Zustandsgleichung der Enthalpie und den Definitionen (2.39) und (2.40) ergibt sich die relative Wärmekapazität J .

$$J = C_p - C_p^{*,\tilde{m}} = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p,\tilde{m}} \quad (2.45)$$

Der Vergleich von (2.45) mit der Definition der scheinbaren molaren Wärmekapazität in Gleichung (2.44) ergibt den in Gleichung (2.46) dargestellten Zusammenhang.

$$\phi_{c_p} - \phi_{c_p}^\infty = \left(\frac{\partial \phi_L}{\partial T} \right)_{p,\tilde{m}} \quad (2.46)$$

Darin ist $\phi_{c_p}^\infty$ die scheinbare molare Wärmekapazität des gelösten Elektrolyten im Zustand der unendlichen Verdünnung. Silvester und Pitzer [39] berechneten diese beispielsweise unter Bezug auf die Wärmekapazität des kristallinen Salzes. Die Wärmekapazitäten einiger kristalliner Salze wurden von Chase Jr. [40] als Funktion der Temperatur korreliert. Die scheinbare molare Wärmekapazität nach Gleichung (2.47) hängt mit der integralen Lösungsenthalpie zusammen. Dieser Zusammenhang gilt ebenfalls bei unendlicher Verdünnung und setzt die Kenntnis der molaren Wärmekapazität des reinen kristallinen Elektrolyten, $c_{p,0MX}(cr)$, voraus.

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{sol}}h}{\partial T} \right)_{p,\tilde{m}} = \phi_{c_p} - c_{p,0MX}(cr) \quad (2.47)$$

In Analogie zur Definition der scheinbaren molaren Enthalpie (Gleichung (2.41)) bzw. der scheinbaren molaren Wärmekapazität (Gleichung (2.44)) ist das scheinbare molare Volumen ϕ_v nach Gleichung (2.48) aus dem Bezug des Volumens der Lösung V auf das molare Volumen des reinen Lösungsmittels v_{01} erhalten werden.

$$\phi_v = \frac{V - n_1 \cdot v_{p,01}}{n_M X} \quad (2.48)$$

Bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts ist eine Modellvorstellung zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen von Ionen in verdünnten Lösungen bekannt. Diese ist nach den Urhebern der Theorie, Peter Debye und Erich Hückel, als Debye-Hückel-Grenzesetz [41–43] benannt. Dem Modell liegt die Vorstellung zugrunde, dass die Ionen in der Lösung aufgrund der elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte von einer „Hülle“ bestehend aus Ionen

der entgegengesetzten Ladung und Lösungsmittelmolekülen umgeben sind. Daraus resultiert eine Verringerung der elektrostatischen Wechselwirkungen mit Ionen außerhalb dieser Hülle, genannt Abschirmung. Weiterhin seien die Ionen Massenpunkte und die Verteilung der Ladung in der abschirmenden Hülle sei ideal kugelsymmetrisch. Die Abweichung einer verdünnten wässrigen Elektrolytlösung von der ideal verdünnten Lösung ist der Debye-Hückel(DH)-Theorie [41–43] zufolge allein in den elektrostatischen Wechselwirkungen begründet, da die Reichweite der Dispersionswechselwirkungen nicht aus der Ionenhülle herausreicht. Aus der Lösung der Poisson-Gleichung in Kugelkoordinaten mit einer linearisierten radialen Ladungsdichte leiten Debye und Hückel [41–43] einen Ausdruck für den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten her:

$$\ln \left(\gamma_{\pm}^{*,\tilde{m}} \right) = - |z_M \cdot z_X| \cdot \frac{F^2}{8\pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{DH} \cdot N_A \cdot RT} \quad (2.49)$$

Darin ist F die Faraday-Konstante, ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, ε_0 die Vakuumpermittivität und N_A die Avogadrokonstante. r_{DH} (Gleichung (2.50)) ist die sogenannte Debye-Hückel-Abschirmlänge, d.h. der Radius einer geladenen Kugelschale mit äquivalenter Wirkung wie die Ionenhülle.

$$r_{DH} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot RT}{2 \cdot \rho_1 \cdot F^2 \cdot I}} \quad (2.50)$$

ρ_1 in Gleichung (2.50) ist die Dichte des Lösungsmittels in kg m^{-3} . Die Dichte von reinem Wasser wurde beispielsweise von Wagner et al [44] tabelliert. Die Ionenstärke I ist ein Maß für die Ladungsdichte [41–43]. Sie berechnet sich nach Gleichung (2.51) aus den stöchiometrischen Koeffizienten der Ionen und der Molalität des Elektrolyten.

$$I = \frac{\tilde{m}_{MX}}{2} \cdot \left(\nu_M \cdot z_M^2 + \nu_X \cdot z_X^2 \right) \quad (2.51)$$

Die Debye-Hückel-Theorie [41–43] ist ein Grenzgesetz und gibt experimentelle osmotische Koeffizienten und mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten mit zunehmender Verdünnung besser wieder, ohne dabei anpassbare Parameter zu verwenden. Elektrolyte gleichen Typs (1-1, 1-2, usw.) sind mit der Debye-Hückel-Theorie [41–43] jedoch nicht zu unterscheiden. Eine allgemeine parameterfreie Theorie der Elektrolytlösungen für den gesamten Konzentrationsbereich bis zur Sättigung gibt es nicht. In der Praxis werden daher semi-empirische Modelle verwendet, welche einen deutlich größeren Konzentrationsbereich als das Debye-Hückel-Grenzgesetz [41–43] abbilden. Diese beinhalten dennoch in der Regel die Debye-Hückel-Theorie [41–43] zur Modellierung der elektrostatischen Wechselwirkungen.

2.4 Quellungsgleichgewicht

Hydrogele sind dreidimensional vernetzte hydrophile Polymere, die reversibel unter Aufnahme von Wasser, bzw. allgemeiner Lösungsmittel(n), quellen. Das Quellungsgleichgewicht bezeichnet den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zwischen dem gequollenen Hydrogel und der umgebenden Lösungsmittelphase. Zur Einstellung des stofflichen Gleichgewichts (Gleichung (2.1c)) diffundieren die Komponenten der Lösungsmittelphase in die Polymerstruktur. Dabei strecken sie die untereinander vernetzten Polymerketten, welche nicht in Lösung gehen

können. Die damit verbundene Volumenzunahme bewirkt eine elastische Rückstellkraft des Polymernetzwerks. Im mechanischen Gleichgewichtszustand sind die expandierenden Kräfte gleich den kontrahierenden, d.h. der osmotische Druck in der Gelphase wird durch die Elastizität des Netzwerks ausgeglichen.

Bei der Berechnung des Quellungsgleichgewichts wird ein thermodynamisches Modell der Mischung mit einem mechanischen Modell kombiniert. Die Elastizität der Polymermatrix wird dabei auf Basis der statistischen Theorien zur Kautschukelastizität (z.B. [29, 45–49]) hergeleitet, denen zufolge es sich um einen entropisch kontrollierten Effekt handelt. Sowohl das von Flory und Rehner [29, 45, 46] entwickelte Modell des „affinen Netzwerks“ wie auch das Modell des „Phantomnetzwerks“ von James und Guth [47–49] liefern eine qualitative Deutung der experimentellen Befunde für moderate Streckungen. Dabei werden die Makromoleküle als volumenlose Ketten aufgefasst, deren Segmente frei gegeneinander rotierbar sind und deren Ende-zu-Ende Abstände einer Gaußverteilung unterliegen. Die freie Rotierbarkeit der Kettensegmente impliziert, dass alle Konformationen eines Makromoleküls gleichermaßen zugänglich und energetisch gleichwertig sind. Infolge der elastischen Streckung erhöht sich der mittlere Ende-zu-Ende Abstand der Kette. Dadurch wird die Anzahl der möglichen Konformationen verringert, was mit der Boltzmannschen Deutung einer Entropieabnahme gleichkommt. Bei der Bildung des Netzwerks werden nun Knotenpunkte eingeführt, die die einzelnen elastischen Makromoleküle untereinander verknüpfen. Dabei ist die Anzahl der Konformationen des Netzwerks das Produkt der Konformationen aller Kettenglieder, da sich die Anordnungen einzelner Makromoleküle untereinander den Theorien [29, 45–49] zufolge nicht beeinflussen.

Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal der beiden Theorien [29, 45–49] ist die Behandlung der Netzwerkknoten, welche die Polymerketten untereinander verbinden. Der Theorie von Flory et al. [29, 45, 46] zufolge besitzen die Netzwerkknoten eine feste mittlere Position im Raum, um die sie infolge der thermischen Bewegung der an sie gebundenen Netzwerkketten oszillieren. Bei der makroskopischen Deformation verschieben sich die relativen Positionen der Netzwerkknoten zueinander im gleichen Verhältnis wie die makroskopische Längenänderung (= affine Deformation). Im Gegensatz dazu dienen die Netzwerkknoten im Innern des Netzwerks in der Theorie von James und Guth [47–49] nur der Kraftübertragung, ohne eine weitere Auswirkung auf die Konformationen der Netzwerkketten zu haben. In beiden Theorien [29, 45–49] wird von einem „idealen Netzwerk“ ausgegangen, in dem jeweils zwei unterschiedliche Netzwerkknoten mit den Enden einer Kette verbunden sind und es keine freien Bindungsstellen an den Netzwerkknoten gibt. Insbesondere verhält sich ein ideales Netzwerk unter Belastung isotrop, d.h. die Reaktion auf eine äußere Krafteinwirkung ist richtungsunabhängig.

Die Änderung der Entropie infolge der Deformation $\Delta_{\text{def}}S$ ist für die Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46] unter Annahme eines idealen Netzwerks in Gleichung (2.52) dargestellt.

$$\Delta_{\text{def}}S = -\frac{3}{2} \cdot k_B \cdot N_{NC} \cdot \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] + k_B \cdot N_{NC} \cdot \frac{2}{\phi} \cdot \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (2.52)$$

Der Ausdruck in Gleichung (2.53) ergibt sich bei der Herleitung der Entropieänderung bei der Deformation mit der Phantomnetzwerktheorie [47–49]. Dabei wurde ebenfalls von einem

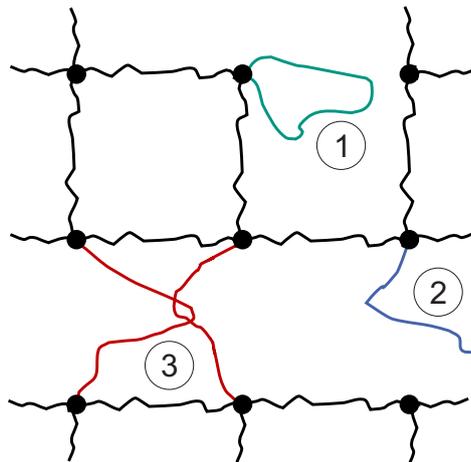


Abbildung 2.1: Schematische zweidimensionale Darstellung eines realen Netzwerks mit Defekten. ① Ringschluss einer Netzwerkkette, ② freies Kettenende, ③ Verschlaufung zweier benachbarter Ketten.

idealen Netzwerk ausgegangen.

$$\Delta_{\text{def}}S = -\frac{3}{2} \cdot k_B \cdot N_{NC} \cdot \frac{\phi - 2}{\phi} \cdot \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (2.53)$$

In beiden Gleichungen (Gleichung (2.52) und (2.53)) ist N_{NC} die Anzahl der Netzwerkketten, ϕ die Vernetzungsfunktionalität und V bzw. V_0 das Volumen der Gelphase, wobei der Index 0 den spannungsfreien Bezugszustand angibt. Bei der Deformation gilt näherungsweise $\Delta_{\text{def}}U \approx 0$, woraus $\Delta_{\text{def}}F = -T \cdot \Delta_{\text{def}}S$ resultiert [29, 45–49].

In der Realität weisen Netzstrukturen Defekte auf, beispielsweise Ringstrukturen oder freie Bindungsstellen bzw. lose Kettenenden (Abbildung 2.1). Diese tragen nicht zur Elastizität des Netzwerks bei und bewirken zudem eine lokale Anisotropie. Verschlaufungen sind ebenfalls in Abbildung 2.1 dargestellt. Aufgrund der zusätzlichen Kontaktpunkte bewirken sie eine lokale Versteifung des Netzwerks. Bereits bei der Entwicklung der molekularen Netzwerktheorien wurden z.B. von Flory [46] Versuche unternommen, die Auswirkungen der Defekte auf die Elastizität des Netzwerks zu quantifizieren. Praktisch ist es nicht möglich, deren Anzahl und Verteilung auf das Netzwerk zu bestimmen.

Die Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46] sowie die Theorie des Phantomnetzwerks [47–49] stellen eine Näherung der physikalischen Effekte in Polymernetzwerken für geringe Deformationen dar. Die einzelnen Polymerketten des Netzwerks können beiden Theorien [29, 45–49] zufolge unendlich gestreckt werden. In der Realität hingegen haben die Polymerelemente eine maximale Länge. Eine Streckung darüber hinaus führt zur irreversiblen Deformation des Netzwerks. Damit ist auch die Quellung eines Hydrogels nur bis zu einem bestimmten, durch die Länge der vollständig gestreckten Ketten festgelegten, maximalen Quellgrad möglich. Im Elastizitätsmodell von Miao et al. [28] wird ein solcher maximaler Quellgrad α_{max} eingeführt. Der Ausdruck für die Änderung der freien Energie bei der elastischen Deformation [28] ist in Gleichung (2.54) angegeben.

$$\frac{\Delta_{\text{def}}F}{k_B T} = C_{\text{Netz}} \cdot N_{NC} \cdot \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_{\text{max}}^2 \cdot (\alpha^2 - 1)}{\alpha_{\text{max}}^2 - \alpha^2} - 3 \cdot \ln(\alpha) \right] \quad (2.54)$$

Darin ist C_{Netz} ein anpassbarer Parameter. Zur Berechnung des Quellungsgleichgewichts wird zusätzlich zum Elastizitätsmodell ein thermodynamisches Mischungsmodell zur Quantifizierung des osmotischen Drucks in der Gelphase benötigt.

Als thermodynamisches Mischungsmodell kann entweder eine Zustandsgleichung, beispielsweise die „perturbed-chain statistical associating fluid theory“ (PC-SAFT) Zustandsgleichung [50, 51], oder ein g^E -Modell verwendet werden. Bei der Verwendung von PC-SAFT werden die einzelnen Mischungsbeiträge (Dispersion, Assoziation, etc.) und der Elastizitätsbeitrag zur freien Energie aufaddiert und die intensiven Zustandsgrößen aus den entsprechenden partiellen Ableitungen berechnet (Gleichungen (2.5) und (2.6)) [24]. Dabei ist zu beachten, dass die netzwerkbildende polymere Komponente die Gelphase nicht verlassen kann und für die Lösungsmittelphase somit nur der Mischungsbeitrag betrachtet werden muss.

Maurer und Prausnitz [30] entwickeln eine Methode zur Berechnung des Quellungsgleichgewichts mit einem inkompressiblen g^E -Modell. Dazu unterteilen sie [30] die Gelphase gedanklich in eine elastische Membran und eine darin eingeschlossene Lösung. Diese ist nur für solche Komponenten durchlässig, die im Gleichgewicht sowohl in der Gelphase als auch in der Lösungsmittelphase vorliegen [30]. In Abhängigkeit des eingeschlossenen Volumens übt die Membran eine isotrope Kraft auf die Gelphase aus. Aus dieser Modellvorstellung leiten Maurer und Prausnitz [30] die Bedingungen für das Quellungsgleichgewicht her. Dabei gehen sie ebenfalls auf das Donnan-Gleichgewicht ionischer Gele, also vernetzte Polymere, deren Seitengruppen zur Dissoziation befähigt sind, ein. Die Gleichgewichtsbedingungen für ein nichtionisches Hydrogel sind in Gleichung (2.55) für konstante Temperatur und konstanten äußeren Druck angegeben.

$$\mu_i^L(T, p, n_j^L) = \mu_i^G(T, p, n_j^G) + v_i^G \cdot \left(\frac{\partial F^m}{\partial V^G} \right)_T \quad (2.55)$$

Dabei indiziert L die Lösungsmittelphase, G die Gelphase und i, j alle Stoffe, die zwischen den beiden Phasen ausgetauscht werden können. In Gleichung(2.55) ist v_i^G das partiell molare Volumen des Stoffes i in der Gelphase, V^G das (extensive) Volumen der Gelphase und F^m die freie Energie der elastischen Membran, welche die Gelphase umschließt.

Nach Gleichung (2.55) setzt sich das chemische Potential eines Stoffes i in der Gelphase aus einem Mischungsbeitrag beim Druck p der umgebenden Lösung und einem Elastizitätsbeitrag zusammen. Maurer und Prausnitz [30], Prange et al. [19] sowie Moerkerke et al. [52] leiten Stabilitätsbedingungen in einem System aus Gel und reinem Lösungsmittel her. Bei der Quellung eines nichtionischen Gels in reinem Lösungsmittels folgt ein diskontinuierlicher Übergang zwischen geschrumpftem und gequollenem Zustand aus der stabilen Koexistenz zweier Gelphasen bei der Übergangstemperatur. Der Gibbschen Phasenregel (2.2) zufolge besitzt ein dreiphasiges System (Lösungsmittel, gequollene Gelphase, koexistierende geschrumpfte Gelphase) aus zwei Komponenten, Lösungsmittel und Polymer(gel), einen Freiheitsgrad. Bei vorgegebenem äußeren Druck p ist folglich die Übergangstemperatur festgelegt. In einem pseudo-ternären System aus Wasser + Salz + vernetztem Polymer existiert ein zusätzlicher Freiheitsgrad. Dementsprechend ist die Übergangstemperatur des Gels bei konstantem Druck eine Funktion der Salzkonzentration. Zur Berechnung der Übergangstemperatur im binären System aus Wasser (w) und vernetztem Polymer (p) muss Gleichung (2.55) mit $i = w$ gelöst werden.

Die Elastizität eines realen Netzwerks ist nach Gleichung (2.52) oder Gleichung (2.53) eine

Funktion der Anzahl der Netzwerkketten N_{NC} . Diese ergibt sich aus der Massenbilanz des Herstellungsprozesses unter der Annahme, dass sowohl alle Monomere als auch alle Vernetzermoleküle in das Netzwerk eingebaut werden. Die Masse der Gelmatrix, d.h. die Masse des trockenen Gels, setzt sich aus der Masse der Monomere „mono“ in der Syntheselösung, der Masse des Vernetzers „c“ und der Masse des Starters „start“ zusammen. Der Massenanteil des Kettenstarters ζ_{start} in der Syntheselösung ist in der Regel sehr viel kleiner als der Massenanteil der Gelmatrix. Es gilt folglich näherungsweise für den Stoffmengenanteil des Vernetzers y_c an den netzwerkbildenden Komponenten der Zusammenhang in Gleichung (2.56).

$$y_c = \frac{n_c}{n_{mono} + n_c} \quad (2.56)$$

Die Masse der Gelmatrix m_{GM} ist mit Gleichung (2.57) berechenbar:

$$m_{GM} = n_{mono} \cdot \left(\widetilde{M}_{mono} + \frac{y_c}{1 - y_c} \cdot \widetilde{M}_c \right) \quad (2.57)$$

Der Polymerisationsgrad der Netzwerkketten λ (Gleichung (2.58)) ist das Verhältnis der Stoffmenge der Monomere n_{mono} zur Stoffmenge der Netzwerkketten n_{NC} und hängt von der effektiven Netzwerkfunktionalität ϕ_{eff} ab. Diese gibt an, wie viele Netzwerkketten im realen Netzwerk im Mittel an ein Vernetzermolekül gebunden sind.

$$\lambda = \frac{2}{\phi_{eff}} \cdot \frac{1 - y_c}{y_c} \quad (2.58)$$

Insgesamt ergibt sich daraus die Anzahl der Netzwerkketten bezogen auf die Trockenmasse des Gels nach Gleichung (2.59).

$$\frac{n_{NC}}{m_{GM}} = \frac{\phi_{eff}}{2} \cdot \frac{y_c}{(1 - y_c) \cdot \widetilde{M}_{mono} + y_c \cdot \widetilde{M}_c} \quad (2.59)$$

Entsprechend ist die molare Masse einer Netzwerkkette $\widetilde{M}_{NC} = \lambda \cdot \widetilde{M}_{mono} + \frac{2}{\phi_{eff}} \cdot \widetilde{M}_c$. Das molare Volumen der trockenen Netzwerkstruktur \widetilde{v}_{0NC} kann unter der Annahme der Additivität der molaren Volumina aller Bestandteile aus deren Stoffmengenanteilen berechnet werden. Es gilt bezogen auf die Trockenmasse des Gels:

$$\frac{V_{GM}}{m_{GM}} = \frac{2}{\phi_{eff}} \cdot \left[\frac{(1 - y_c) \cdot \widetilde{v}_{0mono} + y_c \cdot \widetilde{v}_{0c}}{y_c} \right] \quad (2.60)$$

Darin ist \widetilde{v}_{0i} das molare Volumen der Komponente i . Das Volumen einer gequollenen Gelphase ist die Summe der Volumina des trockenen Netzwerkstruktur und der aufgenommenen Komponenten. Der volumetrische Quellgrad des Gels ist folglich:

$$\frac{V}{V_0} = q \cdot \left(\sum_{i=1}^K w_i \cdot \frac{\widetilde{M}_{NC}}{\widetilde{M}_i} \cdot \frac{\widetilde{v}_{0i}}{\widetilde{v}_{0NC}} \right) \quad (2.61)$$

mit dem gravimetrischen Quellgrad $q = \frac{m_{gel}}{m_{GM}}$.

3. Stand der Forschung

Auf molekularer Ebene stellt ein gequollenes vernetztes Polymer eine mehrkomponentige Mischung aus den Lösungsmittelmolekülen und den Polymereinheiten dar. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel, gelöstem Elektrolyt und der Polymerstruktur beeinflussen das makroskopische Verhalten des Gels in Lösung. Die Quantifizierung der daraus resultierenden Effekte mit einem Modell erfordert insbesondere die korrekte Beschreibung der binären Untersysteme. In der vorliegenden Arbeit ist die Betrachtung auf zwei assoziierende Polymere beschränkt: Polyethylenglykol (PEG) ist Gegenstand vieler experimenteller (z.B. [53–71]) und theoretischer (z.B. [19, 72–100]) Arbeiten, allerdings ist es nicht chemisch vernetzbar. Poly-N-isopropylacrylamid (PNIPAAm) hingegen ist aus experimenteller Sicht sowohl im unvernetzten (z.B. [8, 13, 18, 21, 101–153]) als auch im chemisch vernetzten (z.B. [1–5, 7–10, 13, 14, 18, 20, 21, 107, 154–172]) Zustand umfassend untersucht. Damit eignen sich PEG und PNIPAAm zur Parametrierung und Validierung thermodynamischer Modelle. Ternäre Systeme aus Wasser + Salz + PEG werden als typische „aqueous two-phase systems“ (ATPS) für verschiedene Salze experimentell (z.B. [173–212]) und theoretisch (z.B. [70, 99, 173, 176, 177, 179, 183, 186, 189–191, 196, 197, 203, 211, 213–231]) beleuchtet. Aufgrund der umfassenden experimentellen Datenlage werden sie in der vorliegenden Arbeit zur Entwicklung und zum Testen des Mischungsmodells für Systeme aus Wasser + Salz + assoziierendes Polymer verwendet. Zuletzt wird die experimentelle Datenlage zur Quellung von vernetztem PNIPAAm in wässrigen Lösungen dargestellt und es werden vorhandene Modellierungsansätze, z.B. [4, 10, 19, 21, 22, 24–27, 29, 30, 52, 120, 154, 162, 232–245], vorgestellt.

3.1 Wässrige Lösungen starker Elektrolyte

Aufgrund der Dissoziation von Salzen zu Ionen treten in wässrigen Salzlösungen elektrostatische Wechselwirkungen auf (Kapitel 2.3). Für eine allgemeine Darstellung der daraus resultierenden Effekte und Besonderheiten wird auf entsprechende Monographien, z.B. Robinson und Stokes [36], verwiesen. Nachfolgend wird der Stand des Wissens für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Salze, i.e. NaCl, NaBr, KCl, KI, CaCl₂ und MgSO₄, dargestellt und evaluiert. Die Auswahl der betrachteten Salze beruht auf der Verfügbarkeit vergleichbarer, im gravimetrischen Experiment bestimmter, Quellgradkurven bei unterschiedlichen Temperaturen [18].

Die experimentelle Datenlage, insbesondere Aktivitätsdaten und kalorische Daten, zu wässrigen Elektrolytlösungen weist eine starke Häufung bei 25 °C auf. Für einige der in dieser Arbeit untersuchten Salze (NaBr [246–265], KI [36, 266], CaCl₂ [260, 267–292] und MgSO₄ [267, 269, 293–311]) existieren experimentelle Daten nur in eingeschränktem Maße, wohingegen für NaCl [247, 249, 255, 263–265, 267, 269, 274, 308, 310, 312–347] und KCl [249, 255, 261–265, 267, 279, 303, 307, 310, 314, 330, 331, 345, 348–367] nahezu der gesamte Temperaturbereich vom Gefrierpunkt bis zum Normalsiedepunkt von Wasser abgedeckt ist. Hamer und Wu [368] tabellierten für 1:1-Elektrolyte geglättete osmotische Koeffizienten und mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten. Löslichkeitsdaten wurden beispielsweise von Ting und McCabe [369] (MgSO₄ · 7 H₂O), Shearman und Menzies [370] (KCl), Eddy und Menzies [371] (NaCl, NaBr und KI), Sunier und Baumbach [372] (KCl) Potter und Clynne [373] (NaCl, KCl und CaCl₂), Langer und Offerman [374] (NaCl), Pinho und Macedo [375] (NaCl, NaBr und KCl) und

Sawamura et al. [376] (NaCl) tabelliert. Modelle zur Korrelation der Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit wässriger Elektrolytlösungen über einen weiten Bereich existieren aufgrund der teilweise eingeschränkten Datenlage nur für sehr wenige Salze und sind zudem salzspezifisch (z.B. [39, 250, 284, 304, 309, 313, 318, 377–388]).

3.1.1 Experimentelle Methoden

In der Literatur (z.B. [249, 255, 265, 267, 274, 316, 317, 324, 334]) werden verschiedene Methoden und Apparate zur Gewinnung experimenteller Daten zur Charakterisierung wässriger Elektrolytlösungen beschrieben. Diese sind teilweise nur für einen eingeschränkten Temperatur- oder Konzentrationsbereich mit hinreichender Genauigkeit anwendbar, sodass ein Gesamtbild erst durch die Kombination aller zur Verfügung stehenden Daten erhalten wird. Wie in Kapitel 2.3 dargestellt, sind der osmotische Koeffizient und der mittlere ionische Aktivitätskoeffizient die partiell molaren Größen der freien Exzessenthalpie im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung (Gleichung (2.38)). Dementsprechend sind sie voneinander abhängig und über die Gibbs-Duhem Gleichung (2.3) verknüpft.

Die Berechnung des *mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten* ist aus dem Elektrodenpotential einer elektrochemischen Zelle bei bekannter Molalität der Elektrolytlösung möglich (z.B. [255]). Zur Berechnung des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten wird entweder der Wert des MIAC bei einer endlichen Bezugskonzentration, z.B. $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, oder das Standardelektrodenpotential der Zelle im Bezugszustand idealer Verdünnung, d.h. im hypothetischen Fall, dass bei einer Molalität von 1 mol kg^{-1} der mittlere ionische Aktivitätskoeffizient den Wert 1 hat [35], benötigt. Letzteres ist aus der Extrapolation der Elektrodenpotentiale bei endlicher Molalität zum Zustand unendlicher Verdünnung erhältlich, wozu ein thermodynamisches Modell verwendet wird. Die Berechnung des MIAC mit dieser Methode ist auf den Bereich verdünnter Lösungen beschränkt.

Der *osmotische Koeffizient* ist ein Maß für die Aktivität des Wassers in der Elektrolytlösung. Folglich kann er aus der Änderung der Phasengleichgewichte des reinen Wassers durch Zugabe des Elektrolyten erhalten werden. Die Messung des Gefrierpunkts zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten (z.B. [249]) setzt voraus, dass Wasser in reiner Form auskristallisiert. Ausgehend von der unendlich verdünnten Lösung nimmt die Gefrierpunktserniedrigung mit steigender Konzentration des gelösten Elektrolyten zu. Zur exakten Berechnung des osmotischen Koeffizienten aus der Gefrierpunktserniedrigung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität werden experimentelle kalorische Daten (Enthalpie, Wärmekapazität) benötigt. In der Nähe der unendlich verdünnten Lösung kann diese Abhängigkeit aufgrund der geringen Temperaturdifferenz mit guter Näherung vernachlässigt werden. Mit steigender Elektrolytkonzentration nimmt der Fehler jedoch zu, sodass die Anwendbarkeit dieser Methode in der Praxis eingeschränkt ist. Der zugängliche Temperaturbereich ist auf die Umgebung des Reinstoffschmelzpunkts von Wasser beschränkt, welcher aufgrund der geringen Druckabhängigkeit des Fest-Flüssig-Gleichgewichts (SLE) nahe 0°C liegt. Im Gegensatz dazu ist das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von reinem Wasser stark druckabhängig, weshalb die Messung der Siedepunkterhöhung (z.B. [316, 317]) prinzipiell einen weiten Temperaturbereich abdecken kann. Bei konstantem Druck ist die Berechnung des osmotischen Koeffizienten unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität nur in einem engen Temperaturbereich um die Reinstoffsiedetemperatur und in verdünnten Lösungen möglich. Eine dritte

Möglichkeit zur Gewinnung des osmotischen Koeffizienten ist die Messung des Dampfdrucks über einer wässrigen Elektrolytlösung (z.B. [274]). Dieser ist gleich dem Partialdruck von Wasser, sofern der Elektrolyt ausschließlich in der flüssigen Phase vorliegt. Die Methode setzt zudem die präzise Kenntnis des Reinstoffdampfdrucks von Wasser bei gegebener Temperatur voraus. Damit ist prinzipiell die isotherme Bestimmung des osmotischen Koeffizienten im gesamten Konzentrationsbereich bis zur Sättigung und im gesamten Temperaturbereich zwischen Gefrier- und Siedepunkt des Lösungsmittels möglich. In der Praxis sind jedoch insbesondere Daten im verdünnten Bereich fehlerbehaftet, da hier die Verringerung des Dampfdrucks gering ist. Eine Methode zur Bestimmung des osmotischen Koeffizienten mit geringem experimentellem Aufwand ist die Messung isopiesticischer Molalitäten (z.B. [267]). Dabei wird der unbekannte osmotische Koeffizient des untersuchten Elektrolyten aus dem bekannten osmotischen Koeffizienten eines sogenannten isopiesticen Standards berechnet. Fehler in der Korrelation des osmotischen Koeffizienten des Referenzstoffs pflanzen sich bei der Auswertung auf den gesuchten osmotischen Koeffizienten fort. Ebenso sind der zugängliche Konzentrations- und Temperaturbereich von der Wahl der Referenzspezies abhängig. Typische isopiestic Standards sind NaCl, KCl, CaCl₂ oder auch H₂SO₄. Einschränkungen dieser Methode treten insbesondere für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen, z.B. MgSO₄, auf. Diese haben einen sehr starken Einfluss auf die Aktivität von Wasser wodurch unter Umständen kein isopiestic Standard mit gleichem osmotischen Koeffizienten verfügbar ist.

Kalorische Daten wässriger Elektrolytlösungen erlauben die Extrapolation bzw. Interpolation einer vorhandenen Datenbasis und werden zudem zur Parametrierung thermodynamischer Modelle verwendet [39]. Verdünnungswärmen (z.B. [334]) und Lösungswärmen (z.B. [324]) hängen als Enthalpiegrößen mit der Temperaturabhängigkeit der freien Exzessenthalpie zusammen. Deren Temperaturabhängigkeit wiederum wird mit Wärmekapazitätsdaten (z.B. [265]) quantifiziert. Einschränkungen des zugänglichen Temperatur- oder Konzentrationsbereichs bestehen für die experimentelle Bestimmung kalorischer Daten lediglich durch die Phasenübergänge am Gefrierpunkt, Siedepunkt und der Sättigungsgrenze.

3.1.2 Modellierung wässriger Elektrolytlösungen

Seit der Veröffentlichung der Debye-Hückel-Theorie [41–43] in den 1920er Jahren wurden unterschiedliche Ansätze zur Modellierung bzw. Korrelation der thermodynamischen Eigenschaften wässriger Lösungen starker Elektrolyte vorgeschlagen (z.B. [389–398]).

Eine empirische Erweiterung der Debye-Hückel Theorie [41–43] auf Basis der Ionenstärke als Konzentrationsmaß wurde von Bromley [389] vorgenommen. Die Modellgleichung beinhaltet einen anpassbaren temperaturabhängigen Parameter und beschreibt damit die thermodynamischen Eigenschaften bis zu einer Molalität von etwa 6 mol kg⁻¹. Die entsprechenden Parameterwerte für NaCl, NaBr, KCl, KI, CaCl₂, MgSO₄ und eine Vielzahl weiterer Salze tabelliert Bromley bei 25 °C [389]. Bromley [389] parametriert das Modell mit den Daten aus Hamer und Wu [368] und aus der Monographie von Robinson und Stokes [36]. Die Wiedergabe dieser Literaturdaten gelingt für 1:1 Elektrolyte, darunter NaCl, NaBr, KCl und KI, bis zu einer maximalen Ionenstärke von 6,0 mol kg⁻¹. Für 2:1 Elektrolyte wie CaCl₂ beträgt die maximale Ionenstärke 3,0 mol kg⁻¹ und für 2:2 Elektrolyte wie MgSO₄ 4,0 mol kg⁻¹. Für 2:1 Elektrolyte beträgt die Ionenstärke das Dreifache der Molalität, für 2:2 Elektrolyte das Vierfache. Für 1:1 Elektrolyte sind beide Werte identisch. Damit ist für CaCl₂ und MgSO₄ der Gültigkeits-

bereich der Bromley-Gleichung [389] bei 25 °C auf $\tilde{m}_{MX,\max} = 1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ beschränkt. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Modellparameters gibt Bromley [389] zwei alternative Funktionen an, ohne diese jedoch für die genannten Salze zu parametrieren. Pitzer [390] entwickelte ein semiempirisches Modell für reine und gemischte Elektrolyte in wässriger Lösung im gesamten Konzentrationsbereich bis zur Sättigung. Das Modell von Bromley [389] stellt einen Spezialfall der von Pitzer [390] entwickelten und von Pitzer und Mayorga [399] erstmalig parametrierten Gleichung dar. Mit der von Pitzer [390] eingeführten Abhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten von der Ionenstärke und der Berücksichtigung des dritten Virialkoeffizienten für den Bereich erhöhter Molalitäten gelingt die Korrelation der von Robinson und Stokes [36] tabellierten Daten bei 25 °C in einem weiteren Bereich als mit der Bromley-Gleichung [389]. Diese Arbeit [390] bildet die Basis einer Reihe weiterer Veröffentlichungen zu Spezialfällen des Modells und der Anwendung zur Korrelation experimenteller Daten. Pitzer und Mayorga [399] korrelieren osmotische Koeffizienten und mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten bei 25 °C für 227 reine starke Elektrolyte mit mindestens einem univalenten Ion, darunter NaCl, NaBr, KCl, KI und CaCl₂. Die Erweiterung des Modells auf reine 2:2 Elektrolyte wie Mg₂SO₄ wurde von Pitzer und Mayorga [400] durchgeführt. Pitzer und Mayorga [400] parametrieren das Modell für verschiedene 2:2 Elektrolyte bei 25 °C. Die Temperaturabhängigkeit des Modells wurde von Silvester und Pitzer [39] anhand von NaCl untersucht. Eine Korrelation der Verdünnungs- und Lösungsenthalpien für 84 verschiedene starke Elektrolyte bei 25 °C wurde von Silvester und Pitzer [401] vorgenommen. Diese kalorischen Daten ermöglichen eine Linearisierung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität und damit die Extrapolation der Modellgleichungen ausgehend von 25 °C als Bezugstemperatur. Da es sich bei der Linearisierung um eine Näherung handelt nimmt die Genauigkeit der Extrapolation mit steigender Temperaturdifferenz zur Bezugstemperatur ab. Insbesondere bei höheren Valenzen ist die Gültigkeit der Parametrierung [39] auf den Bereich verdünnter Systeme beschränkt, beispielsweise auf $\tilde{m}_{max} = 2 \text{ mol kg}^{-1}$ für MgSO₄ [39]. Bradley und Pitzer [402] untersuchten die dielektrischen Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks und ermöglichen damit die Berechnung des Debye-Hückel Parameters als Funktion von Temperatur und Druck. Zusätzlich wurden Mischungen aus starken Elektrolyten [403], der Einfluss elektrostatischer Terme höherer Ordnung [404], schwache Elektrolyte [405], Schwefelsäure [406], Chloride, Nitrate und Perchlorate der seltenen Erden [407] und die Eigenschaften von 3:2, 4:2 und anderen Salzen höherwertiger Valenzen [408] untersucht. Damit bietet die Pitzer-Gleichung das wohl umfassendste Modell zur Beschreibung wässriger Elektrolytlösungen.

Als Kriterium für die Validität der Modellparameter verwenden Pitzer und Mayorga [399] den Betrag der Abweichung des berechneten osmotischen Koeffizienten vom Literaturdatenwert. Für die 1:1 Elektrolyte NaCl, NaBr, KCl und KI beträgt diese 0,01 für den 2:1 Elektrolyten CaCl₂ 0,02. Die maximale Molalität unterscheidet sich für die betrachteten Salze. Für NaCl wird mit $\tilde{m}_{\text{NaCl},\max} = 6,0 \text{ mol kg}^{-1}$ [399] ein Wert nahe der Sättigung erreicht. Ebenso für KCl mit $\tilde{m}_{\text{KCl},\max} = 4,8 \text{ mol kg}^{-1}$ [399]. NaBr und KI weisen deutlich höhere Löslichkeiten bei 25 °C auf [371]. Die maximale Molalität der Pitzer-Gleichung ist für NaBr 4,0 mol kg⁻¹ [399] und für KI 4,5 mol kg⁻¹ [399]. In beiden Fällen entspricht das dem Bereich der von Robinson und Stokes [36] angegebenen Daten. Die Abweichung des 2:1 Elektrolyten CaCl₂ vom Idealverhalten ist stärker ausgeprägt als für die 1:1 Elektrolyte. Mit der Pitzer-Gleichung ist die

Korrelation daher auf eine maximale Molalität von $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ [399] eingeschränkt. Aufgrund der höheren Ladungsdichte mehrfach geladener Ionen wie z.B. Mg^{2+} oder SO_4^{2-} unterscheidet sich der Verlauf des osmotischen Koeffizienten als Funktion der Molalität im Bereich verdünnter Lösungen (etwa $\tilde{m} \leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) im Vergleich zu einfach geladenen Ionen. Die Beschreibung des osmotischen Koeffizienten gelingt mit der von Pitzer und Mayorga [399] entwickelten Gleichung für verdünnte Lösungen nicht. Auch die Gültigkeit des Debye-Hückel Grenzesetzes [41–43] ist für 2:2 Elektrolyte auf den verdünnten Bereich mit Molalitäten nahe null beschränkt und kann die Anomalie gegenüber Elektrolyten mit univalentem Ion im Bereich zwischen $\tilde{m}_{MX} = 0,0001 \text{ mol kg}^{-1}$ und $\tilde{m}_{MX} = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ nicht treffend beschreiben [400]. Pitzer und Mayorga [400] diskutieren in diesem Zusammenhang die Möglichkeit der elektrostatischen Assoziation für 2:2 Elektrolyte. Bei einer Assoziation entgegengesetzt geladener Ionen handelt es sich um ein Zweiteilchenproblem. Pitzer und Mayorga [400] führen daher einen dritten Parameter $\beta_{MX}^{(2)}$ in die Abhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten von der Ionenstärke ein. Dieser hat typischerweise stark negative Werte [400]. Mit dieser erweiterten Form der Gleichung von Pitzer [390] und Pitzer und Mayorga [399] gelingt Pitzer und Mayorga [400] für MgSO_4 die Korrelation der Daten von Robinson und Stokes [36] im Molalitätenbereich von $0,006 \text{ mol kg}^{-1}$ bis $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$. Mit steigender Temperatur nehmen die Unterschiede in den osmotischen Koeffizienten der verschiedenen Elektrolyte ab [401]. Silvester und Pitzer [401] vermuten einen Zusammenhang mit der Struktur von Wasser in der Nähe der Ionen. Liu und Lindsey [318] geben beispielsweise an, dass Natriumchlorid bei Temperaturen unterhalb von etwa 75°C insgesamt (Summe der Effekte beider Ionen) einen „structure-breaking“ Charakter aufweist, welcher mit weiter steigender Temperatur in einen „structure-making“ Charakter übergeht.

Gleichung (3.1a) gibt den Ausdruck für die freie Exzessenthalpie der wässrigen Lösung eines reinen, starken Elektrolyten bezogen auf die Masse des Lösungsmittels nach Pitzer [390] und Pitzer und Mayorga [399, 400] an.

$$\frac{G_{ivL}^E}{RT \cdot m_1} = f^{Gx} + 2 \cdot \nu_M \cdot \nu_X \cdot \tilde{m}_{MX}^2 \cdot B_{MX}^{Gx} + 2 \cdot (\nu_M \cdot \nu_X)^{3/2} \cdot \tilde{m}_{MX}^3 \cdot C_{MX}^{Gx} \quad (3.1a)$$

$$f^{Gx} = -A_{DH} \cdot \frac{4 \cdot I}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \quad (3.1b)$$

$$B_{MX}^{Gx} = \beta_{MX}^{(0)} + \sum_{i=1}^N \frac{2 \cdot \beta_{MX}^{(i)}}{\alpha_i^2 \cdot I} \cdot [1 - \exp\{-\alpha_i \cdot \sqrt{I}\}] \cdot (1 + \alpha_i \cdot \sqrt{I}) \quad (3.1c)$$

$$C_{MX}^{Gx} = \frac{C_{MX}^\phi}{2} \quad (3.1d)$$

Der Term f^{Gx} bildet den elektrostatischen Beitrag zur Nichtidealität der Lösung ab und wird mit dem von Pitzer [390] empirisch gefundenen Ausdruck in Gleichung (3.1b) berechnet [399]. Der Ausdruck zur Berechnung des Koeffizienten B_{MX}^{Gx} des quadratischen Terms der Reihenentwicklung [399] ist in Gleichung (3.1c) gegeben. Darin gilt $N = 2$ für 2:2 Elektrolyte [400] und $N = 1$ für Elektrolyte mit univalentem Ion (1:1, 1:2, 2:1, etc.) [399]. Der zweite Virialkoeffizient B_{MX} der Pitzer-Gleichung (Gleichung (3.1a)) beschreibt die kurzreichweitigen Dispersionswechselwirkungen der Ionen untereinander ($\text{M} \leftrightarrow \text{M}$, $\text{X} \leftrightarrow \text{X}$ und $\text{M} \leftrightarrow \text{X}$), sowie auch indirekt Effekte des Lösungsmittels [401]. Positive Werte indizieren

überwiegend abstoßende Wechselwirkungen, wohingegen negative Werte mit überwiegend anziehenden Wechselwirkungen einhergehen. Pitzer und Mayorga [399] diskutieren einen Zusammenhang der Parameter $\beta_{MX}^{(0)}$ und $\beta_{MX}^{(1)}$ mit dem Einfluss der Ionen auf die Struktur von Wasser.

Pitzer [390] und Pitzer und Mayorga [399, 400] definieren zudem den Koeffizienten des kubischen Terms der Reihenentwicklung (Gleichung (3.1d)) über den zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten verwendeten Ausdruck C_{MX}^ϕ (Gleichung (3.3a)). Der Parameter C_{MX}^ϕ charakterisiert die Wechselwirkungen von drei Ionen und liefert erst bei hohen Molalitäten einen Beitrag zu den thermodynamischen Größen [401].

Die Berechnung des Debye-Hückel-Koeffizienten A_{DH} in Gleichung (3.1b) erfolgt nach Gleichung (3.2) [399].

$$A_{DH} = \frac{1}{3} \cdot \sqrt{2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho_1} \cdot \left(\frac{e^2}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B T} \right)^{3/2} \quad (3.2)$$

Die verwendeten Zahlenwerte für die Naturkonstanten sind im Symbolverzeichnis angegeben. e ist die Elementarladung. Die Modellkonstante $b = 1,2 \sqrt{\text{kg/mol}}$ (Gleichung (3.1b)) wird als unabhängig von der Art des Salzes betrachtet und repräsentiert den Radius der Ionenhülle in der Debye-Hückel [41–43]-Theorie [399]. Pitzer [390] und Pitzer und Mayorga [399, 400] behandeln zudem die Proportionalitätsfaktoren der Abhängigkeit des Koeffizienten des quadratischen Terms von der Wurzel der Ionenstärke α_i in Gleichung (3.1c) als Modellkonstanten. Für 2:2-Elektrolyte gilt $\alpha_1 = 1,4 \sqrt{\text{kg/mol}}$ und $\alpha_2 = 12 \sqrt{\text{kg/mol}}$ [400]. Für Elektrolyte mit univalentem Ion gilt $\alpha_1 = 2 \sqrt{\text{kg/mol}}$ [399] und α_2 wird nicht benötigt.

Das Bilden der partiell molaren Größen mit dem Ausdruck für die freie Exzessenthalpie in Gleichung (3.1a) liefert den in Gleichung (3.3a) dargestellten Ausdruck zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten [399] und den in Gleichung (3.4a) angegebenen Ausdruck für den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten [399]. Nach den Gleichungen (3.1b) und (3.1c) hängt sowohl der Ausdruck für die elektrostatischen Wechselwirkungen f^{Gx} als auch der Koeffizient B_{MX}^{Gx} des quadratischen Terms der Reihenentwicklung von der Ionenstärke I (Gleichung (2.51)) ab. Die Ableitungen von f^{Gx} und B_{MX}^{Gx} bei der Bildung der partiell molaren Größen sind in den Gleichungen (3.3b) und (3.3c) für den osmotischen Koeffizienten bzw. (3.4b) und (3.4c) für den MIAC angegeben [400]. Gleichung (3.4d) gibt den Zusammenhang von C_{MX}^γ (Gleichung (3.4)) mit C_{MX}^ϕ an.

$$\phi - 1 = |z_M \cdot z_X| \cdot f^\phi + 2 \cdot \frac{\nu_M \cdot \nu_X}{\nu} \cdot \tilde{m}_{MX} \cdot B_{MX}^\phi + 2 \cdot \frac{(\nu_M \cdot \nu_X)^{3/2}}{\nu} \cdot \tilde{m}_{MX}^2 \cdot C_{MX}^\phi \quad (3.3a)$$

$$f^\phi = -A_{DH} \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} \quad (3.3b)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \sum_{i=1}^N \beta_{MX}^{(i)} \cdot \exp \left\{ -\alpha_i \cdot \sqrt{I} \right\} \quad (3.3c)$$

$$\ln \left(\gamma_{\pm}^{*, \tilde{m}} \right) = |z_M \cdot z_X| \cdot f^\gamma + 2 \cdot \frac{\nu_M \cdot \nu_X}{\nu} \cdot \tilde{m}_{MX} \cdot B_{MX}^\gamma + 2 \cdot \frac{(\nu_M \cdot \nu_X)^{3/2}}{\nu} \cdot \tilde{m}_{MX}^2 \cdot C_{MX}^\gamma \quad (3.4a)$$

$$f^\gamma = -A_{DH} \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (3.4b)$$

$$B_{MX}^\gamma = 2 \cdot \beta_{MX}^{(0)} + \sum_{i=1}^N \frac{2 \cdot \beta_{MX}^{(i)}}{\alpha_i^2 \cdot I} \cdot \left[1 - \exp\{-\alpha_i \cdot \sqrt{I}\} \cdot \left(1 + \alpha_i \cdot \sqrt{I} - \frac{\alpha_i^2 \cdot I}{2} \right) \right] \quad (3.4c)$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3 \cdot C_{MX}^\phi}{2} \quad (3.4d)$$

Die Übertragung des Pitzer-Modells [39, 390, 399–408] von der Molalität zum Molenbruch als Konzentrationsmaß wurde von Pitzer und Simonson [409] und von Clegg et al. [410] und von Clegg und Pitzer [411] durchgeführt. Damit ist die Beschreibung des gesamten Konzentrationsbereichs von der verdünnten Lösung bis zur Salzschnmelze möglich, da die Divergenz der Molalität in der Nähe des reinen Elektrolyten vermieden wird. Die Temperaturabhängigkeit der Modellgleichungen [409–411] wurden von Clegg und Brimblecombe [412] am Beispiel von Ammoniumsulfat und Clegg et al. [413] am Beispiel von Schwefelsäure in wässriger Lösung untersucht.

Basierend auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung entwickelten Renon und Prausnitz [414] das „nonrandom two-liquid“ (NRTL) Modell für polynäre Mischungen niedermolekularer Spezies. Chen et al. [391] und Chen und Evans [392] erweiterten das NRTL-Modell [414] um einen Term für elektrostatische Wechselwirkungen bei 25 °C. Dazu führten sie einen Beitrag für die elektrostatischen Wechselwirkungen auf Basis des Molenbruchs als Konzentrationsmaß nach Pitzer [415] ein, wobei die binären Wechselwirkungsparameter für Zellen mit zentralem Anion bzw. Kation neu angepasst wurden. Die Wechselwirkungen nichtionischer Spezies modellierten Chen et al. [391] und Chen und Evans [392] mit der ursprünglichen NRTL-Gleichung [414], weshalb für diese Stoffpaarungen vorhandene Parameter übernommen wurden. Chen et al. [391] korrelierten die mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten für verschiedene Salze in Wasser bis zu einer salzspezifischen maximalen Molalität. Chen und Evans [392] korrelierten im Gegensatz dazu die osmotischen Koeffizienten in Wasser und erhielten Parameter, die von den aus MIAC-Daten erhaltenen Werten abweichen. Beide Modelle [391, 392] korrelieren die jeweiligen Anpassungsdaten mit guter Übereinstimmung. Die Differenzen in den gefundenen Parameterwerten ist in der Inkonsistenz experimenteller Daten für osmotische Koeffizienten und mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten begründet. Die Modellrechnung erfüllt immer die Gibbs-Duhem-Gleichung (Gleichung (2.3)), was gerade bei experimentellen Daten aus unterschiedlichen Quellen nicht gegeben ist. Chen et al. [391] und Chen und Evans [392] parametrisierten das „electrolyte NRTL“ (eNRTL)-Modell auch für NaCl, NaBr, KCl, KI, CaCl₂ und MgSO₄. Mock et al. [416] verallgemeinerten das Modell für Mischungen mehrerer Lösungsmittel und parametrisierten dieses mit experimentellen VLE und LLE-Daten. Chen et al. [417] führten Dissoziationsgleichgewichte zur Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften schwacher Elektrolyte in Lösung bei 25 °C ein. Am Beispiel von HCl zeigten sie [417] eine Verbesserung der Wiedergabe experimenteller MIAC-Daten, die sich insbesondere in konzentrierten Lösungen bemerkbar machte. Song und Chen [418] übertrugen die eNRTL-Gleichung auf die symmetrische Konvention der Bezugzustände. Auf Basis der „universal quasichemical“ (UNIQUAC)-Gleichung [419] entwickelten Li et al. [393, 395] und Polka et al. [394] das LIQUAC-Modell. Die freie Exzessenthalpie setzt sich darin aus drei Beiträgen zusammen [393–395]. Neben weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen

werden Ion-Dipol-Wechselwirkung mittlerer Reichweite und kurzreichweitige Dispersionswechselwirkungen berücksichtigt. Yan et al. [420] ersetzten den Beitrag der UNIQUAC-Gleichung im LIQUAC-Modell durch die Gruppenbeitragsmethode „universal functional-group activity coefficients“ (UNIFAC) [421]. Das resultierende Modell benannten sie als „LIFAC“-Modell. Der direkte Vergleich dieser Modelle mit alternativen Ansätzen, beispielsweise der Pitzer-Gleichung [390] wurde nicht angegeben.

In der Literatur (z.B. [396–398]) werden zudem verschiedene Ansätze zur Beschreibung wässriger Elektrolytlösungen mit einer Zustandsgleichung vorgestellt. Erweiterungen des SAFT-Formalismus wurden beispielsweise von Galindo et al. [396] und Gil-Villegas et al. [397] oder von Cameretti et al. [398] entwickelt. Beide genannten Ansätze basieren auf der Addition eines ionischen Beitrags zur freien Energie, welcher die elektrostatischen Wechselwirkungen der gelösten Ionen untereinander abbildet. Die Parametrierung des Ansatzes von Cameretti et al. [398] für eine Vielzahl unterschiedlicher Salze bei 25 °C wurde von Held et al. [422, 423] vorgenommen. Bei der Modellierung wässriger Elektrolytlösungen mit einer Zustandsgleichung werden Kompressibilitätseffekte direkt aus dem Modell abgebildet. Beispielsweise ist die Dichte der Lösung als Funktion der Temperatur und des Drucks in konsistenter Weise zugänglich. Nachteilig im Vergleich zu (inkompressiblen) g^E -Modellen wie der Pitzer-Gleichung [390] zu bewerten ist der hohe mathematische Aufwand bei der Berechnung von Phasengleichgewichten. Hinzu kommt, dass nur für wenige Salze in wässriger Lösung experimentelle Daten bei unterschiedlichen Drücken vorliegen, wodurch eine Parametrierung der Druckabhängigkeit erschwert wird.

Für einige der in dieser Arbeit untersuchten Salze existieren vielparametrische salzspezifische g^E -Modelle zur Beschreibung der Eigenschaften der Lösung, darunter Aktivitätsgrößen, kalorische und volumetrische Größen und Phasengleichgewichtsdaten, mit einer Genauigkeit im Bereich des experimentellen Fehlers. Diese können beispielsweise zur temperatur- und druckabhängigen Wiedergabe osmotischer Koeffizienten für isopiestic Messungen oder auch zur Kalibrierung von Versuchsaufbauten verwendet werden. In Tabelle 3.1 sind einige solche Modelle mit dem zugehörigen Gültigkeitsbereich (Temperatur, Druck, Molalität) angegeben.

Die Modelle von Liu und Lindsey [318] sowie Gibbard et al. [313] basieren auf der Reihenentwicklung des Debye-Hückel-Grenzesatzes [41–43] unter Verwendung temperaturabhängiger Koeffizienten. Silvester und Pitzer [39], Rogers und Pitzer [377], Holmes und Mesmer [304], Phutela und Pitzer [309, 386] und Phutela et al. [387], Pitzer et al. [378], Pabalan und Pitzer [383] und Holmes et al. [388] führten unterschiedliche temperatur- und druckabhängigkeiten für die Koeffizienten der Pitzer-Gleichung [390, 403] ein. Modifikationen der Pitzer-Gleichung [390] wurden beispielsweise durch Aufnahme weiterer Reihenglieder [284, 379] oder Einführen einer Konzentrationsabhängigkeit des Koeffizienten des kubischen Terms [250, 380, 382, 384] vorgenommen. Erweiterungen des eNRTL-Konzepts [418] durch Einführen einer temperaturabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter wurden von Yan und Chen [381] und von Bhattacharia und Chen [385] vorgenommen. Archer und Wood [424] entwickelten ein Modell für MgSO_4 unter Berücksichtigung von Assoziationsgleichgewichten der Ionen.

Der direkte Vergleich der vorgestellten Modelle hinsichtlich der Genauigkeit bei der Wiedergabe experimenteller Daten ist aus mehreren Gründen nicht möglich: Die zugrundeliegende Datenbasis, d.h. die zur Anpassung der Modellparameter verwendeten Datensätze sind nicht in

Tabelle 3.1: Übersicht salzspezifischer Korrelationsmodelle.

| Quelle | korrelierte Größen ^a | Temperaturbereich / °C | | Druckbereich ^b / bar | | Molalitätsbereich ^c / mol kg ⁻¹ | |
|--|---------------------------------|------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|---|-------------------|
| | | T _{min} | T _{max} | P _{min} | P _{max} | \tilde{m}_{min} | \tilde{m}_{max} |
| Natriumchlorid - NaCl | | | | | | | |
| Liu und Lindsey [318] | A | 75 | 300 | sat | sat | 0 | sat |
| Gibbard et al. [313] | A, K | 0 | 200 | sat | sat | 0 | 6,0 |
| Silvester und Pitzer [39] | A, K | 0 | 300 | atm | sat | 0 | 6,0 |
| Rogers und Pitzer [377] | V | 0 | 300 | 1 | 1000 | 0 | 5,5 |
| Pitzer et al. [378] | A, K, V | 0 | 300 | sat | 1000 | 0 | 6,0 |
| Clarke und Glew [379] | A, K, GGW | | 110 | | | 0 | sat |
| Archer [380] | A, K, V, GGW | -23,15 | 326,85 | sat | 1000 | 0 | sat |
| Yan und Chen [381] | A, K, GGW | | 200 | | | 0 | sat |
| Natriumbromid - NaBr | | | | | | | |
| Archer [382] | A, K, V, GGW | -13,15 | 326,85 | sat | 1500 | 0 | sat |
| Rard und Archer [250] | A, K, V, GGW | -13,15 | 326,85 | sat | 1500 | 0 | sat |
| Kaliumchlorid - KCl | | | | | | | |
| Pabalan und Pitzer [383] | A, K, V | | 300 | | 500 | 0 | 4,5 |
| Archer [384] | A, K, GGW | -13,15 | 146,85 | | | 0 | sat |
| Bhattacharia und Chen [385] | A, K, GGW | 0 | 200 | | | 0 | sat |
| Kaliumiodid - KI | | | | | | | |
| kein Modell bekannt | | | | | | | |
| Calciumchlorid - CaCl₂ | | | | | | | |
| Phutela und Pitzer [386] | A, K | | | | | 0 | 4,0 |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.1: (*Fortsetzung*) Übersicht salzspezifischer Korrelationsmodelle.

| Quelle | korrelierte Größen ^a | Temperaturbereich / °C | | Druckbereich ^b / bar | | Molalitätsbereich ^c / mol kg ⁻¹ | |
|---|---------------------------------|---|------------------|---------------------------------|------------------|---|-------------------|
| | | T _{min} | T _{max} | P _{min} | P _{max} | \tilde{m}_{min} | \tilde{m}_{max} |
| Phutela et al. [387] | A, K, V | unterschiedlich für die korrelierten Datentypen | | | | | |
| Ananthaswamy und Atkinson [284] | A, K | 0 | 100 | sat | atm | 0 | 9,0 |
| Holmes et al. [388] | A, K | -3 | 250 | sat | 400 | 0 | 4,6 |
| Magnesiumsulfat - MgSO₄ | | | | | | | |
| Holmes und Mesner [304] | A, K | 0 | 110 | | | 0 | |
| Archer und Wood [424] | A, K | 0 | 150 | 1 | 5,2 | 0 | 3,0 |
| Phutela und Pitzer [309] | A, K | 25 | 200 | 20 | 20 | 0 | 3,0 |

Sofern eine Angabe nicht aus der Literaturquelle hervorgeht, wurde das entsprechende Feld leer gelassen.

^a A = Aktivitätsgrößen (z.B. ϕ , γ_{\pm}) K = kalorische Größen (z.B. ϕ_L , ϕ_{c_p}), V = volumetrische Größen (z.B. ϕ_v , $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,\tilde{m}}$),

$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,\tilde{m}}$, GGW = Phasengleichgewicht (z.B. Löslichkeit).

^b atm = atmosphärisch, sat = Satttdampfdruck der Lösung.

^c sat = Löslichkeitsgrenze.

allen Fällen identisch. Teilweise wurde ausschließlich eine Temperaturabhängigkeit modelliert (z.B. [318]), teilweise zudem eine Druckabhängigkeit (z.B. [377, 378]). Einige Veröffentlichungen geben Residuen in numerischer Form an (z.B. [382]) andere veranschaulichen die Genauigkeit der Wiedergabe in graphischer Form (z.B. [381]). Des Weiteren ergibt ein Vergleich der Gesamtresiduen unterschiedlicher Literaturkorrelationen nur dann Sinn, wenn das gleiche Residuum gebildet wird und die Gewichtungsfaktoren der eingehenden Größen identisch sind. Die Ionen-Interaktionsgleichung von Pitzer [390] bildet die Grundlage für die Mehrheit [39, 250, 284, 304, 309, 377–380, 382, 383, 386–388] der zuvor diskutierten Modelle. Daraus ist der große Erfolg dieses Konzepts bei der temperatur- und druckabhängigen Modellierung der Eigenschaften wässriger Lösungen eines starken Elektrolyten ersichtlich. Da empirische Parameter verwendet werden, muss bei der Hinzunahme eines dritten Stoffes, z.B. Polymer, eine erneute Parameteranpassung erfolgen.

3.2 Wässrige Polyethylenglykol-Lösungen

Polyethylenglykol (Abbildung 3.1), nach dem Namen der Monomereinheit auch Polyethylenoxid, ist ein vergleichsweise gut wasserlöslicher Polyether [72].

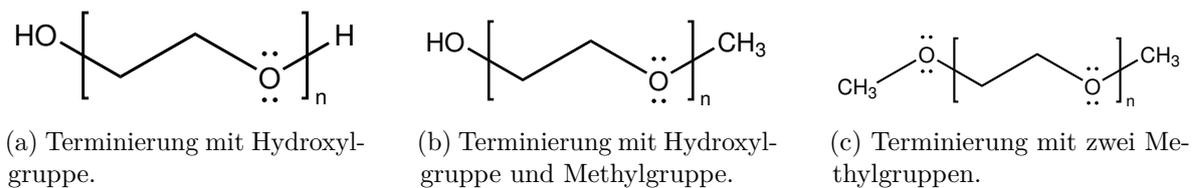


Abbildung 3.1: Variationen des Polyethylenglykol mit unterschiedlichen Endgruppen.

3.2.1 Experimentelle Daten

Wie unter anderem aus den Phasengleichgewichtsdaten von Malcolm und Rowlinson [53], Bailey Jr. und Callard [54], Saeki et al. [55] sowie Bae et al. [63] und Saraiva et al. [65] hervorgeht, erstreckt sich die Mischbarkeit über einen weiten Konzentrations- und Temperaturbereich. Bei erhöhten Temperaturen tritt für Polymerisationsgrade ab etwa 48 [72] bzw. $M_n \approx 2.140$ [55] Entmischung in Form einer geschlossenen Mischungslücke auf. Mit zunehmender Molmasse vergrößert sich die Mischungslücke, wobei die Abhängigkeit mit zunehmender Molmasse schwächer wird und nur für sehr hohe Molmassen eine untere kritische Entmischungstemperatur (LCST) experimentell bestätigt ist [54, 55, 63].

Cook et al. [64] untersuchten den Druckeinfluss auf die Trübung wässriger PEG-Lösungen und geben für PEG 270.000 das p-T-Diagramm an. Es zeigte sich ein über einen weiten Bereich geringer Druckeinfluss, wobei die Trübungstemperatur bei etwa 1,5 kbar ein flaches Maximum durchläuft [64]. Bei etwa 4,3 kbar sinkt die Trübungstemperatur abrupt ab [64]. Cook et al. [64] fanden eine starke Abhängigkeit des Trübungsdrucks von der molaren Masse des PEG, nämlich eine Zunahme mit sinkender Molmasse. Eine Hauptursache für dieses Verhalten sehen Cook et al. [64] in der Destabilisierung der Wasserstoffbrücken zwischen Polymer und Wasser infolge einer Druckzunahme.

Experimentelle Untersuchungen (z.B. [58–60, 64, 66, 68, 69]) und Simulationen (z.B. [82, 87, 90]) beschäftigten sich mit dem Assoziationsverhalten von PEG in wässrigen Lösungen. Dabei wird diskutiert, inwiefern eine Kreuz- und auch Selbstassoziation ausgehend von PEG vorliegt.

Hinsichtlich der gezogenen Schlüsse und Deutungsmodelle wurde kein abschließender Konsens erzielt.

3.2.2 Modellierungsansätze

Eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung der Phasengleichgewichte und teilweise auch kalorischen Eigenschaften wässriger Polyethylenglykol-Lösungen ist in der Literatur vorhanden: Es wurden g^E -Modelle [19, 72–81, 83–86, 88, 89, 91–94, 96–98] und Zustandsgleichungen [95, 99] entwickelt, wobei in einigen Arbeiten [74, 84, 88, 91, 95, 98, 99] die Assoziationsgleichgewichte explizit abgebildet wurden. Eine umfassende Übersicht vorhandener Modelle wurde von Dorn [100] zusammengestellt. Nachfolgend werden einige für diese Arbeit besonders relevante Modelle vorgestellt.

Kjellander und Florin [72] untersuchten die Eigenschaften wässriger PEG-Lösungen systematisch mit einem thermodynamischen Modell und entwickelten eine Modellvorstellung für die Struktur auf molekularer Ebene. Dazu unterteilten Sie den Wechselwirkungsparameter aus der FH-Theorie [31–34] in einen enthalpischen und einen entropischen Beitrag $\chi = \chi_H - T \cdot \chi_S$. Die Struktur einer wässrigen Lösung von Polyethylenglykol ist nach Kjellander und Florin [72] dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere sich in die netzwerkartige Struktur der durch Selbstassoziation verbundenen Wassermoleküle einfügen und über den Ethersauerstoff als Protonenakzeptor selbst an der Assoziation teilnehmen können. Es bildet sich demzufolge eine Käfigstruktur um die Polymerketten aus, in welcher der energetische Zustand der Wassermoleküle gegenüber Wassermolekülen im Kern der Wasserphase reduziert ist [72]. Aus dieser Hydrathülle resultieren neben einer stark negativen Exzessentropie aufgrund der Strukturbildung eine stark negative Mischungsenthalpie und ein negatives Exzessvolumen [72, 425]. Die negative Mischungsenthalpie wird in mehreren Untersuchungen (z.B. [53, 98, 426]) experimentell bestätigt. Zudem hängt die Mischungsenthalpie für hochmolekulares PEG kaum von der Molmasse ab (z.B. [53, 98, 426]). Insbesondere bei kurzkettigen Polyethylenglykolen ist mit einem starken Einfluss der Endgruppen auf die Lösungseigenschaften zu rechnen [72, 88, 91]. Für langkettige Polyethylenglykole ist dieser Einfluss hingegen vernachlässigbar.

Die Existenz der unteren kritischen Entmischungstemperatur erklärten Kjellander und Florin [72] durch die Zerstörung der Hydrathülle infolge der thermischen Bewegung. Mit weiter steigender Temperatur überwiegt schließlich der Entropiebeitrag die anderen Effekte und führt zur Ausbildung einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (UCST). Mit zunehmendem Polymerisationsgrad des PEG verschieben sich die kritischen Punkte zu kleineren Polymerkonzentrationen [53–55, 63, 65]. Dies deckt sich ebenso mit der Vorhersage der FH-Theorie [31–34] wie die zuvor beschriebene Verringerung des Einflusses der Molmasse auf die Ausdehnung der Mischungslücke (z.B. [54, 55]) mit steigendem Polymerisationsgrad. Die Abhängigkeit der Mischungslücke von der molaren Masse schreiben Kjellander und Florin [72] daher dem Entropieeinfluss zu.

Matsuyama und Tanaka [74] gehen ebenfalls davon aus, dass die Assoziation in Form physikalischer Bindungen wie Wasserstoffbrücken ausschlaggebend für die Existenz geschlossener Mischungslücken ist. Daher betrachteten sie Aggregate aus einer PEG-Kette und einer bestimmten Anzahl assoziativ gebundener Wassermoleküle als polydisperse Verteilung in der Aggregationszahl. Eine Zu- bzw. Abnahme der Aggregationszahl erfolgt im Sinne chemischer Gleichgewichte, indem ein Wassermolekül assoziiert bzw. ein Wassermolekül abgespalten

wird [74]. Die Gleichgewichtskonstante dieser „Aggregationsreaktionen“ hängt als Summe entropischer und enthalpischer Beiträge von der Aggregationszahl selbst ab [74]. Matsuyama und Tanaka [74] betrachteten ausschließlich die Kreuzassoziation zwischen Wasser und PEG, wobei die Assoziationsstellen des PEG (Ethersauerstoff und Endgruppen) nicht unterschieden wurden. Die Mischungsentropie der Aggregate mit Wasser wird mit der FH-Theorie [31–34] berücksichtigt. Mit fünf Modellparametern, die jeweils eine physikalische Größe symbolisieren, gelang Matsuyama und Tanaka [74] die Wiedergabe der experimentell von Saeki et al. [55] bestimmten Mischungslücken. Vier der fünf Parameter wurden dabei als unabhängig von der Molmasse betrachtet; es wurde lediglich die Segmentanzahl verändert, um PEG unterschiedlicher molarer Massen zu beschreiben [74]. Bemerkenswert ist dabei der rein qualitative Zusammenhang zwischen Segmentanzahl im Modell und Molmasse des betrachteten PEG. Für geringe Molmassen des PEG nimmt die Genauigkeit der Wiedergabe ab. Die berechneten Mischungslücken [74] sind im Vergleich zum Experiment [55] zu schmal.

Bekiranov et al. [84] untersuchten den Druckeinfluss auf das Phasengleichgewicht wässriger PEG-Lösungen. Dazu modifizierten sie [84] das Modell von Matsuyama und Tanaka [74] indem sie die Verteilung der Aggregate durch eine mittlere Aggregationszahl ersetzten und eine Druckabhängigkeit dieser mittleren Aggregationszahl einführten. Vier der fünf Modellparameter passten Bekiranov et al. [84] an die Abhängigkeit der kritischen Temperaturen (LCST und UCST) von der Molmasse des PEG an. Der fünfte Modellparameter gibt die Druckabhängigkeit wieder und wurde daher an experimentelle Trübungsdrücke als Funktion der Temperatur angepasst [84]. Mit den gefundenen Parameterwerten berechneten Bekiranov et al. [84] das Phasengleichgewicht. Der Vergleich mit den experimentellen Trübungstemperaturen von Bae et al. [63] für PEG 3.350/8.000/15.000 zeigte eine quantitative Übereinstimmung im Bereich niedriger Polymerkonzentrationen. Der Polymermassenbruch in der polymerreichen Phase wurde hingegen unterschätzt.

Dormidontova [88, 91] entwickelte ein inkompressibles Gittermodell zur Beschreibung des vollständigen Assoziationsschemas von PEG mit Wasser; zunächst unter Berücksichtigung der Selbstassoziation von Wasser und der Kreuzassoziation [88] und darauf folgend auch der Selbstassoziation von PEG mittels der Endgruppen [91]. Im Modell von Dormidontova [88, 91] hat Wasser zwei Donorstellen (die beiden Wasserstoffatome) und zwei Akzeptorstellen (die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs). PEG hat in der ersten Modellversion [88] je zwei Akzeptorstellen (die freien Elektronenpaare des Ethersauerstoffs) pro Monomereinheit. In der zweiten Modellversion [91] wurde der Einfluss verschiedener Endgruppen berücksichtigt (Abbildung 3.1). Die Terminierung der Kette mit einer Hydroxygruppe lieferte zwei weitere Akzeptorstellen (freie Elektronenpaare des Sauerstoffs) und eine Donorstelle (Wasserstoffatom) [91]. Im Falle einer Methyl-Endgruppe ist weiterhin nur die Wiederholeinheit zur Assoziation befähigt [91]. Zur Beschreibung der Assoziationsgleichgewichte werden im Modell von Dormidontova [88, 91] pro unterscheidbarem Assoziationstyp eine Assoziationsenergie und ein kritischer Bindungswinkel benötigt. Diese wurden aus experimentellen, insbesondere spektroskopischen, Daten abgeschätzt [88, 91], wodurch das Modell einen prädiktiven Charakter erhält. Die ideal athermische Mischungsentropie ergibt sich aus der FH-Theorie [31–34]. Dispersionwechselwirkungen wurden, wie in der klassischen Flory-Huggins-Gleichung [31–34] mittels eines linear von der reziproken Temperatur abhängigen Wechselwirkungsparameters modelliert [88, 91]. Die Wiedergabe der experimentellen Trübungstemperaturen von Malcolm

und Rowlinson [53], Saeki et al. [55] sowie Bae et al. [63] gelang mit beiden Versionen des Modells [88, 91] quantitativ. Der Einfluss der Endgruppenassoziation nimmt mit zunehmender Molmasse des PEG ab [91]. Deren Berücksichtigung verbessert daher insbesondere bei kurzketzigem PEG, beispielsweise PEG 2.270/2.290 [55], die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. So zeigt Dormidontova [91], dass durch Methylendgruppen der doppelte kritische Entmischungspunkt bei geringeren Polymerisationsgraden auftritt als bei Hydroxylendgruppen.

Mohite und Juvekar [97] stellten fest, dass g^E -Modelle, die mit VLE-Daten bei niedrigen Temperaturen parametrisiert wurden, nicht zur korrekten Beschreibung einer Mischungslücke bei erhöhten Temperaturen geeignet sind. Anhand des FH-Modells mit konzentrationsabhängigem Wechselwirkungsparameter von Pattanayek et al. [427] und des Assoziationsmodells von Dormidontova [88] untersuchen sie [97] die Vorhersage der Mischungslücke mit an das VLE angepassten Modellparametern. Mit dem Modell von Pattanayek et al. [427] wurde der Bereich um die LCST korrekt wiedergegeben, das Modell versagte jedoch bei der Beschreibung der UCST. Das Assoziationsmodell von Dormidontova [88] kann Mohite und Juvekar [97] zufolge die Temperaturabhängigkeit der Wasseraktivität nicht in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [97] wiedergeben. Eine Extrapolation des Modells von Dormidontova [88] zur Berechnung der Mischungslücke von Systemen aus PEG und Wasser wurde von Mohite und Juvekar [97] nicht angegeben.

Dorn und Enders [98] und Dorn [100] verallgemeinerten das auf der FH-Theorie [31–34] basierende, inkompressible Gittermodell von Dormidontova [88, 91] für Mischungen aus Polyethylenglykol und Polypropylenglykol. Dabei erweitern sie [98, 100] die Temperaturabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters [31–34] für das binäre System aus Wasser (w) und Polymer (p) um den reziprok-quadratischen Beitrag in Gleichung (3.5). Theoretisch reicht dieser Ansatz zur Berechnung einer geschlossenen Mischungslücke. Mit den von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] gefundenen Parameterwerten A_{wp} , B_{wp} und C_{wp} wird im interessierenden Temperaturbereich jedoch keine Flüssig-Flüssig-Entmischung erhalten [100].

$$\chi_{wp} = A_{wp} + \frac{B_{wp}}{T} + \frac{C_{wp}}{T^2} \quad (3.5)$$

Aus Vereinfachungen des Assoziationschemas wässriger PEG-Lösungen erhielten Dorn und Enders [98] und Dorn [100] verschiedene Modellvarianten mit unterschiedlicher Anzahl anpassbarer Modellparameter zur Beschreibung der Assoziationswechselwirkungen. Einen allgemeinen Ausdruck für den Assoziationsbeitrag zur freien Energie der Mischung (Gleichung (3.6)) leiteten Dorn und Enders [98] und Dorn [100] aus der Zustandssumme der Assoziation her.

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{asso}}}{k_B T} = & - \sum_D \left\{ \beta_{D0} \cdot \left[\ln(\beta_{D0}) - \ln \left(\beta_{D0} - \sum_A \beta_{DA} \right) \right] \right\} \\ & - \sum_A \left\{ \beta_{0A} \cdot \left[\ln(\beta_{0A}) - \ln \left(\beta_{0A} - \sum_D \beta_{DA} \right) \right] \right\} + \sum_D \sum_A \beta_{DA} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Darin werden die Donorstellen mit Index „D“ und die Akzeptorstellen mit Index „A“ bezeichnet [100]. Die Assoziationsbrüche β_{D0} und β_{0A} geben das Verhältnis aller vorhandenen Donor- bzw. Akzeptorstellen eines Typs zur Anzahl aller Gitterzellen an [100]. Sie sind nach Gleichung (3.7) den Volumenbrüchen φ_i der entsprechenden (assoziiierenden) Komponenten

proportional [100].

$$\beta_{D0} = \kappa_{D0,i} \cdot \varphi_i \quad (3.7a)$$

$$\beta_{0A} = \kappa_{0A,i} \cdot \varphi_i \quad (3.7b)$$

$\kappa_{D0,i}$ bzw. $\kappa_{0A,i}$ sind die Anzahl der Donor- bzw. Akzeptorstellen des Typs „D“ bzw. „A“ pro Segment der Komponente i [100]. Die Assoziationsbrüche β_{DA} in Gleichung (3.6) beschreiben die Wasserstoffbrückenbindungen eines gegebenen Paares aus Donor und Akzeptor [100]. Sie sind definiert als der Quotient der Anzahl der Wasserstoffbrücken des Typs „DA“ zur Anzahl aller Gitterzellen [100]. Wasser verfügt über zwei Donorstellen (die Wasserstoffatome) und zwei Akzeptorstellen (die freien Elektronenpaare des Sauerstoff) [98, 100]. Es gilt folglich $\kappa_{w0} = \kappa_{0w} = 2$ [100].

In der einfachsten Version des Modells besitzt PEG keine Donorstellen und ist somit nicht zur Selbstassoziation befähigt [98]. Unter der Annahme der in Abbildung 3.1a gezeigten Strukturformel besitzt PEG $\kappa_{0p} = \frac{2 \cdot (\lambda + 1)}{r_p}$ Akzeptorstellen (freie Elektronenpaare des Sauerstoff) pro Segment [98]. In Gleichung (3.6) erstreckt sich die Summation somit über einen Donor „D“=“w“ und zwei Akzeptoren „A“=“w“ bzw. „A“=“p“. Daraus ergeben sich zwei Typen an Wasserstoffbrücken, nämlich die Selbstassoziation von Wasser „ww“ und die Kreuzassoziation von Wasser als Donor mit PEG als Akzeptor „wp“ [98, 100]. In der Mischung wie auch im reinen Wasser liegen temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen gebundenen Donoren und Akzeptoren und deren freien Pendants vor [98, 100]. Diese werden nach Gleichung (3.8) in Form chemischer Gleichgewichte ausgedrückt, d.h. ein freier Donor „D“ reagiert mit einem freien Akzeptor „A“ zu einer Wasserstoffbrücke „DA“ [100].

$$\exp \left\{ -\frac{\Delta F_{DA}}{k_B T} \right\} = \frac{(\beta_{D0} - \sum_A \beta_{DA}) \cdot (\beta_{0A} - \sum_D \beta_{DA})}{\beta_{DA}} \quad (3.8)$$

Die freie Energie zur Bildung einer Wasserstoffbrücke des Typs „DA“, ΔF_{DA} , setzt sich nach Gleichung (3.9) aus einer inneren Assoziationsenergie ΔE_{DA} und einer Assoziationsentropie ΔS_{DA} zusammen [98, 100].

$$\frac{\Delta F_{DA}}{k_B T} = \frac{\Delta E_{DA}}{k_B T} - \frac{\Delta S_{DA}}{k_B} = \frac{\Delta E_{DA}}{k_B T} + \ln \left(\frac{1 - \cos(\Delta_{DA})}{2} \right) \quad (3.9)$$

Letztere wird mittels eines kritischen Assoziationswinkels Δ_{DA} ausgedrückt [98, 100]. Sowohl ΔE_{DA} , als auch Δ_{DA} wurden von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] bei der Modellierung als anpassbare Parameter behandelt. Zur Berechnung des Assoziationsbeitrags zur freien Mischungsenergie $\Delta_{\text{mix}} F_{\text{asso}}$ muss vom Assoziationsbeitrag zur freien Energie der Mischung F_{asso} (Gleichung (3.6)) die Summe der Assoziationsbeiträge zur freien Energie $F_{0i,\text{asso}}$ aller zur Selbstassoziation befähigten Reinstoffe i abgezogen werden [98, 100]. Diese berechnen sich nach Gleichung (3.6), wobei $\beta_{D0} = \kappa_{D0,i}$ und $\beta_{0A} = \kappa_{0A,i}$ gilt [100].

Der Vergleich der Modellierungsergebnisse [98, 100] mit experimentellen Trübungstemperaturen zeigte eine geringfügige Verbesserung der Wiedergabe der Mischungslücke bei geringen Molmassen durch die Berücksichtigung der Endgruppeneffekte [98, 100]. Mit einem einzigen Parametersatz gelang die quantitative Beschreibung der Mischungslücke in wässrigen PEG-Lösungen für einen weiten Bereich molarer Massen, sowie die Wiedergabe der Mischungsenthalpie im Temperaturbereich um 298 K [98, 100].

3.2.3 Einfluss von Salzen auf wässrige PEG-Lösungen

Bailey Jr. und Callard [54] untersuchten den Einfluss verschiedener Salze (LiCl , Li_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , NaAc , KF , KCl , KBr , KI , KOH , K_2SO_4 , K_2CO_3 , KClO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 und ZnSO_4) auf die Entmischung wässriger PEG-Lösungen. Auf Basis der Ionenstärke stellten sie [54] eine Abstufung der Aussalzeffektivität für die Anionen und für die Kationen auf. Saeki et al. [57] untersuchten den Einfluss von NaCl auf die LCST von wässrigen PEG-Lösungen und fanden eine starke Verringerung der Trübungstemperatur mit steigender Salzkonzentration bei allen untersuchten Molmassen. Die Form der Mischungslücke bleibt Saeki et al. [57] zufolge im Vergleich zum salzfreien Fall unverändert. Boucher und Hines [56] untersuchten vergleichend den Einfluss verschiedener Chloride, Nitrate, Carbonate und Sulfate auf die Trübung wässriger PEG 20.000-Lösungen. Dabei stellen sie [56] fest, dass divalente Ionen einen stärkeren Einfluss haben als univalente Ionen [56]. Der Einfluss verschiedener Kationen bei gleichem Anion hängt Boucher und Hines [56] zufolge von der Art des Anions ab. Einige Salze (z.B. Sulfate) weisen eine lineare Änderung der Trübungstemperatur mit steigender Salzkonzentration auf, andere (z.B. Nitrate) hingegen eine nichtlineare Abhängigkeit [56]. Boucher und Hines [56] diskutierten die Unterschiede der Salze anhand des Modells von Frank und Wen [428]. In dieser Modellvorstellung [428] existieren drei Bereiche unterschiedlicher struktureller Anordnung der Wassermoleküle in der Umgebung eines Salzionen: Im innersten Bereich ist Wasser stark durch das Ion polarisiert [428]. Im intermediären Bereich ist eine Zerstörung der Wasserstruktur aufgrund des elektrischen Felds des Ions durch eine leichte Polarisierung der Wassermoleküle überlagert [428]. In der äußeren Schicht liegt Wasser in seiner Reinstoffstruktur mit Wasserstoffbrückenbindungen vor [428]. Sulfate sind Boucher und Hines [56] zufolge schwach hydratisiert, zerstören aber effektiv die Wasserstruktur. Sie besitzen folglich eine schmale innere Zone, aber eine breite intermediäre Zone. Chloride hingegen sind Boucher und Hines [56] zufolge stark hydratisiert und konkurrieren bei hohen Konzentrationen um die Wassermoleküle. Dementsprechend besitzen sie eine breite innere Zone, also eine große Hydrathülle, aber eine schmale intermediäre Zone. Beide Effekte beeinflussen in unterschiedlicher Art und Weise die Wechselwirkungen in der wässrigen Polymerlösung. Ataman [62] untersuchte den Einfluss von Fluoriden, Bromiden, Iodiden, Acetaten, Formeaten, Phosphaten, Thiosulfaten und Perchloraten auf die Trübungstemperatur wässriger PEG-Lösungen. Daraus leitete Ataman [62] eine Abstufung der Aussalzeffektivität für die Anionen ab. Der von den unterschiedlichen Kationen ausgehende Effekt unterscheidet sich Ataman [62] zufolge für die unterschiedlichen Anionen. Florin et al. [61] maßen die Trübungstemperatur wässriger PEG 4.000.000-Lösungen in Anwesenheit unterschiedlicher Kaliumhalide, Alkalimetallchloride und Alkalimetallhydroxide. Für die Reihe der Alkalimetallhalide von Na^+ bis Cs^+ stellten sie [61] keinen Effekt der Kationen fest. Die Trübungstemperatur nahm bei konstantem PEG-Massenbruch mit zunehmender Molalität näherungsweise linear ab [61]. Li^+ wich von diesem Verhalten ab, indem der Effekt weniger stark ausgeprägt war und eine nichtlineare Abhängigkeit bestand [61]. Die Abnahme der Trübungstemperatur unterschiedlicher Kaliumhalide folgt der Abstufung $F^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ [61]. Kaliumfluorid mit einer Molalität von 2 mol kg^{-1} verringert die Trübungstemperatur einer einprozentigen wässrigen PEG-Lösung beispielsweise um mehr als 90°C , Kaliumchlorid bei gleicher Molalität um etwa 40°C , Kaliumbromid um etwa 20°C und Kaliumiodid um weniger als 10°C [61]. Die Abhängigkeit

der Trübungstemperatur von der Molalität von Kaliumiodid durchläuft im Bereich geringer Molalitäten ein Maximum [61]. Auf Basis der experimentellen Befunde erweiterten Florin et al. [61] die Modellvorstellung von Kjellander und Florin [72] um den Einfluss von Salzen: Die direkten Wechselwirkungen zwischen ungeladenem PEG und den Ionen halten Florin et al. [61] für weniger wahrscheinlich. Dem Aussalzeffekt liegt Florin et al. [61] zufolge vielmehr eine unterschiedliche Penetration der Hydrathülle durch die verschiedenen Ionen zugrunde. Aufgrund der geringen Polarisierbarkeit des Polymers vermuten sie [61] eine salzarme Zone in direkter Umgebung der Polymerkette. Diese These begründen sie [61] mit der Anreicherung der Salze in der polymerarmen Phase. Neben der Trübungstemperatur wurde die Wasseraktivität in Systemen aus Wasser + Salz + PEG untersucht [67, 70, 71]. Aus den experimentellen Daten [67, 70, 71] ist zu erkennen, dass bei konstantem Polymermassenbruch eine Zugabe von Salz (z.B. MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , NaCl , NH_4Cl , Na_2CO_3) zur Verringerung der Wasseraktivität führt.

3.2.4 Aqueous Two-Phase Systems (ATPS)

Ein praktischer Anwendungsfall des Salzeinflusses auf die Trübungstemperatur wässriger PEG-Lösungen sind ATPS [429]. Diese Systeme zeichnen sich durch den Zerfall in zwei wässrige Phasen aus, wovon eine reich an Polymer und eine reich an Salz ist. Experimentelle Daten werden für verschiedene molare Massen des PEG in Kombination mit unterschiedlichen Salzen, z.B. für Chloride (NaCl [175, 192] und KCl [192]), Nitrate (NaNO_3 [179, 180]), Carbonate (Na_2CO_3 [181, 210] und Cs_2CO_3 [190]), Sulfate (Li_2SO_4 [186, 198, 199], Na_2SO_4 [174, 175, 182, 187, 189, 194, 198, 199, 203, 206–209, 211, 212], Cs_2SO_4 [188], MgSO_4 [177, 189, 198, 199, 201–203, 206, 207, 430, 431], Zn_2SO_4 [199, 200, 204] und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [173, 204, 209]), Phosphate (K_3PO_4 [178, 183], K_2HPO_4 [176, 187, 204], $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [184, 196] und $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ [184]), Thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [205]) und verschiedene organische Salze (z.B. [185, 191, 193, 195, 197]), bei unterschiedlichen Temperaturen angegeben.

Ansätze zur Wiedergabe der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte in wässrigen Zweiphasensystemen aus Salz und PEG existieren in unterschiedlicher Form: Korrelationsgleichungen, wie die Beziehung von Othmer und Tobias [432] oder von Bancroft und Hubard [433], wurden in mehreren Arbeiten (z.B. [179, 190, 191, 196, 197]) zur Beschreibung experimenteller Konnoden verwendet. Die Wiedergabe der Binodale mit empirischen Gleichungen, beispielsweise in [177, 179, 190, 191, 196, 197], ist ebenfalls etabliert. Die osmotische Virialgleichung von Edmond und Ogston [434] wurde zur Korrelation der Mischungslücke verwendet [176, 213, 224], wobei teilweise eine empirische Temperaturabhängigkeit der Parameter eingeführt wurde [176, 224]. Ein zu [434] ähnlicher Ansatz wurde von Kabiri-Badr und Cabezas [435] verfolgt und auf Systeme mit unterschiedlichen Salzen angewendet [222, 225].

Weitere Ansätze basieren auf thermodynamischen Modellen der Mischung wie der NRTL-Gleichung [70, 183, 186, 189, 203, 219, 220, 223, 226–228], der FH-Theorie [218, 223] oder der UNIQUAC- [173, 211, 216, 221, 436] bzw. UNIFAC- [187, 214] Theorie. Das Modell von Wu et al. [217] basiert auf der Pitzer-Gleichung [390] und verallgemeinert diese für den Fall eines gemischten Lösungsmittels aus Wasser + PEG. Ein ähnliches Vorgehen wählten Großmann et al. [215] bei der Entwicklung des „virial equation with relative surface fractions“ (VERS)-Modells.

Valavi et al. [229] erweiterten die „perturbed hard sphere-chain“ (PHSC) Zustandsgleichung

von Song et al. [437] für Systeme aus Polymeren und Elektrolyten. Dazu führten sie [229] einen Beitrag der Assoziation [438] und einen Elektrostatikbeitrag [439] ein und parametrisierten das Modell für NaCl, MgSO₄ und weitere Salze. Reschke et al. [99, 230, 231] verwendeten die ePC-SAFT Zustandsgleichung [398, 422, 423] zur Beschreibung der Phasengleichgewichte in wässrigen Zweiphasensystemen aus Homo- und Copolymeren, sowie anorganischen und organischen Elektrolyten. In [99] liegt der Fokus auf Systemen aus PEG und anorganischen Salzen als Phasenbildner. Reschke et al. [99] parametrisierten die Wechselwirkungsparameter jeweils separat für Anionen und Kation und untersuchten die Übertragbarkeit der Parameterwerte auf ein nicht zur Anpassung verwendetes Salz (Cs₂CO₃). Die Form der Binodale wurde für die untersuchten Salze (z.B. Na₂SO₄ oder MgSO₄), erfolgreich wiedergegeben. Schwierigkeiten des Modells [99] bestehen bei der exakten Beschreibung der Steigung der experimentellen Konnoden. Die Erweiterung des Modells auf homo- und copolymerisierte Polyether [230] und organische Salze [231] ist für die vorliegende Arbeit nicht relevant.

3.3 Wässrige Poly-N-isopropylacrylamid-Lösungen

Die radikalische Polymerisation von N-isopropylacrylamid (NIPAAm) zu Poly-N-isopropylacrylamid (PNIPAAm) wurde erstmalig von Wooten et al. [440] mit den Kettenstartern Ammoniumpersulfat (APS) und Natriumdisulfit (NaDS) beschrieben. Die Strukturformel von PNIPAAm ist in Abbildung 3.2a dargestellt. Poly-N-isopropylacrylamid verfügt einerseits über hydrophile Acrylamidgruppen und andererseits über hydrophobe Isopropylgruppen. Wässrige PNIPAAm-Lösungen weisen eine untere kritische Entmischungstemperatur bei etwa 31 °C [101] auf. Eine Vielzahl experimenteller Arbeiten beschäftigt sich mit dem Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht binärer Mischungen aus PNIPAAm und Wasser. Eine Auswahl ist in Tabelle 3.2, sowie umfassender in den Übersichtsartikeln von Schild [441] und Halperin et al. [442] gegeben. Die Unterschiede in den Literaturdaten (Tabelle 3.2, [441], [442]) sind teilweise deutlich und Halperin et al. [442] zufolge nicht alleine mit der experimentellen Unsicherheit zu erklären.

Die Herstellung des linearen PNIPAAm erfolgte in den meisten Arbeiten entweder mittels freier radikalischer Polymerisation (z.B. Gomes de Azevedo et al. [122] oder Poschlad und Enders [21]), „Reversible addition-fragmentation chain-transfer“ (RAFT)-Polymerisation (z.B. Ray et al. [134] oder Katsumoto und Kubosaki [142]) oder „Atom transfer radical polymerization“ (ATRP) (z.B. Xia et al. [136] oder Pamies et al. [145]). Zum Kettenstart

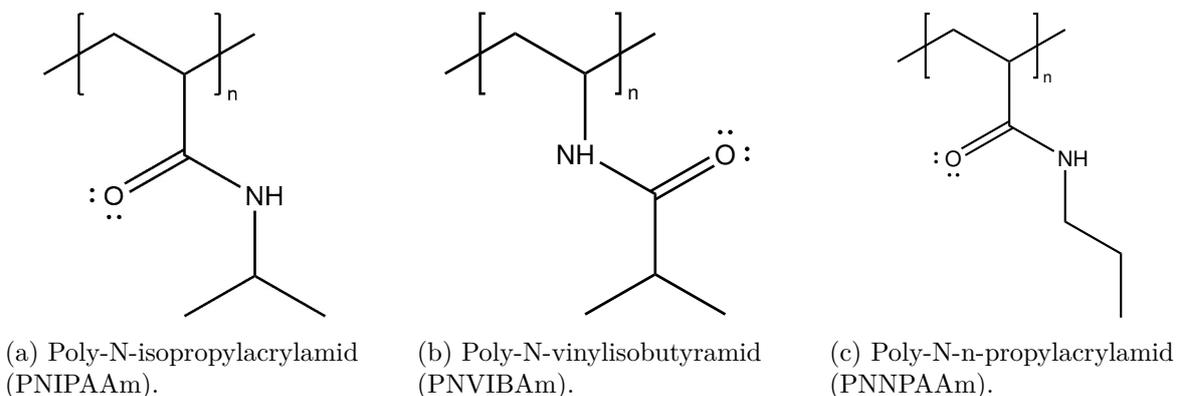


Abbildung 3.2: Konstitutionsisomere des PNIPAAm.

bei der radikalischen Polymerisation in wässriger Lösung werden typischerweise Redoxpaare mit Ammonium- oder Kaliumpersulfat (KPS) als Oxidator und Natriumdisulfit oder Tetramethylethyldiamin (TEMED) als Reduktionsmittel verwendet (Tabelle 3.2). Bei der Synthese in organischen Lösungsmitteln wird häufig Azobis(isobutyronitril) (AIBN) verwendet (Tabelle 3.2). Die Herstellung mittels radikalischer Polymerisation liefert in der Regel eine breitere Molmassenverteilung als die Synthese mittels RAFT oder ATRP (Tabelle 3.2).

3.3.1 Einfluss der Endgruppen

Bei der ATRP ist neben der Kontrolle der Molmasse des Polymers die gezielte Modifikation der Endgruppen möglich [136], wodurch die hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften von PNIPAAm gezielt eingestellt werden können. Die radikalische Polymerisation in wässriger Lösung mit einem Redoxpaar als Initiator bringt ionische Endgruppen hervor. Im Gegensatz dazu entstehen bei der Verwendung von AIBN aus den Cyanopropylradikalen unpolare Endgruppen. Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss der Endgruppen auf das Phasengleichgewicht wässriger PNIPAAm Lösungen nahmen beispielsweise Otake et al. [107], Chung et al. [112, 114], Furyk et al. [138], Xia et al. [140], Liu et al. [150] oder auch Qiu et al. [151] vor. Xia et al. [140] synthetisierten PNIPAAm mittels ATRP und stellten gezielt Proben mit geringer Polydispersität und Endgruppen unterschiedlicher Polarität her. Das Experiment [140] zeigte, dass hydrophile Endgruppen die Mischbarkeit mit Wasser im Vergleich zu unpolaren hydrophoben Endgruppenerhöhen erhöhten, wobei die Entmischungstemperaturen sich nur um wenige Kelvin unterschieden und der Effekt mit zunehmender Molmasse abnahm. Halperin et al. [442] geben an, dass der Einfluss der Endgruppen bei PNIPAAm ab einer molaren Masse von etwa $\widetilde{M}_W = 50.000 \text{ g mol}^{-1}$ vernachlässigbar ist.

3.3.2 Einfluss des Lösungsmittels bei der Synthese

Kawaguchi et al. [143] stellten unter ansonsten gleichen Bedingungen PNIPAAm Proben in den Lösungsmitteln Methanol, tert-Butanol, Benzol und 1,4-Dioxan mit AIBN als Kettenstarter her. Der Umsatz lag in allen Fällen nahezu bei 100% [143]. Mittels Fraktionierung stellten sie [143] eine geringe Polydispersität ($PDI < 1,3$) der untersuchten Proben ein. Kawaguchi et al. [143] stellten fest, dass die Entmischung wässriger Lösungen von in Methanol und tert-Butanol (polare Lösungsmittel) synthetisiertem PNIPAAm bei höheren Temperaturen auftritt als bei Proben, die in Benzol oder 1,4-Dioxan (unpolare Lösungsmittel) synthetisiert wurden. Folglich stellten sie [143] die Hypothese auf, ein unpolares Lösungsmittel führe zur vermehrten Kettenübertragung und damit der Bildung von verzweigten Makromolekülen. Der Vergleich mit den Trübungstemperaturen von ebenfalls in Methanol synthetisiertem PNIPAAm in wässriger Lösung von Furyk et al. [138] und den Trübungstemperaturen von ebenfalls in Benzol synthetisiertem PNIPAAm in wässriger Lösung von Boutris et al. [111] offenbart deutliche Abweichungen, welche Kawaguchi et al. [143] nicht erklären konnten. Die experimentellen Entmischungstemperaturen von Kawaguchi et al. [143] weisen eine geringere Abhängigkeit von der Molmasse bei gleichem zur Synthese verwendetem Lösungsmittel als die Entmischungstemperaturen von Furyk et al. [138] und von Boutris et al. [111] auf. Dieser Effekt ist zudem geringer als die Abweichungen der Messreihen für unterschiedliche zur Synthese genutzte Lösungsmittel [111, 138, 143] untereinander.

Tabelle 3.2: Auflistung ausgewählter Literaturquellen zur Entmischung wässriger PNIPAAm-Lösungen.

| Quelle | \bar{M}_n^a g mol ⁻¹ | \bar{M}_w^a g mol ⁻¹ | / | PDI ^a | Reagenzien ^b | Lösungsmittel Synthese | Salze |
|-----------------------------|--|--|---|-------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Heskins und Guillet [101] | 290.000 | 1.000.000 | | (\approx 3,44) | APS, NaDS | Wasser (k.A.) | - |
| Fujishige et al. [103] | 6 Fraktionen | | | diverse | AIBN | Benzol + Aceton (60 °C) | - |
| Inomata et al. [104] | 290.000 | 2.300.000 | | (\approx 7,93) | KPS, TEMED | Wasser (0 °C) | - |
| Inomata et al. [105] | k.A. | 3.000.000 | | k.A. | AIBN | Benzol (k.A.) | - |
| Schild und Tirrell [108] | diverse | diverse | | diverse | APS, TEMED | Pufferlösung (k.A.) | NaBr, etc. |
| Inomata et al. [8] | (\approx 44.000) | 76.000 | | 2,4 | AIBN | Benzol + Aceton (60 °C) | NaCl, KCl, NaBr, KI, etc. |
| Park und Hoffman [13] | 15.000 | k.A. | | k.A. | AIBN | Toluol + THF (50 °C) | NaCl, etc. |
| Boutris et al. [111] | 9.000 | k.A. | | k.A. | AIBN | Benzol (50 °C) | - |
| Kuramoto und Shishido [115] | (\approx 79.000) | 211.000 | | 2,67 | AIBN | Dioxan (70 °C) | - |
| Suwa et al. [116] | 7.500 49.000 | (\approx 17.300) (\approx 88.200) | | 2,3 1,8 | k.A. | k.A. | NaCl, KCl, KI, etc. |
| Zheng [443] | 6 Fraktionen | | | diverse | AIBN | tert-Butanol (55 °C) | - |
| Baltes et al. [118] | (\approx 2.317) (\approx 1.565) | 2.735 1.774 | | 1,18 1,13 | AIBN, MPA | Methanol (70 °C) | NaCl, etc. |
| Tong et al. [119] | (\approx 40.500) (\approx 82.100) | 49.000 101.000 | | 1,21 1,23 | AIBN | tert-Butanol (55 °C) | - |
| Afroze et al. [120] | 83.300 | 124.000 | | 1,5 | AIBN | Toluol (50 °C) | - |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.2: (Fortsetzung) Auflistung ausgewählter Literaturquellen zur Entmischung wässriger PNIPAAm-Lösungen.

| Quelle | \bar{M}_n^a g mol ⁻¹ | \bar{M}_w^a g mol ⁻¹ | / | PDI ^a | Reagenzien ^b | Lösungsmittel Synthese | Salze |
|---------------------------------|--|--------------------------------------|---|----------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------|
| | 36.000 | 53.000 | | 1,4 | | | - |
| | 2.200 | 10.000 | | 4,6 | | THF (50 °C) | |
| Maeda et al. [121] | k.A. | k.A. | | k.A. | AIBN | Methanol (25 °C) | NaCl, KCl, KI, etc. |
| Gomes de Azevedo et al. [122] | (≈ 301.500) | 615.000 | | 2,04 | APS, NaDS | Wasser (25 °C) | - |
| Maeda et al. [123] | $\bar{M}_\eta=2.100.000$ | | | 1,62 | AIBN | tert-Butanol (55 °C) | NaCl, KCl, KI, etc. |
| Yang et al. [124] | (≈ 691.400) (≈ 334.700) | 1.120.000 405.000 | | 1,62 1,21 | AIBN | tert-Butanol (55 °C) | NaCl, NaBr, NaI |
| Freitag und Garret-Flaudy [125] | 2.300 | 2.700 | | 1,17 | AIBN, MPA | tert-Butanol (60 °C) | KCl, KI, NaCl, etc. |
| Rebello et al. [128] | (≈ 301.500) (≈ 120.000) (≈ 69.900) | 615.000 258.000 144.000 | | 2,04 2,15 2,06 | APS, NaDS | Wasser (25 °C) | - |
| Milewska et al. [129] | (≈ 260.000) | 525.000 | | 2,02 | APS, NaDS | Wasser (25 °C) | - |
| Mao et al. [130] | k.A. | k.A. | | k.A. | AIBN | tert-Butanol, Me- thanol (70 °C) | KCl, NaCl, NaBr, etc. |
| Ray et al. [134] | diverse | k.A. | | < 1,3 | AIBN, PEPD, Sc(OTf) ₃ , Y(OTf) ₃ | Methan + Toluol (60 °C) | - |
| Van Durme et al. [135] | (≈ 24.700) | 74.000 | | 3,0 | k.A. | k.A. | NaCl, CaCl ₂ , etc. |
| Xia et al. [136] | 3.800 67.600 | k.A. | | < 1,3 | MCP, CuCl ₂ , MegTREN | Versch. Alkohole („room temp.“) | - |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.2: (*Fortsetzung*) Auflistung ausgewählter Literaturquellen zur Entmischung wässriger PNIPAAm-Lösungen.

| Quelle | \bar{M}_n^a g mol ⁻¹ | \bar{M}_w^a g mol ⁻¹ | / | PDI ^a | Reagenzien ^b | Lösungsmittel Synthese | Salze |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|------------------|--|---------------------------|------------------|
| Zhang et al. [137] | 28.900 | (≈ 57.800) | / | 2,0 | AIBN | MEK (65 °C) | |
| | k.A. | k.A. | / | k.A. | k.A. | k.A. | NaCl, NaBr, etc. |
| Furyk et al. [138] | (≈ 30.700) | 355.800 | / | 1,82 | | | |
| | k.A. | 350.000 | / | k.A. | AIBN | Methanol (k.A.) | - |
| | (≈ 360.000) | 475.000 | / | 1,32 | | | |
| Xia et al. [140] | diverse | diverse | / | < 1,2 | diverse, CuCl ₂ , Me ₆ TREN | tert-Butanol | - |
| | 6.890 | 17.800 | / | 2,55 | | | |
| | 30.700 | 55.800 | / | 1,82 | | | |
| Zhang et al. [141] | 121.000 | 170.000 | / | 1,4 | AIBN | Methanol (70 °C) | NaCl, NaBr, etc. |
| | 360.000 | 475.000 | / | 1,32 | | | |
| | (≈ 54.200) | 64.500 | / | 1,19 | | Methanol (60 °C) | |
| | (≈ 80.700) | 94.400 | / | 1,17 | | | |
| | (≈ 45.400) | 51.700 | / | 1,14 | | tert-Butanol | |
| Kawaguchi et al. [143] | (≈ 106.500) | 131.000 | / | 1,23 | AIBN | (60 °C) | |
| | (≈ 39.700) | 46.500 | / | 1,17 | | Benzol (60 °C) | - |
| | (≈ 126.300) | 144.000 | / | 1,14 | | | |
| | (≈ 40.500) | 51.800 | / | 1,28 | | Dioxan (60 °C) | |
| | (≈ 107.600) | 127.000 | / | 1,18 | | | |
| Zhou et al. [144] | (≈ 354.600) | 390.000 | / | 1,1 | AIBN | Benzol (56 °C) | |
| | (≈ 4.700) | 5.350 | / | 1,13 | ECP, CuCl ₂ , | Wasser + DMF | - |
| Pamies et al. [145] | (≈ 8.000) | 9.010 | / | 1,12 | Me ₆ TREN | (25 °C) | |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 3.2: (Fortsetzung) Auflistung ausgewählter Literaturquellen zur Entmischung wässriger PNIPAAm-Lösungen.

| Quelle | \bar{M}_n^a g mol ⁻¹ | \bar{M}_w^a g mol ⁻¹ | / | PDI ^a | Reagenzien ^b | Lösungsmittel Synthese | Salze |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--------------------|---|------------------------------|---|
| | (≈ 12.000) | 13.400 | / | 1,12 | | | |
| Nakano et al. [148] | (≈ 105.500) | 306.000 | | 2,9 | AIBN, PEPD, | Methanol + Toluol (60 °C) | - |
| | (≈ 73.000) | 270.000 | | 3,7 | Sc(OTf) ₃ , Y(OTf) ₃ | | |
| Poschlad und Enders [21] | 73.800 | 104.200 | | ($\approx 1,41$) | APS, NaDS | Wasser (25 °C) | - |
| Ise et al. [149] | (≈ 64.400) | 104.000 | | 1,61 | APS, NaDS | Pufferlösung (25 °C) | - |
| | (≈ 140.000) | 186.000 | | 1,33 | | | |
| Fu et al. [146] | | 322.000 | | 1,06 | k.A. | k.A. | MgSO ₄ , etc. |
| Philipp et al. [152] | diverse | | | k.A. | k.A. | k.A. | - |
| Pérez Fuentes et al. [153] | k.A. | 19.000 | | k.A. | k.A. | k.A. | NaCl, NaBr, etc. |
| | | 30.000 | | | | | |
| Althans [18] | 40.000 | 54.000 | | (= 1,35) | APS, NaDS | Wasser (25 °C) | NaCl, CaCl ₂ , MgSO ₄ |

^a In Klammern dargestellte Größen wurden aus den Angaben der Originalquelle berechnet.

^b ACPA=4,4'-Azobis-(4-cyan-valeriansäure), AIBN=Azobis(isobutyronitril), APS=Ammoniumpersulfat (Ammoniumperoxodisulfat), DMF= Dimethylfuran, ECP=Ethyl-2-chloropropionat, KPS=Kaliumpersulfat, MCP=Methyl-2-chloropropionat, MEK=Methylethylketon (=Butanon), Me₆TREN=Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin, MPA=3-Mercaptopropionsäure, NaDS=Natriumdisulfid, PEPD=1-Phenylethylphenylidithioacetat, Sc(OTf)₃=Scandiumtrifluoromethansulfonat, TEMED=N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin und Y(OTf)₃=Yttriumtrifluoromethansulfonat.

3.3.3 Einfluss der Molmasse

Die Abhängigkeit der Entmischungstemperatur in wässrigen PNIPAAm-Lösungen von der Molmasse wird in der Literatur [107, 108, 110, 119, 136, 138, 140, 143, 443] kontrovers diskutiert. Zheng et al. [443] und Tong et al. [119] fanden eine Abnahme der Entmischungstemperatur mit abnehmender molarer Masse. Die Ergebnisse von Kawaguchi et al. [143] zeigen die gleiche Tendenz. Fujishige et al. [103], Otake et al. [107] und Tiktopulo et al. [110] stellten fest, dass die Entmischungstemperatur unabhängig von der molaren Masse des PNIPAAm ist. Beide Tendenzen widersprechen der Vorhersage aus der Theorie von Flory [31, 32] und Huggins [33, 34]. In Übereinstimmung mit der FH-Theorie [31–34] fanden Schild und Tirrell [108], Xia et al. [136, 140] und auch Furyk et al. [138] eine Abnahme der Entmischungstemperatur mit steigender Molmasse.

3.3.4 Einfluss der Taktizität

Die experimentellen Untersuchungen von Ray et al. [134], Hirano et al. [132], Katsumoto und Kubosaki [142] und Nakano et al. [148] beleuchten den Einfluss der Taktizität der Seitengruppen auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht in wässrigen PNIPAAm-Lösungen. Ein höherer Anteil an meso-Diaden führt zur Verringerung der Entmischungstemperatur, wohingegen eine Erhöhung des Anteils racemischer Diaden die Entmischungstemperatur erhöht [134, 142, 148]. Bei der Herstellung von PNIPAAm mittels radikalischer Polymerisation beträgt der Anteil der meso-Diaden typischerweise etwa 45% und der Anteil der racemischen Diaden 55% [126, 142]. Hirano et al. [132] geben an, dass ataktisches PNIPAAm gut, syndiotaktisches PNIPAAm schwer und isotaktisches PNIPAAm nicht in Wasser löslich ist. In Übereinstimmung damit stellten Ray et al. [134] fest, dass PNIPAAm mit einem Anteil an meso-Diaden von 66% ($\bar{M}_n = 39.300$, $PDI = 1,24$) bzw. 72% ($\bar{M}_n = 35.700$, $PDI = 1,3$) bei einem Polymermassenbruch von 1% nicht mehr in Wasser löslich ist. Nakano et al. [148] beobachteten bei einer Probe ($\bar{M}_w = 306.000$, $PDI = 2,9$) mit 64% meso-Diaden und einem Polymermassenbruch von 3% einen thermisch reversiblen Sol-Gel-Übergang der wässrigen Lösung bei Temperaturen unterhalb der Trübungstemperatur. Dieses Verhalten, welches mit einem starken Anstieg der Viskosität einhergeht, beobachteten sie [148] bei der ataktischen Vergleichsprobe ($\bar{M}_w = 270.000$, $PDI = 3,7$) nicht. Die Trübung der isotaktischen Probe von Nakano et al. [148] setzte bereits bei 24 °C - 27 °C ein, die ataktische Probe wies erst oberhalb von etwa 32 °C eine Trübung auf. Bei keiner der beiden Proben trat eine makroskopische Phasentrennung auf [148].

3.3.5 Assoziationswechselwirkungen

Die Entmischung wässriger PNIPAAm Lösungen wird auf molekularer Ebene mit der abrupten Konformationsänderung der Polymerketten aus dem locker geknäuelten in einen kompakten globularen Zustand mit zunehmender Temperatur erklärt [106, 110, 117]. Bei der Erläuterung dieses Verhaltens spielen die hydrophoben Eigenschaften der Isopropylgruppen, die hydrophilen Eigenschaften der Amidgruppe und die Assoziationswechselwirkungen eine Rolle. Die Polarität der Endgruppen beeinflusst insbesondere im Falle geringer Molmassen des PNIPAAm die Entmischung [140]. Katsumoto und Kubosaki [142] folgern aus den Entmischungstemperaturen eine stärkere Hydrophobizität von isotaktischem PNIPAAm im Vergleich zu ataktischem PNIPAAm. Nakano et al. [148] und auch Otake et al. [107] begründen die Wasserlöslichkeit

von PNIPAAm mit der Ausbildung von käfigartiger Strukturen aus selbstassoziierten Wassermolekülen, welche unterhalb der Entmischungstemperatur die hydrophoben Isopropylgruppen umschließen. Diese Strukturen werden infolge der Temperaturerhöhung aufgebrochen, wodurch die Lösung entmischt [148]. Dieses molekulare Bild gleicht dem Modell von Kjellander und Florin [72]. Aus der Theorie der kooperativen Assoziation von Okada und Tanaka [133] folgern Nakano et al. [148] ein gemeinsames Aufbrechen der Hydrathülle ganzer Abschnitte des Polymers in isotaktischem PNIPAAm bei der Entmischung aufgrund der räumlichen Nähe der Seitengruppen.

Maeda et al. [121, 123] untersuchten die Infrarotspektren wässriger PNIPAAm-Lösungen im Hinblick auf die Änderungen der für die Amidgruppe typischen Wellenlängenbereiche mit der Temperatur. Daraus leiteten sie [121, 123] Aussagen über die Assoziationswechselwirkungen ab. Neben den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs (Akzeptor) ist auch der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff (Donor) zur Assoziation befähigt [121, 123]. Der Amid-Sauerstoff liegt im einphasigen Bereich unterhalb der Entmischungstemperatur als Kreuzassoziat mit Wasser vor [121]. Beim Entmischen dehydriert die Amidgruppe teilweise unter Ausbildung von schwächeren intra- oder intermolekularen Selbstassoziationswechselwirkungen [121]. Oberhalb der Entmischungstemperatur beträgt der Anteil selbstassoziiertes Amid-Sauerstoffe etwa 13%, die verbleibenden 87% sind weiterhin mit Wassermolekülen kreuzassoziiert [121].

Ono und Shikata [139] verglichen das Assoziationsverhalten von PNIPAAm in wässriger Lösung mit dem von NIPAAm in wässriger Lösung. Im Fall von NIPAAm ist die Isopropylgruppe Ono und Shikata [139] zufolge im Mittel von fünf bis sechs Wassermolekülen umschlossen, wohingegen sie in PNIPAAm im Mittel von elf Wassermolekülen eingeschlossen wird. Daraus folgern sie [139] die Ausbildung von assoziativ gebildeten Brücken aus Wassermolekülen infolge der bevorzugten Selbstassoziation von Wasser in der zweiten Hydratationsschale. Die These von Ono und Shikata [139] entspricht der Modellvorstellung von Okada und Tanaka [133]. Eine solche Brückenbildung müsste allerdings zu einer Verringerung der freien Energie einer wässrigen Lösung von isotaktischem PNIPAAm im Vergleich zu einer wässrigen Lösung aus ataktischem PNIPAAm gleicher Zusammensetzung und damit zu einer Verbesserung der Löslichkeit führen. Dies widerspricht den experimentellen Trübungstemperaturen [132, 134, 142, 148].

Kunugi et al. [113, 127] verglichen wässrige Lösungen von PNIPAAm mit wässrigen Lösungen des *Konstitutionsisomers* Poly-N-vinylisobutyramid (PNVIBAm). In PNVIBAm sind im Vergleich zu PNIPAAm lediglich die Positionen von NH und CO in der Amidgruppe vertauscht (Abbildung 3.2). Dennoch zeigte sich im Experiment von Kunugi et al. [113, 127] ein messbarer Einfluss auf die Entmischungstemperatur, welcher nur mit der Strukturbildung der Wassermoleküle aufgrund der Assoziationswechselwirkungen erklärt werden kann. Ebenso zeigt sich ein Unterschied der Entmischungstemperaturen zwischen den Konstitutionsisomeren PNIPAAm und Poly-N-n-Propylacrylamid (PNNPAAm) von mehr als 5 °C [130].

3.3.6 Druckeinfluss

Neben der Konstitutionsisomerie untersuchten Kunugi et al. [113, 127] die Druckabhängigkeit der Entmischung wässriger PNIPAAm-Lösungen. Wie zuvor Otake et al. [109] und später Rebelo et al. [128] und Shibayama et al. [131] fanden sie [113, 127] mit steigendem Druck bei unterschiedlichen Polymermassenbrüchen übereinstimmend zunächst eine Zunahme der Ent-

mischungstemperatur. Dieser Effekt ging mit einem negativen Mischungsvolumen einher [113, 127]. Etwa bei 50 MPa [109] erreichte die Entmischungstemperatur ein Maximum und nahm mit weiter steigendem Druck ab. Otake et al. [109] vermuten einen Zusammenhang zwischen der druckinduzierten Entmischung und der Zerstörung der Hydrathülle des Polymers. Auch hier ist die qualitative Analogie zu PEG auffällig: Bekiranov et al. [84] modellierten das T-p-Verhalten von wässrigen PEG-Lösungen unter Berücksichtigung der Assoziation. Dabei übernahmen sie [84] die Idee von Poole et al. [444], wonach jede Wasserstoffbrücke ein bestimmtes Volumen belegt. Die Kompression der flüssigen Phase bei sehr hohen Drücken führt dem Modell [84, 444] folgend somit zu einer Hemmung der Assoziation und schließlich zur Entmischung der Lösung. Allgemein geht aus den experimentellen p-T-Diagrammen [109, 113, 127, 128, 131] hervor, dass der Druckeinfluss auf das Entmischungsverhalten wässriger PNIPAAm-Lösungen gering ist. Bei 50 MPa liegt die Entmischungstemperatur nur wenige Kelvin über dem Wert bei 0,1 MPa [109].

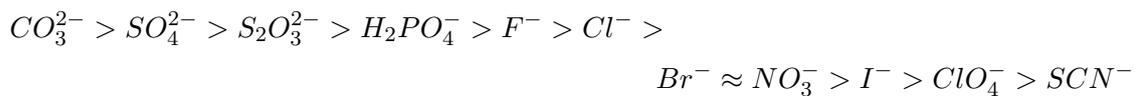
3.3.7 Mischungswärme

Das Entmischen wässriger PNIPAAm-Lösungen wurde beispielsweise von Heskins und Guillet [101], Fujishige et al. [103], Kunugi et al. [127] und Althans [18] als endothermer Vorgang charakterisiert. Schild und Tirrell [108] schreiben dies dem Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen zu. Basierend auf den Ergebnissen von Maeda et al. [121, 123] liegt jedoch die Deutung nahe, dass es sich vielmehr um eine komplexe Umstrukturierung des Netzwerks assoziativer Wechselwirkungen handelt. Dabei werden die Kreuzassoziationen zwischen Amidgruppe und Wasser teilweise durch schwächere intra- bzw. intermolekulare Selbstassoziationen der Polymerketten ersetzt [121]. Dies resultiert schließlich in der Umlagerung der Wassermoleküle innerhalb der Hydrathülle und einer Destabilisierung der käfigartigen Hydratationsstruktur der hydrophoben Isopropylgruppen [121].

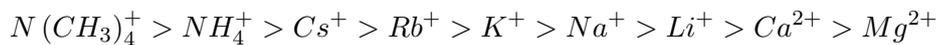
3.3.8 Salzeinfluss

Der Einfluss von Salzen auf die Entmischung wässriger PNIPAAm-Lösungen ist Gegenstand der Forschung (Tabelle 3.2). Da Salze in wässriger Lösung dissoziieren, wird dabei meist der Effekt der Anionen und der Kationen separat betrachtet. Während sich der Einfluss unterschiedlicher Kationen auf die Entmischungstemperatur von wässrigen PNIPAAm-Lösungen kaum unterscheidet, zeigen sich bei der Variation der Anionen deutliche Unterschiede [8, 116, 125, 130, 135]. Die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallchloride weisen eine lineare Abnahme der Entmischungstemperatur mit steigender Molalität bei konstantem Polymermassenbruch von 1% auf [125]. In beiden Fällen (OH^- und Cl^-) sind die Abhängigkeiten für Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ sehr ähnlich [125]. Li^+ hingegen verursacht im Vergleich dazu eine geringere Abnahme der Entmischungstemperatur mit steigender Molalität [125] (wie auch in wässrigen PEG-Lösungen). Im Falle der Anionen werden zwei Gruppen unterschieden: Chaotrope Salze, sogenannte „structure breakers“, werden auch als „negatively hydrated“ bezeichnet. Freitag und Garret-Flaudy [125] stellten fest, dass es sich dabei insbesondere um große, monovalente Ionen handelt, in deren Nähe die Struktur des Wassers ungeordneter und die Mobilität der Wassermoleküle höher als in der Kernphase ist. Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise das Iodidion, das Thiocyanation und das Perchloration. Im Gegensatz dazu werden kosmotrope Salze, sogenannte „structure makers“, auch als „positively hydrated“ bezeichnet. Freitag und Garret-Flaudy [125] zufolge handelt es sich dabei um kleine bzw.

polyvalente Ionen, in deren elektrischem Feld sich die Wassermoleküle neu anordnen und im Vergleich zur Kernphase immobil sind. Das Sulfation oder auch das Chloridion sind klassische „structure makers“. Während kosmotrope Anionen typischerweise eine starke lineare Abnahme der Entmischungstemperatur in wässrigen PNIPAAm-Lösungen hervorrufen, steigt die Entmischungstemperatur bei Zugabe geringer Mengen chaotroper Salze zunächst an, durchläuft ein Maximum und nimmt für hohe Salzkonzentrationen wieder näherungsweise linear ab (z.B. [8]). Die Fähigkeit eines Anions zur Veränderung der Struktur eines Proteins in Lösung wird nach der Hofmeister-Reihe [37] quantifiziert. Diese Abstufung ist auf das Verhalten in wässrigen Lösungen synthetischer Polymere übertragbar und wurde für wässrige PNIPAAm-Lösungen bestätigt (z.B. Zhang et al. [137] oder Althans [18]). Es gilt nach Zhang et al. [137]:



Eine analoge Abstufung für Kationen nach Traube [445] geben Bruce et al. [446] an:



In beiden Reihen nimmt die Stärke des Aussalzeffekts von links nach rechts ab. Baltes et al. [118] sowie Freitag und Garret-Flaudy [125] stellten zudem fest, dass die Differenz der Entmischungstemperatur in Anwesenheit mehrerer Salze zum Referenzfall in reinem Wasser additiv aus den Effekten der Einzelsalze bei deren jeweiligen Konzentrationen in der Lösung resultiert.

Die Ursachen der zuvor dargestellten Abhängigkeiten werden kontrovers diskutiert: Freitag und Garret-Flaudy [125] zufolge handelt es sich dabei nicht um einen kolligativen Effekt. Zudem sind nach Suwa et al. [116] die Einflüsse der unterschiedlichen Salze nicht alleine auf deren Ionenstärke zurückzuführen. Inomata et al. [8] schreiben die Verringerung der Entmischungstemperatur der Zerstörung der „Eisberg“-Struktur flüssigen Wassers durch die Salze (z.B. NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr und KI) infolge der Ausbildung einer Hydrathülle zu, ohne weiter auf ionenspezifische Effekte einzugehen. Suwa et al. [116] erklären hingegen den Salzeinfluss durch die Überlagerung mehrerer Mechanismen: Einerseits beeinflussen die Ionen die Struktur des Wassers in der Kernphase wie auch in der Hydrathülle des Polymers. Diese These wird beispielsweise von Mao et al. [130] oder Van Durme et al. [135] gestützt. Mao et al. [130] postulieren zudem eine Konkurrenz der Salzionen mit dem Polymer um das zur Hydratisierung zur Verfügung stehende Wasser. Der Einfluss auf die Entmischungstemperatur müsste dann bei konstanter Salzkonzentration durch eine Zugabe von Polymer verstärkt werden. Van Durme et al. [135] bestätigten das experimentell. Zhang et al. [137] stellten hingegen die These auf, die Wasserstruktur in der Kernphase werde nicht durch die Anwesenheit von Ionen beeinflusst. Andererseits erfolgt Suwa et al. [116] zufolge eine direkte Wechselwirkung der Ionen mit den polaren Bereichen des Polymers wie der Amid- und der Carboxylgruppe. In Übereinstimmung damit begründeten Shechter et al. [147] den Einsalzeffekt mit der entropiegetriebenen Adsorption des Thiocyanations an die Amidgruppe. Zhang et al. [137] sehen diesen Mechanismus ebenfalls als Grund für die salzinduzierte Phasentrennung an. Freitag und Garret-Flaudy [125] stimmen der These hingegen nicht zu und begründen dies anhand der

Hydratisierung von isotaktischem Poly-N,N-Diethylacrylamid (PDEAm): Im Polymer liegt demzufolge [125] eine sterische Hinderung vor, welche sich in einem Einfluss der Taktizität bei gleicher Salzkonzentration manifestieren müsste. Diese wird jedoch nicht beobachtet [125]. Van Durme et al. [135] schätzen die direkte Wechselwirkung der Ionen mit dem Polymer ebenfalls nicht als ursächlich für die beobachteten Effekte ein.

Zhang et al. [137, 141] stellten fest, dass bei den kosmotropen Salzen Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 und NaF oberhalb einer salzspezifischen Grenzkonzentration eine zweistufige Abnahme der Transmission einer Lichtquelle durch die Lösung erfolgt, bei der über den Bereich einiger Kelvin eine konstante Transmissionsintensität gehalten wurde. Zhang et al. [137] begründen diese Stufen damit, dass zunächst die Amidgruppe und in einem zweiten Schritt die hydrophobe Isopropylgruppe dehydratisiert wird. Mit abnehmender Molmasse verschob sich im Experiment von Zhang et al. [137] diese Grenzkonzentration zudem zu höheren Molalitäten hin. Tiktopulo et al. [110] und Zhang et al. [141] zufolge kommt es insbesondere bei langkettigem PNIPAAm zum Kollaps räumlich getrennter Bereiche der Kette. Dies könnte die Beobachtung von Zhang et al. [137] erklären.

3.3.9 Modellierung

Molekulardynamische Simulationen von PNIPAAm in reinem Wasser [447–451] oder in wässrigen Salzlösungen [446, 452–454] erlauben Rückschlüsse auf die Verteilung der Ionen in der Lösung und tragen zur Deutung der Mechanismen bei der Entmischung bei. Dabei ist die Betrachtung jedoch auf Einzelketten mit vergleichsweise geringem Polymerisationsgrad sowie auf kurze Zeitspannen beschränkt. García und Hasse [451] weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass die zuverlässige Berechnung des Gleichgewichtszustands einer Einzelkette mit moderatem Polymerisationsgrad aufgrund der begrenzten Rechenleistung nicht möglich ist. Die Vergleichbarkeit zwischen Simulation und Experiment ist daher problematisch.

Thermodynamisch Modelle wässriger PNIPAAm-Lösungen wurden in der Form von g^E -Modellen (z.B. [19, 21, 120, 128, 133]) oder Zustandsgleichungen (z.B. [24]) entwickelt, wobei in einigen Fällen (z.B. [19, 24, 133]) Assoziationswechselwirkungen explizit berücksichtigt wurden. Afroze et al. [120] verwendeten ausgehend von der Flory-Huggins-Gleichung [31–34] einen temperatur- und konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter zur Modellierung des Phasenverhaltens linearen PNIPAAms in wässriger Lösung. Dieser Wechselwirkungsparameter wird aus einem quadratischen Polynom des Polymervolumenbruchs mit linear von der Temperatur abhängigen Koeffizienten berechnet [120]. Optisch und kalorimetrisch bestimmten Afrozes et al. [120] zudem die Entmischungstemperaturen für PNIPAAm 2.200/36.000/83.300. Aus der Integration des Wärmesignals der kalorimetrischen Versuche berechneten sie [120] für alle untersuchten Zusammensetzungen eine positive Entmischungsenthalpie. Die sechs Modellparameter passten Afrozes et al. [120] an die Entmischungstemperaturen für PNIPAAm 83.300 an und berechneten damit die Mischungslücken für wässrige PNIPAAm 2.290 und PNIPAAm 36.000 Lösungen unter der Annahme eines monodispersen Polymers. Das Modell [120] beschreibt die Abhängigkeit der Mischungslücke von der Molmasse des PNIPAAm nicht korrekt. Für PNIPAAm 2.290 liegt die von Afroze et al. [120] berechnete Binodale unterhalb der experimentellen Entmischungstemperaturen aus derselben Arbeit. Halperin et al. [442] berechneten mit dem Modell von Afroze et al. [120] neben der LCST eine UCST bei

einer tieferen Temperatur und im Bereich höherer Polymermassenbrüche. Diese UCST wurde bislang experimentell nicht bestätigt [442].

Rebelo et al. [128] untersuchten PNIPAAm und davon abgeleitete Copolymere hinsichtlich des Druckeinflusses auf das Phasengleichgewicht bei Drücken bis 700 bar. Die Entmischung wurde optisch mittels Lichtstreuung detektiert [128]. Das von Rebelo et al. [128] verwendete Homopolymere PNIPAAm hatte eine massenmittlere Molmasse von $\widetilde{M}_w = 615,000 \text{ g mol}^{-1}$ mit einem Polydispersitätsindex von zwei. Zusätzlich berechneten Rebelo et al. [128] das Phasengleichgewicht mit einer Erweiterung des inkompressiblen Gittermodells von Qian et al. [76]. Dabei führten sie [128] eine Druckabhängigkeiten für zwei der Modellparameter ein. Die Anzahl der anpassbaren und von der Molmasse des Polymers abhängigen Parameter erhöhte sich damit im allgemeinen Fall auf elf. Rebelo et al. [128] korrelierten mit dem Modell das experimentelle bestimmte Phasengleichgewicht von PNIPAAm in Wasser bei einem Druck von $p = 1 \text{ bar}$ als Funktion der Temperatur. Es ergab sich eine untere kritische Entmischungstemperatur von 306,4 K bei einem Polymersegmentbruch von $\varphi_c = 0,1305$ [128]. Zudem sagt das Modell [128] eine experimentell nicht überprüfte obere kritische Entmischungstemperatur bei 779,1 K vorher, woraus eine geschlossene Mischungslücke resultiert. Rebelo et al. [128] wiesen experimentell eine Zunahme der Entmischungstemperatur (LCST) bei konstanter PNIPAAm-Konzentration mit steigendem Druck nach. Eine Parametrierung der Druckabhängigkeit des Modells geben sie [128] jedoch nicht an.

Poschlad und Enders [21] ermittelten Entmischungstemperaturen in wässrigen PNIPAAm-Lösungen und bestimmten zudem die Quellgrade eines PNIPAAm-Gels in Wasser. Das verwendete lineare Polymer hatte ein Zahlenmittel von $\widetilde{M}_n = 73,800 \text{ kg mol}^{-1}$ und ein Massenmittel von $\widetilde{M}_w = 104,200 \text{ kg mol}^{-1}$ [21]. Entmischungstemperaturen wurden von Poschlad und Enders [21] visuell und mittels Messung des Brechungsindex in guter Übereinstimmung bis zu einem maximalen Polymermassenanteil von 10% detektiert. Das Ziel der Arbeit von Poschlad und Enders [21] war die Modellierung des Quellverhaltens des PNIPAAm-Gels in Wasser mit dem Quellungsmodell von Maurer und Prausnitz [30]. Dazu wird die freie Exzessenthalpie der Mischung benötigt [30]. Diese modellierten Poschlad und Enders [21] mit zwei unterschiedlichen Ansätzen: Das UNIQUAC-Modell von Abrams und Prausnitz [419] berücksichtigt die unterschiedlichen Molekülgeometrien mittels Oberflächenbrüchen in einem kombinatorischen Beitrag. Der residuelle Beitrag der UNIQUAC-Gleichung [419] quantifiziert die Wechselwirkungen der Oberflächenbereiche in Form quasichemischer Gleichgewichte unter der Verwendung von Austauschenergien. Da die Koordinationszahl und die geometrischen Parameter der Reinstoffe a priori bekannt waren, behandelten Poschlad und Enders [21] lediglich die zwei Austauschenergien pro Stoffpaarung als anpassbare Parameter. Mit der UNIQUAC-Gleichung [419] berechneten Poschlad und Enders [21] die Mischungslücke des linearen PNIPAAm nicht, sondern passten die Parameter direkt an die Quellungsdaten an. Im Unterschied dazu untersuchten sie [21] mit dem Koningsveld-Kleintjens (KK)-Modell [455], welches eine geschlossene Form der Konzentrationsabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters [31–34] beinhaltet, die Übertragbarkeit der an das LLE angepassten Parameter des Mischungsmodells auf die Quellungsmodellierung. Neben eigenen experimentellen Daten für PNIPAAm 73.800 zogen Poschlad und Enders [21] die Entmischungsdaten von Gomes de Azevedo et al. [122] ($\widetilde{M}_w = 615,000 \text{ g mol}^{-1}$, $PDI = 2,04$) zum Vergleich heran. Die Wiedergabe der experimentellen Entmischungstemperaturen für PNIPAAm 73.800 gelang quantitativ, allerdings war die

Übertragbarkeit der Modellparameter auf andere Molmassen eingeschränkt [21]. Anhand der an das LLE angepassten Parameter gelang die Modellierung der Quellgradkurve nur qualitativ [21]. Eine Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielten Poschlad und Enders [21] durch Neuanpassung der Steigung der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters des KK-Modells [455]. Mit dieser Neuanpassung berechneten Poschlad und Enders [21] das LLE jedoch nicht.

Ausgehend von der quasichemischen Theorie von Guggenheim [456–458] berechneten Prange et al. [19] den Mischungsbeitrag gerichteter Wechselwirkungen zur Zustandssumme. Drei Typen intermolekularer Kontaktstellen werden im Modell [19] unterschieden: Donoren für eine Wasserstoffbrücke, Akzeptoren für eine Wasserstoffbrücke und Kontaktstellen für Dispersionswechselwirkungen [19]. Die Minimierung der freien Energie unter Berücksichtigung der quasichemischen Gleichgewichte bei der Ausbildung von Paarwechselwirkungen zwischen den Kontaktstellentypen liefert die Anzahl der jeweiligen Paarwechselwirkungskontakte [19]. Die Austauschenergien in den Gleichgewichtskonstanten der quasichemischen Gleichgewichte wurden von Prange et al. [19] als anpassbare Parameter behandelt. Im binären Fall, und wenn beide Stoffe zur Selbstassoziation befähigt, sind maximal 15 Parameter gefunden werden [19]. Zur Berechnung der Mischungslücke für PNIPAAm 290.000 reduzierten Prange et al. [19] das Modell unter vereinfachenden Annahmen auf drei Parameter und passten diese an die experimentellen Trübungstemperaturen von Heskins und Guillet [101] an. Mit dieser Version des Modells [19] wurde die LCST deutlich unterschätzt. Prange et al. [19] erweiterten daher das Modell um die Fluktuationskorrektur von de Pablo und Prausnitz [459]. Mit dieser Erweiterung, welche zwei zusätzliche anpassbare Parameter enthält, gelang Prange et al. [19] die quantitative Korrelation des experimentellen Phasengleichgewichts [101] für PNIPAAm 290.000. In Kombination mit einem Elastizitätsmodell [460] berechneten Prange et al. [19] zudem die Quellgradkurve eines PNIPAAm-Gels in Wasser (Kapitel 3.4).

Okada und Tanaka [133] modifizierten das PEG-spezifische Assoziationsmodell von Matsuyama und Tanaka [74] für die Anwendung auf wässrige PNIPAAm-Lösungen. Anstatt der zufälligen Adsorption von Wasser an die Polymerkette unter Ausbildung einer Wasserstoffbrücke, wie sie im Fall von PEG vorliegt [74], betrachteten Okada und Tanaka [133] die sogenannte „kooperative Assoziation“. Der Modellvorstellung [133] zufolge lagern sich Wassermoleküle bevorzugt an solchen Assoziationsplätzen an das Polymer an, die benachbart zu einem bereits gebundenen Wassermolekül liegen. Daraus resultiert die Unterteilung der Polymerkette in stark hydratisierte Sequenzen und nicht hydratisierte Sequenzen [133]. Wie zuvor Matsuyama und Tanaka [74] betrachteten auch Okada und Tanaka [133] eine polydisperse Verteilung von Aggregaten aus jeweils einem zentralen Makromolekül und dessen adsorbierten Wassermolekülen. Die Assoziationsgleichgewichte führen zu einer Verknüpfung der Aggregatgrößen und bilden die Grundlage der Gleichgewichtsverteilung der Aggregationszahl in Abhängigkeit von Temperatur und Polymerkonzentration [74, 133]. In den Modellgleichungen manifestiert sich der Unterschied zwischen zufälliger [74] und kooperativer [133] Assoziation in Form eines Kooperationsparameters. Dieser stellt einen Korrekturfaktor der Gleichgewichtskonstante des Assoziationsgleichgewichts dar und führt zu einem steileren bzw. abrupteren Abfall der Hydratationszahl mit steigender Temperatur [133]. Okada und Tanaka [133] untersuchten mit dem Modell zunächst schematisch die Existenz instabiler Bereiche anhand der Spinodalbedingung und fanden eine geschlossene Mischungslücke sowie eine darunter liegende

obere kritische Entmischungstemperatur. Die Abhängigkeit dieser beiden vorhergesagten Mischungslücken vom Polymerisationsgrad mündet in zwei doppelten kritischen Punkten [133]. Bei einem Polymerisationsgrad von 40 fallen die beiden kritischen Punkte der geschlossenen Mischungslücke zusammen [133]. Bei Polymerisationsgraden oberhalb von etwa 1800 (entspricht $\widetilde{M}_n \approx 200,000 \text{ g mol}^{-1}$) hingegen verschmelzen Okada und Tanaka [133] zufolge die beiden Mischungslücken und nur die UCST bei hohen Temperaturen bleibt erhalten. Keiner dieser beiden Effekte ist experimentell belegt. Bei der Korrelation der experimentellen Entmischungstemperaturen von Gomes de Azevedo et al. [122] erreicht das Modell von Okada und Tanaka [133] eine quantitative Wiedergabe. Dabei wählen sie [133] den Wert 100 für den Polymerisationsgrad. Dieser ist, wie bereits bei Matsuyama und Tanaka [74] nicht proportional zur Molmasse des Polymers, sondern vielmehr als weiterer Anpassungsparameter zu verstehen. Das von Gomes de Azevedo et al. [122] untersuchte Polymer weist einen Polymerisationsgrad von etwa 2670 auf und dürfte somit nach der Vorhersage des Modells von Okada und Tanaka [133] keine LCST aufweisen.

Arndt und Sadowski [24] erweiterten die PC-SAFT Zustandsgleichung [50, 51] um einen Beitrag der Elastizität des Polymernetzwerks zur freien Energie des Systems nach Miao et al. [28] und modellierten damit unter Berücksichtigung der Assoziation die Quellgleichgewichte von PNIPAAm-Gelen in wässrigen Alkohollösungen. Die Segmentanzahl von PNIPAAm setzten Arndt und Sadowski [24] mit dem Polymerisationsgrad gleich. Pro Monomereinheit wird im Modell von Arndt und Sadowski [24] eine Donorstelle und eine Akzeptorstelle der Assoziation berücksichtigt. Die verbleibenden PNIPAAm-Reinstoffparameter der PC-SAFT Zustandsgleichung [50, 51] passten Arndt und Sadowski [50, 51] an experimentelle Dichte- und Quellungsdaten von PNIPAAm in reinem Wasser an. Der binäre Wechselwirkungsparameter zwischen PNIPAAm und Wasser weist in der Parametrierung der PC-SAFT Zustandsgleichung [50, 51] von Arndt und Sadowski [24] eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur auf. Damit berechneten sie [24] die Mischungslücke für PNIPAAm in Wasser. Die Molmasse des PNIPAAm wurde dabei so gewählt, dass sie der mittleren Länge einer Netzwerkkette zwischen zwei Verknüpfungspunkten entspricht [24]. Zum Vergleich trugen Arndt und Sadowski [24] die experimentellen Entmischungstemperaturen bei verschiedenen Molmassen aus einem Tabellenwerk auf. Es handelt sich dabei vermutlich um die Daten von Afroze et al. [120] für PNIPAAm 36.000 ($\widetilde{M}_w = 53\,000 \text{ g mol}^{-1}$), Gomes de Azevedo et al. [122] ($\widetilde{M}_w = 615\,000 \text{ g mol}^{-1}$) sowie Otake et al. [107] ($\widetilde{M}_w = 2\,100\,000 \text{ g mol}^{-1}$). Die berechnete Binodale [24] stimmt teilweise mit den experimentellen Daten überein, wobei festzuhalten ist, dass bereits die experimentellen Datenreihen untereinander keinem klaren Trend folgen. So liegen die Entmischungstemperaturen der niedrigsten von Arndt und Sadowski [24] betrachteten Molmasse unterhalb derer für die höheren Molmassen. Schild [441], Halperin et al. [442] sowie Althans [18] diskutierten diese Problematik. Mögliche Ursachen dieser Diskrepanz werden zudem in den Unterkapiteln 3.3.1–3.3.4 dieser Arbeit diskutiert.

Nach bestem Wissen und Gewissen wurde keine Quelle zur thermodynamischen Modellierung des Salzeinflusses auf das Entmischungsverhalten wässriger PNIPAAm-Lösungen gefunden.

3.4 Quellung nichtionischer PNIPAAm-Hydrogele

Die Zugabe eines Vernetzers, typischerweise N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA bzw. BIS), bei der Synthese von Poly-N-isopropylacrylamid führt zur Ausbildung einer dreidimensionalen

Netzwerkstruktur aus Polymerketten. Infolge der chemischen Bindungen kann das Makromolekül nicht in Lösung gehen. Stattdessen wird die Lösung in die Polymermatrix aufgenommen, was zur Quellung des Netzwerks unter starker Volumenzunahme führt. Das Verhältnis des Volumens der gequollenen Gelphase zum Volumen des trockenen Gels hängt direkt vom thermodynamischen Zustand der umgebenden Lösung ab. Insbesondere die *Temperatur* hat einen starken Einfluss auf das Quellverhalten von Hydrogelen (z.B. [1–3, 5, 157]). PNIPAAm-Gele weisen sogenanntes „thermoshrinking“-Verhalten auf, d.h. der Quellgrad nimmt mit zunehmender Temperatur deutlich ab. Die Temperaturabhängigkeit der Quellung kann mit der Affinität des Polymers für das Lösungsmittel begründet werden, welche durch die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen bedingt wird. Es besteht ein direkter Zusammenhang zur Deutung des LCST-Verhaltens des linearen Polymers in Lösung (z.B. [3, 7]) und der Konformationsänderung einer Einzelkette in stark verdünnter Lösung aus dem statistisch geknäuelten Zustand in einen kollabierten, globularen Zustand (z.B. [7]). Dabei spielt die Assoziation zwischen Wasser und der Amidgruppe bei der molekularen Deutung eine herausragende Rolle (Kapitel 3.3).

Hirokawa und Tanaka [2] wiesen erstmals experimentell einen diskontinuierlichen Übergang aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand für ein nichtionisches PNIPAAm-Gel in reinem Wasser nach. In der Literatur (z.B. [165, 238]) wurden allerdings auch kontinuierliche Übergänge beschreiben. Welche Art des Übergangs vorliegt, hängt von der Vernetzungsdichte und damit den Synthesebedingungen ab: Schwach vernetzte Gele quellen allgemein stärker als engmaschige Gele und weisen einen diskontinuierlichen Übergang auf (z.B. [162, 165]). Je höher der Vernetzeranteil bei der Synthese, desto kleiner ist die Maschenweite des Polymernetzwerks und desto geringer ist der Gleichgewichtsquellgrad (z.B. [14, 165]). Eine Erhöhung des Gelmatrixanteils an der Syntheselösung führt ebenfalls zur Verringerung der Maschenweite und damit einer Reduktion des Quellgrads (z.B. [9, 20]). Eine Erhöhung des Starteranteils resultiert in höheren Quellgraden (z.B. [10]). Im Falle eines diskontinuierlichen Volumenübergangs wurde beispielsweise von Hirokawa und Tanaka [2], Hirotsu [159] oder Otake et al. [107] in der Nähe der Übergangstemperatur eine thermische Hysterese beobachtet. Zudem treten Konzentrationsfluktuationen (z.B. [154–156]) und eine klare Endothermie (z.B. [107]) auf. Dies deutet auf einen Phasenübergang analog einer Entmischung beim Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht hin und würde zudem bedeuten, dass in diesen Fällen der metastabile Bereich des Quellgleichgewichts durchlaufen wurde und das Gel erst in der Nähe des instabilen Bereichs spontan in den Gleichgewichtszustand übergeht. Hirotsu [7] beobachtete in diesem Zusammenhang zudem eine optisch erkennbare stabile Koexistenz gequollener Bereiche mit einem geschrumpften Bereich innerhalb eines Gels.

Der Einfluss eines *externen Drucks* auf das Quellverhalten von PNIPAAm-Hydrogelen in wässriger Lösung kann auf zwei Wegen untersucht werden: Einerseits in Form eines hydrostatischen Drucks auf die koexistierende Lösungsmittelphase (z.B. [4, 160, 164]), andererseits als osmotischer Druck infolge der Anwesenheit makromolekularer gelöster Stoffe in der koexistierenden Lösung, welche nicht in die Gelphase diffundieren können (z.B. [7, 162]). In beiden Fällen bewirkt eine Erhöhung des Drucks die Begünstigung der Quellung, d.h. die Übergangstemperatur wird zu höheren Werten verschoben [4, 7, 160, 162, 164]. Zudem bewirkt eine Drucksteigerung eine Glättung der Quellgradkurve in Abhängigkeit der Temperatur, wobei die Diskontinuität des Übergangs bei hohen Drücken verschwindet [4]. Die Erhöhung

der Übergangstemperatur eines PNIPAAm-Gels in Wasser mit steigendem Druck kann mit der Zunahme der Trübungstemperatur wässriger Lösungen linearen PNIPAAms in Verbindung gebracht werden. Ein Maximum der Übergangstemperatur analog des Maximums der LCST [109] erscheint plausibel, wurde experimentell bislang jedoch nicht untersucht.

Außer in reinem Wasser wird die Quellung von PNIPAAm-Gelen in verschiedenen gemischten Lösungsmitteln (z.B. [9, 10, 158, 161]) oder bei der Zugabe verschiedener Additive (z.B. [20, 163, 167, 171, 461]) untersucht. In Kapitel 2 wurde bereits auf die Existenz einer Begrenzung der Streckbarkeit der Einzelketten eines dreidimensional vernetzten Makromoleküls hingewiesen. Vernetztes PNIPAAm weist „thermoshrinking“ Verhalten auf, d.h. es liegt bei tiefen Temperaturen im gequollenen Zustand vor. Vom theoretischen Standpunkt ist es daher denkbar, dass ein Gel bei hinreichend tiefen Temperaturen den maximalen Quellgrad erreicht. Die experimentelle Beobachtung dieses Effekts setzt voraus, dass der maximale Quellgrad oberhalb des Gefrierpunkts erreicht wird. Althans [18] beobachtet für das untersuchte PNIPAAm-Gel mit einem Vernetzeranteil von $y_c = 0,01$, einem Gelmatrixanteil von $\zeta_{GM} = 0,08$ und einem Starteranteil von $\zeta_{start} = 0,0001$ bei Temperaturen unterhalb von etwa 283,15 K in reinem Wasser einen im Bereich der experimentellen Unsicherheit konstanten Quellgrad. Dabei könnte es sich um den maximal möglichen Quellgrad handeln.

3.4.1 Salzeinfluss

Der Einfluss verschiedener *Salze* (NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, KNO₃, KClO₃, KBrO₃, NH₄Br, Tetraalkylammoniumbromide: C₁-C₅) auf die Übergangstemperatur und auf die Quellgradkurve in Abhängigkeit der Temperatur von PNIPAAm-Gelen in wässriger Lösung wurde von Inomata et al. [8] untersucht. Dabei zeigte sich ein geringer Einfluss des Kations und ein starker Einfluss des Anions auf die Übergangstemperatur [8]. Bei einer Salzkonzentration von etwa $1 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ bewirkte das Chloridion im Experiment von Inomata et al. [8] eine stärkere Abnahme der Trübungstemperatur als das Bromidion. Das Iodidion bewirkte im Gegensatz dazu eine Zunahme der Übergangstemperatur [8]. Unabhängig von der Art des Salzes war bei dieser Konzentration der Übergang wie in reinem Wasser diskontinuierlich [8]. Park und Hoffman [13] untersuchten den Einfluss der Konzentration von Natriumchlorid (NaCl), Natriumsulfat (Na₂SO₄) und Natriumthiocyanat (NaSCN) auf die isotherme Quellgradkurve von vernetztem PNIPAAm in wässriger Lösung. Den Einfluss der Salze auf die Quellung schreiben sie [13] der Beeinflussung der Wasserstruktur durch die Ionen zu, wodurch indirekt die Hydratisierung des Polymers beeinflusst wird. Der beobachtete Volumenübergang aus dem gequollenen Zustand bei geringen NaCl-Konzentrationen zum geschrumpften Zustand bei hohen NaCl-Konzentrationen war im Experiment von Park und Hoffman [13] diskontinuierlich und erfolgte mit steigender Temperatur bei geringeren Salzkonzentrationen. Der Zusammenhang der Übergangstemperatur mit der Salzkonzentration war näherungsweise linear [13]. Zudem war die Schrumpfung infolge der Salzzugabe reversibel [13]. Sowohl mit steigender Konzentration an Na₂SO₄ als auch mit steigender NaSCN-Konzentration war der von Park und Hoffman [13] berichtete Volumenübergang des Gels kontinuierlich. Dabei zeigte Na₂SO₄ einen deutlich stärkeren Effekt auf den Quellgrad als NaCl, welches einen diskontinuierlichen Übergang bewirte. Die Abnahme des Quellgrads bei gleicher Konzentration war bei Na₂SO₄ im Vergleich zu NaCl größer [13]. Geringe Konzentrationen an Natriumthiocyanat

fürten zu einer Zunahme des Quellgrads im Vergleich zur Quellung in reinem Wasser [13]. Erst bei höheren Konzentration war auch für NaSCN eine Abnahme des Quellgrads mit steigender Salzkonzentration zu beobachten [13]. Park und Hoffman [13] geben für Na_2SO_4 und NaSCN ebenfalls einen Zusammenhang der Übergangstemperatur mit der Salzkonzentration an. Die Bestimmung dieser Übergangstemperatur ist jedoch unklar, da von Park und Hoffman [13] für beide Salze ein kontinuierlicher Übergang beobachtet wurde. Hirotsu [7] zufolge handelt es sich nur bei einem diskontinuierlichen Volumenübergang um einen Phasenübergang mit eindeutig bestimmbarer Übergangstemperatur.

Zhang et al. [166] verglichen den Einfluss von NaCl auf ein nichtionisches PNIPAAm-Gel mit dem Einfluss auf ionische PNIPAAm-Natriumacrylat-Copolymere. Die ionischen Gele wiesen im Experiment von Zhang et al. [166] einen zweistufigen Schrumpfungsprozess mit steigender Salzkonzentration auf. Das nichtionische Gel schrumpfte diskontinuierlich im Konzentrationsbereich der zweiten Stufe der ionischen Gele bei etwa 1 mol kg^{-1} , wies allerdings die erste Schrumpfungsstufe nicht auf [166]. In der Nähe des Phasenübergangs beobachten Zhang et al. [166] die Trübung des Gels, welche oberhalb der Übergangstemperatur wieder verschwand. Daraus folgerten sie [166], dass die Ursache beim temperaturinduzierten Kollaps des Gels und beim salzinduzierten Kollaps des Gels identisch sein muss.

Die experimentelle Untersuchung des Einflusses von Anionen auf die Quellung führten Daly und Saunders [462] anhand von NaCl, NaSCN und Natriumcitrat (Na_3Cit) durch. Bei allen drei Salzen stellten sie [462] einen kontinuierlichen Übergang aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand bei Temperaturerhöhung und einer Salzkonzentration von $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ fest. Der beobachtete Einfluss von Cl^- und Cit^{3-} auf den Quellgrad war vergleichbar, beide verringerten den Quellgrad im Vergleich zur Quellung in reinem Wasser [462]. Die Quellgradkurve für NaSCN unterschied sich nur marginal von der in reinem Wasser [462].

Dhara und Chatterji [463] zufolge bewirken Hydroxidionen im Vergleich zu Chloridionen einen abrupteren Kollaps des PNIPAAm-Gels in Lösung bereits bei tieferen Temperaturen. Dabei besteht Dhara und Chatterji [463] zufolge ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration des Natriumhydroxid und der Übergangstemperatur des Hydrogels. Mit zunehmender Konzentration der Hydroxidionen nahm die Diskontinuität des Volumenübergangs im Experiment von Dhara und Chatterji [463] ab. Dhara und Chatterji [463] beschreiben zudem eine Bildung stabiler Blasen beim Schrumpfen von in Wasser gequollenen Gelen infolge der Salzzugabe. Diese sehen sie [463] als Indiz für die Koexistenz zweier Gleichgewichtsgelphasen, wobei eine gequollene Gelphase mit einer geschrumpften Gelphase und der umgebenden Lösung koexistiert.

Annaka et al. [168] geben die Quellgradkurven von PNIPAAm-Gelen in wässrigen Lösungen von NaCl, NaBr und NaI an. Bei 25°C bewirkten NaCl ($c_{\text{trans}} = 0,68 \text{ mol L}^{-1}$) und NaBr ($c_{\text{trans}} = 1,1 \text{ mol L}^{-1}$) einen diskontinuierlichen Übergang des Gels [168]. Dabei beobachteten Annaka et al. [168] eine thermische Hysterese. NaI bewirkte hingegen einen kontinuierlichen Übergang aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand mit steigender Konzentration [168].

Ikehata und Ushiki [170] geben Quellgradkurven in wässrigen Salzlösungen (NaCl , NaI , LiNO_3 , NaNO_3) in Abhängigkeit der Temperatur an. Sowohl die Nitrate als auch das Iodid führten in deren [170] Experiment zu einem kontinuierlichen Übergang aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand. Bei der Zugabe von NaCl wurde von Ikehata und Ushiki [170] in

Übereinstimmung mit den zuvor genannten Quellen [8, 13, 166, 168] ein diskontinuierlicher Übergang beobachtet. Auffällig in der Arbeit von Ikehata und Ushiki [170] waren die starken Unterschiede der Quellgradkurven für LiNO_3 im Vergleich zu den Kurven für NaNO_3 bei gleicher Salzmolalität. Der Übergang erfolgte im Falle von LiNO_3 bei deutlich höheren Temperaturen [170]. Ein analoger Effekt zur Beeinflussung wässriger PEG-Lösung durch die Anwesenheit von Li^+ im Vergleich zu den übrigen Alkalimetallkationen (Kapitel 3.2.3) erscheint plausibel.

Kawasaki et al. [169] untersuchten neben der Quellung auch die Verteilung der Salze (LiCl , NaCl , KCl , CsCl , KNO_3 , KSCN , K_2SO_4 , Alkalisalze der Essigsäure: Li-Cs) auf die Gleichgewichtsphasen. Der beobachtete Verteilungskoeffizient des Salzes zwischen der gequollenen Gelphase und der koexistierenden Lösung liegt nahe eins [169], d.h. es kommt nur zu einer sehr geringen Anreicherung des Salzes in einer der beiden Phasen. In die geschrumpfte Gelphase wurde nahezu kein Salz mehr aufgenommen, der Wert des Verteilungskoeffizienten wich im Experiment von Kawasaki et al. [169] stark von eins ab. Daraus leiteten sie [169] die allgemeine Aussage ab, dass eine hohe Wasseraufnahme in das Gel mit einer Gleichverteilung des Salzes auf die Phasen einhergeht.

Althans [18] untersuchte ebenfalls die Quellung von PNIPAAm-Gelen in wässriger Salzlösung (NaCl , NaBr , KCl , KI , CaCl_2 , MgSO_4). Sowohl die isotherme Abhängigkeit des Quellgrads von der Salzkonzentration als auch der Temperatureinfluss auf die Quellung bei gegebener Salzkonzentration wurden untersucht [18]. Dabei zeigte sich ein Einfluss der Kationen auf die Quellung nach der Abstufung $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ und $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [18]. Für die Anionen galt bei gleichem Kation: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ [18]. Zudem gibt Althans [18] die Übergangstemperaturen als Funktion der Salzkonzentration für NaCl , NaBr , NaI , KCl , KBr , KI , CaCl_2 , MgCl_2 und MgSO_4 an. Dabei wurden von Althans [18] auch Übergangstemperaturen für KI angegeben, obwohl bei diesem Salz kein eindeutig diskontinuierlicher Übergang aus den experimentellen Quellgraden hervorgeht.

Die Vergleichbarkeit der Literaturdaten [8, 13, 18, 166, 168–170, 462, 463] untereinander ist nur qualitativ gegeben. Das ist einerseits in der unterschiedlichen experimentellen Vorgehensweise, andererseits in der unterschiedlichen Charakteristik der untersuchten Gele begründet.

Weitere Arbeiten (z.B. [238, 464]) beschreiben die Copolymerisation von NIPAAm mit dissoziierenden Monomeren, beispielsweise Natriumacrylat, zu sogenannten ionischen Hydrogelen bzw. Polyelektrolyten. Aufgrund der an das Polymer gebundenen Ionen sind diese Hydrogele sensitiv gegenüber dem pH-Wert der Lösung (z.B. [11]) und elektrischen Feldern (z.B. [12]), wodurch sich weitere kommerzielle Anwendungsfälle eröffnen. Ionische Hydrogele sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und werden daher nicht weiter beleuchtet.

3.4.2 Modellierung

Flory und Rehner [29] leiteten eine Theorie zur Berechnung der Quellung polymerer Netzwerke in Lösung her. Dabei verwendeten sie [29] die Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46] zur Berechnung der Entropieänderung infolge der elastischen Deformation, den Ausdruck für die Mischungsentropie nach der FH-Theorie [31–34] und einen einparametrischen Ausdruck für die Mischungsenthalpie. Aus der Addition dieser Beiträge berechnen sie die Aktivität des Lösungsmittels in der Gelphase, welche im Gleichgewicht mit einer reinen Lösungsmittelphase eins werden muss [29].

Dušek und Patterson [154] untersuchten das Krümmungsverhalten des chemischen Potentials des Lösungsmittels in der Gelphase als Funktion des Polymervolumenbruchs in der Gelphase mit einem einfachen Modell. Dazu modellierten sie [154] das chemische Potential als Summe aus einem Mischungsbeitrag und einem Elastizitätsbeitrag und stellten fest, dass die Koexistenz zweier Gelphasen unter bestimmten Voraussetzungen theoretisch möglich ist, sofern das chemische Potential zwei Wendepunkte aufweist. Die Existenz und Lage des kritischen Punkts des vorhergesagten Gel-Gel-Gleichgewichts hängt Dušek und Patterson [154] zufolge insbesondere von der Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel und der Vernetzungsdichte des Gels ab.

Erman und Flory [235] diskutierten die Existenz eines Gel-Gel-Lösungsmittel Gleichgewichts für die Quellung von Hydrogelen in reinem Wasser mittels des „constrained junction“ Modells [232, 233] für die Elastizität in Kombination mit einem temperatur- und konzentrationsabhängigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter [31–34].

Moerkerke et al. [52] verwendeten einen mit [235] vergleichbaren Ansatz zur Beschreibung der Phasengleichgewichte von vernetztem PNIPAAm in Wasser. Dazu verwendeten sie das Elastizitätsmodell von Erman und Flory [234], welches eine Interpolation zwischen der Theorie des Phantomnetzwerks [47–49] und der Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46] darstellt. Diese kombinierten sie [52] mit einem Gittermodell für den Mischungsbeitrag mit quadratischer Konzentrationsabhängigkeit des FH-Wechselwirkungsparameters [31–34]. Auf Basis des Modells diskutierten Moerkerke et al. [52] das invariante ($p=\text{const.}$) Dreiphasengleichgewicht aus gequollener Gelphase, geschrumpfter Gelphase und reinem Lösungsmittel. Zur Beschreibung ist Moerkerke et al. [52] zufolge eine mindestens quadratische Konzentrationsabhängigkeit des FH-Wechselwirkungsparameters [31–34] nötig. Die Korrelation der experimentellen Quellgrade von Inomata et al. [105] gelang Moerkerke et al. [52] nur unter Anpassung der Segmentanzahl der Netzwerkketten und Berücksichtigung einer linearen Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten der Reihenterme des FH-Wechselwirkungsparameters [31–34].

Maurer und Prausnitz [30] leiteten ebenfalls eine Theorie zur Berechnung des Quellgleichgewichts mit einem g^E -Modell her. Dabei berücksichtigten sie [30] insbesondere den Überdruck der Gelphase gegenüber der umgebenden Lösung aufgrund der elastischen Kräfte des netzwerksbildenden Polymers. Die resultierende Gleichgewichtsbedingung [30] ist in Kapitel 2.4 angegeben.

Neben den zuvor vorgestellten theoretischen Überlegungen zur Phänomenologie der Quellung von Hydrogelen [29, 30, 52, 154, 235] existieren in der Literatur unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung der Quellgradkurven von vernetztem PNIPAAm in Wasser [4, 9, 10, 19–24, 120, 162, 236, 237, 240–243, 464]. Diese unterscheiden sich einerseits im verwendeten Ansatz zur Beschreibung der Mischungseigenschaften und andererseits im verwendeten Elastizitätsmodell. Otake et al. [236] kombinierten das Mischungsmodell von Lifshitz et al. [465] mit einem Beitrag für die Dissoziation der ionischen Gruppen des Gels und dem Modell von Nemethy und Sheraga [466] für hydrophobe Wechselwirkungen zur Beschreibung der Mischungseffekte in der Gelphase. Dazu addierten sie [236] eine Erweiterung des Elastizitätsmodells von Furukawa [467], welches die endliche Streckbarkeit der Polymerketten berücksichtigt. Mit diesem Modell untersuchten Otake et al. [236] den Einfluss ionischer Gruppen auf den Volumenübergang von PNIPAAm-Gelen, ohne aber einen direkten Vergleich mit experimentellen Quellgraden anzugeben.

Basierend auf der Quellungstheorie von Flory und Rehner [29] untersuchten Hirotsu et al. [464] die Wechselwirkungen zwischen vernetztem PNIPAAm in reinen und gemischten Lösungsmitteln aus Wasser/Methanol/Ethanol/n-Propanol. Das Modell [464] wurde dabei nicht zur Berechnung der Quellgradkurve, sondern zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters verwendet.

Nakamoto et al. [4] verwendeten die Flory-Rehner-Theorie [29, 45] zur Anpassung einer Temperatur- und Druckabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters der FH-Theorie der Mischung [31–34] und berechneten damit die isobare Quellgradkurve eines PNIPAAm-Gels in Wasser als Funktion der Temperatur bei zwei Drücken.

Bae et al. [237] untersuchten mit der Flory-Rehner-Theorie [29, 45] ebenfalls die Temperaturabhängigkeit des FH-Wechselwirkungsparameters [31–34] vergleichend für verschiedene vernetzte Polyacrylamide. Insbesondere PNIPAAm wies im Bereich des Volumenübergangs eine starke Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters auf [237]. Daraus schlossen Bae et al. [237] auf Assoziationswechselwirkungen zwischen der Amidgruppe und dem bei der Quellung aufgenommenen Wasser.

Prange et al. [19] kombinierten das in Kapitel 3.3.9 beschriebene Mischungsmodell mit der Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46]. Die Wiedergabe der experimentellen Quellgrade von Marchetti et al. [240] gelang Prange et al. [19] mit den an das LLE angepassten Wechselwirkungsparametern nur qualitativ. Die berechnete Übergangstemperatur lag unter dem experimentellen Wert und die Quellung wurde bei tiefen Temperatur deutlich überschätzt [19]. Die Ursache sehen Prange et al. [19] in Defiziten des Elastizitätsmodells. Sowohl Beltran et al. [238] als auch Hooper et al. [239] entwickelten das Modell von Prange et al. [19] weiter, indem sie einen Beitrag ionischer Wechselwirkungen für Polyelektrolyte einführten und das Modell des affinen Netzwerks [29, 45, 46] durch das „junction fluctuation“ Modell von Erman und Flory [234] ersetzten. Damit berechneten sie die Quellgrade von Copolymeren aus nichtionischen Monomeren (NIPAAm und Acrylamid, kurz: AAm) und geringen Anteilen an ionisierbaren Monomeren (Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, kurz: MAPTAC) als Funktion der Temperatur [238] und der Konzentration von Natriumchlorid [238, 239]. Die Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit von ionischen Gelen mit 4% MAPTAC bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen gelang Hooper et al. [239] mit dem Modell nicht.

Inomata et al. [162] verwendeten das Modell von Hooper et al. [239] zur Korrelation der Quellungsgleichgewichte von neutralem PNIPAAm in wässrigen PEG-Lösungen. Dabei stellten sie [162] fest, dass die Wiedergabe der Quellgradkurve als Funktion der Temperatur nur gelang, wenn zuvor die Modellparameter des Mischungsterms an Quellungsdaten angepasst wurden. Von Inomata et al. [162] aus Wasseraktivitätsdaten gewonnene Parameter lieferten keine zufriedenstellende Wiedergabe der Quellgradkurve.

Hino und Prausnitz [241] verwendeten einen separierbaren Ansatz für den Wechselwirkungsparameter der FH-Theorie [31–34]. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit [80] von der Konzentrationsabhängigkeit [78] getrennt betrachtet. Zur Beschreibung der Elastizität des Netzwerks wurde von Hino und Prausnitz [241] ein Interpolationsansatz nach Zhulina et al. [468] und Birshtein et al. [469] verwendet. Damit berechneten sie [241] Quellgradkurven für neutrale und ionische PNIPAAm-Gele in Wasser und untersuchten den Einfluss der Modellparameter auf die Temperaturabhängigkeit der Quellung. Ein direkter Vergleich mit experimentellen Quellungsdaten wurde von Hino und Prausnitz [241] nicht angegeben.

Afroze et al. [120] verwendeten das von Moerkerke et al. [52] beschriebene Modell zur Berechnung der Quellung von neutralem PNIPAAm-Gel in Wasser. Dabei passten sie [120] die Wechselwirkungsparameter an die Entmischungsdaten des linearen Polymers an. Auf diese Weise gelang ihnen [120] lediglich eine qualitative Beschreibung der Quellgradkurve als Funktion der Temperatur. Die berechnete Übergangstemperatur lag unterhalb des experimentellen Werts und die Quellgrade im gequollenen Zustand waren zu hoch im Vergleich zu den experimentellen Werten [120].

Hüther et al. [9, 20] und auch Althans et al. [10] verwendeten als Mischungsbeitrag zu freien Energie des Systems aus Wasser + vernetztem PNIPAAm eine Erweiterung des UNIQUAC-Modells [419] um einen Beitrag des ausgeschlossenen Volumens nach Flory et al. [470, 471]. Hüther et al. [9] kombinierten ihr Mischungsmodell mit einem neu entwickelten semiempirischen Elastizitätsbeitrag. Die Modellkonstante des Elastizitätsbeitrags wurde von Hüther et al. [9] als anpassbarer Modellparameter behandelt. Althans et al. [10] verwendeten die Theorie des Phantomnetzwerks [47–49] zur Modellierung der Elastizität. In diesen Arbeiten [9, 10, 20] stand die isotherme Modellierung des Quellgrads neutraler PNIPAAm-Gele in Abhängigkeit der Konzentration von Additiven im Fokus. Die Quellungsgleichgewichte wurden nach der Methode von Maurer und Prausnitz [30] berechnet [9, 10, 20]. Eine temperaturabhängige Modellierung des Quellgrads in reinem Wasser wurde von Hüther et al. [9, 20] und Althans et al. [10] nicht vorgenommen.

Huang et al. [242] kombinierten das Mischungsmodell von Yang et al. [92–94] mit der Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46]. Damit korrelierten sie [242] die experimentelle Temperaturabhängigkeit des Quellgrads [472] für zwei neutrale PNIPAAm-Gele in Wasser. Die von Huang et al. [242] berechneten Quellgrade im geschrumpften Bereich sind zu gering im Vergleich zum Experiment [472]. Zudem wird der berechnete Quellgrad im Bereich des Übergangs aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand unterschätzt [242]. Im Bereich des gequollenen Gels wird die Quellgradkurve als Funktion der Temperatur allerdings gut wiedergegeben [242]. Poschlad und Enders [21] untersuchten vergleichend die Kombination der UNIQUAC-Gleichung [419] bzw. des Koningsveld-Kleintjens-Modells [455] als Mischungsbeitrag mit der Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46] bzw. der Theorie des Phantomnetzwerks [47–49] als Elastizitätsbeitrag und berechneten die Quellgrade von neutralem PNIPAAm-Hydrogel in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur mit der Gleichgewichtsbedingung nach Maurer und Prausnitz [30]. Dabei gelang ihnen [21] die Wiedergabe der experimentellen Quellgrade mit aus der Anpassung an das LLE gewonnenen Parametern des Mischungsbeitrags nicht. Die Neuanpassung der Parameter des UNIQUAC-Modells [419] an die Quellungsdaten verbessert in der jeweiligen Kombination mit einer der Netzwerktheorien [29, 45–49] die Wiedergabe deutlich [21]. Die Modellierung auf Basis der Phantomnetzwerktheorie [47–49] lieferte leicht bessere Ergebnisse als die Modellierung auf Basis der Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46]. Mit dem Koningsveld-Kleintjens-Modell [455] gelang selbst nach Anpassung an experimentelle Quellgrade keine quantitative Wiedergabe der Quellgradkurve als Funktion der Temperatur [21].

Browarzik [22] und Großmann und Browarzik [243] entwickelten ein Modell auf Basis einer kontinuierlichen Verteilung molekularer Quellgrade. Dabei legen sie [22, 243] die Idee zugrunde, dass jede Polymerkette eine bestimmte Anzahl an Wassermolekülen umschließt. Die Aufnahme bzw. Abgabe der Wassermoleküle unterliegt dann Gleichgewichten, deren Gleichgewichts-

konstante durch die freie Energie einer Zelle aus Polymerkette und eingeschlossenem Wasser bestimmt wird [22, 243]. Dazu verwendeten Browarzik [22] und Großmann und Browarzik [243] neben einem Mischungsbeitrag nach Browarzik [473] einen Elastizitätsbeitrag nach der Theorie des Phantomnetzwerks [47–49]. Die endliche Streckbarkeit der Netzwerketten wurde durch eine Berechnung der maximal absorbierbaren Anzahl an Wassermolekülen eingeführt [22, 243]. Der makroskopische Quellgrad ergibt sich in diesem Modell [22, 243] aus der Verteilung der Wassermoleküle auf die Polymerketten (molekulare Quellgrade).

Lee et al. [244] verglichen zwei ähnliche g^E -Modelle im Hinblick auf die Modellierung des Quellverhaltens verschiedener Hydrogele in Wasser: Neben dem „modified double lattice“ (MDL)-Modell von Oh und Bae [85] verwendeten sie [244] das „close-packed lattice“ Modell von Xin et al. [474]. Beide Modelle [85, 474] basieren auf einem Gittermodell mit einem überlagerten zweiten Gitter zur Beschreibung gerichteter Wechselwirkungen. Die Modellparameter passten Lee et al. [244] an die LLE-Daten von Poschlad und Enders [21] für unvernetztes PNIPAAm in Wasser an. Beide Mischungsmodelle [85, 474] kombinierten sie [244] zur Beschreibung der Quellgradkurve mit dem Elastizitätsmodell von Erman und Flory [234]. Die Wiedergabe der Mischungslücke von linearem PNIPAAm in Wasser gelang mit dem Modell von Oh und Bae [85] besser als mit dem Modell von Xin et al. [474]. Ebenso gelang Lee et al. [244] die Wiedergabe der Quellgradkurve von vernetztem PNIPAAm in Wasser als Funktion der Temperatur im Vergleich zu den experimentellen Daten von Kim et al. [172] mit dem Modell von Xin et al. [474] weniger gut als mit dem MDL-Modell [85]. Die Modellkombination mit dem „close-packed lattice“-Modell von Xin et al. [474] unterschätzte die Quellgrade unterhalb des Temperaturbereichs des Volumenübergangs [244].

Hüther et al. [25] modellierten den Einfluss von NaCl auf die Quellung unterschiedlicher nichtionischer PNIPAAm-Gele in wässriger Lösung bei 298,15 K. Dazu verwendeten sie [25] zur Beschreibung der Elastizität das bereits zuvor [9, 20] verwendete semiempirische Modell und berechneten die Eigenschaften des Gels unter der Annahme eines idealen tetrafunktionalen Netzwerks. Als Mischungsmodell verwendeten sie [25] eine Kombination der „virial equation with relative surface fractions“ (VERS) [475] mit der Theorie des ausgeschlossenen Volumens [470, 471]. Das VERS-Modell [475] basiert auf einer Erweiterung der Pitzer-Gleichung für Systeme aus Wasser + Salz + Polymer, wobei anstelle der Molalität der Oberflächenanteil als Konzentrationsmaß verwendet wird. Die symmetrische Konvention der Bezugszustände der Theorie des ausgeschlossenen Volumens [470, 471] wurde mit dem Grenzaktivitätskoeffizienten auf die asymmetrische Konvention des VERS-Modells [475] umgerechnet. Die Modellierung erfolgte bei Hüther et al. [25] zwar isotherm, dennoch weisen sie auf eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter des VERS-Modells [475] hin. Assoziationswechselwirkungen wurden im verwendeten Mischungsmodell nicht explizit abgebildet [25]. Die Wiedergabe experimenteller Quellgrade als Funktion des Salzmassenbruchs in der Lösungsmittelphase gelang Hüther et al. [25] mit einer teilweisen Anpassung der Modellparameter an experimentelle Quellungsdaten. Es zeigte sich im Experiment und bei der Modellierung eine starke Reduktion des Quellgrads bei einem Salzmassenbruch von etwa vier Massenprozent [25]. Die experimentellen Daten von Hüther et al. [25] lassen hierbei kein Urteil über die Kontinuität des Übergangs zu. Mit dem Modell berechneten Hüther et al. [25] einen kontinuierlichen Übergang. Auffällig ist, dass die Salzkonzentration des Gelkollapses unabhängig von den Charakteristika des Polymernetzwerks zu sein scheint [25]. Weder der

Anteil des Vernetzers noch der Anteil der Gelmatrix an der Syntheselösung beeinflussten im der Arbeit von Huther et al. [25] die Lage des Volumenübergangs. Der Wert von etwa 4 Gew.-% NaCl in der Lösung deckt sich mit dem experimentellen Befund von Althans [18] für ein Gel mit unterschiedlicher Charakteristik bei 25 °C.

Ein Ansatz zur Modellierung der Quellgrade von vernetztem neutralem und ionischem PNIPAAm in wässrigen Natriumchloridlösungen wurde von Lee et al. [26] entwickelt. Dazu kombinierten sie [26] das Elastizitätsmodell von Erman und Flory [234] in der von Moerkerke et al. [52] verwendeten Form mit den g^E -Modellen von Oh und Bae [85, 476], Jung und Bae [477] und Xin et al. [474]. Diese Modelle [85, 474, 476, 477] basieren auf dem Konzept eines sekundären Gitters als Störungstheorie des FH-Gittermodells [31–34] zur Berücksichtigung gerichteter Wechselwirkungen. Die Austauschenergieparameter der Modelle [85, 474, 476, 477] multiplizierten Lee et al. [26] mit einem salzabhängigen Faktor, der die Paarkontakte zwischen Polymer und Salzionen quantifiziert und auf der quasichemischen Theorie von Guggenheim [458] basiert. Die Verdrängung von Wasser aus der Umgebung der hydrophilen Bereiche des Polymers als Folge der präferierten Wechselwirkung zwischen Ionen und Polymer wird von Lee et al. [26] als Grund für den Aussalzeffekt „konventioneller“ Salze angegeben. Zur Korrelation der experimentellen Quellgradkurven von Annaka et al. [168] von nichtionischem PNIPAAm in wässrigen NaCl- bzw. NaBr-Lösungen parametrisierten Lee et al. [26] das Modell zunächst anhand der Quellung in reinem Wasser, um dann den Gewichtungsfaktor der Austauschenergien aus den Quellgraden im ternären System zu gewinnen. Anhand des Vergleichs der Modelle für die Quellung in wässriger NaCl-Lösung fanden Lee et al. [26] die beste Wiedergabe des Salzeinflusses mit dem g^E -Modell von Oh und Bae [85, 476] und verwendeten dieses daher zur Korrelation der Daten in wässriger NaBr-Lösung. Sowohl die Quellung in reinem Wasser als auch bei konstanter Salzkonzentration (NaCl, NaBr) wurde mit dem Modell nur qualitativ wiedergegeben [26]. Die Abhängigkeit des isothermen (25 °C) Quellgrads von der Konzentration an NaCl bzw. NaBr wurde von Lee et al. [26] ebenfalls qualitativ korrekt beschrieben. Ein möglicher Grund der Diskrepanz zwischen Experiment [168] und Modell [26] ist die Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen untereinander.

Tanveer und Chen [27] korrelierten die Quellung von neutralen PNIPAAm-Gelen in wässriger NaCl-Lösung bei 25 °C. Die Arbeit orientiert sich an der Vorgehensweise von Huther et al. [25]. Anstelle des VERS-Modells [475] verwendeten Tanveer und Chen [27] eine Kombination aus dem eNRTL-Modell [391, 392, 418] und der Erweiterung des NRTL-Modells [414] für Polymerlösungen von Chen [478]. Einen Teil der Wechselwirkungsparameter bei 25 °C entnahmen Tanveer und Chen [27] der Literatur [381, 479]. Die Wechselwirkungsparameter für die binäre Stoffpaarung aus PNIPAAm und Salzionen passten sie [27] an die isothermen Quellungsdaten an. Damit gelang ihnen [27] die Korrelation des isothermen Quellgrads in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration. Der von Tanveer und Chen [27] berechnete Volumenübergang in Abhängigkeit der Salzkonzentration ist kontinuierlich.

Die zuvor beschriebenen Quellungsmodelle [4, 9, 10, 19–22, 25–27, 120, 162, 236, 237, 241–243, 464] basieren auf der Kombination eines (inkompressiblen) g^E -Modells mit einem Elastizitätsmodell. Alternativ dazu kann die Quellung aus der Kombination einer Zustandsgleichung mit einem Elastizitätsbeitrag modelliert werden. Marchetti et al. [23, 240] verwendeten die Zustandsgleichung von Sanchez und Lacombe (SL-EoS) [480–483] für die Modellierung wässriger PNIPAAm-Lösungen und ergänzten diese um ein Elastizitätsmodell [49] zur Beschreibung der

Quellung von PNIPAAm-Gelen in Wasser. Die SL-EoS basiert auf der Idee, Kompressibilitäts-effekte in ein Flory-Huggins-Gitter [31–34] einzuführen, indem Leerstellen als eigenständige Spezies aufgefasst werden. Der Druck ergibt sich dann direkt aus dem chemischen Potential der Leerstellen [240]. Die experimentellen Quellgrade werden bis zu einer Temperatur von etwa 300 K quantitativ beschrieben [240]. Bei Temperaturen unter 300 K weicht die Modellrechnung mit sinkender Temperatur zunehmend vom Experiment ab [240].

Arndt und Sadowski [24] erweiterten die PC-SAFT Zustandsgleichung [50, 51] um das Elastizitätsmodell von Miao et al. [28]. Dieses [28] basiert auf der empirischen Erweiterung der Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46] um einen Term zur Berücksichtigung der maximalen Streckbarkeit der Polymerketten im Netzwerk. Die Wiedergabe des Temperatureinflusses auf den Quellgrad von nichtionischen PNIPAAm-Gelen unterschiedlicher Vernetzungsdichte gelang Arndt und Sadowski [24] quantitativ. Dazu wurde ein temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter zwischen PNIPAAm und Wasser verwendet [24]. Neben der Quellung in reinem Wasser wurde von Arndt und Sadowski [24] die isotherme Quellung in gemischten Lösungsmitteln aus Wasser und Alkoholen erfolgreich modelliert. Die Erweiterung des Modells [24] auf Polyelektrolyte, d.h. ionische Hydrogele, wurde von Arndt und Sadowski [484] vorgenommen. Dabei beschrieben sie [484] die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen mit einem Debye-Hückel-Term [41–43]. Der Einfluss von Salzen (NaCl, NaNO₃) auf den Quellgrad der ionischen Copolymergele wurde von Arndt und Sadowski [484] bei 298,15 K modelliert.

Zur Modellierung der Quellung vernetzter Epoxidharze in wässrigen Lösungen der Salze NaCl, CaCl₂ und MgSO₄ kombinierten Krenn et al. [245] die ePC-SAFT Zustandsgleichung [398] mit dem Elastizitätsmodell von Miao et al. [28]. Die Wiedergabe des experimentellen isothermen (50 °C) Quellgrads in Abhängigkeit der Salzkonzentration gelang quantitativ für die drei untersuchten Salze [245]. Die Mehrheit der Reinstoffparameter sowie der binären Wechselwirkungsparameter entnehmen Krenn et al. [245] der Literatur. Lediglich die Parameter des Epoxidharzes im Reinstoff und in der Mischung wurden von Krenn et al. [245] teilweise neu angepasst. Damit erhält das Modell [245] einen prädiktiven Charakter.

Zur temperaturabhängigen Modellierung der Quellung neutraler PNIPAAm-Gele in wässrigen Lösungen unterschiedlicher starker Elektrolyte sind nach bestem Wissen und Gewissen weder Ansätze mit einem g^E -Modell noch mit einer Zustandsgleichung bekannt.

4. Modellentwicklung

Das in dieser Arbeit entwickelte zusammengesetzte g^E -Modell (Gleichung (4.1)) bildet Dispersionswechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen und Assoziationswechselwirkungen ab.

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{DE}^E}{RT} + \frac{g_{Pitzer}^E}{RT} + \frac{g_{KK}^E}{RT} + \frac{g_{elast}^E}{RT} \quad (4.1)$$

Dazu wurde unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Bezugszustände das Assoziationsmodell von Dormidontova [88, 91] in der von Dorn und Enders [98] verallgemeinerten Form (Index „DE“) mit der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] (Index „Pitzer“) und dem Modell von Koningsveld und Kleintjens [455] (Index „KK“) kombiniert. Nach der Theorie von Maurer und Prausnitz [30] wurde das g^E -Modell zur Beschreibung des Quellverhaltens von PNIPAAm-Hydrogelen in Lösung um ein Elastizitätsmodell [28] erweitert.

Das Assoziationsmodell von Dorn und Enders [98] basiert, wie auch das Koningsveld-Kleintjens-Modell [455] auf der Flory-Huggins-Gittertheorie [31–34]. In beiden Modellen [98, 455] wird der Volumenbruch als Konzentrationsvariable verwendet. Bei der Kombination mit der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400], welche die Molalität des undissoziierten Salzes als Konzentrationsvariable verwendet und nicht auf einer Gittertheorie basiert, ist die Definition des (molaren) Volumens eines Ions problematisch. Der reine Elektrolyt ist undissoziiert und liegt als kristalliner Feststoff vor. Dessen Dichte liefert folglich keinen geeigneten Maßstab für das (molare) Volumen eines Ions. Das molare Volumen der reinen Ionen ist unbekannt und könnte lediglich aus der Extrapolation des scheinbaren molaren Volumens ϕ_v (Gleichung (2.48)) auf unendliche Verdünnung erhalten werden. Dazu würden neben einem Modell geeignete salzspezifische Experimentaldaten benötigt. Zur Lösung dieses Problems wurde in der vorliegenden Arbeit ein Massengitter anstelle des Volumengitters verwendet. Die Größe einer Gitterzelle wurde folglich über die molare Masse von Wasser definiert. Der Idee von Hino und Prausnitz [218] folgend wurden die Ionen hinsichtlich des Platzbedarfs auf dem Gitter als ununterscheidbar behandelt. Die mittlere Segmentanzahl der Ionen wurde mit der molaren Masse des undissoziierten Elektrolyten geteilt durch die stöchiometrische Anzahl gebildeter Ionen zu

$$r_{MX} = \widetilde{M}_{MX} / (\nu \cdot \widetilde{M}_w) \quad (4.2)$$

berechnet.

Diese Konvention hat zu Folge, dass der von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] angegebene Parametersatz (Tabelle 5.1) zur Beschreibung wässriger PEG-Lösungen nicht verwendet werden konnte. Eine Neuanpassung der Modellparameter wurde durchgeführt (Kapitel 4.2). Zur Modellierung wässriger PNIPAAm-Lösungen wurden die Modellparameter ebenfalls angepasst. Für das inkompressible Gittermodell ist die freie Enthalpie G gleich der freien Energie F .

Das Assoziationsmodell von Dorn und Enders [98] liefert einen Beitrag der Selbstassoziation von Wasser zur freien Enthalpie der Lösung. Es gilt mit Gleichung (3.6) für die freie Mischungsenthalpie der Selbstassoziation von Wasser im Bezugszustand der ideal athermischen Mischung:

$$\frac{\Delta_{\text{mix}} G_{\text{asso}}}{k_B T} = 4 \cdot \bar{x}_w \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot \bar{x}_w - \beta_{ww}}{\bar{x}_w \cdot (2 - \beta_{ww}^0)} \right) + \beta_{ww} - \bar{x}_w \cdot \beta_{ww}^0 \quad (4.3)$$

Darin ist β_{ww}^{0w} der Assoziationsbruch der Selbstassoziate im reinen Wasser, \bar{x}_w ist der Segmentmolenbruch von Wasser. Für ein Massengitter sind die Segmentmolenbrüche gleich den Massenbrüchen. Das Assoziationsgleichgewicht in Gleichung (3.8) vereinfacht sich entsprechend zu:

$$\exp \left\{ -\frac{\Delta F_{ww}}{k_B T} \right\} = \frac{(2 \cdot \bar{x}_w - \beta_{ww})^2}{\beta_{ww}} \quad (4.4)$$

Es ergibt sich ein Beitrag der Selbstassoziation des Wassers zum osmotischen Koeffizienten (Gleichung (4.5)) und zum mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten (Gleichung (4.6)), welche im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung formuliert sind. Es erfolgte dementsprechend die Übertragung des Assoziationsbeitrags aus dem Bezugszustand der ideal athermischen Mischung in den Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung.

$$\begin{aligned} \nu \cdot \tilde{M}_w \cdot \tilde{m}_{MX} \cdot [1 - \phi]_{\text{asso}} &= 4 \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot \bar{x}_w - \beta_{ww}}{\bar{x}_w \cdot (2 - \beta_{ww}^{0w})} \right) + \beta_{ww} - \beta_{ww}^{0w} + \ln(\bar{x}_w) \\ &+ \left(1 - \frac{1}{r_{MX}} \right) \cdot (1 - \bar{x}_w) + \frac{1 - \bar{x}_w}{\bar{x}_w} \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\left[\ln(\gamma_{\pm}^{*,\tilde{m}}) \right]_{\text{asso}} = r_{MX} \cdot (\beta_{ww} - \beta_{ww}^{0w}) + \ln \left(\frac{1 - \bar{x}_w}{1 - x_w} \right) - (1 - r_{MX}) \cdot (1 - \bar{x}_w) + \ln \left(\frac{x_w}{r_{MX}} \right) \quad (4.6)$$

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Assoziationsbrüche nach Gleichung (4.4) liefert die Selbstassoziation von Wasser nach Gleichung (4.3) ebenfalls einen Beitrag zur scheinbaren molaren Enthalpie ${}^\phi L$ und Wärmekapazität ${}^\phi c_p$.

Aufgrund des Beitrags der Selbstassoziation von Wasser zur freien Exzessenthalpie wurden die Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für NaCl, NaBr, KCl, KI, CaCl₂ und MgSO₄ neu angepasst. Außer für KI wurde für alle Salze eine Temperaturabhängigkeit der Modellparameter eingeführt und parametrisiert (Kapitel 4.4).

Die Anpassung der Parameter des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz [455] und des Elastizitätsbeitrags [28] sind in den Kapiteln 4.3 und 4.1 beschrieben.

Bei der Modellierung ternärer Stoffsysteme musste zunächst die Definition der Molalität geklärt werden. Hino und Prausnitz [218] betrachten die Mischung aus Wasser und Polymer als Lösungsmittel. Diese Konvention hat zur Folge, dass die Umrechnung zwischen der Molalität (Pitzer-Gleichung [390, 399, 400]) und den Segmentmolenbrüchen (Assoziationsmodell [98]) von der Zusammensetzung des gemischten Lösungsmittels abhängt. Das „reine Lösungsmittel“ als Grenzfall bei der Umrechnung zwischen ideal athermischer Mischung und ideal verdünnter Lösung hängt dann vom Verhältnis des Wassers zum Polymer ab. Diese Definition verursacht bei der Verallgemeinerung der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] erhebliche Probleme. In der vorliegenden Arbeit wurde daher reines Wasser als Lösungsmittel betrachtet. Salz und Polymer sind dementsprechend gelöste Spezies. Zur Kombination mit der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] wurde das Assoziationsmodell [98] in den Bezugszustand der idealen Mischung und mit den daraus gebildeten Grenzaktivitätskoeffizienten für die gelösten Spezies auf den Bezugszustand der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] umgerechnet.

Die Anpassung der Parameter des Assoziationsmodells für das Massengitter erfolgte mit der von Dorn und Enders [98] beschriebenen Vorgehensweise. Zur Neuanpassung der Parameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] wurde die mittlere relative quadratische Abweichung

(MSRD, „mean square relative deviation“) nach Gleichung (4.7) berechnet.

$$\text{MSRD} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\frac{X_i^{\text{calc}} - X_i^{\text{exp}}}{X_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (4.7)$$

Darin ist X_i eine beliebige physikalisch Größe. Die Verwendung des relativen Fehlers anstelle des absoluten Fehlers ermöglicht es, die unterschiedlichen Größenordnungen der physikalischen Größen innerhalb einer Anpassung auszugleichen. Der natürliche Logarithmus der Wasseraktivität und des MIAC wurde als Anpassungsgröße anstelle der nicht-logarithmierten Größe verwendet, da so die sehr geringen Abweichungen der Werte von eins im verdünnten Bereich besser berücksichtigt werden konnten. Die MSRDR einer gegebenen physikalischen Größe X_i wurden gebildet, arithmetisch mit dem Anteil der Datenpunkte der Größe X_i an der Gesamtanzahl aller verwendeten Datenpunkte gemittelt und die auf diese Weise erhaltene Zielgröße minimiert. Sofern für das jeweilige Salz verfügbar, wurden zur Anpassung folgende physikalische Größen verwendet:

- Natürlicher Logarithmus der Wasseraktivität und des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten
- Lösungs- und Verdünnungsenthalpien
- Scheinbare molare Wärmekapazitäten

Die Anpassung der Parameter des KK-Ansatzes [455] mittels LLE-Daten und Quellungsdaten, sowie die Anpassung der Netzwerkfunktionalität an die Quellgradkurve in reinem Wasser wurde jeweils mittels Minimierung der Fehlerquadratsumme durchgeführt.

4.1 Elastizitätsmodell

Die Charakterisierung der Netzwerkstruktur des Polymergels erfolgt nach Hüther und Maurer [9] und Hüther et al. [20, 25] mit den Herstellungsbedingungen (ζ_{GM} , y_c und ζ_{start}). Daraus sind die Anzahl der im Netzwerk vorhandenen Polymerketten und deren molare Masse berechenbar, sofern zwei maßgebliche Annahmen über das Netzwerk getroffen werden: Der Polymerisationsgrad aller Netzwerkketten zwischen zwei Knotenpunkten sei identisch und die Anzahl der an einen Knoten gebundenen Netzwerkketten sei für alle Knotenpunkte identisch. In der Literatur (z.B. [2, 165, 238]) zu experimentellen Untersuchungen des Quellverhaltens von PNIPAAm-Gelen in Lösung wird üblicherweise der Syntheseprozess beschrieben, eine Molmassenverteilung oder Charakteristika der Verteilung werden hingegen nicht angegeben. Ebenso wie die Verteilung der molaren Masse der Netzwerkketten ist die Verteilung der Vernetzungsfunktionalität nicht bekannt. Vom theoretischen Standpunkt bindet MBA bei idealer, d.h. vollständiger, Vernetzung vier Netzwerkketten pro Knotenpunkt. Bei der Synthese einer Gelprobe ist die ideale Vernetzung hingegen nicht sichergestellt, es bilden sich lose Kettenenden, Ringschlüsse und Verschlaufungen (Abbildung 2.1). Ansätze zur Abschätzung der Anzahl der Netzwerkdefekte (z.B. [46]) basieren wiederum auf Annahmen und sind nicht experimentell überprüfbar. Die Verwendung von Modellparametern zur Kompensation der resultierenden Unsicherheit ist üblich.

In der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich zur Monodispersitätsannahme davon ausgegangen, dass die Nichtidealität der Vernetzung sich mit einer effektiven Netzwerkfunktionalität ϕ_{eff}

quantifizieren lässt. Diese ist direkt mit der zahlenmittleren Molmasse der Polymerketten verknüpft und so mit dem thermodynamischen Modell gekoppelt. Die Unterscheidung der einzelnen Netzwerkdefekte (Abbildung 2.1) gelingt damit nicht, ist allerdings auch nicht relevant, sofern davon ausgegangen werden kann, dass die untersuchte Gelprobe hinreichend viele Netzwerkketten enthält und somit bei gleichen Synthesebedingungen makroskopisch vergleichbare Eigenschaften aufweist. Althans [18] diskutiert auf Basis einer irreversiblen Trübung die Möglichkeit der Anisotropie in vernetztem PNIPAAm. Für die Modellierung stellt eine Richtungsabhängigkeit der Geleigenschaften ein bedeutendes Problem dar, da insbesondere der Druck in der Gelphase dann nicht länger als skalare Größe betrachtet werden kann. Dies stünde im Widerspruch zur Definition einer Phase, welche die Grundlage der thermodynamischen Modellierung bildet.

Bei der Modellierung der Gelquellung wurde in der vorliegenden Arbeit das Elastizitätsmodell von Miao et al. [28] in Gleichung (2.54) verwendet, damit ein maximaler Quellgrad des Gels abgebildet werden kann. In Gleichung (2.54) kann C_{Netz} im Sinne von Hüther et al. [9, 20, 25] als anpassbarer Modellparameter behandelt werden, der die Nichtidealität der Vernetzung (Kapitel 2.4) berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Netzwerkkonstante allerdings mit einem von Arndt und Sadowski [24] vorgeschlagenen Ausdruck als Funktion der effektiven Netzwerkfunktionalität ϕ_{eff} ersetzt:

$$C_{\text{Netz}} = \frac{\phi_{\text{eff}} - 2}{\phi_{\text{eff}}} \quad (4.8)$$

Der Idee von Arndt und Sadowski [24] folgend, wird in der vorliegenden Arbeit anstelle C_{Netz} die effektive Netzwerkfunktionalität ϕ_{eff} als anpassbarer Parameter betrachtet. Die Variable α in Gleichung (2.54) ist der Deformationsfaktor, welcher ein Maß für den volumetrischen Quellgrad ist. Dieser ist nach Gleichung (4.9) definiert.

$$\alpha^3 = \frac{V}{V_0} = \frac{\bar{v} \cdot r_{NC}}{\bar{x}_{NC} \cdot \bar{v}_{NC}} \quad (4.9)$$

V ist das Volumen der gequollenen Gelphase. V_0 ist das Volumen der Gelphase im spannungsfreien Zustand, welches, Arndt und Sadowski [24] folgend, als Volumen der trockenen Gelmatrix modelliert wird. \bar{v} ist das segmentmolare Volumen der gequollenen Gelphase nach Gleichung (4.11) und \bar{v}_{NC} das segmentmolare Volumen der Netzwerkketten.

$$\bar{v} = \frac{\bar{x}_{NC}}{r_{NC}} \cdot \tilde{v}_{0NC} + \bar{x}_w \cdot \tilde{v}_w \quad (4.10)$$

Das molare Volumen von Wasser ist aus Gleichung (4.14) mit der Molmasse zugänglich. Das molare Volumen der Netzwerkketten \tilde{v}_{0NC} ergibt sich aus Gleichung (4.11).

$$\tilde{v}_{0NC} = y_c \cdot \tilde{v}_{0,c} + (1 - y_c) \cdot \tilde{v}_{0,NIPAAm} \quad (4.11)$$

Der Beitrag des Salzes zum Volumen der Gelphase wurde vernachlässigt. Der Deformationsfaktor bei maximaler Ausdehnung α_{max} der Netzwerkketten in Gleichung (2.54) wurde nach Miao et al. [28] mittels Gleichung (4.12) aus dem Polymerisationsgrad der Netzwerkketten λ

(Gleichung (2.58)) berechnet.

$$\alpha_{\max} = \sqrt{\lambda} \quad (4.12)$$

Hüther et al. [9, 20, 25] oder auch Poschlad und Enders [21] verwendeten ebenfalls ein einparametrisches Elastizitätsmodell und berechnen den Modellparameter aus dem Quellgrad bei einer frei gewählten Temperatur (meist 25 °C). Diese Methode hat den Vorteil, dass nur ein experimentelle Quellungsdatenpunkt zur Parameteranpassung benötigt wird. Eine physikalische Begründung der Wahl einer bestimmten Temperatur gibt es jedoch nicht. Ungeeignet wären lediglich Quellgrade im geschrumpften Bereich, da diese große relative experimentelle Unsicherheiten (teilweise im Bereich von 100%) aufweisen. Im Bereich eines experimentellen maximalen Quellgrads kann die effektive Netzwerkfunktionalität ebenfalls nicht angepasst werden: Wie aus Gleichung (2.54) hervorgeht, divergiert die freie Energie im Grenzfall $\alpha = \alpha_{\max}$ und der maximale Quellgrad wird bei keiner Temperatur erreicht. Dieses Verhalten ist auch anhand der von Arndt und Sadowski [24] berechneten Quellgradkurven in Wasser als Funktion der Temperatur zu erkennen.

Um die bestmögliche Wiedergabe der Quellgradkurve zu erreichen, wurde der Parameter an die experimentellen Quellgrade in reinem Wasser von Althans [18] bis zu einer minimalen Temperatur von 283,15 K angepasst. Das Minimum der Fehlerquadrate wird mit folgendem Wert erreicht:

$$\phi_{\text{eff}} = 2,3217$$

Dieser ist charakteristisch für die untersuchte Gelprobe [18] ($y_c = 0,01$, $\zeta_{\text{start}} = 0,0001$ und $\zeta_{GM} = 0,08$) und daher nicht auf Gelproben mit abweichenden Zahlenwerten des Starter-, Vernetzer- oder Gelmatrixanteils anwendbar. Arndt und Sadowski [24] finden für ein Gel mit vergleichbaren Herstellungsbedingungen einen Wert von $\phi_{\text{eff}} = 2,24$. Aufgrund der u.a. von Althans [18] festgestellten Abhängigkeit der Geleigenschaften von der Synthesetemperatur und des Reaktormaterials (Glas oder Stahl) bei der Synthese ist die Übertragbarkeit des Parameters auf andere Gelproben gleicher Herstellungscharakteristik nicht immer gegeben.

4.2 Assoziationsmodell

4.2.1 PEG + Wasser

Im binären System aus Wasser und PEG mit der einfachsten Variante des Modells von Dorn und Enders [98] entfällt die Reinstoffassoziation von PEG und es ist lediglich die Selbstassoziation von Wasser im Reinstoff zu berücksichtigen. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, führt eine Erweiterung des Assoziationsschemas nicht zu einer deutlichen Verbesserung der Wiedergabe experimenteller Trübungstemperaturen. In der einfachsten Version des Modells [98] werden sieben anpassbare Parameter verwendet: A_{wp} , B_{wp} , C_{wp} , $\Delta E_{ww}/T$, Δ_{ww} , $\Delta E_{wp}/T$ und Δ_{wp} . Zur Neuanpassung der Modellparameter für das Massengitter wurde die von Dorn und Enders [98] geschilderte Methode verwendet. Bei dieser Methode wird der Assoziationsenergieparameter $\Delta E_{ww}/T$ für die Selbstassoziation von Wasser a priori festgelegt und die übrigen Parameter abhängig davon angepasst. In der vorliegenden Arbeit wurde $\Delta E_{ww}/T$ auf den von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] verwendeten Wert festgelegt. Dorn [100] zufolge konnte die Größenordnung des Zahlenwerts dieses Parameters mit spektroskopischen Befunden

validiert werden. Zur Parametrierung wurden die experimentelle LCST von Saeki et al. [55] für PEG 2.290/8.000, die experimentelle UCST von Saeki et al. [55] für PEG 2.290 und von Bae et al. [63] für PEG 8.000 verwendet. Zudem wurde das Minimum der Mischungsenthalpie wässriger Lösungen von PEG 6.000 bei 298,15 K aus den experimentellen Daten von Dorn und Enders [98] und der Polymermassenbruch der PEG-reichen Phase in wässriger PEG 2.290 Lösung bei $T = 469$ K von Saeki et al. [55] verwendet. Der Polymerisationsgrad des PEG wurde mit der molaren Masse der Ethylenoxid-Wiederholeinheit von $\widetilde{M}_{EO} = 44,03 \text{ g mol}^{-1}$ berechnet.

4.2.2 PNIPAAm + Wasser

Zur Beschreibung der Flüssig-Flüssig-Entmischung in wässriger Lösung wurde in der vorliegenden Arbeit das Modell von Dorn und Enders [98] adaptiert. Das in Abbildung 4.1 gezeigte Assoziationsschema lässt, wie bei PEG, mehrere Modellvarianten zu. Der Einfluss unterschiedlicher Endgruppen wird darin nicht berücksichtigt.

Im einfachsten Fall werden die potenziellen Donorstellen (Wasserstoff am Stickstoff) des PNIPAAm vernachlässigt und lediglich die Akzeptorstellen (freie Elektronenpaare des Sauerstoff) berücksichtigt. Aufgrund der Übernahme der Werte für $\Delta E_{ww}/T$ und Δ_{ww} aus der Anpassung mit PEG erfordert diese Modellvariante die Anpassung von fünf Modellparametern: A_{wp} , B_{wp} , C_{wp} , $\Delta E_{wp}/T$ und Δ_{wp} . Zur Anpassung dieser Parameterwerte wurden experimentelle Entmischungstemperaturen aus der Literatur [18, 21, 122] verwendet. Ausschlaggebend für

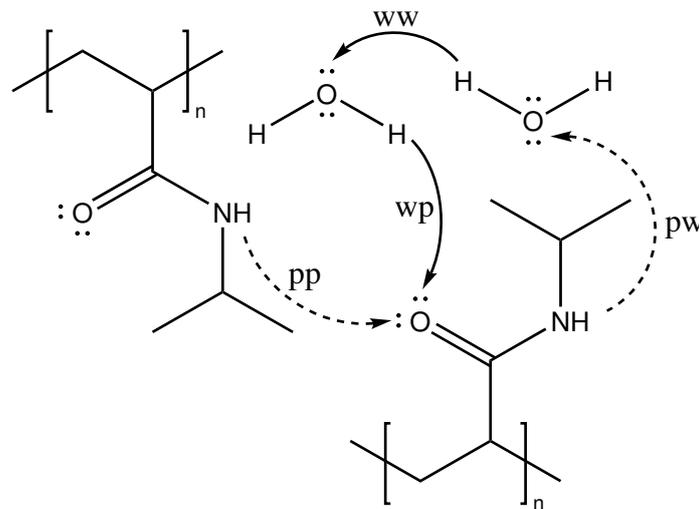


Abbildung 4.1: Assoziationsschema von unvernetztem PNIPAAm in Wasser. Die gestrichelten Assoziationswechselwirkungen wurden nicht im Modell abgebildet.

die Auswahl der zur Anpassung verwendeten experimentellen Trübungstemperaturen war die Vergleichbarkeit der Herstellungsbedingungen des PNIPAAm. Wie aus Tabelle 3.2 hervorgeht, sind die Datensätze von Gomes de Azevedo et al. [122] für PNIPAAm 301.500, Poschlad und Enders [21] für PNIPAAm 73.800 und Althans [18] für PNIPAAm 40.000 aufgrund gleicher Herstellungsbedingungen vergleichbar. Aus keiner der drei Arbeiten ist eine LCST zuverlässig bestimmbar. Es wurden im Fall von PNIPAAm keine h^E -Daten zur Anpassung der Modellparameter verwendet.

4.3 Koningsveld-Kleintjens-Ansatz

Die Modellierung der Dispersionswechselwirkungen zwischen Polymer und Elektrolyt wurde mit einem Beitrag zu freien Exzessenthalpie modelliert, welcher mathematisch die Form des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz [455] aufweist (Gleichung (4.13)). \bar{g}_{ivL}^E ist die freie Exzessenthalpie pro Mol Gitterzellen im Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung (ivL).

$$\frac{\bar{g}_{ivL}^E}{RT} = \left(p_0 + \frac{p_1(T)}{1 + p_2 \cdot \bar{x}_p} \right) \cdot \bar{x}_{MX} \cdot \bar{x}_p \quad (4.13)$$

Die ideal verdünnte Lösung wird in der vorliegenden Arbeit als Bezugszustand des auf dem Koningsveld-Kleintjens-Ansatz [455] basierenden Ausdrucks für die freie Exzessenthalpie gewählt, da der Bezugszustand der ideal athermischen Mischung die Existenz des dissoziierten Elektrolyts in reiner Form voraussetzt und nicht bestimmt werden kann. In Gleichung (4.13) sind p_0 , $p_1(T)$ und p_2 anpassbare Modellparameter. Eine Abhängigkeit des Parameters p_1 von der molaren Masse wird von Koningsveld und Kleintjens [455] diskutiert, hier jedoch vernachlässigt. In der Arbeit von Koningsveld und Kleintjens [455] wird der Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung (4.13) als eine geschlossene Form des Wechselwirkungsparameters der FH-Theorie [31–34] angegeben.

In Systemen aus Polymer und Elektrolyt ist vermutlich insbesondere die Dissoziation des Elektrolyten aufgrund der sehr viel geringeren Dielektrizitätskonstante des Polymers gegenüber der von Wasser deutlich weniger stark ausgeprägt. Experimentelle Studien zu binären Stoffsystemen aus den untersuchten Polymeren PEG bzw. PNIPAAm und Elektrolyten (NaCl, NaBr, KCl, KI, CaCl₂ und MgSO₄) sind nach bestem Wissen und Gewissen jedoch nicht bekannt. Die Anpassung der Modellparameter p_0 , $p_1(T)$ und p_2 für die Zwecke dieser Arbeit muss folglich mittels experimenteller Daten des pseudo-ternären Stoffsystems erfolgen. Zur Minimierung der Anzahl der auf diese Weise zu bestimmenden Parameter wurde die Temperaturabhängigkeit von p_1 vernachlässigt und der Parameter p_0 zu null gesetzt.

Zur Beschreibung der wässrigen Zweiphasensysteme aus Wasser + Elektrolyt + PEG wurden die zwei Modellkonstanten p_1 und p_2 salzspezifisch und unter Berücksichtigung der Modellbeiträge der Assoziation (Kapitel 4.2) und der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] (Kapitel 4.4) aus experimentellen Daten [175, 192, 201] bei einer ausgewählten molaren Masse des PEG und einer ausgewählten Temperatur berechnet. Dazu wurde der von Ho-Gutierrez et al. [175] tabellierte kritische Punkt für Wasser + NaCl + PEG 8.000 bei 333,15 K verwendet. Taboada et al. [192] und Rasa et al. [201] geben keinen kritischen Punkt an. In diesen beiden Fällen, d.h. für Wasser + KCl + PEG 4.000 bei 333,15 K und für Wasser + MgSO₄ + PEG 10.000 bei 295 K, wurde die Kurve durch die Mittelpunkte der Konnoden zum Schnittpunkt mit der Binodale extrapoliert. Die mit dieser Methode gefundenen kritischen Punkte wurden zur Berechnung der Modellparameter p_1 und p_2 verwendet. Es wurde nur eine geringe Sensitivität gegenüber der erhaltenen kritischen Zusammensetzung festgestellt. Die berechneten Mischungslücken selbst und deren Abhängigkeit von der Temperatur und der molaren Masse sind als Extrapolation des Modells zu verstehen.

Experimentelle Daten zu wässrigen Zweiphasensystemen aus PEG mit NaBr, KI oder CaCl₂ sind nach bestem Wissen und Gewissen nicht bekannt.

Für Systeme aus Wasser, starkem Elektrolyten und PNIPAAm sind zwei Fälle zu unterscheiden:

Einerseits der Fall des linearen Polymers und andererseits der Fall vernetzter PNIPAAm-Hydrogele. Während, wie in Kapitel 3 dargestellt, in Systemen mit linearem PNIPAAm eine Mischungslücke auftritt, führt die Zugabe von Salz zu einer wässrigen Lösung zur Änderung des Quellgrads eines damit in Kontakt stehenden Gels. Die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und den Ionen des dissoziierten Elektrolyten unterscheiden sich in den beiden Fällen nicht. Die Anpassung der Parameter des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz in Gleichung (4.13) an die thermodynamischen Eigenschaften wässriger Salzlösungen von unvernetztem PNIPAAm ist daher prinzipiell möglich. Dabei muss der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften der PNIPAAm-Probe berücksichtigt werden. In der Literatur sind diese allerdings teilweise nicht angegeben und unterscheiden sich zwischen Arbeiten, die eine Gelprobe untersuchen und solchen, die das lineare Polymer synthetisieren. Althans [18] untersucht neben linearem PNIPAAm auch Hydrogele, die unter denselben Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, etc.) allerdings ohne Verwendung eines Vernetzers, hergestellt werden. Zudem führt Althans [18] eine umfassende Studie zum Einfluss unterschiedlicher Elektrolyte auf das Trübungsverhalten des unvernetzten Polymers in Lösung und das Quellverhalten der korrespondierenden Gele durch. Zur Entwicklung des Modells wurden daher die Daten von Althans [18] verwendet. Die Trübungstemperaturen in wässriger Salzlösung von Althans [18] liegen im verdünnten Bereich und decken nicht den gesamten Bereich der bei der Quellung untersuchten Salzmassenbrüche ab. Zur Verbesserung der Wiedergabe wurden die Parameter des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz (Gleichung (4.13)) daher an die isotherme Quellgradkurve bei 25 °C angepasst. Dazu wurde die Summe der Fehlerquadrate bei gegebener Salzkonzentration zwischen dem experimentellen und dem berechneten Quellgrad minimiert.

4.4 Pitzer-Gleichung

Die Modellierung wässriger Salzlösungen ist im Rahmen dieser Arbeit auf einen Druck von 1 bar und den korrespondierenden Temperaturbereich flüssigen Wassers eingeschränkt. Die isobare Temperaturabhängigkeit der Dichte von reinem Wasser ρ_1 wurde mit einem quadratischen Zusammenhang in der reziproken Temperatur (Gleichung (4.14)) korreliert.

$$\rho_1 = (358,8121 \pm 4,0154) \text{ kg/m}^3 + \frac{(357\,631,62 \pm 2521,13) \text{ kg K m}^{-3}}{T} + \frac{(-49\,877\,828 \pm 393\,307) \text{ kg K}^2 \text{ m}^{-3}}{T^2} \quad (4.14)$$

Diese Korrelation wurde an die Tabellenwerte von Wagner et al. [44] angepasst. Diese Vorgehensweise ist gegenüber der Berechnung der Dichte von Wasser als Funktion des Drucks und der Temperatur mit einer geeigneten Zustandsgleichung ohne Verlust der Genauigkeit deutlich einfacher. Für die Beschreibung der relativen Dielektrizitätskonstante von Wasser ε_r als Funktion der Temperatur und des Drucks entwickelten Bradley und Pitzer [402] eine empirische Korrelation (Gleichung (4.15)).

$$\varepsilon_r = 4 \cdot \pi \cdot \left[c_1 \cdot \exp \left\{ c_2 \cdot T + c_3 \cdot T^2 \right\} + \left(c_4 + \frac{c_5}{c_6 + T} \right) \cdot \ln \left(\frac{c_7 + \frac{c_8}{T} + c_9 \cdot T + p}{c_7 + \frac{c_8}{T} + c_9 \cdot T + 1000} \right) \right] \quad (4.15)$$

Die Koeffizienten c_i wurden unverändert aus der Originalquelle [402] (dort als U_i bezeichnet) entnommen. Aus den Gleichungen (3.2), (4.14) und (4.15) resultiert eine komplexe

Temperaturabhängigkeit des Debye-Hückel-Koeffizienten A_{DH} (Gleichung (3.1b)). Es stellt sich das Problem, einen geeigneten funktionalen Zusammenhang zur Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ in Gleichung (3.1c) und C_{MX}^ϕ in Gleichung (3.1d) zu finden und diesen zum Anderen mittels experimenteller Daten bei unterschiedlichen Temperaturen zu parametrieren. In der Literatur (z.B. [39, 378]) werden gute Ergebnisse mit folgender Methode erzielt: Die scheinbare molare Wärmekapazität ${}^\phi c_p$ wird nach Gleichung (2.46) aus der Temperaturableitung der scheinbaren molaren Enthalpie ${}^\phi L$ erhalten. Diese wiederum hängt über Gleichung (2.41) mit dem osmotischen Koeffizienten ϕ sowie dem mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm}^{*,\tilde{m}}$ und damit letztendlich mit der freien Exzessenthalpie G_{ivL}^E zusammen (Gleichung 2.38). Die scheinbare molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung c_p^∞ ist ebenfalls von der Temperatur abhängig. Nach Gleichung (2.47) ist sie mit der integralen Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung $\Delta_{sol}h^\infty$ verknüpft, wobei die Größen für die unendliche Verdünnung aus dem Grenzübergang $\tilde{m}_{MX} \rightarrow 0$ erhalten werden. Die molare Wärmekapazität des reinen kristallinen Elektrolyten ist experimentell bestimmbar. Die in Gleichung (4.16) angenommene Temperaturfunktion für ${}^\phi c_p^\infty$ wurde von Silvester und Pitzer [39] vorgeschlagen und für die vorliegende Arbeit übernommen.

$${}^\phi c_p^\infty = c_{p,0MX}(cr) + q_{2,MX} + 2 \cdot q_{3,MX} \cdot T + 3 \cdot q_{4,MX} \cdot T^2 \quad (4.16)$$

In diesem Zusammenhang wird ferner ein Ausdruck für die molare Wärmekapazität des festen (=kristallinen) Elektrolyten als Funktion der Temperatur benötigt. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Ausdruck kann mit Ausnahme von $MgSO_4$, welches mehrere unterschiedlichen Hydrate bildet, allgemein nach Gleichung (4.17) formuliert werden.

$$c_{p0,MX}(cr) = a_{1,MX} + a_{2,MX} \cdot T + a_{3,MX} \cdot T^2 \quad (4.17)$$

Dabei handelt es sich um eine vereinfachte Darstellung der Beziehung von Chase Jr. [40], wobei die Koeffizienten $a_{1,MX}$, $a_{2,MX}$ und $a_{3,MX}$ an die Originalkorrelation [40] angepasst wurden. Die Koeffizienten $a_{i,MX}$ in Gleichung 4.17 sind salzspezifisch und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Einsetzen von Gleichung (4.16) in die Gleichung (2.47) und deren Integration über die Temperatur liefert den in Gleichung (4.18) angegebenen Ausdruck für die scheinbare molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung $\Delta_{sol}h^\infty$.

$$\Delta_{sol}h^\infty = q_{1,MX} + q_{2,MX} \cdot T + q_{3,MX} \cdot T^2 + q_{4,MX} \cdot T^3 \quad (4.18)$$

Darin ist die Integrationskonstante, $q_{1,MX}$, aus experimentellen $\Delta_{sol}h^\infty$ -Daten zugänglich. Zur Berechnung der Löslichkeit, d.h. dem SLE der wässrigen Salzlösung mit dem reinen kristallinen Anhydrat des Salzes, in Abhängigkeit der Temperatur wurde nach Gleichung (4.19) über die Temperaturabhängigkeit des Quotienten $\Delta_{sol}h^\infty/T^2$ integriert.

$$\begin{aligned} -\nu \cdot \tilde{R} \cdot \ln(\tilde{m}_{MX} \cdot \gamma_{\pm}^{*,\tilde{m}}) &= \frac{\Delta_{sol}g^\infty}{T} = - \int \frac{\Delta_{sol}h^\infty}{T^2} dT \\ &= \frac{q_{1,MX}}{T} + q_{2,MX} \cdot \ln(T) + q_{3,MX} \cdot T + \frac{q_{4,MX}}{2} \cdot T^2 + q_{5,MX} \end{aligned} \quad (4.19)$$

Die Parameter $q_{i,MX}$, $\forall i = 1, \dots, 4$ sind aus der Anpassung nach Gleichung (4.18) bekannt. Der unbekannte Parameter $q_{5,MX}$ ist aus in der Literatur [35] tabellierten Werten von $\Delta_{sol}g^\infty$ bei

bekannter Temperatur zugänglich. Zur Berechnung der scheinbaren molaren Wärmekapazität ϕ_{c_p} wird die erste und zweite Temperaturableitung der Parameter $\beta_{MX}^{(i)}$ und C_{MX}^ϕ benötigt [39, 378]. Silvester und Pitzer [39] folgend wurde die Differentialgleichung (4.20) zur Berechnung der Temperaturableitungen aufgestellt, wobei Z einer der Modellparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ oder C_{MX}^ϕ ist.

$$\frac{Z_{-1}}{T} + Z_0 + Z_1 \cdot T = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right)_{p, \tilde{m}_{MX}} + \frac{2}{T} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, \tilde{m}_{MX}} \quad (4.20)$$

Im Unterschied zu Silvester und Pitzer [39] wurde allerdings für alle Parameter derselbe Ausdruck für die Temperaturfunktion (linke Seite in Gleichung (4.20)) verwendet. Dieser ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Elektrolyten gültig. Die beispielsweise von Silvester und Pitzer [39] für NaCl gefundenen Parameterwerte konnten zudem aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Selbstassoziationsgleichgewichts von Wasser, welche im Modell dieser Arbeit enthalten ist, nicht übernommen werden. Eine Neuanpassung wurde durchgeführt. In Gleichung (4.20) sind Z_i die Koeffizienten des empirischen Ausdrucks für die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C_{MX}^ϕ . Aus der Lösung der Differentialgleichung (4.20) wird die erste Ableitung des Parameters Z nach der Temperatur erhalten:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, \tilde{m}_{MX}} = \frac{Z_{-1}}{2} + \frac{Z_0 \cdot T}{3} + \frac{Z_1 \cdot T^2}{4} + \frac{k_{Z,1}}{T^2} \quad (4.21)$$

Die Integrationskonstante $k_{Z,1}$ wird aus dem Wert der ersten Temperaturableitung des Modellparameters bei einer frei wählbaren Bezugstemperatur berechnet.

$$k_{Z,1} = Z^L(T_{\text{ref}}) \cdot T_{\text{ref}}^2 - \frac{Z_{-1} \cdot T_{\text{ref}}^2}{2} - \frac{Z_0 \cdot T_{\text{ref}}^3}{3} - \frac{Z_1 \cdot T_{\text{ref}}^4}{4} \quad (4.22)$$

Dazu wird in Gleichung (4.21) die Temperatur durch die Referenztemperatur ersetzt und der Wert der ersten Temperaturableitung des Parameters bei der Referenztemperatur, $Z^L(T_{\text{ref}}) = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, \tilde{m}_{MX}} \Big|_{T_{\text{ref}}}$, als bekannte Größe angenommen. Die daraus resultierende Gleichung kann durch Äquivalenzumformung nach $k_{Z,1}$ umgestellt werden. Der erhaltene Ausdruck in Gleichung (4.22) wird in die allgemeine Form der Gleichung (4.21) eingesetzt. Gleichung (4.23) wird erhalten.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, \tilde{m}_{MX}} &= Z_{-1} \cdot \frac{(T^2 - T_{\text{ref}}^2)}{2 \cdot T^2} + Z_0 \cdot \frac{(T^3 - T_{\text{ref}}^3)}{3 \cdot T^2} \\ &+ Z_1 \cdot \frac{(T^4 - T_{\text{ref}}^4)}{4 \cdot T^2} + \frac{T_{\text{ref}}^2}{T^2} \cdot Z^L(T_{\text{ref}}) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Nun ist anstelle von $k_{Z,1}$ (Gleichung (4.21)) die Größe $Z^L(T_{\text{ref}})$ unbekannt. In der vorliegenden Arbeit wurde $Z^L(T_{\text{ref}})$ für den jeweiligen Elektrolyten aus den experimentellen $\Delta_{\text{sol}}h$ -, $\Delta_{\text{dil}}h$ - und $\phi_{c_p, MX}$ -Daten bei der Referenztemperatur durch Anpassung der Konzentrationsabhängigkeit erhalten. Aufgrund der Häufung der experimentellen Daten bei 298,15 K für die meisten starken Elektrolyte wurde diese Temperatur als Referenzwert, T_{ref} , gewählt. Die Integration von Gleichung (4.21) liefert einen Ausdruck für die Modellparameter in Abhängigkeit der Temperatur (Gleichung (4.24)).

$$Z(T) = \frac{Z_{-1} \cdot T}{2} + \frac{Z_0 \cdot T^2}{6} + \frac{Z_1 \cdot T^3}{12} - \frac{k_{Z,1}}{T} + k_{Z,2} \quad (4.24)$$

Damit ist die Berechnung des osmotischen Koeffizienten und des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Temperatur möglich.

$$k_{Z,2} = Z(T_{\text{ref}}) - \frac{Z_{-1} \cdot T_{\text{ref}}}{2} - \frac{Z_0 \cdot T_{\text{ref}}^2}{6} - \frac{Z_1 \cdot T_{\text{ref}}^3}{12} + \frac{k_{Z,1}}{T_{\text{ref}}} \quad (4.25)$$

$k_{Z,2}$ ist wiederum eine Integrationskonstante und aus der Anpassung der Konzentrationsabhängigkeit von ϕ und MIAC erhältlich. Es gilt allgemein für die Temperaturabhängigkeit eines Modellparameters Z mit den Gleichungen (4.21), (4.22), (4.23), (4.26) und (4.25):

$$\begin{aligned} Z(T) = & Z_{-1} \cdot \left(\frac{T}{2} + \frac{T_{\text{ref}}^2}{2 \cdot T} - T_{\text{ref}} \right) + Z_0 \cdot \left(\frac{T^2}{6} + \frac{T_{\text{ref}}^3}{3 \cdot T} - \frac{T_{\text{ref}}^2}{2} \right) \\ & + Z_1 \cdot \left(\frac{T^3}{12} + \frac{T_{\text{ref}}^4}{4 \cdot T} - \frac{T_{\text{ref}}^3}{3} \right) + \left(T_{\text{ref}} - \frac{T_{\text{ref}}^2}{T} \right) \cdot Z^L(T_{\text{ref}}) + Z(T_{\text{ref}}) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Zur Parametrierung des Beitrags der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E zum Modell in Gleichung (4.1) wurden für die in dieser Arbeit untersuchten Salze experimentelle osmotische Koeffizienten, mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten, Lösungs- und Verdünnungsenthalpien und scheinbare molare Wärmekapazitäten verwendet. Die verwendeten Datensätze und Quellenangaben sind in tabellarischer Form in den folgenden Unterkapiteln (Kapitel 4.4.1-4.4.6) für die jeweiligen Salze zusammengestellt. Folgendes Vorgehen wurde zur Parametrierung angewendet:

1. Parametrierung einer Korrelation für $c_{p,0MX}(cr)$ nach Gleichung (4.17) (nicht für MgSO_4)
2. Anpassung einer Korrelation für ϕc_p^∞ (Gleichung (4.16)) und $\Delta_{\text{sol}} h^\infty$ (Gleichung (4.18))
3. Bestimmung von $Z^L(T_{\text{ref}})$ in Gleichung (4.23) und $Z(T_{\text{ref}})$ in Gleichung (4.26) bei $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$
4. Bestimmung von $Z(T \neq T_{\text{ref}})$ aus der Minimierung des MSRD bei jeder Einzeltemperatur
5. Gewinnung von Startwerten für die Koeffizienten Z_{-1} , Z_0 , Z_1 und Z_2 aus den Ergebnissen des vorherigen Schritts
6. Direktes Anpassen der Koeffizienten Z_{-1} , Z_0 , Z_1 und Z_2 an die Gesamtheit der experimentellen Daten (Kapitel 4.4.1-4.4.6)

Die mit dieser Methode erhaltenen Koeffizienten sind in Tabelle 4.6 am Ende des Kapitels 4.4 zusammengefasst. In den nachfolgenden Unterkapiteln (Kapitel 4.4.1-4.4.6) wird der jeweilige Gültigkeitsbereich der gefundenen Parametersätze spezifiziert.

4.4.1 Natriumchlorid

Gemäß der zuvor beschriebenen Methode zur Parametrierung der um die Selbstassoziation von Wasser erweiterten Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] wurde zunächst die molare Wärmekapazität von kristallinem Natriumchlorid, $c_{p,\text{NaCl}}(cr)$, berechnet. Die Parameter für NaCl in Gleichung (4.17) sind in Tabelle 4.6 angegeben und wurden im Fall von NaCl von Silvester und Pitzer [39] übernommen. Damit wurde die scheinbare molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung, $\phi c_{p,\text{NaCl}}^\infty$, nach Gleichung (4.16) und die molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung $\Delta_{\text{sol}} h^\infty$ (Gleichung (4.18)) berechnet. Die Werte der Koeffizienten

wurden von Silvester und Pitzer [39] übernommen und sind in Tabelle 4.6 angegeben. Auf dieser Basis wurde mit den experimentelle Daten in Tabelle 4.1 die Anpassung bei endlichen Konzentration vorgenommen (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.1: Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Natriumchlorid (NaCl) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Scatchard und Prentiss [249] | ϕ | fpd | 0 | 0,001-1,1 | $8,21 \cdot 10^{-4}$ |
| Platford [267] | ϕ | isop | 0 | 0,1-6,0 | $2,19 \cdot 10^{-2}$ |
| Childs und Platford [269] | ϕ | isop | 15 | 0,1-6,0 | $1,88 \cdot 10^{-1}$ |
| Olynyk und Gordon [312] | ϕ | vp | 20-30 | 2,0-sat | $6,58 \cdot 10^{-3}$ |
| Gibbard et al. [313] | ϕ | vp | 25-100 | 1,0-6,1 | $6,98 \cdot 10^{-3}$ |
| Scatchard et al. [314] | ϕ, γ_{\pm} | isop | 25 | 0,1-6,0 | $1,13 \cdot 10^{-1}$ |
| Stokes [274] | ϕ | vp | 25 | 4,0-5,9 | $4,36 \cdot 10^{-4}$ |
| Pepela und Dunlop [315] | ϕ | vp | 25 | 0,5-5,9 | $3,73 \cdot 10^{-2}$ |
| Smith [316] | ϕ | bpe | 60-100 | 0,05-1,0 | $1,90 \cdot 10^{-3}$ |
| Smith und Hirtle [317] | ϕ | bpe | 60-100 | 1,5-4,0 | 1,02 |
| Liu und Lindsay [318] | ϕ | vp | 75-300 | 3,8-sat | $2,35 \cdot 10^{-4}$ |
| Harned und Nims [319] | γ_{\pm} | emf | 0-40 | 0,05-4,0 | $4,51 \cdot 10^{-4}$ |
| Janz und Gordon [320] | γ_{\pm}, ϕ | emf | 15-45 | 0,002-0,1 | $3,79 \cdot 10^{-5}$ |
| Truesdell [321] | γ_{\pm} | emf | 15-50 | 0,1-1,0 | $3,73 \cdot 10^{-4}$ |
| Brown und MacInnes [322] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,005-0,1 | $4,89 \cdot 10^{-4}$ |
| Harned [255] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,001-4,0 | $4,59 \cdot 10^{-4}$ |
| Robinson und Sinclair [323] | γ_{\pm} | isop | 25 | 0,1-4,0 | $9,73 \cdot 10^{-4}$ |
| Criss und Cobble [324] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 0-100 | 0,001-0,03 | $4,05 \cdot 10^{-3}$ |
| Lipsett et al. [325] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 20 | 0,04-6,0 | $8,00 \cdot 10^{-4}$ |
| Benjamin [326] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,02-0,7 | $6,23 \cdot 10^{-5}$ |
| Lipsett et al. [327] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,07-5,5 | $2,42 \cdot 10^{-4}$ |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.1: (*Fortsetzung*) Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Natriumchlorid (NaCl) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|------------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Davies und Ben- son [328] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,5 | $1,82 \cdot 10^{-5}$ |
| Benson und Ben- son [329] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,05-1,3 | $4,99 \cdot 10^{-5}$ |
| Sanahuja und Cesa- ri [330] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,01-0,1 | $6,13 \cdot 10^{-4}$ |
| Sanahuja und Cesa- ri [331] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 30-40 | 0,006-0,1 | $6,09 \cdot 10^{-3}$ |
| Young und Ma- chin [332] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 0-25 | 0,09-6,1 | $3,1 \cdot 10^{-2}$ |
| Gulbransen und Ro- binson [333] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 10-25 | 0,0003-0,8 | $2,47 \cdot 10^{-2}$ |
| Messikomer und Wood [334] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25-100 | 0,04-5,0 | $1,24 \cdot 10^{-1}$ |
| Fortier et al. [264] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,005-1,0 | $3,04 \cdot 10^{-3}$ |
| Fortier et al. [335] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,005-1,0 | $1,86 \cdot 10^{-3}$ |
| Millero et al. [336] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,09-0,8 | $3,16 \cdot 10^{-3}$ |
| Robinson [337] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,0008-0,1 | $1,07 \cdot 10^{-2}$ |
| Young und Vo- gel [338] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,05-6,2 | $2,42 \cdot 10^{-2}$ |
| Ensor und Ander- son [339] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 40-80 | 0,004-5,7 | $8,69 \cdot 10^{-2}$ |
| Mayrath und Wood [308] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 70-100 | 0,007-6,0 | $3,95 \cdot 10^{-2}$ |
| Perron et al. [340] | c_p | cal | 0-45 | 0,03-3,0 | $1,70 \cdot 10^{-1}$ |
| Tanner und Lamb [263] | c_p | cal | 5-85 | 0,04-6,0 | $9,12 \cdot 10^{-2}$ |
| Allred und Wool- ley [341] | c_p | cal | 10-40 | 0,06-2,9 | $3,03 \cdot 10^{-2}$ |
| Picker et al. [342] | c_p | cal | 25 | 0,01-2,0 | $4,03 \cdot 10^{-3}$ |
| Fortier et al. [264] | c_p | cal | 25 | 0,01-3,0 | $1,80 \cdot 10^{-2}$ |
| Randall und Rossi- ni [265] | c_p | cal | 25 | 0,04-2,3 | $1,03 \cdot 10^{-2}$ |
| Randall und Rama- ge [343] | c_p | cal | 25 | 0,07-1,9 | $1,66 \cdot 10^{-2}$ |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.1: (*Fortsetzung*) Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Natriumchlorid (NaCl) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|-------------------------------|----------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Randall und Bis- son [344] | c_p | cal | 25 | 4,0-6,2 | $1,01 \cdot 10^{-2}$ |
| Olofsson [345] | c_p | cal | 25 | 0,06-3,2 | $4,31 \cdot 10^{-2}$ |
| Simard und For- tier [346] | c_p | cal | 25 | 0,01-5,3 | $1,76 \cdot 10^{-1}$ |
| Alary et al. [347] | c_p | cal | 25 | 0,3-5,1 | $4,23 \cdot 10^{-2}$ |
| Likke und Brom- ley [310] | c_p | cal | 80-100 | 0,4-2,1 | $1,83 \cdot 10^{-2}$ |

^a fpd = Gefrierpunktniedrigung, isop = isopiestic, vp = Dampfdruck, bpe = Siedetemperaturerhöhung, emf = elektrochemische Zelle und cal = kalorimetrisch.

^b „sat“ indiziert den Sättigungszustand.

Direkt verwendet wurden die Daten von Gibbard et al. [313], Platford [267], Childs und Platford [269], Scatchard et al. [314], Stokes [274], Liu und Lindsey [318], Smith [316], Smith und Hirtle [317], Janz und Gordon [320], Harned und Nims [319], Janz und Gordon [320], Truesdell [321], Harned [255], Robinson und Sinclair [323], Criss und Cobble [324], Lipsett et al. [325, 327], Benjamin [326], Davies und Benson [328], Benson und Benson [329], Sanahuja und Cesari [330, 331], Young und Machin [332], Young und Vogel [338], Gulbrandsen und Robinson [333], Messikomer und Wood [334], Millero et al. [336], Robinson [337], Ensor und Anderson [339], Fortier et al. [264, 335], Mayrath und Wood [308], Perron et al. [340], Allred und Woolley [341], Picker et al. [342], Fortier et al. [264], Simard und Fortier [346], Alary et al. [347], Tanner und Lamb [263] und Randall und Rossini [265].

Die Daten zur Gefrierpunktniedrigung von Scatchard und Prentiss [249] wurden, Silvester und Pitzer [39] folgend, neu berechnet da diese neuere Reinstoffdaten von Wasser verwendeten. Aus den von Olynyk und Gordon [312] tabellierten Wasseraktivitätsdaten wurden mit Gleichung (2.37) die osmotischen Koeffizienten berechnet. Pepela und Dunlop [315] tabellieren eine G-Funktion, aus welcher die osmotischen Koeffizienten direkt berechnet werden können. Smith [316] und auch Smith und Hirtle [317] geben mit einem Modell geglättete Werte für den osmotischen Koeffizienten und den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten an. Janz und Gordon [320] berechneten die osmotischen Koeffizienten mit der Gibbs-Duhem-Gleichung aus den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten. Die von Brown und MacInnes [322] angegebenen mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten wurden von der Molarität auf die Molalität umgerechnet. Scatchard et al. [314] berechneten mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten mit der Gibbs-Duhem-Gleichung aus osmotischen Koeffizienten. Daten zur Wärmekapazität der Lösung von Randall und Ramage [343], Randall und Bisson [344] und Likke und Bromley [310] wurden mit der von Randall und Rossini [265] angegebenen Beziehung in scheinbare molare Wärmekapazitäten umgerechnet. Die Wärmekapazität von reinem Wasser bei der entsprechenden Temperatur wurde aus Wagner et al. [44] entnommen. Olofsson [345] maß die scheinbare

molare Wärmekapazität mit drei unterschiedlichen Kalorimetern. Die tabellierten Werte für das Reaktionskalorimeter wurden gemittelt, die mit den zwei Strömungskalorimetern gemessenen Werte wurden direkt verwendet.

Die Wärmekapazitätsdaten von Hess und Gramkee [366] für Natriumchlorid sind in 15° Kalorien und pro Gramm Lösung angegeben. Mit der Molmasse von Natriumchlorid (Tabelle 4.6) und der Wärmekapazität von Wasser aus Wagner et al. [44] wurden diese in scheinbare molare Wärmekapazitäten umgerechnet. Die resultierenden Werte zeigen vergleichsweise große interne Variationen, in dem Sinne dass nach der Umrechnung in scheinbare molare Wärmekapazitäten kein eindeutiger Trend mehr zu erkennen war, und wurden daher nicht zur Anpassung der Modellparameter verwendet. Ein möglicher Grund könnte die experimentelle Genauigkeit sein. Die scheinbaren molaren Lösungsenthalpien von Craft und Van Hook [258] wurden nicht zur Anpassung verwendet, da es sich um geglättete Werte handelt, die zudem deutlich von den Daten von Criss und Cobble [324] abweichen.

In Tabelle 4.6 sind die aus der Parametrierung erhaltenen Koeffizienten zusammengefasst. Diese gelten für Natriumchlorid im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C bei einem Druck von 1 bar und Molalitäten bis zur Sättigung.

4.4.2 Natriumbromid

Die Anpassung der Parameter zur Berechnung der Lösungsenthalpie und scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung erfolgt nach der für NaCl beschriebenen Methode. Die molare Wärmekapazität des kristallinen Elektrolyten in Gleichung (4.17) wurde für NaBr mit einer linearen Temperaturabhängigkeit beschrieben. Diese stellt für den interessierenden Temperaturbereich eine Approximation an die von Chase [40] angegebene Korrelation dar. Die Werte der Parameter in Gleichung (4.17) sind in Tabelle 4.6 angegeben. Mit den aus einer Extrapolation der Molalität gegen null erhaltenen scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung von Tanner und Lamb [263] und dem Wert bei 25 °C von Randall und Rossini [265] wurden die Koeffizienten q_2 , q_3 und q_4 von Gleichung (4.16) angepasst. Mit der Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung von Wallace et al. [259] bei 25 °C wurde die Integrationskonstante q_1 (Gleichung (4.18)) bestimmt.

Für Natriumbromid erfolgte die temperaturabhängige Neuanpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung an die in Tabelle 4.2 aufgelisteten experimentellen Daten aus der Literatur.

Tabelle 4.2: Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Natriumbromid (NaBr) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|------------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Scatchard und Prentiss [249] | ϕ , γ_{\pm} | fpd | 0 | 0,001-1,1 | $9,87 \cdot 10^{-3}$ |
| Rard und Archer [250] | ϕ | isop | 25 | 2,0-sat | $3,33 \cdot 10^{-3}$ |
| Penciner und Marcus [251] | ϕ | isop | 25 | 2,8-8,1 | $1,67 \cdot 10^{-3}$ |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.2: (*Fortsetzung*) Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Natriumbromid (NaBr) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|---------------------------|------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Christov [252] | ϕ | isop | 50 | 0,75-6,0 | 1,49 |
| Voigt et al. [253] | ϕ | isop | 100 | 0,5-10,6 | $2,40 \cdot 10^{-1}$ |
| Harned und Crawford [254] | γ_{\pm} | emf | 0-45 | 0,1-4,0 | $4,57 \cdot 10^{-2}$ |
| Harned [255] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,05-4,0 | $1,29 \cdot 10^{-3}$ |
| Harned und Douglas [256] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,03-3,0 | $2,73 \cdot 10^{-3}$ |
| Robinson [257] | γ_{\pm} | vp | 25 | 0,1-4,0 | $1,98 \cdot 10^{-3}$ |
| Craft und Van Hook [258] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 10-75 | 0,378 | $1,33 \cdot 10^{-2}$ |
| Wallace [259] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,03-0,06 | $1,75 \cdot 10^{-3}$ |
| Leung und Millero [260] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,3-1,1 | $1,18 \cdot 10^{-4}$ |
| Wood et al. [261] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,15-3 | $2,46 \cdot 10^{-2}$ |
| Wallace [259] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,002-9,0 | 1,57 |
| Mayrath und Wood [262] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 100 | 0,05-8,0 | $5,31 \cdot 10^{-1}$ |
| Tanner und Lamb [263] | c_p | cal | 0-85 | 0,1-7,6 | $2,91 \cdot 10^{-1}$ |
| Fortier et al. [264] | c_p | cal | 25 | 0,03-1,0 | $1,6 \cdot 10^{-1}$ |
| Randall und Rossini [265] | c_p | cal | 25 | 0,01-1,0 | $5,45 \cdot 10^{-2}$ |

^a fpd = Gefrierpunktniedrigung, isop = isopiestic, vp = Dampfdruck, emf = elektrochemische Zelle und cal = kalorimetrisch.

^b „sat“ indiziert den Sättigungszustand.

Die osmotischen Koeffizienten von Scatchard und Prentiss [249] wurden mit der kryoskopischen Konstante von Wasser [39] neu berechnet. Scatchard und Prentiss [249] geben eine Korrelation für den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten an, welcher mit der Gibbs-Duhem-Beziehung aus dem osmotischen Koeffizienten erhalten wurde. Diese wurden ebenfalls verwendet.

Die übrigen Literaturdaten [250–265] wurde unverändert zur Anpassung übernommen.

Apelblat [246] und Apelblat und Korin [247] maßen den Dampfdruck über gesättigten NaBr-Lösungen bei mehreren Temperaturen und berechneten damit den osmotischen Koeffizienten. Die Daten der beiden Quellen [246, 247] weichen teilweise voneinander ab und wurden daher nicht bei der Anpassung berücksichtigt. Hammerschmid und Robinson [248] geben Verdünnungsenthalpien bei 25 °C als Funktion der Molarität an. Da die Dichte der Lösung nicht bekannt ist, wurden diese Daten nicht bei der Parametrierung berücksichtigt.

Aufgrund der lückenhaften Datenlage im Temperaturbereich ober- und unterhalb von 25 °C ist die Parametrierung des Modells für NaBr im Vergleich zu z.B. NaCl deutlich erschwert. Zudem ist NaBr sehr gut in Wasser löslich ($\tilde{m}_{\text{sat}}(25\text{ °C}) \approx 9,4\text{ mol kg}^{-1}$ [250]), wodurch der abzudeckende Molalitätsbereich groß ist.

4.4.3 Kaliumchlorid

Zur Parametrierung der Wärmekapazität von kristallinem KCl nach Gleichung (4.17) wurde die von Chase [40] entwickelte Korrelation im interessierenden Temperaturbereich linear approximiert. Die Koeffizienten sind in Tabelle 4.6 angegeben. Mit der aus experimentellen Daten extrapolierten scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung von Tanner und Lamb [263] und Rueterjans [367] wurden die Koeffizienten q_2 , q_3 und q_4 (Tabelle 4.6) in Gleichung (4.16) angepasst. Die Integrationskonstante q_1 in Gleichung (4.18) wurde mit dem Mittelwert der von Sanahuja und Cesari [331], Dadgar und Taherian [362] und Partington und Soper [363] zur unendlichen Verdünnung extrapolierten Werte für die Lösungsenthalpie bei 25 °C bestimmt. Der erhaltene Wert ist in Tabelle 4.6 angegeben. In Tabelle 4.3 sind die zur Parametrierung verwendeten Literaturdaten aufgelistet.

Tabelle 4.3: Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Kaliumchlorid (KCl) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|-------------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Scatchard und Prentiss [249] | ϕ | fpd | 0 | 0,001-1,1 | $4,49 \cdot 10^{-4}$ |
| Platford [267] | ϕ | isop | 0 | 0,1-4,0 | $2,43 \cdot 10^{-3}$ |
| Amado und Blanco [348] | ϕ , γ_{\pm} | isop | 10-25 | 0,1-1,0 | $8,36 \cdot 10^{-4}$ |
| Lovelace et al. [349] | ϕ | vp | 20 | 0,05-4,0 | $3,23 \cdot 10^{-3}$ |
| Brown et al. [350] | ϕ | vp | 25 | 0,03-2,4 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ |
| Scatchard et al. [314] | ϕ , γ_{\pm} | isop | 25 | 0,1-4,8 | $1,37 \cdot 10^{-4}$ |
| Davis et al. [351] | ϕ | isop | 45 | 0,5-5,2 | $3,43 \cdot 10^{-2}$ |
| Herrington und Jackson [352] | ϕ | vp | 50-70 | 0,7-3,3 | $1,46 \cdot 10^{-2}$ |
| Fanghänel und Grjothelm [353] | ϕ | isop | 100 | 1,5-7,0 | $1,08 \cdot 10^{-1}$ |
| Patterson et al. [303] | ϕ | isop | 100 | 1,0-4,5 | $3,80 \cdot 10^{-2}$ |
| Jones und Bury [354] | γ_{\pm} | fpd | 0 | 0,1-1,8 | $1,28 \cdot 10^{-3}$ |
| Smith [355] | γ_{\pm} | emf,fpd | 0 | 0,1-3,5 | $1,09 \cdot 10^{-3}$ |
| Harned und Cook [356] | γ_{\pm} | emf | 0-40 | 0,1-4,0 | $3,78 \cdot 10^{-4}$ |
| Hornibrook et al. [357] | γ_{\pm} , ϕ | emf | 15-45 | 0,002-0,1 | $5,34 \cdot 10^{-5}$ |
| Hostetler et al. [358] | γ_{\pm} | emf | 10-50 | 0,02-1,0 | $8,13 \cdot 10^{-5}$ |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.3: (*Fortsetzung*) Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Kaliumchlorid (KCl) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|-------------------------------|------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Harned [255] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,001-4,0 | $3,58 \cdot 10^{-4}$ |
| Pearce und Nelson [359] | γ_{\pm} | vp | 25 | 0,2-sat | $2,05 \cdot 10^{-3}$ |
| Shedlovsky und MacInnes [279] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,005-4,0 | $1,79 \cdot 10^{-4}$ |
| Spencer [360] | γ_{\pm} | fpd | 25 | 0,001-1,5 | $1,06 \cdot 10^{-3}$ |
| Saxton und Smith [361] | γ_{\pm} | bpe | 100 | 0,001-7,8 | $6,22 \cdot 10^{-4}$ |
| Dadgar und Taherian [362] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,01-0,03 | $3,48 \cdot 10^{-3}$ |
| Partington und Soper [363] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,3-4,8 | $3,69 \cdot 10^{-6}$ |
| Sanahuja und Cesari [331] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 25 | 0,01-0,07 | $2,3 \cdot 10^{-4}$ |
| Sanahuja und Cesari [330] | $\Delta_{\text{sol}}h$ | cal | 30 | 0,005-0,06 | $7,72 \cdot 10^{-5}$ |
| Wood et al. [261] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,1-3,0 | $2,95 \cdot 10^{-4}$ |
| Leung und Millero [307] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 30 | 0,2-1,1 | $5,68 \cdot 10^{-3}$ |
| Mayrath und Wood [262] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 100 | 0,02-4,5 | $1,24 \cdot 10^{-2}$ |
| Tanner und Lamb [263] | c_p | cal | 5-85 | 0,1-4,7 | $4,39 \cdot 10^{-3}$ |
| Patterson et al. [364] | c_p | cal | 5-100 | 0,02-0,5 | $3,19 \cdot 10^{-3}$ |
| Urban [365] | c_p | cal | 10-40 | 0,1-2,0 | $7,97 \cdot 10^{-2}$ |
| Hess und Gramke [366] | c_p | cal | 15-45 | 0,01-1,0 | $7,58 \cdot 10^{-2}$ |
| Fortier et al. [264] | c_p | cal | 25 | 0,2-2,0 | $1,30 \cdot 10^{-2}$ |
| Olofsson [345] | c_p | cal | 25 | 0,05-2,1 | $2,67 \cdot 10^{-3}$ |
| Randall und Rossini [265] | c_p | cal | 25 | 0,01-2,5 | $3,59 \cdot 10^{-3}$ |
| Rueterjans et al. [367] | c_p | cal | 30-100 | 0,5-1,8 | $2,61 \cdot 10^{-3}$ |
| Likke und Bromley [310] | c_p | cal | 80-100 | 0,3-1,5 | $1,54 \cdot 10^{-2}$ |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.3: (*Fortsetzung*) Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Kaliumchlorid (KCl) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|--------|----------|----------------------|--------------------|---|------|
|--------|----------|----------------------|--------------------|---|------|

^a fpd = Gefrierpunktniedrigung, isop = isopiestic, vp = Dampfdruck, bpe = Siedetemperaturerhöhung, emf = elektrochemische Zelle und cal = kalorimetrisch.

^b „sat“ indiziert den Sättigungszustand.

Direkt zur Anpassung verwendet wurden die Daten aus Platford [267], Amado und Blanco [348], Scatchard et al. [314], Davis et al. [351], Herrington und Jackson [352], Jones und Bury [354], Smith [355], Harned und Cook [356], Hornibrook et al. [357], Harned [255], Hostetler et al. [358], Shedlovsky und MacInnes [279], Spencer [360], Saxton und Smith [361], Dadgar und Taherian [362], Sanahuja und Cesari [330, 331], Wood et al. [261], Leung und Millero [307], Mayrath und Wood [262], Tanner und Lamb [263], Randall und Rossini [265], Patterson et al. [364], Fortier et al. [264], Olofsson [345] und Rueterjans et al. [367].

Wie bei der Parametrierung für NaCl wurden die osmotischen Koeffizienten aus den experimentellen Daten zur Gefrierpunktniedrigung von Scatchard und Prentiss [249] neu berechnet. Die experimentellen Dampfdrücke von Lovelace et al. [349] liefern bei geringen Molalitäten einen atypischen Verlauf des osmotischen Koeffizienten. Bei etwa 0,7 mol kg⁻¹ wird ein Maximum beobachtet, welches bei LiCl ebenfalls auftritt. Die Daten [349] in diesem Zusammensetzungsbereich wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Oberhalb von $\tilde{m}_{KCl} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ stimmen die berechneten osmotischen Koeffizienten jedoch gut mit den übrigen Quellen [314, 348, 350] überein und wurden daher zur Anpassung verwendet. Brown et al. [350] bestimmten osmotische Koeffizienten mit zwei unterschiedlichen Apparaturen zur Dampfdruckmessung. Der Mittelwert beider Werte wurde zur Parametrierung verwendet. Die von Fanghänel und Grjotheim [353] tabellierten Werte der Wasseraktivität wurden mit Gleichung (2.37) in osmotische Koeffizienten umgerechnet. Hornibrook et al. [357] berechneten osmotische Koeffizienten mit der Gibbs-Duhem-Gleichung aus MIAC-Daten. Die erhaltenen Werten wurden unverändert zur Parametrierung verwendet. Pearce und Nelson [359] bestimmten Wasseraktivitäten und mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten aus Dampfdruckmessungen. Die Berechnung der osmotischen Koeffizienten mit den diesen [359] Wasseraktivitäten (Gleichung (2.37)) führen zu einer starken Streuung der Werte im verdünnten Bereich, wohingegen die Werte des MIAC [359] gut mit den anderen Quellen [255, 279, 314, 348, 356–358, 360] übereinstimmen. Das deutet auf eine im Vergleich zum MIAC höhere Sensitivität des osmotischen Koeffizienten gegenüber experimentellen Unsicherheiten hin. Von Pearce und Nelson [359] wurden nur die mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten zur Anpassung verwendet. Amado und Blanco [348] und Scatchard et al. [314] berechnen aus den osmotischen Koeffizienten mit der Gibbs-Duhem-Beziehung die mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten. Diese wurden für die Anpassung direkt übernommen. Die experimentellen integralen Lösungsenthalpien von Partington und Soper [363] wurden auf die Molalität als Konzentrationsmaß umgerechnet. Urban [365] und Hess und Gramke [366] geben die Wärmekapazität in 15° Kalorien und pro Gramm der Lösung an. Diese Daten wurden mit der Beziehung von Randall und Rossini [265]

in die scheinbare molare Wärmekapazität umgerechnet. Dazu wurde die Molmasse von KCl nach Tabelle 4.6 und die Wärmekapazität des reinen Wassers von Wagner et al. [44] verwendet. Die von Likke und Bromley [310] angegebenen Wärmekapazitäten der Lösung wurden mit dem Ausdruck von Randall und Rossini [265] in scheinbare molare Wärmekapazitäten umgerechnet. Snipes et al. [306] tabellieren Zahlenwerte für die scheinbare molare Enthalpie in Abhängigkeit der Molalität. Die Parametrierung des Modells kann prinzipiell direkt mit diesen Daten [306] erfolgen. Alternativ können daraus Verdünnungsenthalpien berechnet und zur Anpassung verwendet werden (Gleichung (2.42)). Die Berücksichtigung der Daten von Snipes et al. [306] führt bei der Parametrierung des Modells für KCl allerdings zu großen Abweichungen bei der Wiedergabe anderer Datensätze, insbesondere für die osmotischen Koeffizienten [352, 353, 357] und mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten [361] bei Temperaturen oberhalb von 50 °C. Ohne die Daten von Snipes et al. [306] wird insgesamt eine bessere Wiedergabe der experimentellen Daten (Tabelle 4.3) erzielt. Zudem existiert keine weitere Quelle für die Enthalpien wässriger Kaliumchloridlösungen in dem von Snipes et al. [306] untersuchten Wertebereich, welche zum Vergleich herangezogen werden könnte. Dieser Datensatz [306] wurde daher nicht zur Parametrierung des Modells verwendet.

4.4.4 Kaliumiodid

Literaturdaten für Kaliumiodid sind nur in vergleichsweise geringem Umfang verfügbar und auf eine Temperatur von 25 °C konzentriert. Die Datenlage ist nicht ausreichend, um eine temperaturabhängige Neuanpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] durchzuführen. Zudem liegen die verfügbaren Daten [36] im verdünnten Konzentrationsbereich bis etwa 4,5 mol kg⁻¹ vor. Die Sättigung liegt mit 8,23 mol kg⁻¹ bei 11,2 °C bzw. 10,43 mol kg⁻¹ bei 56,65 °C [371] jedoch bei deutlich höheren Molalitäten.

Aufgrund des Beitrags der Selbstassoziation g_{DE}^E (Gleichung (4.1)), welcher ohne den Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E (Gleichung (4.1)) bereits eine steigende Abhängigkeit der freien Exzessenthalpie von der Molalität mit zunehmender Molmasse des Salzes bewirkt, gelingt die Wiedergabe der experimentellen Daten nicht mit einem Wert der Modellkonstante $\alpha_1 = 2,0 \sqrt{\text{kg/mol}}$ [399] (Gleichung (3.1c)). In einigen Arbeiten (z.B. Holmes et al. [304, 388]) wird der Wert der Modellkonstante α_1 neu angepasst und der damit einhergehende Verlust der Allgemeingültigkeit des Modells akzeptiert. In der vorliegenden Arbeit wurde α_1 für die Modellierung wässriger KI-Lösungen diesem Beispiel [304, 388] folgend als anpassbarer Parameter behandelt. Zur Anpassung der Modellparameter wurden die geglätteten Werte für den osmotischen Koeffizienten und mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten von Robinson und Stokes [36] verwendet. Der erhaltene Parametersatz in Tabelle 4.6 gilt bei 25 °C und 1 bar. Die Molalität ist auf ein Maximum von 4,5 mol kg⁻¹ begrenzt. Die Gleichungen (4.18), (4.18) und (4.17) wurden für KI nicht parametrierung, da die Modellierung auf 25 °C begrenzt ist. Darum wurde von der zuvor beschriebenen Vorgehensweise abgewichen und direkt die Werte der Modellparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ oder C_{MX}^ϕ , welche zudem in der vorliegenden Arbeit für KI nicht von der Temperatur abhängen, an die experimentellen Daten [36] angepasst. Da KI ein 1:1 Elektrolyt ist, wird der Modellparameter $\beta_{MX}^{(2)}$ nicht benötigt [399, 400] bzw. hat den Wert null.

4.4.5 Calciumchlorid

Die Zusammenstellung der zur Parametrierung der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] unter Berücksichtigung der Selbstassoziation des Wassers verwendeten Literaturdaten ist in Tabelle 4.4 gegeben. Zur Berechnung der scheinbaren molaren Wärmekapazität nach Gleichung (4.16) wurde die Korrelation der molaren Wärmekapazität von kristallinem CaCl_2 von Chase [40] im interessierenden Temperaturbereich mit einer quadratischen Funktion der Temperatur korreliert (Gleichung (4.17)). Die erhaltenen Koeffizienten sind in Tabelle 4.6 angegeben. Die Koeffizienten q_2 , q_3 und q_4 in Gleichung (4.16) wurden an die scheinbaren molaren Wärmekapazitäten bei unendlicher Verdünnung von Ananthaswamy und Atkinson [284] angepasst und ebenfalls in Tabelle 4.6 aufgelistet. Lösungswärmen wurden nicht zur Anpassung der Modellparameter verwendet, der Koeffizient q_1 in Gleichung (4.18) wurde daher nicht bestimmt.

Tabelle 4.4: Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Calciumchlorid (CaCl_2) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle ^a | Datentyp | Methode ^b | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^{c,d} / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|---|----------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Platford [267] | ϕ | isop | 0 | 0,1-7,0 | $4,06 \cdot 10^{-2}$ |
| Gibbard und Fong ^a [268] | ϕ | fpd | 0 | 0,03-0,7 | $2,15 \cdot 10^{-2}$ |
| Childs und Plat- ford [269] | ϕ | isop | 15 | 0,1-7,0 | $2,75 \cdot 10^{-2}$ |
| Platford [270] | ϕ | isop | 25 | 1,2-3,0 | $1,44 \cdot 10^{-2}$ |
| Rard und Sped- ding [268] | ϕ | isop | 25 | 2,6-8,8 | $6,77 \cdot 10^{-4}$ |
| Robinson [271] | ϕ | isop | 25 | 0,09-2,2 | $1,24 \cdot 10^{-1}$ |
| Spedding et al. [272] | ϕ | isop | 25 | 0,5-2,2 | $2,3 \cdot 10^{-2}$ |
| Stokes [273] | ϕ | isop | 25 | 0,09-10,8 | $1,67 \cdot 10^{-1}$ |
| Stokes [274] | ϕ | vp | 25 | 3,0 | $5,72 \cdot 10^{-4}$ |
| Rard und Clegg [288] | ϕ | isop | 25 | 4,3-10,3 | $1,82 \cdot 10^{-3}$ |
| Bechtold und Newton ^a [284] | ϕ | vp | 35-45 | 3,0-7,0 | $7,18 \cdot 10^{-4}$ |
| Baabor et al. [275] | ϕ | isop | 40 | 0,04-3,1 | $1,06 \cdot 10^1$ |
| Plake ^a [284] | ϕ | bpe | 100 | 0,0001-0,3 | $1,15 \cdot 10^{-1}$ |
| Holmes et al. [276] | ϕ | isop | 108,85 | 0,8-3,3 | $4,5 \cdot 10^{-3}$ |
| McLeod und Gor- don [277] | γ_{\pm}, ϕ | emf | 15-35 | 0,002-0,08 | $1,61 \cdot 10^{-2}$ |
| Mussini und Pagel- la [278] | γ_{\pm} | emf | 25-70 | 0,0001-0,1 | $4,00 \cdot 10^{-3}$ |
| Shedlovsky [279] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,001-0,1 | $2,87 \cdot 10^{-3}$ |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.4: (*Fortsetzung*) Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Calciumchlorid (CaCl_2) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle ^a | Datentyp | Methode ^b | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^{c,d} / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|--|-----------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Harned und Levy ^a [280] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,0001-0,1 | $3,13 \cdot 10^{-3}$ |
| Del Re et al. [281] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,8-7,0 | $2,72 \cdot 10^{-2}$ |
| Del Re et al. [282] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 35 | 1,1-7,0 | $2,76 \cdot 10^{-2}$ |
| Perachon und Thou- rey [283] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,025-3,0 | $2,05 \cdot 10^{-1}$ |
| Parker et al. ^a [284] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25 | 0,0001-6,5 | $2,24 \cdot 10^{-1}$ |
| Leung und Mille- ro [260] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 30 | 0,2-1,0 | $1,86 \cdot 10^{-1}$ |
| Richards und Do- le [285] | $c_p, \Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 20-25 | 0,02-1,1 | $2,20 \cdot 10^{-2}$ |
| Vasilev et al. ^a [284] | c_p | cal | 25 | 0,5-5,7 | $1,18 \cdot 10^{-1}$ |
| Fedyalnov et al. ^a [284] | c_p | cal | 25 | 1,4-5,5 | $1,13 \cdot 10^{-1}$ |
| Karapet'yants et al. ^a [284] | c_p | cal | 25 | 0,8-2,8 | $7,52 \cdot 10^{-2}$ |
| Rutskov ^a [284] | c_p | cal | 25 | 0,6-6,9 | $5,38 \cdot 10^{-2}$ |
| Perron et al. [286] | c_p | cal | 25 | 0,01-0,3 | $2,83 \cdot 10^{-2}$ |
| Spitzer et al. [287] | c_p | cal | 25 | 0,04-0,4 | $8,79 \cdot 10^{-3}$ |
| Gates et al. ^a [284] | c_p | cal | 33,06-76,71 | 0,05-3,0 | $1,09 \cdot 10^{-1}$ |
| Saluja ^a [284] | c_p | cal | 70-100 | 0,02-1,0 | $7,85 \cdot 10^{-2}$ |

^a Die in der angegebenen Sekundärquelle tabellierten Daten wurden übernommen.

^b fpd = Gefrierpunktniedrigung, isop = isopiestic, vp = Dampfdruck, bpe = Siedetemperaturerhöhung, emf = elektrochemische Zelle und cal = kalorimetrisch.

^b „sat“ indiziert den Sättigungszustand.

^d Die experimentellen Daten wurden nur bis zu einer maximalen Molalität von 5 mol kg⁻¹ verwendet.

Die Literaturdaten von Platford [267, 270], Childs und Platford [269], Rard und Spedding [268], Robinson [271], Spedding et al. [272], Stokes [273, 274], Rard und Clegg [288], Baabor et al. [275], McLeod und Gordon [277], Mussini und Pagella [278], Shedlovsky [279], Richards und Dole [285], Del Re et al. [281, 282], Leung und Millero [260], Perron et al. [286] und auch von Spitzer et al. [287] wurden direkt übernommen.

Die von Rard und Spedding [268] angegebenen osmotischen Koeffizienten von Gibbard und Fong [289] wurden übernommen. Ebenso die von Ananthaswamy und Atkinson [284] tabellierten Daten von Plake [290] und von Bechtold und Newton [291]. Aus den isopiestic Molalitäten von Holmes et al. [276] wurden mit der Beziehung von Silvester und Pitzer [39] für NaCl die osmotischen Koeffizienten von Calciumchlorid berechnet. McLeod und Gor-

don [277] berechneten mit der Gibbs-Duhem-Gleichung die osmotischen Koeffizienten aus den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten. Diese Daten [277] wurden direkt übernommen. Staples und Nutall [280] tabellieren mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von Harned und Levy [292], welche ebenfalls unverändert übernommen wurden. Aus den von Ananthaswamy und Atkinson [284] tabellierten Daten von Perachon und Thourey [283] wurden die Verdünnungsenthalpien berechnet. Die ebenfalls dort [284] angegebenen Verdünnungsenthalpien von Parker wurden unverändert zur Anpassung übernommen. Aus den von Richards und Dole [285] angegebenen Daten wurden die scheinbaren molaren Wärmekapazitäten mit der von Randall und Rossini [265] angegebenen Beziehung berechnet. Die Wärmekapazitäten von Vasilev et al., Fedyalnov et al., Karapet'yants et al., Rutskov, Gates et al. und von Saluja wurden aus der Arbeit von Ananthaswamy und Atkinson [284] übernommen. In diesen Fällen war die Originalquelle nicht zugänglich.

Mit den in Tabelle 4.4 aufgelisteten Literaturdaten wurde die Anpassung der Temperaturkoeffizienten der Modellparameter der Pitzer-Gleichung im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C bei einem bar im Molalitätsbereich von 0 mol kg⁻¹ bis 5,0 mol kg⁻¹ modelliert. In Tabelle 4.6 sind die erhaltenen Parameterwerte angegeben.

4.4.6 Magnesiumsulfat

Im Fall von Magnesiumsulfat wurde nicht Gleichung 4.16 zur Beschreibung der scheinbaren molaren Wärmekapazität im Grenzfall unendlicher Verdünnung verwendet. Entsprechend wurde Gleichung (4.17) für MgSO₄ nicht parametrisiert. Phutela und Pitzer [309] geben eine Korrelation der scheinbaren molaren Wärmekapazität für Magnesiumsulfat bei 20 bar an. Diese wurde unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit für die vorliegende Arbeit übernommen [309]:

$$\begin{aligned} \phi_{c_{p,MgSO_4}}^{\infty} = & \frac{-6,2543 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{T} + 6,5277 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ & - 2,6044 \cdot 10^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2} \cdot T + 4,6930 \cdot 10^{-1} \text{ J mol}^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot T^2 \\ & - 3,2656 \cdot 10^{-4} \text{ J mol}^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot T^3 \end{aligned} \quad (4.27)$$

Die Integrationskonstante ($q_{1,MX}$ in Gleichung (4.18) für die übrigen in dieser Arbeit verwendeten Salze) zur Berechnung der Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung wird von Phutela und Pitzer [309] nicht angegeben. Da infolge der Hydratbildung von MgSO₄ keine Lösungsenthalpien für das Anhydrat verfügbar sind, wurde die Modellierung dadurch nicht eingeschränkt. Eine Übersicht der zur Anpassung verwendeten experimentellen Daten ist in Tabelle 4.5 gegeben.

Tabelle 4.5: Übersicht der zur Anpassung der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für Magnesiumsulfat (MgSO_4) verwendeten Literaturdaten.

| Quelle | Datentyp | Methode ^a | Temperatur / °C | Molalitäts- bereich ^b / mol kg ⁻¹ | MSRD |
|-----------------------------|------------------------|----------------------|--------------------|---|----------------------|
| Brown und Prue [293] | ϕ | fpd | 0 | 0,006-0,1 | $3,38 \cdot 10^{-4}$ |
| Hall und Harkins [294] | ϕ | fpd | 0 | 0,003-0,2 | $2,45 \cdot 10^{-4}$ |
| Isono [304] | ϕ | fpd | 0 | 0,002-0,2 | $8,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Platford [267] | ϕ | isop | 0 | 0,1-3,0 | $1,66 \cdot 10^{-1}$ |
| Childs und Platford [269] | ϕ | isop | 15 | 0,1-3,0 | $8,53 \cdot 10^{-4}$ |
| Archer und Rard [295] | ϕ | isop | 25 | 0,5-3,6 | $1,51 \cdot 10^{-2}$ |
| Guendouzi et al. [296] | ϕ | hygro | 25 | 0,2-3,0 | $8,21 \cdot 10^{-4}$ |
| Libús et al. [297] | ϕ | isop | 25 | 0,1-3,7 | $3,05 \cdot 10^{-2}$ |
| Pitzer [298] | ϕ, γ_{\pm} | calc | 0-25 | 0,0001-3,0 | $2,11 \cdot 10^{-3}$ |
| Robinson und Jones [299] | ϕ, γ_{\pm} | vp | 25 | 0,1-3,0 | $2,90 \cdot 10^{-3}$ |
| Rard und Miller [300] | ϕ, γ_{\pm} | isop | 25 | 0,1-sat | $2,75 \cdot 10^{-2}$ |
| Wu et al. [301] | ϕ | isop | 25 | 0,6-2,6 | $5,29 \cdot 10^{-4}$ |
| Kopecky und Dymes [302] | ϕ | isop | 40 | 0,04-0,2 | $4,09 \cdot 10^{-3}$ |
| Patterson et al. [303] | ϕ | isop | 100 | 1,8-5,0 | $2,23 \cdot 10^{-1}$ |
| Holmes und Mesmer [304] | ϕ | isop | 110 | 0,5-5,5 | $2,33 \cdot 10^{-2}$ |
| Malatesta und Zamboni [305] | γ_{\pm} | emf | 25 | 0,000 05-2,5 | $8,04 \cdot 10^{-2}$ |
| Snipes et al. [306] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 25-80 | 0,002-2,0 | $3,79 \cdot 10^{-2}$ |
| Leung und Millero [307] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 30 | 0,3-1,1 | $1,73 \cdot 10^{-1}$ |
| Mayrath und Wood [308] | $\Delta_{\text{dil}}h$ | cal | 100 | 0,001-2,0 | $4,49 \cdot 10^{-1}$ |
| Phutela und Pitzer [309] | c_p | cal | 75-100 | 0,2-2,2 | $1,03 \cdot 10^{-1}$ |
| Likke und Bromley [310] | c_p | cal | 80-100 | 0,2-0,9 | $1,25 \cdot 10^{-1}$ |

^a fpd = Gefrierpunktniedrigung, isop = isopiestic, vp = Dampfdruck, hygro = hygrometrisch, calc = berechnet, emf = elektrochemische Zelle und cal = kalorimetrisch.

^b „sat“ indiziert den Sättigungszustand.

Die experimentellen Daten von Brown und Prue [293], Platford [267], Childs und Platford [269], Rard und Miller [300], Archer und Rard [295], Guendouzi et al. [296], Libús et al. [297], Robinson und Jones [299], Kopecky und Dymes [302], Patterson et al. [303], Holmes und Mesmer [304], Robinson und Jones [299], Rard und Miller [300], Snipes et al. [306], Leung und Millero [307], Mayrath und Wood [308] wurden unverändert übernommen. Die Datenpunkte von Isono [304] und von Hall und Harkins [294] werden von Rard und Miller [300] angegeben und wurden daraus übernommen. Aus den von Wu et al. [301] angegebenen isopiesticischen Molenbrüchen wurden die isopiesticischen Molalitäten berechnet und zusammen mit den tabellierten osmotischen Koeffizienten verwendet. Die von Pitzer [298] berechneten osmotischen Koeffizienten und mittlere ionischen Aktivitätskoeffizienten im Temperaturbereich unter 25 °C wurden übernommen. Die experimentell bestimmten mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten von Malatesta und Zamboni [305] wurden mit Ausnahme von drei Datenpunkten, bei denen für Molalitäten nahe 0 mol kg⁻¹ Werten des MIAC größer eins berichtet werden, unverändert übernommen. Die experimentellen scheinbaren molaren Wärmekapazitäten von Phutela und Pitzer [309] sind bei 20 bar tabelliert. Unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit wurden diese Daten zur Anpassung der Modellparameter bei 1 bar verwendet. Die Daten von Likke und Bromley [310] wurden mit der Wärmekapazität von reinem Wasser aus Wagner et al. [44] und der molaren Masse von Magnesiumsulfat (Tabelle 4.6) mit der von Randall und Rossini [265] angegebenen Beziehung in scheinbare molare Wärmekapazitäten umgerechnet. Die aus der Parametrierung erhaltenen Koeffizienten der Temperaturfunktionen der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] sind in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: Modellkonstanten und Werte der Koeffizienten für die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für verschiedene Salze. Die angegebenen Parameterwerte gelten nur in Zusammenhang mit der Selbstassoziation des Wassers nach Kapitel 4.2. Es gilt: $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}$.

| Parameter | Gln. | Einheit | NaCl | NaBr | KCl | KI | CaCl ₂ | MgSO ₄ |
|------------------------------------|--------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| \widetilde{M}_{MX} | (4.2) | g mol^{-1} | 58,44 | 102,894 | 74,5513 | 166,0028 | 110,98 | 120,366 |
| b | (3.1b) | $\sqrt{\text{kg/mol}}$ | 1,2 [399] | 1,2 [399] | 1,2 [399] | 1,2 [399] | 1,2 [399] | 1,2 [399, 400] |
| α_1 | (3.1c) | $\sqrt{\text{kg/mol}}$ | 2 [399] | 2 [399] | 2 [399] | 5,0226 $\cdot 10^{-1}$ | 2 [399] | 1,4 [400] |
| α_2 | | $\sqrt{\text{kg/mol}}$ | 0 [400] | 0 [400] | 0 [400] | 0 [400] | 0 [400] | 12 [400] |
| $\beta_{MX,-1}^{(0)}$ | | kg K mol^{-1} | $-5,3429 \cdot 10^{-2}$ | $-3,7847 \cdot 10^{-1}$ | $2,5211 \cdot 10^{-1}$ | 0 | $-1,3282$ | $-1,7754$ |
| $\beta_{MX,0}^{(0)}$ | (4.26) | kg mol^{-1} | $2,9657 \cdot 10^{-4}$ | $2,3759 \cdot 10^{-3}$ | $-1,4885 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $8,5911 \cdot 10^{-3}$ | $1,0639 \cdot 10^{-2}$ |
| $\beta_{MX,1}^{(0)}$ | | $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $-4,3030 \cdot 10^{-7}$ | $-3,7023 \cdot 10^{-6}$ | $2,1758 \cdot 10^{-6}$ | 0 | $-1,3810 \cdot 10^{-5}$ | $-1,5939 \cdot 10^{-5}$ |
| $\beta_{MX,-1}^{(1)}$ | | kg K mol^{-1} | $4,1747 \cdot 10^{-2}$ | $7,2562 \cdot 10^{-1}$ | $-1,7430$ | 0 | $-4,0097$ | $3,8439$ |
| $\beta_{MX,0}^{(1)}$ | (4.26) | kg mol^{-1} | $-4,3898 \cdot 10^{-4}$ | $-5,3584 \cdot 10^{-3}$ | $1,0052 \cdot 10^{-2}$ | 0 | $2,1992 \cdot 10^{-2}$ | $-2,5711 \cdot 10^{-2}$ |
| $\beta_{MX,1}^{(1)}$ | | $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $9,5687 \cdot 10^{-7}$ | $9,3231 \cdot 10^{-6}$ | $-1,4436 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $-2,9607 \cdot 10^{-5}$ | $4,2967 \cdot 10^{-5}$ |
| $\beta_{MX,-1}^{(2)}$ | | kg K mol^{-1} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $1,5712 \cdot 10^2$ |
| $\beta_{MX,0}^{(2)}$ | (4.26) | kg mol^{-1} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-7,9981 \cdot 10^{-1}$ |
| $\beta_{MX,1}^{(2)}$ | | $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $9,3975 \cdot 10^{-4}$ |
| $C_{MX,-1}^\phi$ | | $\text{kg}^2 \text{K mol}^{-2}$ | $-3,9051 \cdot 10^{-3}$ | $8,5309 \cdot 10^{-2}$ | $-7,9610 \cdot 10^{-2}$ | 0 | $6,0208 \cdot 10^{-1}$ | $9,6036 \cdot 10^{-1}$ |
| $C_{MX,0}^\phi$ | (4.26) | $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ | $2,3108 \cdot 10^{-5}$ | $-5,4152 \cdot 10^{-4}$ | $4,6741 \cdot 10^{-4}$ | 0 | $-3,8520 \cdot 10^{-3}$ | $-5,8159 \cdot 10^{-3}$ |
| $C_{MX,1}^\phi$ | | $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$ | $-3,2086 \cdot 10^{-8}$ | $8,4650 \cdot 10^{-7}$ | $-6,8221 \cdot 10^{-7}$ | 0 | $6,1234 \cdot 10^{-6}$ | $8,7859 \cdot 10^{-6}$ |
| $\beta_{MX}^{(0)}(T_{\text{ref}})$ | | kg mol^{-1} | $1,6641 \cdot 10^{-1}$ | $2,9436 \cdot 10^{-1}$ | $1,7466 \cdot 10^{-1}$ | $1,0011 \cdot 10^{-1}$ | $4,2212 \cdot 10^{-1}$ | $5,0318 \cdot 10^{-1}$ |
| $\beta_{MX}^{(1)}(T_{\text{ref}})$ | (4.26) | kg mol^{-1} | $2,9234 \cdot 10^{-1}$ | $4,0878 \cdot 10^{-1}$ | $2,6607 \cdot 10^{-1}$ | $6,9967 \cdot 10^{-1}$ | $2,3965$ | $3,2967$ |
| $\beta_{MX}^{(2)}(T_{\text{ref}})$ | | kg mol^{-1} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-3,5846 \cdot 10^1$ |
| $C_{MX}^\phi(T_{\text{ref}})$ | | $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2}$ | $-1,8173 \cdot 10^{-3}$ | $-1,0718 \cdot 10^{-2}$ | $-6,7296 \cdot 10^{-3}$ | $-8,0772 \cdot 10^{-3}$ | $7,8621 \cdot 10^{-5}$ | $-1,6466 \cdot 10^{-3}$ |

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle 4.6: (*Fortsetzung*) Modellkonstanten und Werte der Koeffizienten für die Temperaturabhängigkeit der Modellparameter der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] für verschiedene Salze. Die angegebenen Parameterwerte gelten nur in Zusammenhang mit der Selbstassoziation des Wassers nach Kapitel 4.2. Es gilt: $T_{\text{ref}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Parameter | Gln. | Einheit | NaCl | NaBr | KCl | KI | CaCl ₂ | MgSO ₄ |
|--------------------------------------|--------|---|------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|------------------------------------|
| $\beta_{MX}^{(0),L}(T_{\text{ref}})$ | (4.26) | $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $6,9839 \cdot 10^{-4}$ | $2,5822 \cdot 10^{-4}$ | $5,1061 \cdot 10^{-4}$ | 0 | $3,6175 \cdot 10^{-4}$ | $5,7839 \cdot 10^{-4}$ |
| $\beta_{MX}^{(1),L}(T_{\text{ref}})$ | | $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $7,8544 \cdot 10^{-4}$ | $1,6075 \cdot 10^{-3}$ | $1,3275 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $3,8784 \cdot 10^{-3}$ | $1,0274 \cdot 10^{-2}$ |
| $\beta_{MX}^{(2),L}(T_{\text{ref}})$ | (4.26) | $\text{kg mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $-1,4606 \cdot 10^{-1}$ |
| $C_{MX}^{\phi,L}(T_{\text{ref}})$ | | $\text{kg}^2 \text{mol}^{-2} \text{K}^{-1}$ | $-1,0599 \cdot 10^{-4}$ | $1,3316 \cdot 10^{-4}$ | $-5,4195 \cdot 10^{-5}$ | 0 | $-1,8782 \cdot 10^{-4}$ | $-3,9689 \cdot 10^{-4}$ |
| $q_{1,MX}$ | (4.18) | J mol^{-1} | $174000,47 [39]^b$ | $394683,2$ | $346143,4$ | | 0 | |
| $q_{2,MX}$ | | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $-1321,7 [39]^b$ | $-3346,3$ | $-2664,6$ | _{-a} | $-12079,4$ | |
| $q_{3,MX}$ | (4.16) | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ | $3,5623 [39]^b$ | $9,6241$ | $7,3943$ | | $35,5225$ | Siehe Gleichung (4.27). |
| $q_{4,MX}$ | | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}$ | $-3,499$ $10^{-3} [39]^b$ | $-9,5501 \cdot 10^{-3}$ | $-7,2263 \cdot 10^{-3}$ | | $-3,5716 \cdot 10^{-2}$ | |
| $q_{5,MX}$ | (4.19) | J mol^{-1} | $7238,03 [39]^b$ | 0 | $14477,5$ | | 0 | |
| $a_{1,MX}$ | | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $45,9403 [39]^b$ | $45,2498$ | $45,8873$ | | $47,4566$ | Gleichung (4.17) |
| $a_{2,MX}$ | (4.17) | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ | $0,016318 [39]^b$ | $0,020694$ | $0,018141$ | _{-a} | $0,1316$ | gilt nicht für MgSO ₄ . |
| $a_{3,MX}$ | | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}$ | $0 [39]$ | 0 | 0 | | $-1,55176 \cdot 10^{-4}$ | |

^a Gleichung (4.16) und Gleichung (4.17) wurden für KI nicht parametrisiert.

^b Werte wurden umgerechnet.

4.5 Vorgehen zur Berechnung des Quellgleichgewichts

Das Vorgehen bei der Berechnung der Übergangstemperatur, sofern ein diskontinuierlicher Übergang aus der gequollenen Gelphase in die geschrumpfte Gelphase vorliegt, wird nachfolgend am allgemeinen Beispiel eines Systems aus Wasser (w) + Salz (s) + nichtionisches Polymer (p) dargestellt. Die Berechnung der Übergangstemperatur stellt den allgemeinsten Fall der Berechnung des Quellgleichgewichts dar. Die übrigen betrachteten Fälle, z.B. die Quellung in reinem Wasser, lassen sich daraus deduzieren. Für die Quellung in reinem Wasser wird ein vergleichbares Vorgehen von Maurer und Prausnitz [30] beschrieben.

Es wurde davon ausgegangen, dass das Salz sowohl in den Gelphasen als auch in der koexistierenden Lösung vorliegt. Nach dem Modell von Maurer und Prausnitz [30] kann das gelbildende Polymer nicht in die Lösung übergehen. Aufgrund der Koexistenz mehrerer Gelphasen werden diese mit hochgestellten römischen Zahlen nummeriert (G_I und G_{II}). Wässrige Salzlösungen neigen nicht zum Phasenzерfall (Kapitel 2.3), weshalb stets nur eine einzige Lösungsphase (L) betrachtet wurde.

Es gelten folgende Gleichgewichtsbedingungen und der Annahme thermischen Gleichgewichts:

$$\mu_w^L = \mu_w^{G_I} \quad (4.28a)$$

$$\mu_w^{G_I} = \mu_w^{G_{II}} \quad (4.28b)$$

$$\mu_s^L = \mu_s^{G_I} \quad (4.28c)$$

$$\mu_s^{G_I} = \mu_s^{G_{II}} \quad (4.28d)$$

$$\mu_p^{G_I} = \mu_p^{G_{II}} \quad (4.28e)$$

Die Gleichungen (4.28) enthalten die acht unbekanntenen Segmentbrüche \bar{x}_w^L , \bar{x}_s^L , $\bar{x}_w^{G_I}$, $\bar{x}_s^{G_I}$, $\bar{x}_p^{G_I}$, $\bar{x}_w^{G_{II}}$, $\bar{x}_s^{G_{II}}$ und $\bar{x}_p^{G_{II}}$. Für jede der drei Gleichgewichtsphasen (L, G_I und G_{II}) gilt die Schließbedingung. Der externe Druck, welcher dem Druck in der Lösungsphase entspricht, ist aufgrund der Inkompressibilitätsannahme nicht relevant. Daraus resultiert, dass für jede Temperatur maximal ein solches Gleichgewicht existieren kann. Die chemischen Potentiale des Wassers und des Salzes wurden nach Gleichung (2.55) berechnet. Die Stoffmenge des Polymers als Netzwerkbildner in der Gelphase ist aufgrund der Vernetzung unveränderlich. Der Ausdruck in Gleichung (2.55) gilt daher nur für Komponenten, die zwischen den Phase ausgetauscht werden können. Das chemische Potential der nach dem Modell von Maurer und Prausnitz [30] als in der Gelphase gelöst gedachten Polymerketten, μ_p^G , kann mit Gleichung (2.55) folglich nicht berechnet werden. Unter Zuhilfenahme der Gibbs-Duhem-Beziehung (Gleichung 2.3) wurde in der vorliegenden Arbeit eine Lösung für dieses Problem entwickelt. Diese wird nachfolgend dargestellt.

Im ternären Fall geht aus der Gibbs-Duhem-Gleichung im isotherm-isobaren Fall hervor, dass die Änderung des chemischen Potentials des Polymers von den Änderungen der chemischen Potentiale der beiden anderen Komponenten Wasser und Salz abhängt. Aus der Konstanz der Stoffmenge des Polymers in einer Gelphase ergibt sich Gleichung (4.29).

$$d\Delta\mu_p = -\frac{n_w}{n_p}d\Delta\mu_w - \frac{n_s}{n_p}d\Delta\mu_s \quad (4.29)$$

Darin gilt wiederum mit der Produktregel:

$$d\left(\frac{n_w}{n_p}\Delta\mu_w\right) = \frac{n_w}{n_p}d\Delta\mu_w + \frac{\Delta\mu_w}{n_p}dn_w \Leftrightarrow -\frac{n_w}{n_p}d\Delta\mu_w = \frac{\Delta\mu_w}{n_p}dn_w - d\left(\frac{n_w}{n_p}\Delta\mu_w\right) \quad (4.30a)$$

$$d\left(\frac{n_s}{n_p}\Delta\mu_s\right) = \frac{n_s}{n_p}d\Delta\mu_s + \frac{\Delta\mu_s}{n_p}dn_s \Leftrightarrow -\frac{n_s}{n_p}d\Delta\mu_s = \frac{\Delta\mu_s}{n_p}dn_s - d\left(\frac{n_s}{n_p}\Delta\mu_s\right) \quad (4.30b)$$

Einsetzen der Gleichungen (4.30) in Gleichung (4.29) liefert:

$$d\Delta\mu_p = \frac{\Delta\mu_w}{n_p}dn_w - d\left(\frac{n_w}{n_p}\Delta\mu_w\right) + \frac{\Delta\mu_s}{n_p}dn_s - d\left(\frac{n_s}{n_p}\Delta\mu_s\right) \quad (4.31)$$

Die Integration von Gleichgewichtsphase (I) zu Gleichgewichtsphase (II) ergibt dann:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_p^{(II)} - \Delta\mu_p^{(I)} &= \int_{n_w^{(I)}}^{n_w^{(II)}} \frac{\Delta\mu_w}{n_p} dn_w - \frac{n_w^{(II)}}{n_p} \Delta\mu_w^{(II)} + \frac{n_w^{(I)}}{n_p} \Delta\mu_w^{(I)} \\ &+ \int_{n_s^{(I)}}^{n_s^{(II)}} \frac{\Delta\mu_s}{n_p} dn_s - \frac{n_s^{(II)}}{n_p} \Delta\mu_s^{(II)} + \frac{n_s^{(I)}}{n_p} \Delta\mu_s^{(I)} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Die jeweiligen Stoffmengen der Komponenten sind aufgrund der intensiven Formulierung des Modells nicht bekannt. Dementsprechend müssen die Integrale über die Änderung der Zusammensetzung formuliert werden.

Zunächst soll das Integral über die Stoffmenge des Wassers bei Konstanz der Stoffmenge des Salzes betrachtet werden. Der Segmentmolenbruch des Polymers ist dann aufgrund der unveränderlichen Stoffmenge des Polymers ausschließlich eine Funktion von n_w :

$$\bar{x}_p = \frac{r_p \cdot n_p}{n_w + r_s \cdot n_s + r_p \cdot n_p} \quad (4.33)$$

Daraus ergibt sich die Änderung mit der Stoffmenge des Wassers:

$$\frac{d\bar{x}_p}{dn_w} = -\frac{r_p \cdot n_p}{(n_w + r_s \cdot n_s + r_p \cdot n_p)^2} = -\frac{\bar{x}_p^2}{r_p \cdot n_p} \Leftrightarrow dn_w = -\frac{r_p \cdot n_p}{\bar{x}_p^2} d\bar{x}_p \quad (4.34)$$

Zudem ist zu beachten, dass das Verhältnis der Segmentmolenbrüche von Salz und Polymer aufgrund der Konstanz beider Stoffmengen ebenfalls konstant bleibt. Es wird abkürzend die Konstante $K_{w,s}$ eingeführt:

$$K_{w,s} = \frac{r_s \cdot n_s^{(I)}}{r_p \cdot n_p} = \frac{\bar{x}_s^{(I)}}{\bar{x}_p^{(I)}} = \frac{\bar{x}_s^{(Z)}}{\bar{x}_p^{(Z)}} \Leftrightarrow \bar{x}_s^{(Z)} = K_{w,s} \cdot \bar{x}_p^{(Z)} \quad (4.35)$$

In Gleichung (4.35) indiziert (Z) eine zur späteren Integration benötigte „Zwischenphase“. Die Zahlenwerte der Stoffmengen in dieser „Zwischenphase“ sind $n_w^{(Z)} = n_w^{(II)}$ und $n_s^{(Z)} = n_s^{(I)}$. Aus der Schließbedingung folgt dann:

$$\bar{x}_w^{(Z)} = 1 - (K_{w,s} + 1) \cdot \bar{x}_p^{(Z)} \quad (4.36)$$

Die Integration erfolgt nach Gleichung (4.37) unter Berücksichtigung der Beziehungen in Gleichung (4.35) und Gleichung (4.36).

$$\int_{n_w^{(I)}}^{n_w^{(II)}} \frac{\Delta\mu_w}{n_p} dn_w = -r_p \cdot \int_{\bar{x}_p^{(I)}}^{\bar{x}_p^{(Z)}} \frac{\Delta\mu_w(\bar{x}_p)}{\bar{x}_p^2} d\bar{x}_p \quad (4.37)$$

Ausgehend von der Zusammensetzung der Zwischenphase erfolgt die Integration über die Stoffmenge des Salzes bei konstanter Stoffmenge des Wassers. Dabei ist der Segmentmolenbruch der polymeren Komponente eine Funktion der Salzstoffmenge:

$$\bar{x}_p = \frac{r_p \cdot n_p}{n_w + r_s \cdot n_s + r_p \cdot n_p} \quad (4.38)$$

Daraus ergibt sich die Änderung mit der Stoffmenge des Salzes:

$$\frac{d\bar{x}_p}{dn_s} = -\frac{r_s \cdot r_p \cdot n_p}{(n_w + r_s \cdot n_s + r_p \cdot n_p)^2} = -\frac{r_s \cdot \bar{x}_p^2}{r_p \cdot n_p} \Leftrightarrow dn_s = -\frac{r_p \cdot n_p}{r_s \cdot \bar{x}_p^2} d\bar{x}_p \quad (4.39)$$

Das Verhältnis der Segmentmolenbrüche von Wasser und Polymer aufgrund der Konstanz der Stoffmengen ebenfalls konstant. Mit der Konstante $K_{s,w}$ gilt:

$$K_{s,w} = \frac{n_w^{(II)}}{r_p \cdot n_p} = \frac{\bar{x}_w^{(II)}}{\bar{x}_p^{(II)}} = \frac{\bar{x}_w^{(Z)}}{\bar{x}_p^{(Z)}} \Leftrightarrow \bar{x}_w^{(Z)} = K_{s,w} \cdot \bar{x}_p^{(Z)} \quad (4.40)$$

Und mit der Schließbedingung folgt der Zusammenhang von \bar{x}_s mit \bar{x}_p :

$$\bar{x}_s^{(Z)} = 1 - (K_{s,w} + 1) \cdot \bar{x}_p^{(Z)} \quad (4.41)$$

Die Integration erfolgt nach Gleichung (4.42) unter Berücksichtigung der Beziehungen in Gleichung (4.40) und Gleichung (4.41).

$$\int_{n_s^{(I)}}^{n_s^{(II)}} \frac{\Delta\mu_s}{n_p} dn_s = -r_p \cdot \int_{\bar{x}_p^{(Z)}}^{\bar{x}_p^{(II)}} \frac{\Delta\mu_s(\bar{x}_p)}{r_s \cdot \bar{x}_p^2} d\bar{x}_p \quad (4.42)$$

Aus der Kombination von Gleichung (4.40) und Gleichung (4.41) mit der Schließbedingung ist der Segmentmolenbruch des Polymers in der Zwischenphase direkt berechenbar:

$$\bar{x}_p^{(Z)} = \frac{1}{1 + K_{w,s} + K_{s,w}} \quad (4.43)$$

Einsetzen von Gleichung (4.37) und Gleichung (4.43) in Gleichung (4.32) liefert die Gleichge-

wichtsbedingung für die Koexistenz zweier Gelphasen:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_p^{(II)} - \Delta\mu_p^{(I)}}{r_p} &= \frac{\bar{x}_w^{(I)}}{\bar{x}_p^{(I)}} \Delta\mu_w^{(I)} - \frac{\bar{x}_w^{(II)}}{\bar{x}_p^{(II)}} \Delta\mu_w^{(II)} - \int_{\bar{x}_p^{(I)}}^{\bar{x}_p^{(Z)}} \frac{\Delta\mu_w(\bar{x}_p)}{\bar{x}_p^2} d\bar{x}_p \\ &+ \frac{1}{r_s} \cdot \left[\frac{\bar{x}_s^{(I)}}{\bar{x}_p^{(I)}} \Delta\mu_s^{(I)} - \frac{\bar{x}_s^{(II)}}{\bar{x}_p^{(II)}} \Delta\mu_s^{(II)} - \int_{\bar{x}_p^{(Z)}}^{\bar{x}_p^{(II)}} \frac{\Delta\mu_s(\bar{x}_p)}{\bar{x}_p^2} d\bar{x}_p \right] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Die stabilen Übergangsquellgrade und auch die Übergangstemperatur sind gefunden, wenn die chemischen Potentiale des Wassers und des Salzes in Gleichung (4.44) die Werte in der Lösungsmittelphase bei gleicher Temperatur und gleichem externen Druck erreicht haben. Alternativ zur gezeigten Vorgehensweise kann auch die Integrationsreihenfolge umgekehrt werden, d.h. zuerst das Integral von μ_s über n_s bei konstanter Stoffmenge n_w und anschließend das Integral von μ_w über n_w bei konstanter Stoffmenge n_s ausgewertet werden. Die Zusammensetzung der Zwischenphase ist dann jedoch nach der beschriebenen Methode neu zu berechnen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Anwendung des in Kapitel 4 entwickelten Modells (Gleichung (4.1)) unter Verwendung der jeweiligen Parametersätze für die Modellbeiträge (Tabellen 5.1 für Wasser + Polymer, 4.6 für Wasser + Salz und 5.7 bzw. 5.8 für Wasser + Salz + PEG bzw. Wasser + Salz + PNIPAAm) wird nachfolgend im Vergleich zu den vorliegenden Experimentaldaten diskutiert.

5.1 Wasser + lineares Polymer

5.1.1 PEG

Die Modellierung der Phasengleichgewichte in wässrigen PEG-Lösungen erfolgte mittels Gleichung (4.1), wobei nur der Beitrag $\frac{g_{DE}^E}{RT}$ verwendet wurde. Die übrigen Beiträge ($\frac{g_{Pitzer}^E}{RT}$, $\frac{g_{KK}^E}{RT}$ und $\frac{g_{elast}^E}{RT}$) wurden zu null gesetzt. Mit der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Methode wurde der in Tabelle 5.1 angegebene Parametersatz gefunden. Dieser Parametersatz gilt unabhängig von der molaren Masse des PEG. Die Unterschiede zu den Parameterwerten von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] sind in der abweichenden Definition der Segmentanzahl begründet. Die Abbildung 5.1 zeigt das LLE für PEG 2.290 [55] (innere Mischungslücke) und PEG 8.000 [55, 63] (äußere Mischungslücke). Die in der Literatur [55] beschriebene Aufweitung der geschlossenen Mischungslücke mit zunehmender molarer Masse des PEG wird durch das Modell korrekt wiedergegeben. Der untere kritische Entmischungspunkt verschiebt sich mit zunehmender Molmasse des PEG zu tieferen Temperaturen und der obere kritische Entmischungspunkt zu höheren Temperaturen. Beide kritischen Punkte verschieben sich zudem zu niedrigeren Polymermassenbrüchen. Für PEG 8.000 wird der untere Teil des LLE quantitativ abgebildet. Die Übereinstimmung mit den Daten von Saeki et al. [55] ist besser als mit den Daten von Bae et al. [63], was in der Anpassung an die kritische Temperatur von Saeki et al. [55] begründet ist. Die Unterschiede der beiden Datenreihen [55, 63] zeigen zudem die Größenordnung des experimentellen Fehlers bei der Bestimmung der Trübungstemperatur. Der obere Teil der Mischungslücke für PEG 8.000 wird ebenfalls zufriedenstellend wiedergegeben. Es fällt allerdings auf, dass die Zusammensetzung der wasserreichen Gleichgewichtsphase in der Nähe der UCST nicht exakt abgebildet wird. Die Länge der Konnoden in diesem Temperaturbereich wird unterschätzt. Im Fall von PEG 2.290 wird die experimentelle Mischungslücke semiquantitativ wiedergegeben. Wiederum wird die Zusammensetzung der polymerreichen

| Parameter | Einheit | PEG [98, 100] | PEG | PNIPAAm |
|-------------------|------------------|---------------|-----------|----------|
| A_{wp} | - | -0,052 75 | -0,254 88 | 0,738 87 |
| B_{wp} | K | -112,75 | 23,528 | -283,52 |
| C_{wp} | K ² | 74 237 | 48 422 | 0 |
| $\Delta E_{ww}/T$ | JK ⁻¹ | 1550 | 1550 | 1550 |
| Δ_{ww} | - | 0,669 85 | 0,8222 | 0,8222 |
| $\Delta E_{wp}/T$ | JK ⁻¹ | 2162 | 2148 | 1746 |
| Δ_{wp} | - | 0,207 78 | 0,264 51 | 0,787 86 |

Tabelle 5.1: Parameterwerte des Assoziationsmodells für PEG und PNIPAAm in wässriger Lösung. Zum Vergleich sind die für ein Volumengitter von Dorn [100] gefundenen Werte ebenfalls angegeben.

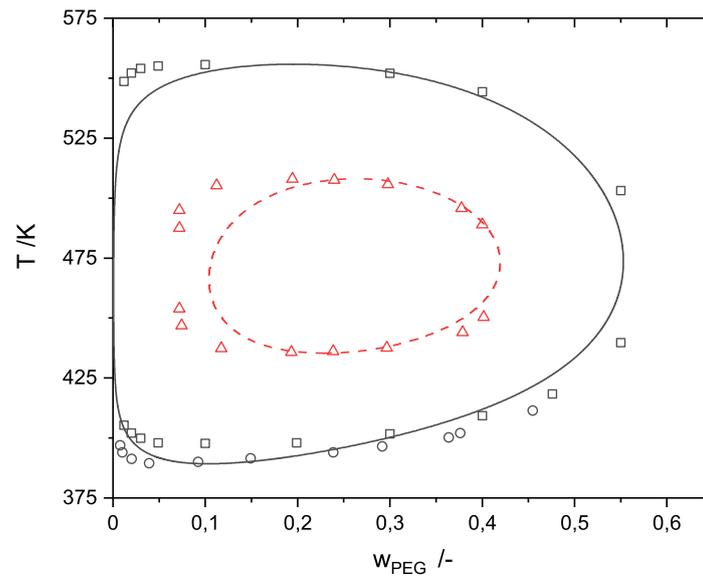


Abbildung 5.1: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im binären System aus Wasser + PEG. Experimentelle Daten für PEG 8.000: \square Bae et al. [63], \circ Saeki et al. [55] und für PEG 2.290: \triangle Saeki et al. [55]. Die mit Gleichung (4.1) und dem Parametersatz in Tabelle 5.1 berechnete Mischungslücke ist mit der durchgezogenen Kurve (PEG 8.000) bzw. gestrichelten Kurve (PEG 2.290) dargestellt.

Phase quantitativ beschrieben, wohingegen für die Zusammensetzung der wasserreichen Phase zu hohe Polymermassenbrüche berechnet werden. Dass für beide molaren Massen die Zusammensetzung der Gleichgewichtsphase im wasserreichen Milieu nicht exakt wiedergegeben wird, kann möglicherweise mit einem Defizit bei der Beschreibung der Selbstassoziation von Wasser in der Mischung erklärt werden. Die Qualität der Wiedergabe gelingt mit dem Modell auf Basis des Massengitters in vergleichbarer Qualität wie mit dem Modell auf Basis des Volumengitters: Die von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] berechnete Mischungslücke für PEG 2.290 unterscheidet sich kaum von der mit dem Modell der vorliegenden Arbeit erhaltenen Mischungslücke.

Dorn und Enders [98] untersuchen zudem eine mögliche Verbesserung der Wiedergabe durch Berücksichtigung der Donorstellen von PEG. Dazu wurden vier zusätzliche Parameter benötigt. Gemessen am erzielten Effekt und der Zunahme der mathematischen Komplexität erschien die Einführung dieser zusätzlichen Parameter für die vorliegende Arbeit nicht gerechtfertigt. Die Parametrierung dieser Modellversion wurde in der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen. Dormidontova [88] vernachlässigt ebenfalls die Donorstellen von PEG und berechnet mit diesem vereinfachten Assoziationsschema die Mischungslücken für PEG 2.290 und PEG 8.000 auf einem Volumengitter. Die berechneten Mischungslücken sind nahezu identisch zu den von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] erhaltenen Ergebnissen. Die Berücksichtigung der Donorstellen von PEG in der darauf [88] aufbauenden Arbeit von Dormidontova [91] wirkt sich hauptsächlich auf PEG mit niedrigen molaren Massen aus. Für PEG 8.000 ist keine Verbesserung der Wiedergabe der experimentellen Trübungstemperaturen zu erkennen. Im Fall von PEG 2.290 hingegen wird die wasserreiche Phase deutlich besser beschrieben.

In Abbildung 5.2 ist der Verlauf der Mischungsenthalpie für PEG 6.000 bei 25 °C dargestellt. Die Wiedergabe gelingt quantitativ. Die experimentellen Daten von Dorn und Enders [98]

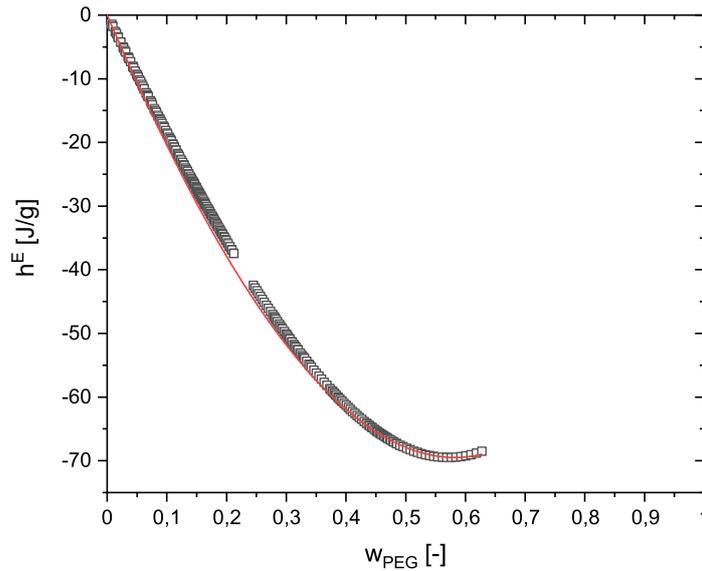


Abbildung 5.2: Mischungsenthalpie im binären System aus Wasser + PEG 6.000 bei 25 °C. Experimentelle Daten: \square Dorn und Enders [98]. Die mit Gleichung (4.1) und den Parameterwerten aus Tabelle 5.1 berechneten Werte sind mit einer durchgezogenen Linie dargestellt.

enden in der Nähe des von Malcolm und Rowlinson [53] für PEG 5.000 gemessenen Fest-Flüssig-Gleichgewichts (SLE). Die Löslichkeitsgrenze für PEG 6.000 wurde von Dorn und Enders [98] nicht bestimmt. Die Modellierung des SLE in wässrigen PEG-Lösungen ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

5.1.2 Lineares PNIPAAm

Zur Modellierung der Phasengleichgewichte in wässrigen Lösungen des linearen PNIPAAm wurde nur der Beitrag $\frac{g_{DE}^E}{RT}$ aus Gleichung (4.1) mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Parameterwerten verwendet. Der Koeffizient C_{wp} des quadratischen Terms der Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters des Dispersionswechselwirkungsbeitrags von der reziproken Temperatur in Gleichung (3.5) wurde zu null gesetzt, um die Berechnung einer geschlossenen Mischungslücke bzw. eine LCST bei hohen und eine UCST bei tiefen Temperaturen alleine auf Basis dieses Modellbeitrags zu vermeiden. Dieser experimentell nicht belegte Effekt tritt bei einigen Literaturmodellen [128, 133] auf. Der in Tabelle 5.1 angegebene Parametersatz ist unabhängig von der Molmasse des Polymers. Die Parametrierung des Modells in der vorliegenden Arbeit (Tabelle 5.1) gilt nur für PNIPAAm-Proben, welche bei 25 °C in Wasser mittels radikalischer Polymerisation mit APS und NaDS synthetisiert wurden.

Abbildung 5.3 gibt den Vergleich der berechneten Trübungstemperaturen mit den experimentellen Werten von Althans [18] für PNIPAAm 40.000, Poschlad und Enders [21] für PNIPAAm 73.800 und von Gomes de Azevedo et al. [122] für PNIPAAm 301.500 an. Die Erweiterung des Assoziationsschemas um die Selbstassoziation des PNIPAAm verbessert die Wiedergabe der experimentellen Entmischungstemperaturen [18, 21, 122] im Vergleich zur einfachen Modellversion kaum, allerdings wird das Modell mathematisch deutlich umfangreicher. Die Berücksichtigung des quadratischen Terms der Temperaturfunktion des FH-Wechselwirkungsparameters in Gleichung (3.5) führte nicht zu einer deutlichen Verbesserung des Ergebnisses. Die Grenzen des Modells liegen hierbei vermutlich in der experimentellen

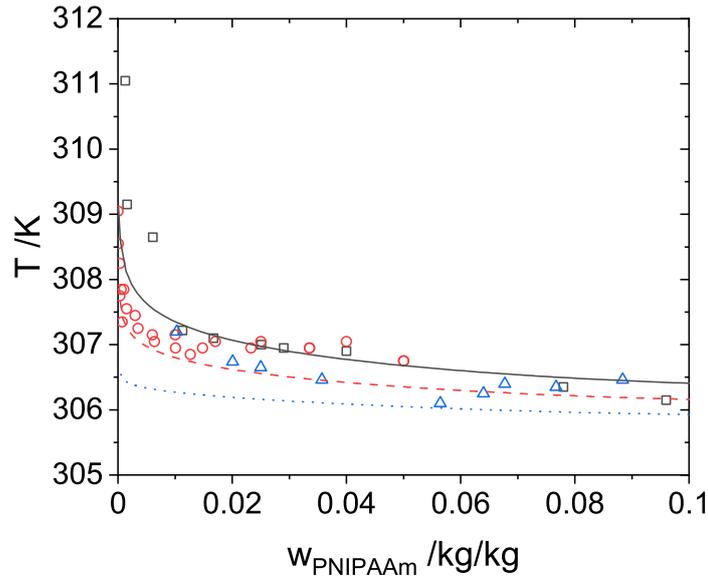


Abbildung 5.3: Trübungstemperaturen wässriger PNIPAAm-Lösungen. Berechnete Kurven für PNIPAAm 40.000 (durchgezogene Linie), PNIPAAm 73.800 (gestrichelte Linie) und PNIPAAm 301.500 (gepunktete Linie). Experimentelle Daten: □ PNIPAAm 40.000 [18], ○ PNIPAAm 73.800 [21] und △ PNIPAAm 301.500 [122].

Genauigkeit der zur Anpassung verwendeten Entmischungsdaten aus der Literatur [18, 21, 122]. Zudem wurde die Parameteranpassung durch gegenseitige Abhängigkeiten der Modellparameter infolge der geringen Anzahl experimenteller Datenpunkte erschwert.

Nach der FH-Theorie [31–34] nimmt die Mischbarkeit mit zunehmender Segmentanzahl des Polymers ab. Nach Gleichung (5.1) hängt der Assoziationsbeitrag zur freien Exzessenthalpie nicht von der Segmentanzahl des Polymers ab.

$$\kappa_{0p} = 2 \cdot \frac{\lambda}{r_p} = 2 \cdot \frac{\widetilde{M}_{NIPAAm}}{\widetilde{M}_w} \quad (5.1)$$

In Gleichung (5.1) ist $\kappa_{0A,i} = \kappa_{0p}$ der freie Assoziationsbruch des Akzeptors „p“ in Gleichung (3.7b). Der Index „i“ entfällt, da im vorliegenden Modell nur ein Typ eines Akzeptors berücksichtigt wurde. λ ist der Polymerisationsgrad, r_p ist die Segmentanzahl unter Bezug auf ein Massengitter und \widetilde{M}_{NIPAAm} bzw. \widetilde{M}_w sind die molaren Massen von N-Isopropylacrylamid (NIPAAm) und Wasser. Folglich kann mit dem Assoziationsmodell von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] aus rein mathematischen Gründen die experimentell gefundene geringe Abhängigkeit der LCST von der Molmasse nicht modelliert werden. Diese ist ausschließlich mit dem Beitrag der ideal athermischen Mischungsentropie festgelegt. Dagegen besteht ein Einfluss des Assoziationsmodells auf die Lage der kritischen Zusammensetzung. Wie aus den experimentellen Daten in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, liegt die Abhängigkeit der Trübungstemperatur von der molaren Masse in einem sehr engen Bereich. Dieser Effekt wird mit dem Modell korrekt abgebildet. Ebenso wird der sehr flache Verlauf der Trübungstemperatur in Abhängigkeit des Polymermassenbruchs qualitativ wiedergegeben. Die beste Wiedergabe der experimentellen Trübungstemperaturen wird im Fall von PNIPAAm 40.000 mit den Daten von Althans [18] erzielt. Bei den experimentellen Trübungstemperaturen von Poschlad und Enders [21] wird insbesondere der Bereich sehr geringer Polymermassenbrüche ($w_p < 0,02$) gut wiedergegeben.

In diesem Bereich stimmt der Trend beider experimentellen Datenreihen [18, 21] mit der aus der FH-Theorie [31–34] vorhergesagten Molmassenabhängigkeit überein. Die Daten [21] bei $w_p \geq 0,02$ liegen oberhalb der von Althans [18] ermittelten Trübungstemperaturen und werden vom Modell daher nicht korrekt wiedergegeben. Die experimentellen Trübungstemperaturen von Gomes de Azevedo et al. [122] werden im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich durch das Modell systematisch unterschätzt. Der Fehler ist mit einer Größenordnung von max. 1 K klein und liegt daher im Bereich der experimentellen Unsicherheit.

5.2 Wasser + Salz

Unter Verwendung der in Tabelle 4.6 angegebenen Parametersätze wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell ausgehend von Gleichung 4.1 osmotische Koeffizienten (Gleichung (3.3a)), mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten (Gleichung 3.4a) und sofern experimentelle Daten verfügbar waren, auch Lösungsenthalpien, Verdünnungswärmen und scheinbare molare Wärmekapazitäten für die wässrigen Lösungen von Natriumchlorid, Natriumbromid, Kaliumchlorid, Kaliumiodid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat berechnet. Zur Berechnung der kalorischen Daten wurden die Temperaturableitungen aus den Gleichungen (3.3a) und (3.4a) gebildet und addiert. Dieses Vorgehen wird beispielsweise von Robinson und Stokes [36] detailliert geschildert. Zudem wurde der Beitrag der Selbstassoziation von Wasser durch Ableiten des Modellbeitrags g_{DE}^E (Gleichung (4.1)) mit der Gibbs-Helmholtz Beziehung (Gleichung (2.9)) berücksichtigt.

Die in den nachfolgenden salzspezifischen Unterkapiteln dargestellten experimentellen Datenreihen und berechneten Kurven der untersuchten Größen wurden für die jeweiligen untersuchten Temperaturen entlang der Ordinate gegen die realen Werte verschoben. Damit wird die Überlagerung der Werte bei den einzelnen Temperaturen vermieden und Lesbarkeit der Abbildungen erhöht.

5.2.1 Natriumchlorid

Der osmotische Koeffizient als Maß für die Wasseraktivität in wässrigen NaCl-Lösungen ist für unterschiedliche Temperaturen als Funktion der Molalität in Abbildung 5.4 aufgetragen. Zum Vergleich wurden die osmotischen Koeffizienten mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechnet und ebenfalls aufgetragen. Mit beiden Modellen gelingt eine sehr gute Wiedergabe der experimentellen Datenpunkte im gesamten dargestellten Temperatur- und Molalitätsbereich. Die Abweichungen sind in der Größenordnung der Unterschiede zwischen den experimentellen Werten. Es ist zu erkennen, dass bei den tieferen Temperaturen eine stärkere Krümmung der Kurve vorliegt. Bei den Temperaturen am oberen Ende des betrachteten Temperaturbereichs verläuft der osmotische Koeffizient oberhalb von etwa 1 mol kg^{-1} nahezu linear. Zur Sättigung hin indiziert das Modell von Silvester und Pitzer [39] einen Wendepunkt des osmotischen Koeffizienten als Funktion der Molalität. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell zeigt diese Eigenschaft weniger ausgeprägt. Die Verlauf des osmotischen Koeffizienten bei 0°C unterscheidet sich deutlich von den übrigen Kurven. Eine mögliche Ursache ist die Nähe zum Gefrierpunkt reinen Wassers. Zudem liegt diese Kurve in der Nähe des Dichtemaximums von reinem Wasser, welches in der vorliegenden Arbeit zwar in Gleichung (4.14) enthalten, nicht aber auf Basis der zugrundeliegenden Wechselwirkungen

beschrieben ist.

In Abbildung 5.5 ist der mittlere ionische Aktivitätskoeffizient wässriger NaCl-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen als Funktion der Molalität dargestellt. Die Übereinstimmung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modells mit dem Experiment ist nahezu quantitativ. Bei 0 °C, 5 °C und 10 °C liegt die berechnete Kurve geringfügig unter den mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechneten Werten. Diese laufen exakt durch die experimentellen Werte, wohingegen das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell den MIAC leicht überschätzt. Für Temperaturen oberhalb von 10 °C ist der Unterschied beider Modelle marginal. Wie auch der osmotische Koeffizient weist der mittlere ionische Aktivitätskoeffizient bei tieferen Temperaturen eine stärkere Krümmung der Abhängigkeit von der Molalität auf. Das Minimum des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Molalität rückt mit steigender Temperatur zu geringeren Molalitäten.

Die scheinbare molare Lösungsenthalpie wässriger Natriumchloridlösungen als Funktion der Molalität ist in Abbildung 5.6 im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 95 °C aufgetragen. Zum Vergleich sind neben der Berechnung mit dem in dieser Arbeit parametrisierten Modell auch die Ergebnisse der Berechnung mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] dargestellt. Im Bereich hoher Temperaturen stimmen die beiden Modelle gut überein. Die vorhandenen Experimentaldaten im Temperaturbereich oberhalb von 40 °C (Tabelle 4.1) sind auf Molalitäten kleiner 0,1 mol kg⁻¹ beschränkt. Es lässt sich folglich keine direkte Aussage über die Korrektheit der berechneten Werte treffen. Da die scheinbare molare Lösungsenthalpie allerdings mit der Temperaturableitung der Aktivitätsgrößen zusammenhängt kann indirekt über die gute Wiedergabe dieser (Abbildung 5.4 und 5.5) zumindest die Plausibilität der Größenordnung abgeleitet werden. Bei 40 °C werden die experimentellen Daten von Craft und Van Hook [258] von beiden Modellen überschätzt. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, wurden diese Daten nicht zur Anpassung verwendet und weichen bei 25 °C von den Daten von Lipsett et al. [327] ab. Diese [327] werden durch beide aufgetragenen Modelle quantitativ wiedergegeben. Bereits ab 30 °C zeigt sich mit abnehmender Temperatur eine zunehmende Abweichung des Modells der vorliegenden Arbeit gegenüber dem Modell von Silvester und Pitzer [39] mit steigender Molalität. Bei Molalitäten oberhalb von 1 mol kg⁻¹ liegen nur die Daten von Craft und Van Hook [258] vor, deren Belastbarkeit nicht geklärt wurde. Die Abweichungen der Modelle liegt in einem Bereich von bis zu 2 kJ mol⁻¹, wobei das Modell von Silvester und Pitzer [39] höhere scheinbare molare Lösungsenthalpien liefert. Diese Diskrepanz macht sich in den Aktivitätsgrößen nur geringfügig bemerkbar. Folglich scheint die Sensitivität der Berechnung der Aktivitätsgrößen aus Enthalpiendaten für NaCl in der Größenordnung zwischen 100 J mol⁻¹ und 1 kJ mol⁻¹ zu liegen.

Der graphische Vergleich der mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell (Gleichung (4.1)) berechneten Verdünnungsenthalpien mit experimentellen Daten erfolgt ohne Angabe der jeweiligen Start- bzw. Endmolalität. Diese sind der jeweiligen, in Tabelle 4.1 genannten, Experimentaldatenquelle zu entnehmen. In Abbildung 5.7 wurden die berechneten Werte (Index „calc“) gegen die Experimentaldaten (Index „exp“) aufgetragen. Auf diese Weise ist direkt zu erkennen, in welcher Qualität die experimentellen Daten wiedergegeben wurden. So zeigt sich für NaCl im Vergleich zu den weiteren in der vorliegenden Arbeit parametrisierten Salzen, für welche Ergebnisse in den folgenden Unterkapiteln diskutiert werden, eine herausragend gute Übereinstimmung. Zum oberen Ende des betrachteten Temperaturbereichs

werden die experimentellen Verdünnungsenthalpien leicht unterschätzt. Aus der Existenz sowohl positiver als auch negativer Werte der Verdünnungsenthalpie lässt sich ableiten, dass (mindestens) ein Extremum in der Abhängigkeit der scheinbaren molaren Enthalpie wässriger NaCl-Lösungen vorliegen muss. Dieser Befund passt zum Trend in Abbildung 5.6. Die scheinbare molare Lösunsenthalpie $\Delta_{\text{sol}}h$ ist gegenüber der scheinbaren molaren Enthalpie ${}^{\phi}L$ lediglich um den Wert der scheinbaren molaren Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung $\Delta_{\text{sol}}h^{\infty}$ verschoben (Gleichung (2.43)), d.h. der Verlauf der Kurve für endliche Molalitäten entspricht dem Verlauf der scheinbaren molaren Enthalpie.

Die scheinbare molare Wärmekapazität wässriger NaCl-Lösungen im Temperaturbereich von 1,5 °C bis 100 °C ist in Abbildung 5.8 aufgetragen. Darin werden die mit dem Modell in Gleichung (4.1) und den Parametern aus Tabelle 4.6 berechneten Werte sowie die aus dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechneten Werte den zur Anpassung verwendeten Experimentaldaten graphisch gegenübergestellt. Oberhalb einer Temperatur von etwa 15 °C wird eine quantitative Wiedergabe der experimentellen Daten mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell erreicht. Die Unterschiede zum Modell von Silvester und Pitzer [39] sind ebenfalls gering. Auffällig ist dabei, dass das Modell von Silvester und Pitzer [39] die experimentellen Daten zur Sättigung hin unterschätzt, wohingegen das Modell der vorliegenden Arbeit eine gute Übereinstimmung bis zur Sättigung aufweist. Unterhalb von 15 °C weisen die berechneten scheinbaren molaren Wärmekapazitäten beider Modelle zwei wesentliche Abweichungen zu den experimentellen Daten auf: Erstens liegt ein Versatz vor, welcher in der scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung begründet liegt. In beiden Modellen wurde dieselbe Parametrierung der scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung ${}^{\phi}c_p^{\infty}$ (Gleichung (4.16)) verwendet. Zweitens ist die Krümmung der berechneten Kurven im Bereich geringer Molalitäten geringer als die experimentellen Datenpunkte indizieren. Sawamura et al. [376] geben die Existenz eines Dihydrats des kristallinen Natriumchlorid bei Temperaturen unter 281 K an. Dieses erzeugten sie [376] durch Kühlungskristallisation und bestimmten die Löslichkeit durch Wägung der Gleichgewichtslösung bei der entsprechenden Temperatur bei bekannter Wassermasse. Das Dihydrat konnte weder mit den Daten von Pinho und Macedo [375] noch von Potter und Clynne [373] oder Langer und Offerman [374] bestätigt werden, da deren Experimente bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden. Es könnte sowohl für den Versatz zwischen experimenteller Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung und berechneter Kurve als auch für deren vom Experiment abweichendes Krümmungsverhalten verantwortlich sein, da damit eine Strukturänderung der Lösung verbunden sein könnte, die durch die verwendeten Modellgleichungen nicht wiedergegeben werden kann. Insbesondere wäre dann die Verwendung der Korrelation der molaren Wärmekapazität des kristallinen Anhydrats (Gleichung (4.17)) nicht mehr korrekt.

In Tabelle 5.2 wird den jeweiligen Temperaturen die Verschiebung des realen Werts im Fall von NaCl zugeordnet.

Die Qualität der Wiedergabe der mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten wässriger NaCl-Lösungen und aufgrund der Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten vom MIAC über die Gibbs-Duhem-Beziehung auch die Qualität der Wiedergabe des osmotischen Koeffizienten bei hohen Molalitäten wurde durch die Berechnung der Löslichkeitskurve von Natriumchloridanhydrat evaluiert. In Abbildung 5.9 ist das berechnete SLE den experimentellen Daten [373–376]

gegenübergestellt. Zur Berechnung wurde die in Gleichung (4.19) angegebene Bedingung gelöst, indem die Molalität numerisch ermittelt wurde. Bei Temperaturen unterhalb von 20 °C zeigt sich eine Abweichung zwischen der berechneten Löslichkeit und der experimentellen Löslichkeit. Dabei unterschätzt das Modell von Silvester und Pitzer [39] die experimentelle Löslichkeit. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte und parametrisierte Modell hingegen ergibt einen stark gekrümmten Verlauf der Löslichkeit mit einem Minimum bei etwas oberhalb von 10 °C. Dieser Verlauf tritt im Experiment nicht auf. Oberhalb von 20 °C verlaufen die berechneten Verläufe beider Modelle parallel. Die berechnete Löslichkeit ist mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] gegenüber dem Modell der vorliegenden Arbeit höher. Dies resultiert aus den Abweichungen der mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten, welche in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Beide Modelle geben die experimentellen Löslichkeiten über einen weiten Temperaturbereich quantitativ wieder. Die Berechnung der Löslichkeit ist sehr sensitiv gegenüber den Werten des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten.

Insgesamt zeigt sich einerseits, dass aufgrund der umfassenden experimentellen Datenlage bei mehreren unterschiedlichen Temperaturen eine gute Parametrierung des Modells für NaCl gelingt. Das SLE (Anhydrat) konnte über einen weiten Temperaturbereich gut beschrieben werden. Die von Silvester und Pitzer [39] vorgenommene physikalische Deutung der Parameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C_{MX}^{ϕ} ist aufgrund der Berücksichtigung des Assoziationsbeitrags nicht auf das in dieser Arbeit entwickelte Modell übertragbar.

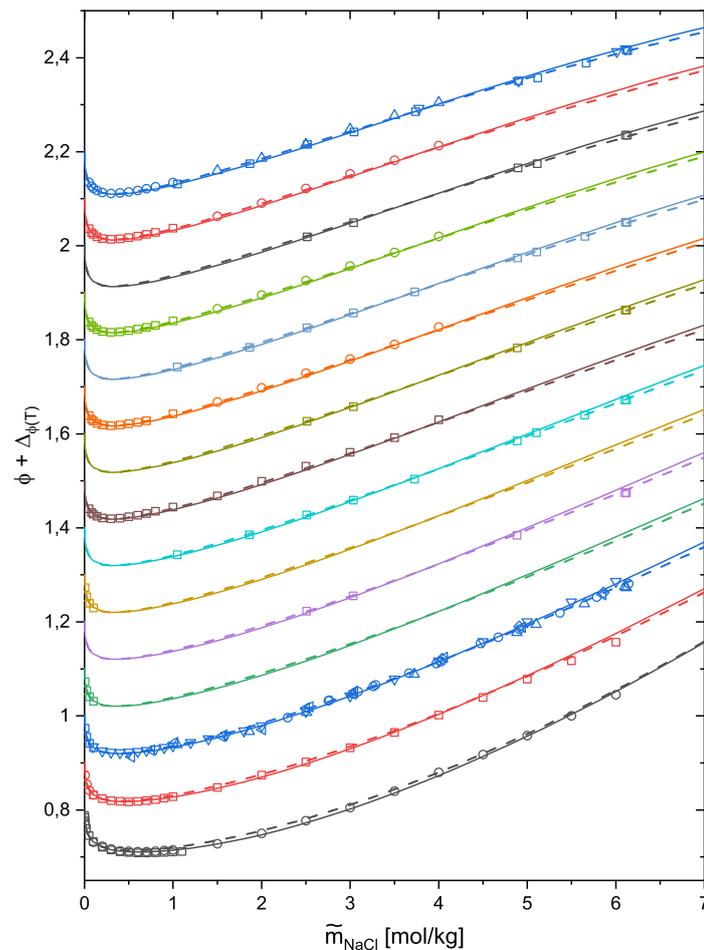


Abbildung 5.4: Osmotische Koeffizienten von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\phi(T)}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.2 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Scatchard und Prentiss [249] und \circ Platford [267]. 15 °C: \square Childs und Platford [269] und \circ Janz und Gordon [320]. 25 °C: \square Janz und Gordon [320], \circ Olynyk und Gordon [312], \triangle Gibbard et al. [313], ∇ Scatchard et al. [314], \diamond Stokes [274] und \triangleleft Pepela und Dunlop [315]. 35 °C: \square Janz und Gordon [320]. 37,5 °C: \square Gibbard et al. [313]. 45 °C: \square Janz und Gordon [320]. 50 °C: \square Gibbard et al. [313]. 60 °C: \square Smith [316] und \circ Smith und Hirtle [317]. 62,5 °C: \square Gibbard et al. [313]. 70 °C: \square Smith [316] und \circ Smith und Hirtle [317]. 75 °C: \square Gibbard et al. [313] und \circ Liu und Lindsay [318]. 80 °C: \square Smith [316] und \circ Smith und Hirtle [317]. 87,5 °C: \square Gibbard et al. [313]. 90 °C: \square Smith [316] und \circ Smith und Hirtle [317]. 100 °C: \square Gibbard et al. [313], \circ Smith [316], \triangle Smith und Hirtle [317] und ∇ Liu und Lindsay [318].

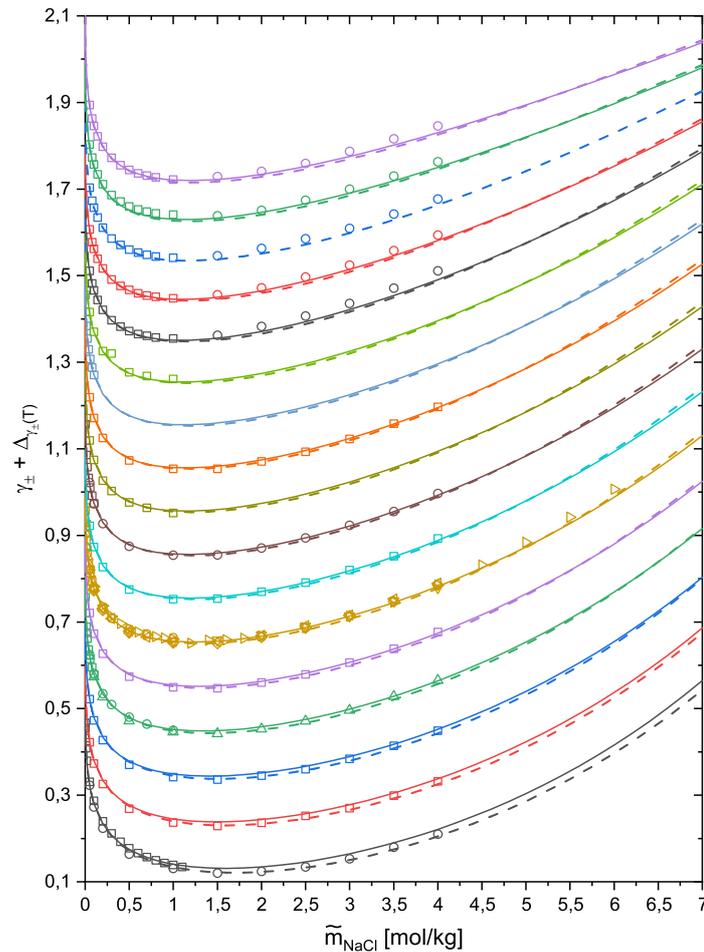


Abbildung 5.5: Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\gamma_{\pm}}(T)$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.2 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: □ Scatchard und Prentiss [249] und ○ Harned und Nims [319]. 5 °C: □ Harned und Nims [319]. 10 °C: □ Harned und Nims [319]. 15 °C: □ Janz und Gordon [320], ○ Truesdell [321] und △ Harned und Nims [319]. 20 °C: □ Harned und Nims [319]. 25 °C: □ Janz und Gordon [320], ○ Truesdell [321], △ Brown und MacInnes [322], ▽ Harned [255], ◇ Harned und Nims [319], ◁ Robinson und Sinclair [323] und ▷ Scatchard et al. [314]. 30 °C: □ Harned und Nims [319]. 35 °C: □ Janz und Gordon [320] und ○ Harned und Nims [319]. 38 °C: □ Truesdell [321]. 40 °C: □ Harned und Nims [319]. 45 °C: □ Janz und Gordon [320]. 50 °C: □ Truesdell [321]. 60 °C: □ Smith [316] und ○ Smith und Hirtle [317]. 70 °C: □ Smith [316] und ○ Smith und Hirtle [317]. 80 °C: □ Smith [316] und ○ Smith und Hirtle [317]. 90 °C: □ Smith [316] und ○ Smith und Hirtle [317]. 100 °C: □ Smith [316] und ○ Smith und Hirtle [317].

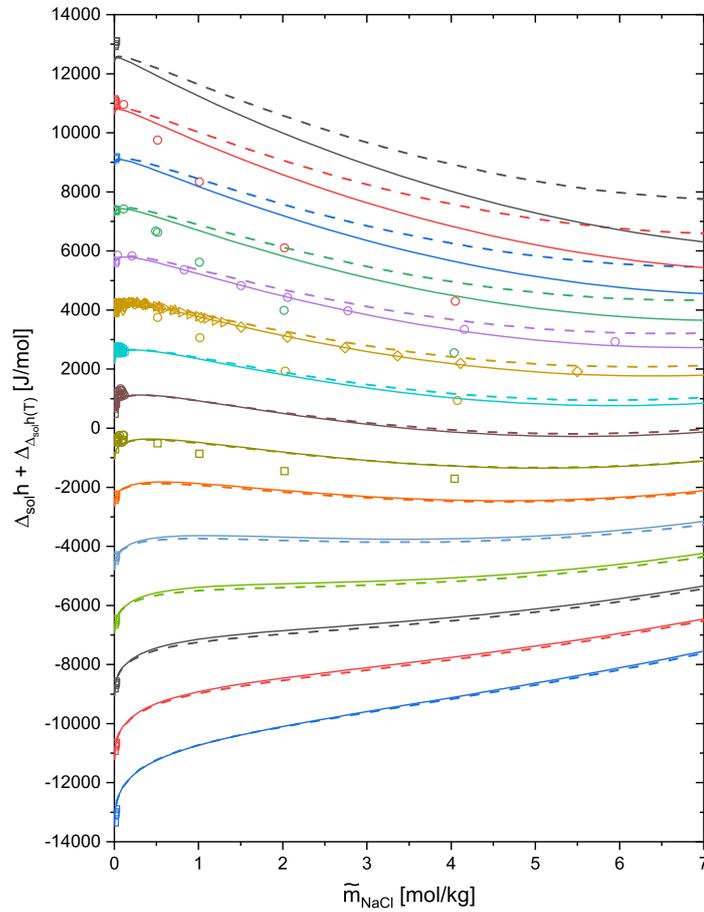


Abbildung 5.6: Scheinbare molare Lösungsenthalpien von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{sol}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.2 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: □ Criss und Cobble [324]. 5 °C: □ Criss und Cobble [324] und ○ Craft und Van Hook [258]. 10 °C: □ Criss und Cobble [324]. 15 °C: textcolororigGruen□ Criss und Cobble [324] und ○ Craft und Van Hook [258]. 20 °C: □ Criss und Cobble [324] und ○ Lipsett et al. [325]. 25 °C: □ Criss und Cobble [324], ○ Craft und Van Hook [258], △ Benjamin [326], ▽ Sanahuja und Cesari [330], ◇ Lipsett et al. [325], ◊ Davies und Benson [328] und ▷ Benson und Benson [329]. 30 °C: □ Sanahuja und Cesari [331]. 35 °C: □ Criss und Cobble [324] und ○ Sanahuja und Cesari [331]. 40 °C: □ Craft und Van Hook [258] und ○ Sanahuja und Cesari [331]. 45 °C: □ Criss und Cobble [324]. 55 °C: □ Criss und Cobble [324]. 65 °C: □ Criss und Cobble [324]. 75 °C: □ Criss und Cobble [324]. 85 °C: □ Criss und Cobble [324]. 95 °C: □ Criss und Cobble [324].

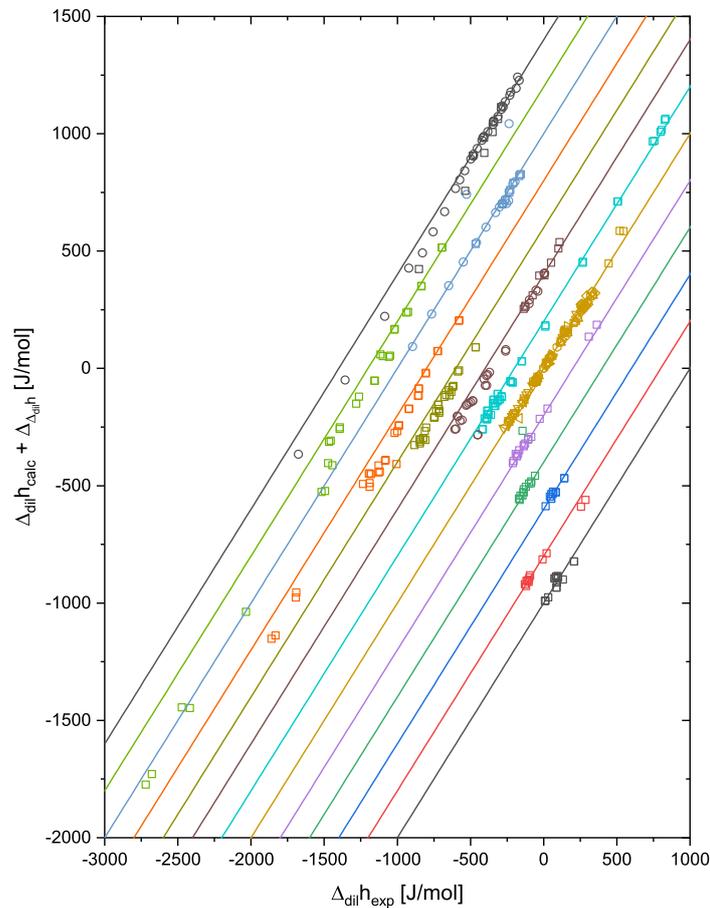


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Verdünnungsenthalpien von NaCl in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur Berechnung wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die durchgezogenen Kurven geben zur Orientierung die exakte Übereinstimmung von Experiment und Rechnung an. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{dil}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.2 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: □ Young und Machin [332]. 10 °C: □ Gulbransen und Robinson [333]. 12,5 °C: □ Young und Machin [332]. 15 °C: □ Gulbransen und Robinson [333]. 20 °C: □ Gulbransen und Robinson [333]. 25 °C: □ Messikomer und Wood [334], ○ Fortier et al. [264], △ Fortier et al. [335], ▽ Gulbransen und Robinson [333], ◇ Millero et al. [336], ◁ Robinson [337], ▷ Young und Vogel [329] und ◊ Young und Machin [332]. 40 °C: □ Ensor und Anderson [339]. 50 °C: □ Messikomer und Wood [334] und ○ Ensor und Anderson [339]. 60 °C: □ Ensor und Anderson [339]. 70 °C: □ Ensor und Anderson [339]. 75 °C: □ Messikomer und Wood [334] und ○ Mayrath und Wood [308]. 80 °C: □ Ensor und Anderson [339]. 100 °C: □ Messikomer und Wood [334] und ○ Mayrath und Wood [308].

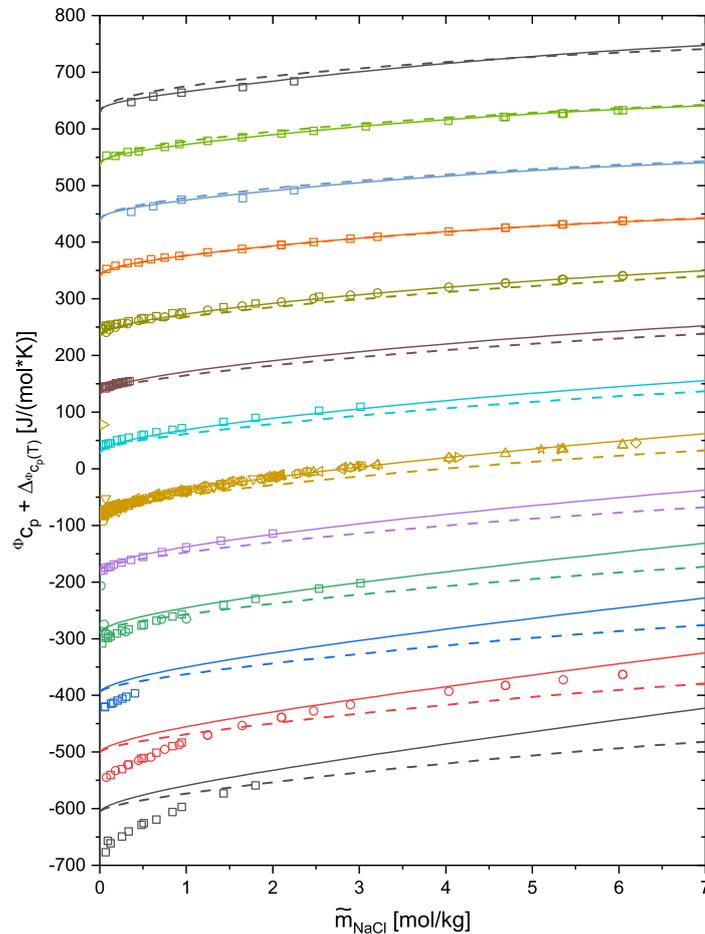


Abbildung 5.8: Scheinbare molare Wärmekapazitäten von NaCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\phi_{c_p}}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.2 angegeben.

Experimentelle Daten bei 1,5 °C: \square Perron et al. [340]. 5 °C: \square Perron et al. [340] und \circ Tanner und Lamb [263]. 10 °C: \square Allred und Wooley [341]. 15 °C: \square Perron et al. [340]. 24,15 °C: \square Picker et al. [342]. 25 °C: \square Fortier et al. [264], \circ Randall und Rossini [265], \triangle Tanner und Lamb [263], ∇ Randall und Ramage [343], \diamond Randall und Bisson [344], \triangleleft Olofsson [345], \triangleright Simard und Fortier [346], \diamond Allred und Wooley [341] und \star Alary et al. [347]. 35 °C: \square Perron et al. [340]. 40 °C: \square Allred und Wooley [341]. 45 °C: \square Perron et al. [340] und \circ Tanner und Lamb [263]. 65 °C: \square Tanner und Lamb [263]. 80 °C: \square Likke und Bromley [310]. 85 °C: \square Tanner und Lamb [263]. 100 °C: \square Likke und Bromley [310].

| Temperatur | $\Delta_{\phi(T)}$ | $\Delta_{\gamma_{\pm}(T)}$ | $\Delta_{\Delta_{\text{sol}}h}$ | $\Delta_{\Delta_{\text{dil}}h}$ | $\Delta_{\phi_{c_p}}$ |
|------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| Einheit | | | J mol ⁻¹ | J mol ⁻¹ | J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| 0 °C | -0,2 | -0,5 | 5000 | -1000 | |
| 1,5 °C | | | | | -500 |
| 5 °C | | -0,4 | 4000 | | -400 |
| 10 °C | | -0,3 | 3000 | -800 | -300 |
| 12,5 °C | | | | -600 | |
| 15 °C | -0,1 | -0,2 | 2000 | -400 | -200 |
| 20 °C | | -0,1 | 1000 | -200 | |
| 24,15 °C | | | | | -100 |
| 25 °C | ±0,0 | ±0,0 | ±0 | ±0 | ±0 |
| 30 °C | | 0,1 | -1000 | | |
| 35 °C | 0,1 | 0,2 | -2000 | | 100 |
| 37,5 °C | 0,2 | | | | |
| 38 °C | | 0,3 | | | |
| 40 °C | | 0,4 | -3000 | 200 | 200 |
| 45 °C | 0,3 | 0,5 | -4000 | | 300 |
| 50 °C | 0,4 | 0,6 | | 400 | |
| 55 °C | | | -5000 | | |
| 60 °C | 0,5 | 0,7 | | 600 | |
| 62,5 °C | 0,6 | | | | |
| 65 °C | | | -6000 | | 400 |
| 70 °C | 0,7 | 0,9 | | 800 | |
| 75 °C | 0,8 | | -7000 | 1000 | |
| 80 °C | 0,9 | 1,0 | | 1200 | 500 |
| 85 °C | | | -8000 | | 600 |
| 87,5 °C | 1,0 | | | | |
| 90 °C | 1,1 | 1,1 | | | |
| 95 °C | | | -9000 | | |
| 100 °C | 1,2 | 1,2 | | 1400 | 700 |

Tabelle 5.2: Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für NaCl in den Abbildungen 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 und 5.8.

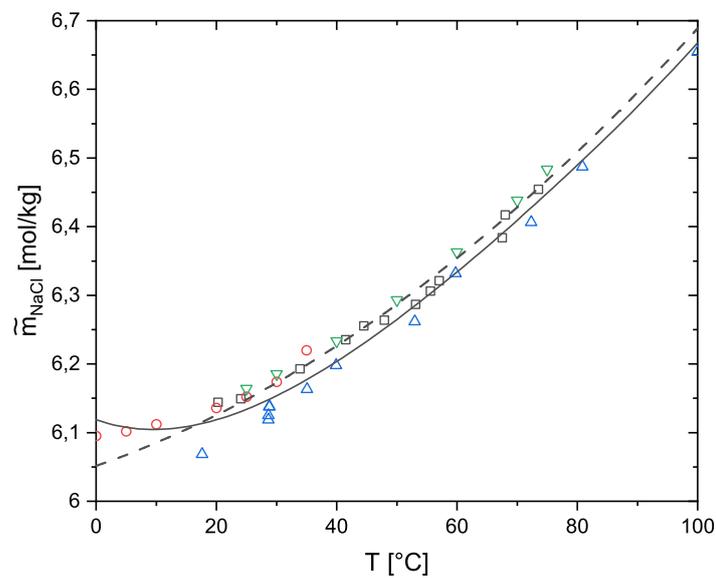


Abbildung 5.9: Löslichkeitskurve von Natriumchlorid (Anhydrat) in Wasser. Die durchgezogene Kurve wurde mit Gleichung (4.19) und den Parametern aus Tabelle 4.6 unter Verwendung des in dieser Arbeit neu entwickelten Modells (Kapitel 4) berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Pitzer-Beitrags sind in Tabelle 4.6 gegeben. Die gestrichelte Kurve wurde mit dem Modell von Silvester und Pitzer [39] berechnet. Experimentelle Daten werden von \square Langer und Offermann [374], \circ Sawamura et al. [376], \triangle Potter und Clynne [373] und ∇ Pinho und Macedo [375] angegeben.

5.2.2 Natriumbromid

Die zur Parametrierung des Modells (Gleichung (4.1)) für Natriumbromid verwendeten experimentellen Daten in Tabelle 4.2 weisen eine Häufung im verdünnten Bereich auf. Nur wenige Datenreihen (z.B. [250, 251, 253]) decken den Molalitätsbereich oberhalb von 4 mol kg^{-1} ab. Li et al. [395] und Rard und Archer [250] zufolge bildet NaBr bis zu einer Temperatur von etwa 323,98 K [250] ein Dihydrat. Oberhalb dieser Temperatur liegt es als Anhydrat vor. Pinho und Macedo [375] geben die Löslichkeit von Natriumbromid in Wasser als Funktion der Temperatur an. Diese liegt bei 25°C bei etwa $9,2 \text{ mol kg}^{-1}$ und steigt mit der Temperatur an. Folglich ist die Verfügbarkeit experimenteller Daten im Bereich in der Nähe der Sättigung stark limitiert, insbesondere bei Temperaturen ober- und unterhalb von 25°C . Der Beitrag des kubischen Terms der Pitzer-Gleichung (Gleichung (3.1a)) zu den Aktivitätsgrößen, den Enthalpiedaten und der scheinbaren molaren Wärmekapazität nimmt mit steigender Molalität zu. Im verdünnten Bereich dominiert der Einfluss des Elektrostatikbeitrags, wohingegen im mittleren Konzentrationsbereich der quadratische Term in Gleichung (3.1a) an Bedeutung gewinnt. Die Anpassung des Parameters C_{MX}^ϕ als Funktion der Temperatur erfolgte dementsprechend in einem Bereich, in dem dieser einen geringen Einfluss auf die berechneten Größen aufweist. Daraus resultiert eine starke Unsicherheit der Anpassung. Eine Quantifizierung der Qualität der Anpassung könnte, wie für NaCl, anhand von SLE-Daten erfolgen. Es wurde mit dem Modell in Gleichung (4.1) und den Parameterwerten in Tabelle 4.6 unter Verwendung der von Silvester und Pitzer [39] beschriebenen Methode und der freien Standardbildungsenthalpien von Li et al. [395] für Natriumbromid-Anhydrat der Parameter $q_{5,NaBr} = 18\,000,21 \text{ J mol}^{-1}$ berechnet. Die damit berechneten Löslichkeiten weichen allerdings deutlich von den experimentellen Werten ab. Bei $323,15 \text{ K}$ wird eine Löslichkeit von $9,32 \text{ mol kg}^{-1}$ berechnet. Dahingegen berichten Pinho und Macedo [375] eine Löslichkeit von $11,34 \text{ mol kg}^{-1}$. Die berechnete Löslichkeitskurve von NaBr hat entgegen dem in der Literatur [250, 375, 395] angegebenen Verlauf eine negative Steigung im Temperaturbereich zwischen 50°C und 100°C . Daraus kann die Vermutung abgeleitet werden, dass die berechneten mittleren ionischen Aktivitäten im Bereich nahe der Sättigung überschätzt werden und zudem mit steigender Temperatur bei gleicher Molalität abnehmen müssten.

Der temperaturabhängige Versatz der in den Abbildungen 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 und 5.14 aufgetragenen Werte zum realen Wert sind für NaBr in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Der Vergleich der experimentellen Daten (Tabelle 4.2) mit den berechneten osmotischen Koeffizienten ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei 25°C über einen weiten Molalitätsbereich eine gute Wiedergabe erzielt wird. Die osmotischen Koeffizienten von Robinson und Stokes [36] zwischen $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ und $4,0 \text{ mol kg}^{-1}$ wurden nicht zur Anpassung verwendet, werden aber ebenfalls quantitativ wiedergegeben. Im Bereich der Sättigung werden die experimentellen osmotischen Koeffizienten bei 25°C leicht unterschätzt. Mit steigender Temperatur werden die experimentellen osmotischen Koeffizienten hingegen zunehmend überschätzt. Dieser Fehler ließe sich durch eine umfassendere Datenlage verringern. Die Arbeiten von Archer [382] und Rard und Archer [250] zeigen, dass auch durch eine Zunahme weiterer Modellparameter oder der Löslichkeit als Anpassungsgröße eine bessere Wiedergabe des Molalitätsbereichs der konzentrierten Lösung bis hin zur Sättigung gelingt. Dass das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell prinzipiell zur Beschreibung der experimentellen

Werte geeignet ist zeigt sich an der Kurve bei 25 °C und auch im Fall von NaCl. Bei 0 °C durchläuft der osmotische Koeffizient in wässriger NaBr-Lösung neben einem Minimum bei etwa $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ ein Maximum bei etwa $7,5 \text{ mol kg}^{-1}$ (Abbildung 5.10). Dieses ist experimentell nicht bestätigt, da die Daten von Scatchard und Prentiss [249] nur den verdünnten Bereich abdecken. In Abbildung 5.10 ist der berechnete osmotische Koeffizient gegen die experimentellen Daten (Tabelle 4.2) aufgetragen. Diese bestehen wesentlich aus den von Harned und Crawford [254] berichteten Werten, welche durch das Modell im Wesentlichen gut wiedergegeben werden. Insbesondere zum Rand des untersuchten Temperaturintervalls zeigen sich Abweichungen zwischen Modell und Experiment bei einer Molalität zwischen 3 mol kg^{-1} und 4 mol kg^{-1} . Für Molalitäten größer 4 mol kg^{-1} sind nach bestem Wissen und Gewissen keine experimentellen Daten verfügbar. Die mit dem Modell berechneten mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten in Abbildung 5.11 haben bei tiefen Temperaturen, etwa 0 °C oder 10 °C, einen Wendepunkt. Mit steigender Temperatur steigen sie im Molalitätsbereich der Sättigung stark an. Dieser Verlauf scheint auf Basis der zuvor diskutierten Probleme bei der Berechnung der Sättigung nicht korrekt zu sein.

Die in Abbildung 5.12 dargestellten experimentellen Lösungsenthalpien liegen ebenfalls im verdünnten Bereich und können somit nicht zur Überprüfung der zuvor getroffenen Aussage verwendet werden. Aus Abbildung 5.13 ist zu erkennen, dass die berechneten Verdünnungsenthalpien um die experimentellen Daten streuen, wobei der mittlere Fehler gering und liegt in der Größenordnung von 500 J mol^{-1} bis 1 kJ mol^{-1} liegt. Einige der Datenpunkte von Wallace [259] werden jedoch sehr deutlich überschätzt. Diese sind den höheren Startmolalitäten zuzuordnen und deuten damit auf einen Fehler in der Parametrierung nahe der Sättigung hin. Die berechneten scheinbaren molaren Wärmekapazitäten in Abbildung 5.14 stimmen qualitativ mit den experimentellen Werten überein. Bemerkenswert ist dabei, dass trotz der Hydratbildung [250] die scheinbare molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung beschrieben werden kann. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem im Fall von NaCl angeführten Argument, dass die Änderung der Kristallstruktur die korrekte Wiedergabe der scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung beeinträchtigt. Weitere Studien sind notwendig um die zugrundeliegenden Effekte besser zu verstehen. Eine abschließende Deutung kann in der vorliegenden Arbeit nicht gegeben werden.

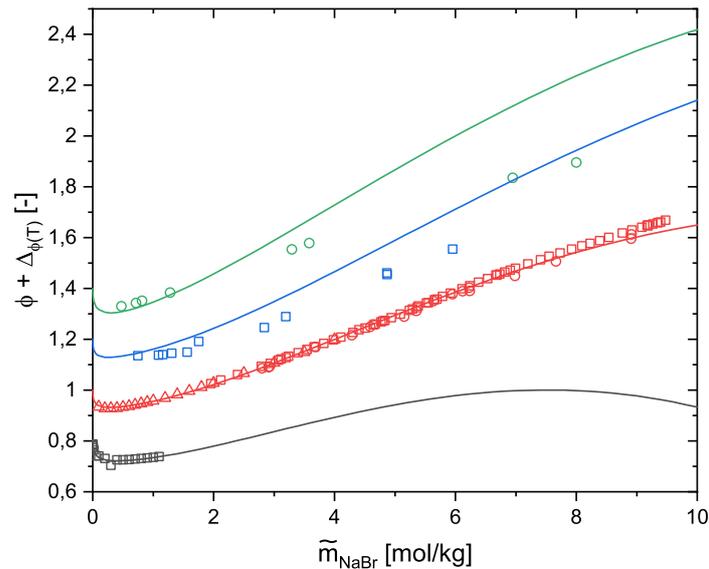


Abbildung 5.10: Osmotische Koeffizienten von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\phi(T)}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.3 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Scatchard und Prentiss [249], 25 °C: \square Rard und Archer [250], \circ Penciner und Marcus [350] und \triangle Robinson und Stokes [36]. 50 °C: \square Christov [252]. 100 °C: \square Voigt et al. [253].

| Temperatur | $\Delta_{\phi(T)}$ | $\Delta_{\gamma_{\pm}(T)}$ | $\Delta_{\Delta_{sol}h}$ | $\Delta_{\Delta_{dil}h}$ | $\Delta_{\phi_{c_p}}$ |
|------------|--------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Einheit | | | J mol^{-1} | J mol^{-1} | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| 0 °C | -0,2 | -1,0 | | | |
| 5 °C | | -0,8 | | | -100 |
| 10 °C | | -0,6 | 1000 | | |
| 15 °C | | -0,4 | | | |
| 20 °C | | -0,2 | | | |
| 25 °C | $\pm 0,0$ | $\pm 0,0$ | ± 0 | ± 0 | ± 0 |
| 35 °C | | 0,2 | | | |
| 40 °C | | 0,4 | | | |
| 45 °C | | 0,6 | | | 100 |
| 50 °C | 0,2 | | -1000 | | |
| 65 °C | | | | | 200 |
| 75 °C | | | -2000 | | |
| 85 °C | | | | | 300 |
| 100 °C | 0,4 | | | 200 | |

Tabelle 5.3: Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für NaBr in den Abbildungen 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 und 5.14.

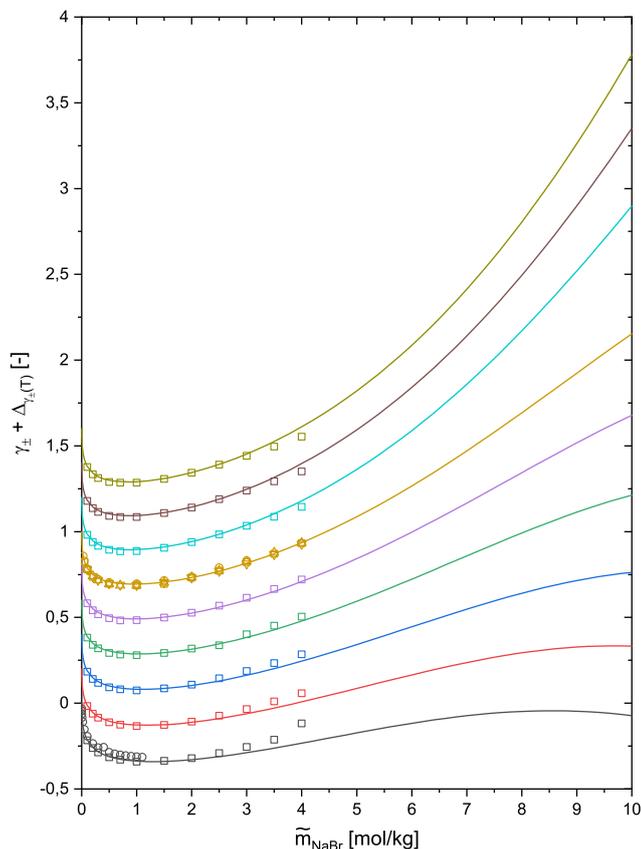


Abbildung 5.11: Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\gamma_{\pm}}(T)$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.3 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Harned und Crawford [254] und \circ Scatchard und Prentiss [249]. 5 °C: \square Harned und Crawford [254]. 10 °C: \square Harned und Crawford [254]. 15 °C: \square Harned und Crawford [254]. 20 °C: \square Harned und Crawford [254]. 25 °C: \square Harned [255], \circ Harned und Douglas [256], \triangle Harned und Crawford [254] und ∇ Robinson [257]. 35 °C: \square Harned und Crawford [254]. 40 °C: \square Harned und Crawford [254]. 45 °C: \square Harned und Crawford [254].

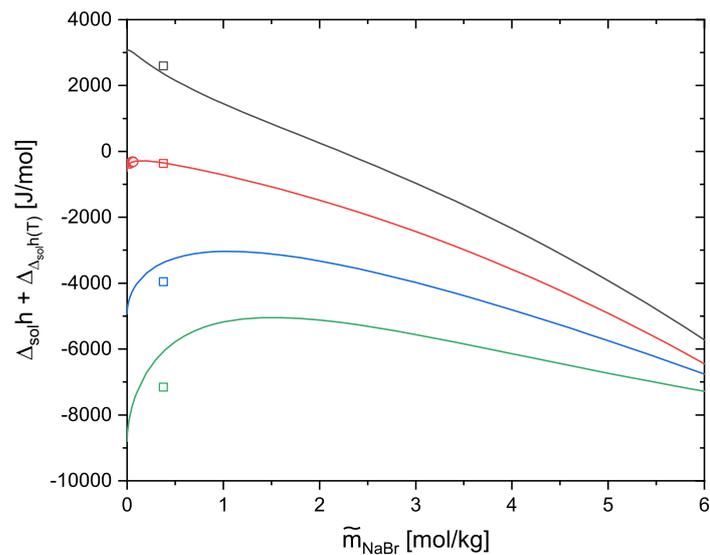


Abbildung 5.12: Scheinbare molare Lösungsenthalpien von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{sol}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.3 angegeben.

Experimentelle Daten bei 10 °C: □ Craft und van Hook [258]. 25 °C: □ Craft und van Hook [258] und ○ Wallace [259]. 50 °C: □ Craft und van Hook [258]. 75 °C: □ Craft und van Hook [258].

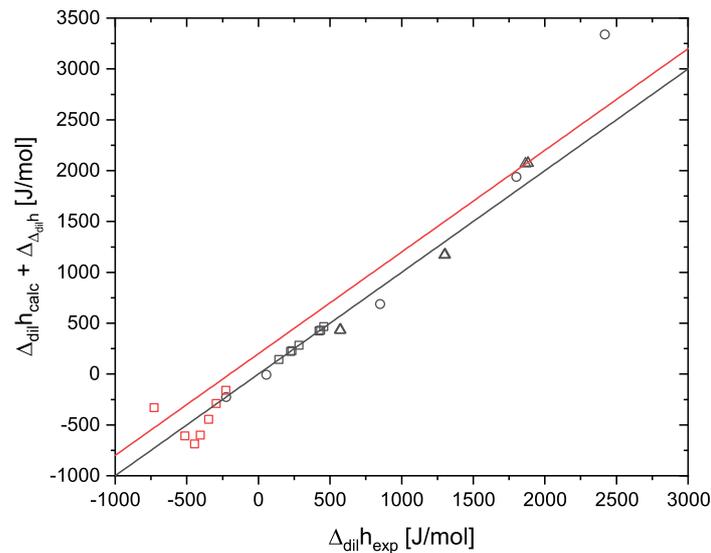


Abbildung 5.13: Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Verdünnungsenthalpien von NaBr in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur Berechnung wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die durchgezogenen Kurven geben zur Orientierung die exakte Übereinstimmung von Experiment und Rechnung an. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{dil}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.3 angegeben.

Experimentelle Daten bei 25 °C: □ Leung und Millero [307], ○ Wallace [259] (Datenpunkte liegen teilweise außerhalb des dargestellten Bereichs) und △ Wood et al. [261]. 100 °C: □ Mayrath und Wood [308].

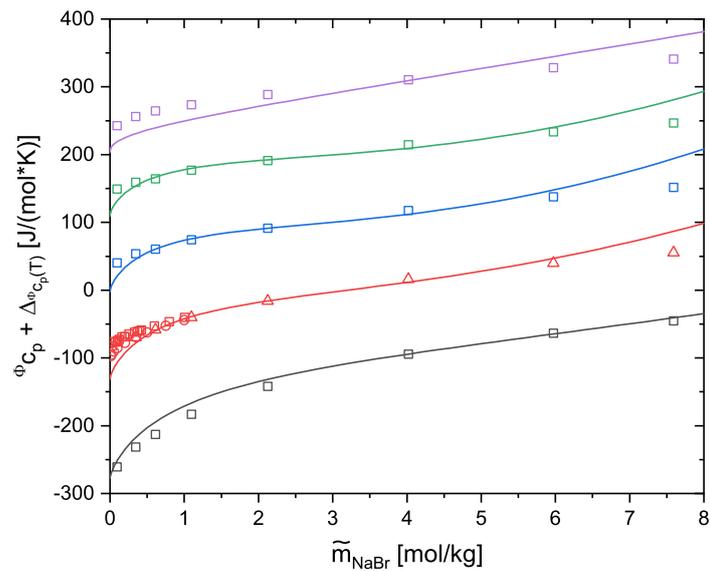


Abbildung 5.14: Scheinbare molare Wärmekapazitäten von NaBr in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit der Korrelation von Silvester und Pitzer [39] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\phi_{C_p}}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.3 angegeben.

Experimentelle Daten bei 5 °C: \square Tanner und Lamb [263]. 25 °C: \square Fortier et al. [264], \circ Randall und Rossini [265] und \triangle Tanner und Lamb [263]. 45 °C: \square Tanner und Lamb [263]. 65 °C: \square Tanner und Lamb [263]. 85 °C: \square Tanner und Lamb [263].

5.2.3 Kaliumchlorid

Kaliumchlorid gehört, wie anhand von Tabelle 4.3 ersichtlich wird, zu den umfassend untersuchten Elektrolyten. Für den in Abbildung 5.15 als Funktion der Molalität bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragenen osmotischen Koeffizienten liegen im Temperaturbereich von 0°C bis 50°C viele experimentelle Daten vor. Im Temperaturbereich zwischen 50°C und 100°C besteht hingegen eine Lücke. Mit dem in der vorliegenden Arbeit ausgehend von Gleichung (4.1) entwickelten und mit den Parameterwerten in Tabelle 4.6 angepassten Modell wird insgesamt eine sehr gute Wiedergabe der experimentellen osmotischen Koeffizienten im gesamten Temperaturbereich zwischen 0°C und 100°C erzielt. Es fällt jedoch auf, dass zu den Rändern des betrachteten Temperaturbereichs die Abweichungen zunehmen. Bei 100°C wird der Datenpunkt von Patterson et al. [303] bei der höchsten Molalität deutlich unterschätzt. Dies ist, wie zuvor am Beispiel von NaBr diskutiert, insbesondere dem Einfluss des quadratischen Reihenterms zuzuschreiben. Das berechnete Maximum des osmotischen Koeffizienten bei 100°C widerspricht dem annähernd linearen Verlauf des osmotischen Koeffizienten. Im molekularen Bild würde das Maximum des osmotischen Koeffizienten nahelegen, dass eine Struktur in der Lösung existierte, die die zunehmende Konkurrenz der Ionen um Wassermoleküle zur Bildung einer Hydrathülle mit steigender Molalität überdeckt. Dies müsste sich ebenfalls in einer deutlichen Zunahme der Löslichkeit zeigen. Diese wird im Experiment (z.B. Shearman und Menzies [370]) nicht festgestellt.

Die in den Abbildungen 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 und 5.19 dargestellten Kurven wurden zur besseren Lesbarkeit mit einem von der Temperatur abhängigen Versatz dargestellt. Die Zuordnung ist der Tabelle 5.4 zu entnehmen. Die in Abbildung 5.15 aufgetragenen osmotischen Koeffizienten hängen nach der Gibbs-Duhem-Beziehung (Gleichung (2.3)) mit den in Abbildung 5.16 dargestellten mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten zusammen. Beim MIAC besteht ebenfalls eine Lücke in den experimentellen Daten im Temperaturbereich zwischen 50°C und 100°C (Tabelle 4.3). Aufgrund des direkten Zusammenhangs der beiden Aktivitätsgrößen wird auch der mittlere ionische Aktivitätskoeffizient in der Nähe der zur Parametrierung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modells verwendeten Referenztemperatur von 25°C am besten wiedergegeben. Bei 0°C und 100°C sind die Abweichungen zwischen den berechneten Werten und den experimentellen Daten [356, 361] am größten. Dort liegt allerdings jeweils nur ein experimenteller Datensatz zur Beurteilung vor. Weitere Experimente würden eine Verbesserung der Anpassung bzw. eine fundiertere Beurteilung der festgestellten Abweichung erlauben.

In den Abbildungen 5.17 und 5.18 sind die Lösungs- und Verdünnungsenthalpien von wässrigen KCl-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Die dargestellten Temperaturen liegen im Temperaturbereich um 25°C , welcher auch bei den Aktivitätsgrößen mit der höchsten Übereinstimmung zum Experiment wiedergegeben wird. Damit zeigt sich, dass Enthalpiedaten, welche direkt mit der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsgrößen zusammenhängen, einen wichtigen Baustein bei der Parametrierung bilden. Es ist zu vermuten, dass die Wiedergabe der experimentellen Aktivitätsgrößen am Rand des betrachteten Temperaturbereichs mit geeigneten experimentellen Enthalpiedaten verbessert werden könnte. Dazu müsste der vorhandene Datensatz von Mayrath und Wood [262] bei 100°C um weitere Datensätze im Temperaturbereich zwischen 50°C und 100°C , sowie bei Temperaturen $\leq 20^\circ\text{C}$

ergänzt werden.

Scheinbare molare Wärmekapazitäten wässriger KCl-Lösungen sind im gesamten betrachteten Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C vorhanden. Diese beschränken sich jedoch oberhalb von 25 °C jedoch auf den verdünnten Molalitätsbereich ($\leq 4,5 \text{ mol kg}^{-1}$). Der Vergleich der mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell (Gleichung (4.1), Tabelle 4.6) berechneten scheinbaren molaren Wärmekapazitäten ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Die berechneten Werte hängen direkt von der Genauigkeit der Korrelation für die scheinbare molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung (Gleichung (4.16)) ab. Aus den Kurven in Abbildung 5.19 ist zu erkennen, dass die Wiedergabe der scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung sehr gut gelingt. Die Wiedergabe der experimentellen Datenpunkte zur scheinbaren molaren Wärmekapazität gelingt bei allen dargestellten Temperaturen quantitativ. Die Sensitivität der Aktivitätsgrößen gegenüber der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ und C_{MX}^{ϕ} scheint im Fall von KCl größer als die Sensitivität der Enthalpiedaten und Wärmekapazitäten zu sein. Auffällig ist, dass KCl bei gleichem Anion im Gegensatz zu NaCl keine starke Änderung der scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung im Temperaturbereich unter 15 °C aufweist. Die Modellierung von NaBr und KCl konnte nicht zur Klärung der verantwortlichen Effekte beitragen. Der Grund für die Besonderheit des NaCl gegenüber NaBr und KCl bleibt ungeklärt. Eine Klärung auf Basis des von Frank und Wen [428] entwickelten molekularen Strukturmodells erscheint möglich, ist allerdings nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Anhand des Beispiels von NaCl wurde gezeigt, dass die Berechnung der Löslichkeit ein guter Test der Wiedergabe der Aktivitätsgrößen in der Nähe der Sättigung ist. Für KCl wurde mit Gleichung (4.19) und den Parameterwerten in Tabelle 4.6 die Löslichkeitskurve berechnet. Dazu wurden die freien Standardbildungsenthalpien von Li et al. [395] verwendet. Die mit dem in der vorliegende Arbeit entwickelten und parametrisierten Modell berechnete Löslichkeit ist in Abbildung (5.20) zusammen mit den experimentellen Daten von Shearman und Menzies [370], Sunier und Baumbach [372], Potter und Clyne [373] und Pinho und Macedo [375] aufgetragen. Mit steigender Temperatur wird die Löslichkeit mit dem Modell überschätzt. Dieses Ergebnis korreliert mit der Unterschätzung des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten und des osmotischen Koeffizienten bei 100 °C. Die gefundene Temperaturfunktion der Modellparameter ist folglich entweder nicht optimal zur Beschreibung der realen Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsgrößen geeignet oder kann auf Basis der verwendeten Experimentaldaten (Tabelle 4.3) nicht mit der erforderlichen Genauigkeit parametrisiert werden. Der Vergleich der Qualität der Wiedergabe der experimentellen Daten mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell und Literaturmodellen (z.B. Archer [384]) ist nicht möglich, da in den entsprechenden Veröffentlichungen kein umfassender graphischer Vergleich gegeben wird. Es ist allerdings zu vermuten, dass das Modell von Archer [384] aufgrund der höheren Anzahl anpassbarer Parameter eine größere Flexibilität aufweist als das in der vorliegenden Arbeit verwendete Modell. Daraus folgt allerdings direkt, dass zur Anpassung des Modells von Archer [384] eine breitere Datenbasis benötigt wird. Diese ist nicht für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Salze vorhanden.

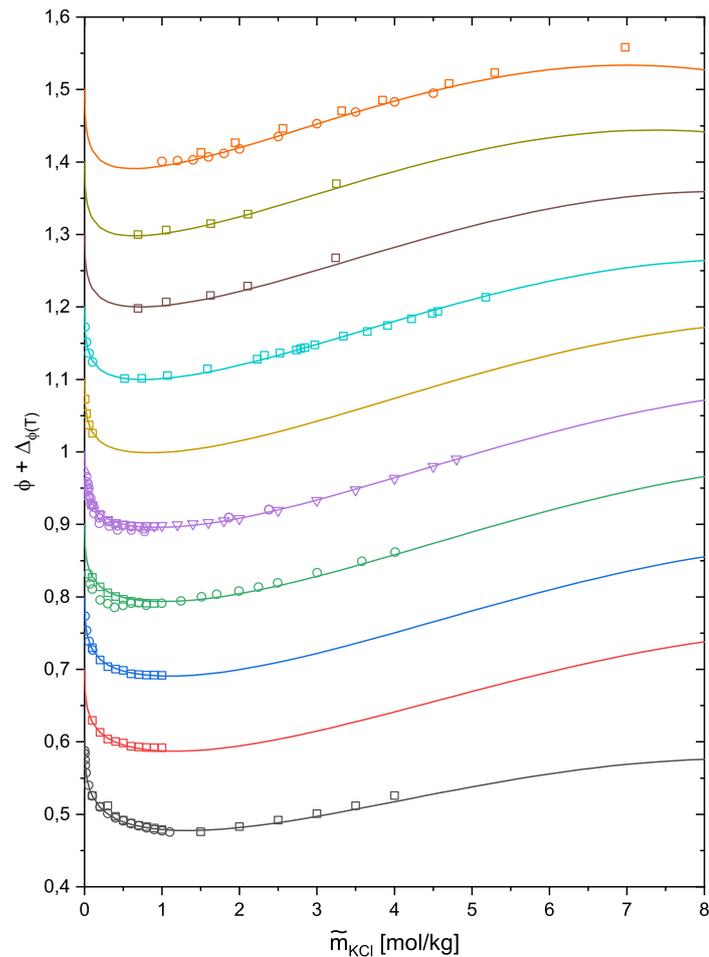


Abbildung 5.15: Osmotische Koeffizienten von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_\phi(T)$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.4 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Platford [267] und \circ Scatchard und Prentiss [249]. 10 °C: \square Amado und Blanco [348]. 15 °C: \square Amado und Blanco [348] und \circ Hornibrook et al. [357]. 20 °C: \square Amado und Blanco [348] und \circ Lovelace et al. [349]. 25 °C: \square Amado und Blanco [348], \circ Brown et al. [350], \triangle Brown et al. [350], ∇ Hornibrook et al. [357], \diamond und Scatchard et al. [314]. 35 °C: \square Hornibrook et al. [357]. 45 °C: \square Davis et al. [351] und \circ Hornibrook et al. [357]. 50 °C: \square Herrington und Jackson [352]. 70 °C: \square Herrington und Jackson [352]. 100 °C: \square Fanghänel und Grjotheim [353] und \circ Patterson et al. [303].

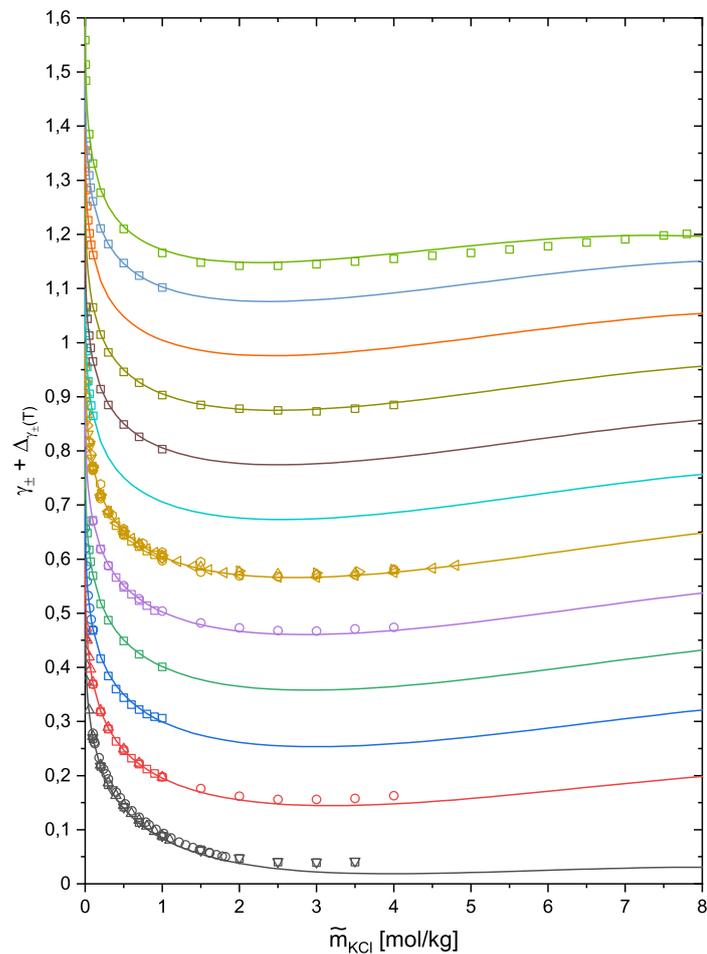


Abbildung 5.16: Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\gamma_{\pm}}(T)$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.4 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Harned und Cook [356], \circ Jones und Bury [354], \triangle Smith [355] und ∇ Scatchard und Prentiss [249]. 10 °C: \square Amado und Blanco [348], \circ Harned und Cook [356] und \triangle Hostetler und Truesdell [358]. 15 °C: \square Amado und Blanco [348] und \circ Hornibrook et al. [357]. 18 °C: \square Hostetler und Truesdell [358]. 20 °C: \square Amado und Blanco [348] und \circ Harned und Cook [356]. 25 °C: \square Amado und Blanco [348], \circ Harned [255], \triangle Harned und Cook [356], ∇ Hornibrook et al. [357], \diamond Hostetler und Truesdell [358], \triangleleft Scatchard et al. [314], \triangleright Shedlovsky und MacInnes [279] und \diamond Spencer [360]. 35 °C: \square Hornibrook et al. [357]. 38 °C: \square Hostetler und Truesdell [358]. 40 °C: \square Harned und Cook [356]. 45 °C: \square Hornibrook et al. [357]. 50 °C: \square Hostetler und Truesdell [358]. 100 °C: \square Saxton und Smith [361].

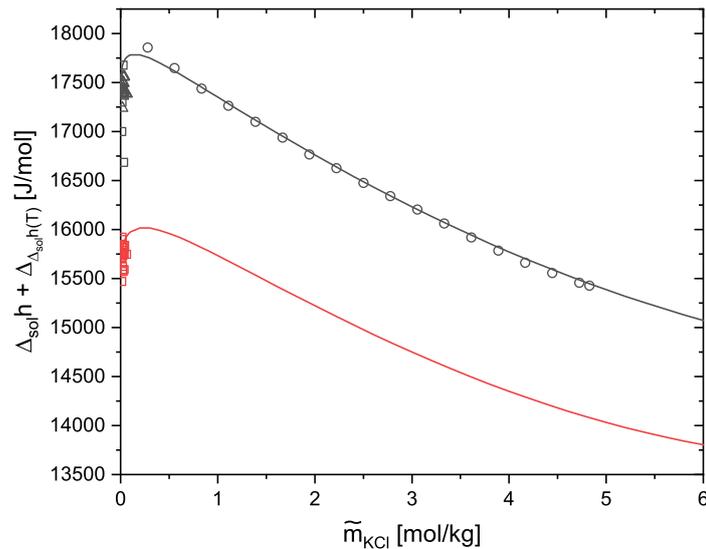


Abbildung 5.17: Scheinbare molare Lösungsenthalpien von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{sol}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.4 angegeben.

Experimentelle Daten bei 25 °C: \square Dadgar und Taherian [362], \circ Partington und Soper [363] und \triangle Sanahuja und Cesari [331]. 35 °C: \square Sanahuja und Cesari [331].

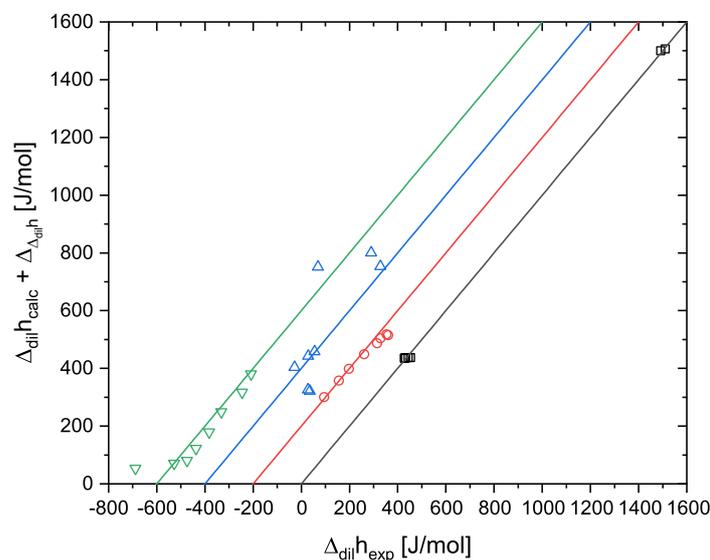


Abbildung 5.18: Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Verdünnungsenthalpien von KCl in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur Berechnung wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die durchgezogenen Kurven geben zur Orientierung die exakte Übereinstimmung von Experiment und Rechnung an. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{dil}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.4 angegeben.

Experimentelle Daten bei 25 °C: \square Wood et al. [261]. 30 °C: \square Leung und Millero [307]. 40 °C: \square Leung und Millero [307]. 100 °C: \square Mayrath und Wood [308].

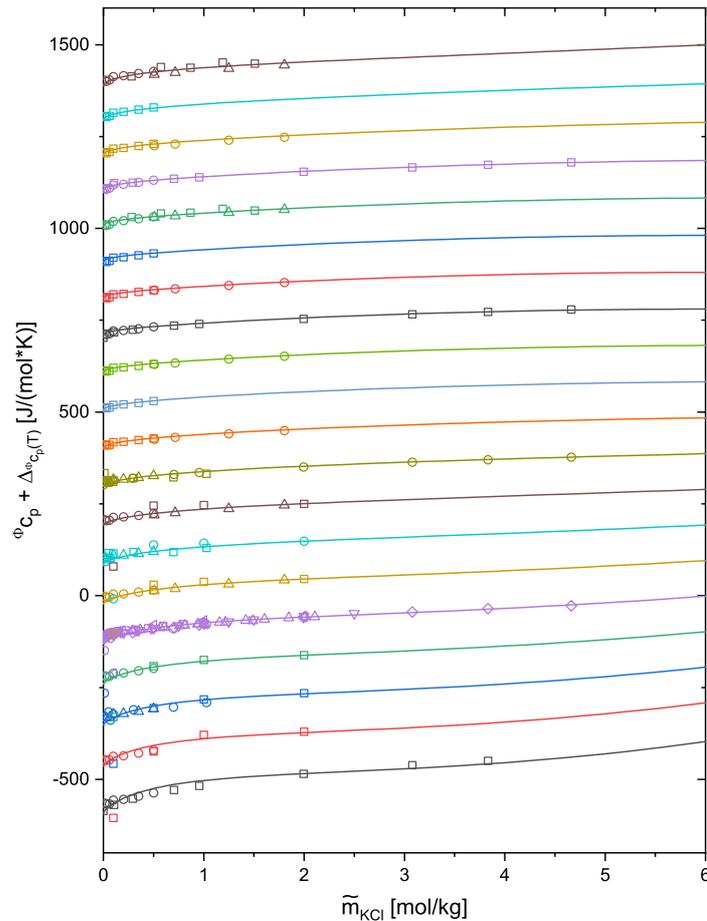


Abbildung 5.19: Scheinbare molare Wärmekapazitäten von KCl in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit

Datenreihen ist in Tabelle 5.4 angegeben.

Experimentelle Daten bei 5 °C: \square Tanner und Lamb [263] und \circ Patterson et al. [364]. 10 °C: \square Urban [365] und \circ Patterson et al. [364]. 15 °C: \square Urban [365], \circ Hess und Gramkee [366] und \triangle Patterson et al. [364]. 20 °C: \square Urban [365] und \circ Patterson et al. [364]. 25 °C: \square Fortier et al. [264], \circ Hess und Gramkee [366], \triangle Olofsson [345], ∇ Randall und Rossini [265], \diamond Tanner und Lamb [263], \triangleleft Urban [365] und \triangleright Patterson et al. [364]. 30 °C: \square Urban [365], \circ Patterson et al. [364] und \triangle Rueterjans et al. [367]. 35 °C: \square Hess und Gramkee [366], \circ Urban [365] und \triangle Patterson et al. [364]. 40 °C: \square Urban [365], \circ Patterson et al. [364] und \triangle Rueterjans et al. [367]. 45 °C: \square Hess und Gramkee [366], \circ Tanner und Lamb [263] und \triangle Patterson et al. [364]. 50 °C: \square Patterson et al. [364] und \circ Rueterjans et al. [367]. 55 °C: \square Patterson et al. [364]. 60 °C: \square Patterson et al. [364] und \circ Rueterjans et al. [367]. 65 °C: \square Tanner und Lamb [263] und \circ Patterson et al. [364]. 70 °C: \square Patterson et al. [364] und \circ Rueterjans et al. [367]. 75 °C: \square Patterson et al. [364]. 80 °C: \square Likke und Bromley [310], \circ Patterson et al. [364] und \triangle Rueterjans et al. [367]. 85 °C: \square Tanner und Lamb [263] und \circ Patterson et al. [364]. 90 °C: \square Patterson et al. [364] und \circ Rueterjans et al. [367]. 95 °C: \square Patterson et al. [364]. 100 °C: \square Likke und Bromley [310], \circ Patterson et al. [364] und \triangle Rueterjans et al. [367].

| Temperatur Einheit | $\Delta_{\phi(T)}$ | $\Delta_{\gamma_{\pm}(T)}$ | $\Delta_{\Delta_{\text{sol}}h}$ J mol ⁻¹ | $\Delta_{\Delta_{\text{dil}}h}$ J mol ⁻¹ | $\Delta_{\phi c_p}$ J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
|-----------------------|--------------------|----------------------------|--|--|--|
| 0 °C | -0,4 | -0,5 | | | |
| 5 °C | | | | | -400 |
| 10 °C | -0,3 | -0,4 | | | -300 |
| 15 °C | -0,2 | -0,3 | | | -200 |
| 18 °C | | -0,2 | | | |
| 20 °C | -0,1 | -0,1 | | | -100 |
| 25 °C | ±0,0 | ±0,0 | ±0 | ±0 | ±0 |
| 30 °C | | | | 200 | 100 |
| 35 °C | 0,1 | 0,1 | -1000 | | 200 |
| 38 °C | | 0,2 | | | |
| 40 °C | | 0,3 | | 400 | 300 |
| 45 °C | 0,2 | 0,4 | | | 400 |
| 50 °C | 0,3 | 0,5 | | | 500 |
| 55 °C | | | | | 600 |
| 60 °C | | | | | 700 |
| 65 °C | | | | | 800 |
| 70 °C | 0,4 | | | | 900 |
| 75 °C | | | | | 1000 |
| 80 °C | | | | | 1100 |
| 85 °C | | | | | 1200 |
| 90 °C | | | | | 1300 |
| 95 °C | | | | | 1400 |
| 100 °C | 0,5 | 0,6 | | 600 | 1500 |

Tabelle 5.4: Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für KCl in den Abbildungen 5.15, 5.16, 5.17 und 5.19.

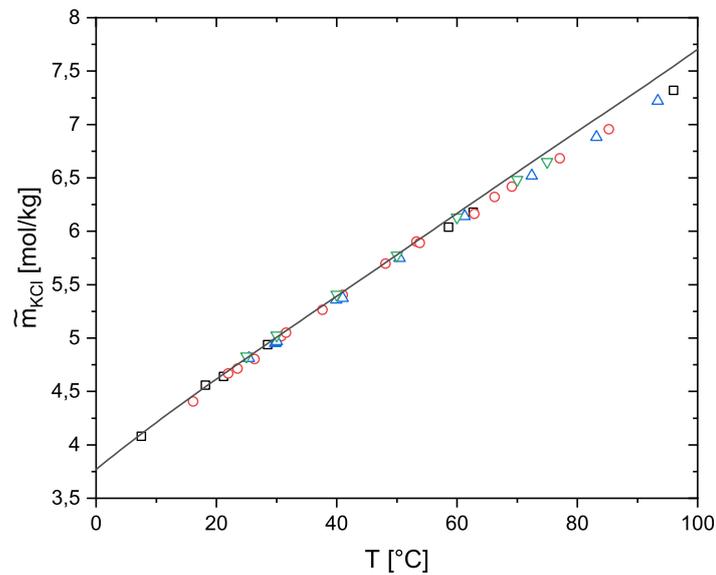


Abbildung 5.20: Löslichkeitskurve von Kaliumchlorid (Anhydrat) in Wasser. Die durchgezogene Kurve wurde mit Gleichung (4.19) und den Parametern aus Tabelle 4.6 unter Verwendung des in dieser Arbeit neu entwickelten Modells (Kapitel 4) berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Pitzer-Beitrags sind in Tabelle 4.6 gegeben. Experimentelle Daten werden von \square Shearman und Menzies [370], \circ Sunier und Baumbach [372], \triangle Potter und Clynne [373] und ∇ Pinho und Macedo [375] angegeben.

5.2.4 Kaliumiodid

Wie aus Tabelle 4.6 hervorgeht, weicht der Wert der Modellkonstante α_1 für Kaliumiodid vom Wert für die übrigen untersuchten Salze mit univalentem Ion ab. Der Vergleich der mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechneten Kurven mit den experimentellen Daten ist in den Abbildungen 5.21 und 5.22 dargestellt. Neben den zur Anpassung verwendeten geglätteten Daten von Robinson und Stokes [36] wurden weitere experimentelle Daten [256, 257, 266, 271] zum Vergleich aufgetragen. Es zeigt sich eine gute Wiedergabe dieser Daten [36, 256, 257, 266, 271] mit dem Modell, wobei diese nur aufgrund der Behandlung der Modellkonstante α_1 als weiterer anpassbarer Parameter bei 25 °C bis zu einer maximalen Molalität von 4,5 mol kg⁻¹ gelingt. Mit weiter steigender Molalität durchlaufen beide Aktivitätsgrößen ein Maximum und sinken in der konzentrierten Lösung weiter ab. Dieser Trend liegt im steigenden Einfluss des kubischen Terms der Pitzer-Gleichung (3.1a) begründet und wurde auch bei NaBr beobachtet. Eine Berechnung der Löslichkeit wurde für KI nicht vorgenommen, da keine temperaturabhängige Parametrierung erfolgte. Der berechnete Verlauf der Aktivitätsgrößen erscheint im Vergleich zu den für NaCl, NaBr und KCl beobachteten Verläufen untypisch. Experimentelle Datenpunkte zu den Aktivitätsgrößen für die konzentrierte Lösung sind nicht verfügbar, würden allerdings eine Einordnung des berechneten Verlaufs erlauben.

Allgemein offenbart die Anwendung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modells (Gleichung (4.1)) auf wässrige KI-Lösungen Schwächen bei der Beschreibung von Elektrolyten mit hoher molarer Masse und gleichzeitig sehr hoher Löslichkeit in Wasser. Mit steigender molarer Masse wird nach Gleichung (4.2) eine höhere Segmentanzahl der Ionen berechnet, wodurch der Beitrag der Selbstassoziation des Wassers zum osmotischen Koeffizienten und dem mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten bei gleicher Molalität steigt. Die Kompensation dieses Beitrags durch die Struktur der Pitzer-Gleichung (3.1a) wird deutlich erschwert. Insbesondere muss, wie für KI diskutiert, die Modellkonstante α_1 als anpassbarer Parameter betrachtet werden.

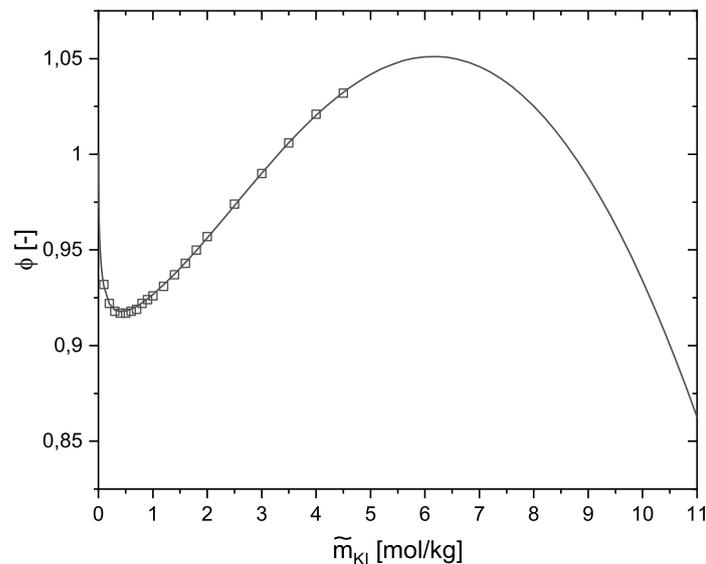


Abbildung 5.21: Osmotische Koeffizienten von KI in wässriger Lösung bei 25 °C. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6.

Experimentelle Daten: □ Robinson und Stokes [36].

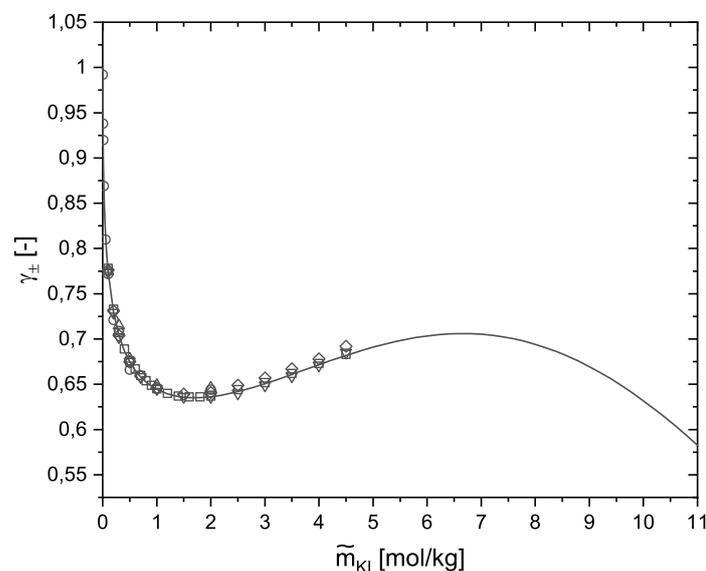


Abbildung 5.22: Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von KI in wässriger Lösung bei 25 °C. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6.

Experimentelle Daten: □ Robinson und Stokes [36], ○ Gelbach [266], △ Harned und Douglas [256], ▽ Robinson [257] und ◇ Robinson [271].

5.2.5 Calciumchlorid

In den Abbildungen 5.23 und 5.24 sind die osmotischen Koeffizienten bzw. mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten von wässrigen CaCl_2 -Lösungen als Funktion der Molalität bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Auffällig ist im Vergleich zu den Alkalihaliden NaCl , NaBr , KCl und KI , dass der experimentelle osmotische Koeffizient in der konzentrierten Lösung abflacht und ein Maximum zu durchlaufen scheint. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte und parametrisierte Modell (Gleichung (4.1), Tabelle 4.6 und 5.1) kann den Verlauf nur bis zu einer maximalen Molalität von $5,0 \text{ mol kg}^{-1}$ bei 25°C wiedergeben. Allerdings liegt die Löslichkeit von Calciumchlorid in Wasser bei 25°C etwa bei $9,0 \text{ mol kg}^{-1}$ [386]. Mit zunehmender Temperatur beginnt der osmotische Koeffizient bereits bei geringeren Molalitäten abzuflachen, wodurch die Wiedergabe des osmotischen Koeffizienten in der konzentrierten Lösung mit dem verwendeten Modell nicht vollständig gelingt.

In der ursprünglichen Parametrierung der Pitzer-Gleichung bei 25°C von Pitzer und Mayorga [399] beträgt die maximale durch das Modell beschriebene Molalität $2,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Phutela und Pitzer [386] diskutieren diese Einschränkung, welche ausschließlich für CaCl_2 , nicht jedoch für MgCl_2 oder SrCl_2 besteht. Sie [386] schließen, dass die dreiparametrische Form der Pitzer-Gleichung [386] nicht zur Beschreibung der Eigenschaften wässriger CaCl_2 -Lösungen bei Molalitäten größer $5,0 \text{ mol kg}^{-1}$ geeignet ist. Das Verhalten des osmotischen Koeffizienten wässriger CaCl_2 -Lösungen ist im Vergleich zu MgCl_2 und SrCl_2 atypisch [386]. Ein möglicher Grund dafür ist Phutela und Pitzer [386] zufolge die abrupte Änderung der Struktur der Lösung um das Ca^{2+} -Ion herum. Neben einer Verringerung der Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle führen Phutela und Pitzer [386] die Ausbildung von Clustern ähnlich zur Struktur im kristallinen Tetrahydrat von CaCl_2 an. Das verwendete Bild gleicht dem molekularen Strukturmodell von Frank und Wen [428] und erscheint plausibel. Allerdings klären Phutela und Pitzer [386] nicht auf, wie es zu der Umlagerung kommt. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell ist nicht zur Aufklärung dieser Fragestellung geeignet, da keine Assoziation zwischen Wasser und den Salzionen betrachtet wird. Die Hydrathülle wird vielmehr über den Beitrag der Abschirmung im Elektrostatikterm berücksichtigt. Die Struktur des Assoziationsbeitrags (Kapitel 4.2) erlaubt prinzipiell das Einführen einer Assoziation zwischen Wasser und Salzionen, wie auch zwischen den Salzionen und Polymersegmenten. Aufgrund der Vielzahl offener Fragen, etwa nach der Gleichgewichtskonstante oder der Anzahl an Donor- bzw. Akzeptorstellen der Ionen, wurde dieser Ansatz im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Experimentelle mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten sind für CaCl_2 nur in der verdünnten Lösung verfügbar. Das Minimum des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten (Abbildung 5.24) wird mit in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell unabhängig von der betrachteten Temperatur deutlich überschätzt. Eine Verbesserung der Wiedergabe könnte Holmes et al. [388] zufolge durch Einführen des Parameters $\beta_{MX}^{(2)}$ erreicht werden. Dabei würde allerdings die von Pitzer und Mayorga [400] gegebene physikalische Deutung verworfen.

Die in Abbildung 5.25 aufgetragenen berechneten Verdünnungsenthalpien geben die experimentellen Daten (Tabelle 4.4) in unterschiedlicher Qualität wieder. Mehrheitlich liegt eine gute Übereinstimmung vor, wohingegen für Einzelpunkte auch sehr deutliche Abweichungen vorliegen. Ein möglicher Grund für diese Unterschiede kann in den betrachteten Molalitätsbe-

reichen liegen.

In Abbildung 5.26 sind die berechneten scheinbaren molaren Wärmekapazitäten in wässrigen CaCl_2 -Lösungen den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die berechneten Werte liegen jeweils in der richtigen Größenordnung, wobei die Wiedergabe der experimentellen Daten insgesamt nicht gut gelingt. Dies ist auch in Tabelle 4.4 anhand der Werte für die MSD zu erkennen. Insbesondere im Bereich zwischen $20\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$ besteht eine Abweichung der berechneten scheinbaren molaren Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung zum Grenzwert der experimentellen Datenreihen, die sich auf die scheinbare molare Wärmekapazität fortpflanzt. Der Verlauf der berechneten Kurven unterscheidet sich qualitativ und teilweise deutlich vom Verlauf der experimentellen Daten.

Tabelle 5.5 gibt für CaCl_2 die Zuordnung des Versatzes der in den Abbildungen 5.23, 5.24, 5.25 und 5.26 aufgetragenen Größen zu den jeweiligen Temperaturen an.

Die Löslichkeit von CaCl_2 in Wasser wurde mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell aus mehreren Gründen nicht berechnet. Wesentlich ist die geringe Erfolgsaussicht, da die benannte Abweichung in den Aktivitätsgrößen für die konzentrierte Lösung besteht. Hinzu kommt das Fehlen einer Korrelation für die Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung. Anhand von Abbildung 5.26 wurden die Probleme der Korrelation für die scheinbare molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung (Gleichung (4.18)) diskutiert. Ausgehend von der Korrelation für die scheinbare molare Wärmekapazität bei unendlicher Verdünnung wäre ebenfalls mit einer deutlichen Abweichung zu rechnen. In der Literatur werden sowohl mit dem Ansatz von Archer [382] oder einer Erweiterung der Reihenentwicklung um Terme höherer Ordnung gute Ergebnisse bei der Wiedergabe der Aktivitätsgrößen und kalorischen Größen in Richtung einer quantitativen Wiedergabe erzielt [284, 288].

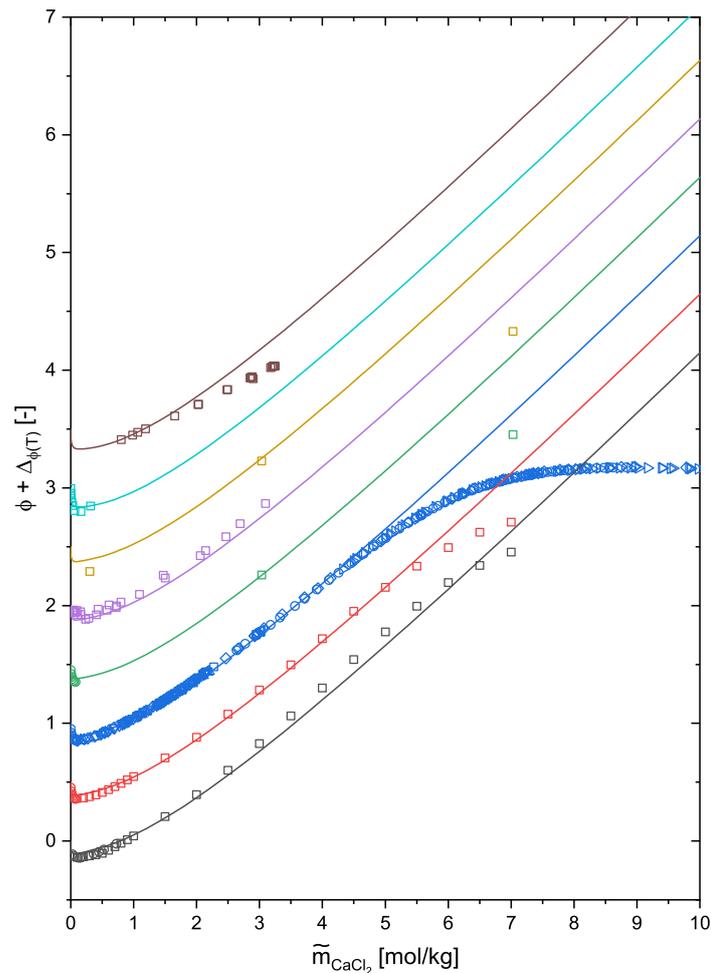


Abbildung 5.23: Osmotische Koeffizienten von MgSO_4 in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\phi(T)}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.5 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Platford [267] und \circ Gibbard und Fong [289]. 15 °C: \square Childs und Platford [269] und \circ McLeod und Gordon [277]. 25 °C: \square Platford [270], \circ Rard und Spedding [268], \triangle Robinson [271], ∇ Spedding et al. [272], \diamond Stokes [273], \triangleleft Stokes [274], \triangleright Rard und Clegg [288] und \circ McLeod und Gordon [277]. 35 °C: \square Bechtold und Newton [291] und \circ McLeod und Gordon [277]. 40 °C: \square Baabor et al. [275]. 45 °C: \square Bechtold und Newton [291]. 100 °C: \square Plake [267]. 108,85 °C: \square Holmes et al. [276].

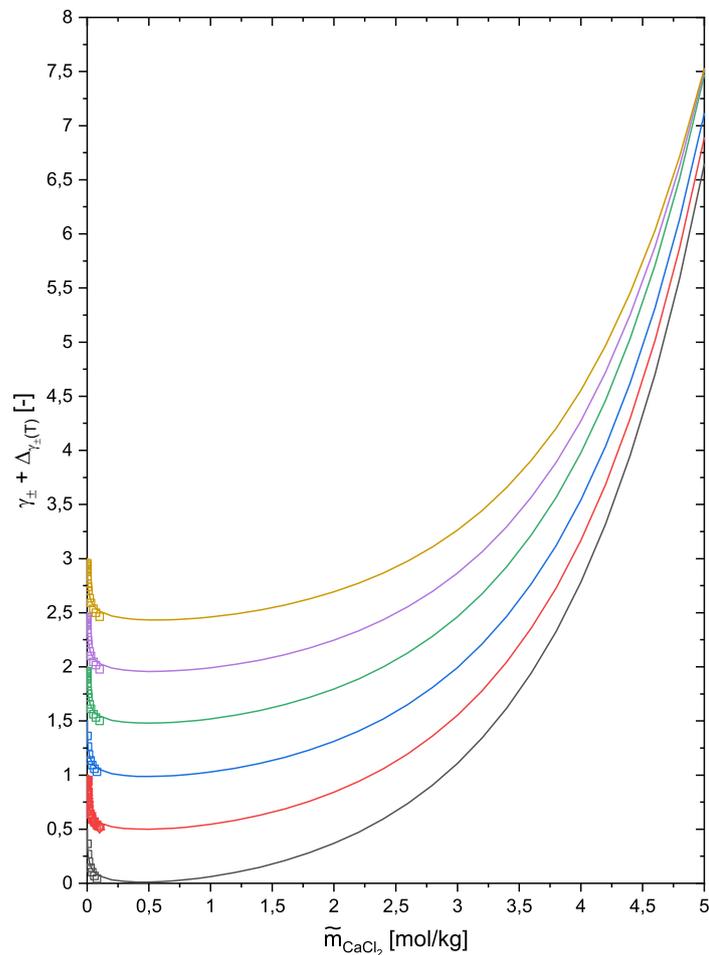


Abbildung 5.24: Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von MgSO_4 in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\gamma_{\pm}(T)}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.5 angegeben.

Experimentelle Daten bei 15 °C: \square McLeod und Gordon [277]. 25 °C: \square McLeod und Gordon [277], \circ Mussini und Pagella [278], \triangle Shedlovsky [279] und ∇ Harned und Levy [280]. 35 °C: \square McLeod und Gordon [277]. 40 °C: \square Mussini und Pagella [278]. 55 °C: \square Mussini und Pagella [278]. 70 °C: \square Mussini und Pagella [278].

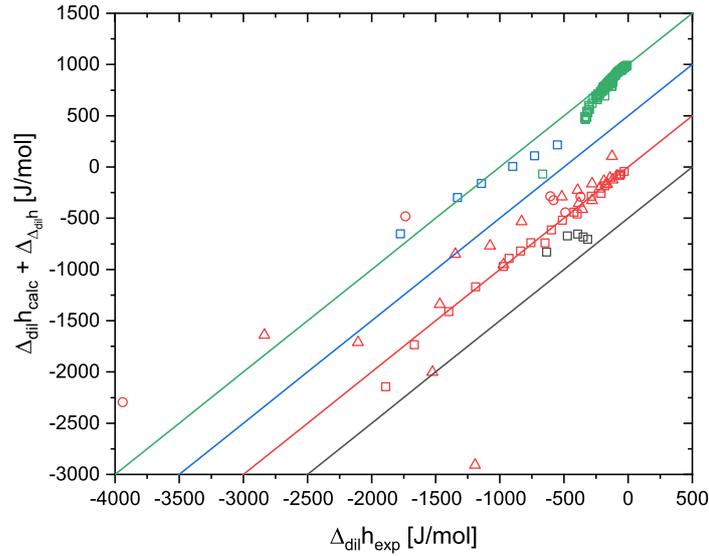


Abbildung 5.25: Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Verdünnungsenthalpien von CaCl_2 in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur Berechnung wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die durchgezogenen Kurven geben zur Orientierung die exakte Übereinstimmung von Experiment und Rechnung an. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{dil}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.5 angegeben.

Experimentelle Daten bei 20 °C: \square Richards und Dole [285], 25 °C: \square Del Re et al. [281], \circ Perachon und Thourey [283], \triangle Parker [284]. 30 °C: \square Leung und Millero [307]. 35 °C: \square Del Re et al. [282].

| Temperatur | $\Delta_{\phi(T)}$ | $\Delta_{\gamma_{\pm}(T)}$ | $\Delta_{\Delta_{dil}h}$ | $\Delta_{\phi_{cp}}$ |
|------------|--------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Einheit | | | J mol^{-1} | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| 0 °C | -1,2 | -0,5 | | |
| 15 °C | -0,6 | | | |
| 20 °C | -0,6 | | -500 | -400 |
| 22,5 °C | -0,6 | -0,6 | | -200 |
| 25 °C | $\pm 0,0$ | $\pm 0,0$ | ± 0 | |
| 30 °C | | | 500 | |
| 35 °C | 0,4 | | 1000 | |
| 40 °C | 0,4 | | | |
| 45 °C | 0,4 | | | |
| 55 °C | | | | ± 0 |
| 70 °C | | | | 100 |
| 80 °C | | | | 200 |
| 90 °C | 1,2 | | | 300 |
| 100 °C | 1,4 | | | |
| 108,85 °C | 1,4 | | | |

Tabelle 5.5: Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für CaCl_2 in den Abbildungen 5.23, 5.24, 5.25 und 5.26.

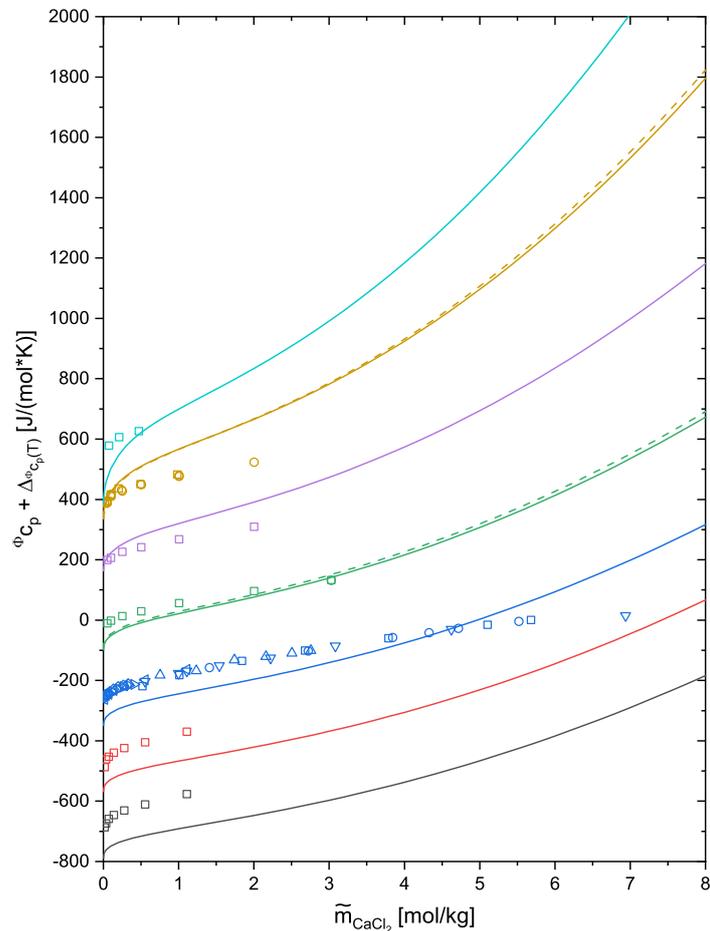


Abbildung 5.26: Scheinbare molare Wärmekapazitäten von MgSO_4 in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen/gestrichelten Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Sofern zwei Temperaturen angegeben sind, bezieht sich die gestrichelte Linie auf den zweiten Wert. Der jeweilige Versatz, $\Delta\phi_{C_p}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.5 angegeben.

Experimentelle Daten bei 20 °C: \square Richards und Dole [285]. 22,5 °C: \square Richards und Dole [285]. 25 °C: \square Vasilev et al. [284], \circ Fedyalnov et al. [284], \triangle Karapet'yants et al. [284], ∇ Rutskov [284], origBlau \diamond Perron et al. [286], \triangleleft Spitzer et al. [287], \triangleright Gates et al. [284] und \circ Saluja [284]. 33,06 °C/34,02 °C: \square Gates et al. [284]/ \circ Gates et al. [284]. 51,24 °C: \square Gates et al. [284]. 75 °C/76,71 °C: \square Saluja [284]/ \circ Gates et al. [284]. 100 °C: \square Saluja [284].

5.2.6 Magnesiumsulfat

In Abbildung 5.27 sind die mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten und parametrisierten Modell (Gleichung (4.1), Tabelle 4.6 und 5.1) berechneten osmotischen Koeffizienten im Vergleich zu den zur Anpassung verwendeten experimentellen Daten aus Tabelle 4.5 aufgetragen. Im Vergleich zu den Alkalihaliden NaCl, NaBr, KCl und KI fällt auf, dass bereits bei sehr geringen Molalitäten ein deutlich stärkerer Abfall des osmotischen Koeffizienten vorliegt. Dieser Effekt wird von Pitzer und Mayorga [400] diskutiert und der elektrostatischen Assoziation des Magnesiumions mit einem Sulfation zugeschrieben. Ein solches Assoziationsgleichgewicht wäre mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Assoziationsbeitrag prinzipiell beschreibbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Assoziation von Ionen jedoch nicht betrachtet. Zur besseren Lesbarkeit der nachfolgenden Abbildungen 5.27, 5.28, 5.29 und 5.30 wurden die Datenreihen bei unterschiedlichen Temperaturen mit einem von der Temperatur und der aufgetragenen Größe abhängigen Versatz aufgetragen. Die Zuordnung ist der Tabelle 5.6 zu entnehmen.

Die Beschreibung des starken Einflusses von dissoziiertem MgSO_4 auf die Wasseraktivität gelingt mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell nur durch Hinzunahme des Parameters $\beta_{MX}^{(2)}$. Anhand der Abbildung 5.27 ist zu erkennen, dass das Minimum des osmotischen Koeffizienten wässriger MgSO_4 -Lösungen bei den aufgetragenen Temperaturen quantitativ beschrieben wird. Zur konzentrierten Lösung hin, d.h. bei Molalitäten ab etwa 3 mol kg^{-1} sinkt die Qualität der Wiedergabe. Bei 0°C wird der osmotische Koeffizient in diesem Bereich mit dem Modell leicht überschätzt. Die Datenreihe von Patterson et al. [303] bei 100°C wird hingegen unterschätzt, wobei zu bemerken ist, dass die Daten von Holmes und Mesmer [304] bei 110°C nahezu quantitativ beschrieben werden. Der Grund dafür ist unklar. Weitere Daten bei 100°C bzw. 110°C werden zur Klärung benötigt. Zum Vergleich wurden die osmotischen Koeffizienten mit dem Modell von Phutela und Pitzer [309], welches für einen Druck von 20 bar parametrisiert wurde, berechnet. Dieses entspricht dem Beitrag der Pitzer-Gleichung (3.1a) im Modell der vorliegenden Arbeit (Gleichung (4.1)), jedoch ohne die Selbstassoziation des Wassers explizit zu berücksichtigen. Bis zu einer Molalität von 2 mol kg^{-1} sind die berechneten Kurven nahezu identisch. Bei höheren Molalitäten liegt die mit dem Modell von Phutela und Pitzer [309] berechnete Kurve teilweise deutlich über der mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechneten Kurve. Dieser Unterschied ist damit zu begründen, dass in der Nähe der Referenztemperatur von 25°C nur wenige experimentelle Daten bei Molalitäten oberhalb von 2 mol kg^{-1} vorliegen. Bei 100°C bzw. 110°C erzielt das Modell von Phutela und Pitzer [309] eine bessere Wiedergabe als das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell.

In Abbildung 5.28 sind die mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten wässriger MgSO_4 -Lösungen bei 0°C und bei 25°C aufgetragen. Der Vergleich der mit dem Modell der vorliegenden Arbeit (Gleichung (4.1)) berechneten, der mit dem Modell von Phutela und Pitzer [309] berechneten und der experimentellen Daten zeigt, dass im Bereich sehr geringer Molalitäten eine sehr starke Abnahme des MIAC bei sehr geringer Änderung der Molalität vorliegt. Diese kann mit beiden Modellen gleichermaßen quantitativ wiedergegeben werden und ist auf den zusätzlichen Parameter $\beta_{MX}^{(2)}$ für 2:2 Elektrolyte zurückzuführen. Wässrige MgSO_4 -Lösungen weisen im Vergleich zu wässrigen NaCl-, NaBr-, KCl- oder KI-Lösungen aufgrund der mehrfach

geladenen Ionen eine vierfach so hohe Ionenstärke bei gleicher Molalität auf. Damit sind die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen sehr viel stärker, was zu einer deutlicheren Nichtidealität der Lösung führt. Im Gegensatz zu den Alkalihaliden nimmt der MIAC mit steigender Molalität nicht wieder zu. Dieser Effekt widerspricht dem zuvor am Beispiel von NaBr angeführten Bild der Konkurrenz der Ionen um die zur Hydratisierung zur Verfügung stehenden Wassermoleküle. Im molekularen Modell von Frank und Wen [428] hingegen könnte das Verharren des MIAC bei Werten deutlich kleiner als eins mit einer geringen Dicke der innersten Hydrathülle, aber einer unabhängig von der Salzkonzentration starken Strukturbildung des Wassers in der „äußeren“ Hydrathülle erklärt werden. Ob es aufgrund der starken elektrostatischen Effekte noch eine Bulkphase des Wassers ohne Einfluss der Ionen auf die Struktur gibt, ist unklar. Für eine Strukturbildung zwischen den Ionen und dem umgebenden Wasser spricht auch die Bildung unterschiedlicher Hydrate des MgSO_4 und die vergleichsweise geringe Löslichkeit von etwa $3,26 \text{ mol kg}^{-1}$ [369] bei 25°C (Heptahydrat). Die Lösungsenthalpie von Magnesiumsulfat wurde mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell nicht berechnet, da das Anhydrat im untersuchten Temperaturbereich nicht die stabile feste Phase ist und folglich die Gleichung (4.18) nur stückweise für die jeweiligen Hydrate parametrisiert werden könnte. Literaturdaten sind nach bestem Wissen und Gewissen nicht verfügbar. Die gegenüberstellende Auftragung der experimentellen und berechneten Verdünnungsenthalpien in Abbildung 5.29 zeigt deutliche Abweichungen. Da die Differenzen für alle drei verfügbaren Datenreihen [306–308] in der gleichen Größenordnung liegen, scheint das Problem im verwendeten Modell zu liegen.

Der Vergleich der experimentellen scheinbaren molaren Wärmekapazitäten mit den unter Verwendung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modells berechneten und den aus dem Modell von Phutela und Pitzer [309] berechneten Werten ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Das Modell (Gleichung (4.1)) hat einen im Vergleich zu den Alkalihaliden NaCl, NaBr und KCl atypischen Verlauf bei geringen Molalitäten: Die berechnete Kurve weist eine Schulter bei Molalitäten kleiner $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ auf, welche mit steigender Temperatur stärker ausgeprägt ist. Eine solche Schulter wird mit dem Modell von Phutela und Pitzer [309] nicht berechnet und ist aus den vorhandenen Experimentaldaten ebenfalls nicht zu erkennen. Verursacht wird die Schulter aus dem Zusammenspiel der Temperaturabhängigkeit der Modellparameter $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ und $\beta_{MX}^{(2)}$ mit dem Assoziationsbeitrag der Selbstassoziation des Wassers. Insbesondere die Extrapolation der beiden Modelle zu Molalitäten größer 2 mol kg^{-1} weist deutliche Unterschiede auf. In diesem Bereich liegen nach bestem Wissen und Gewissen keine experimentellen Daten zur Beurteilung vor.

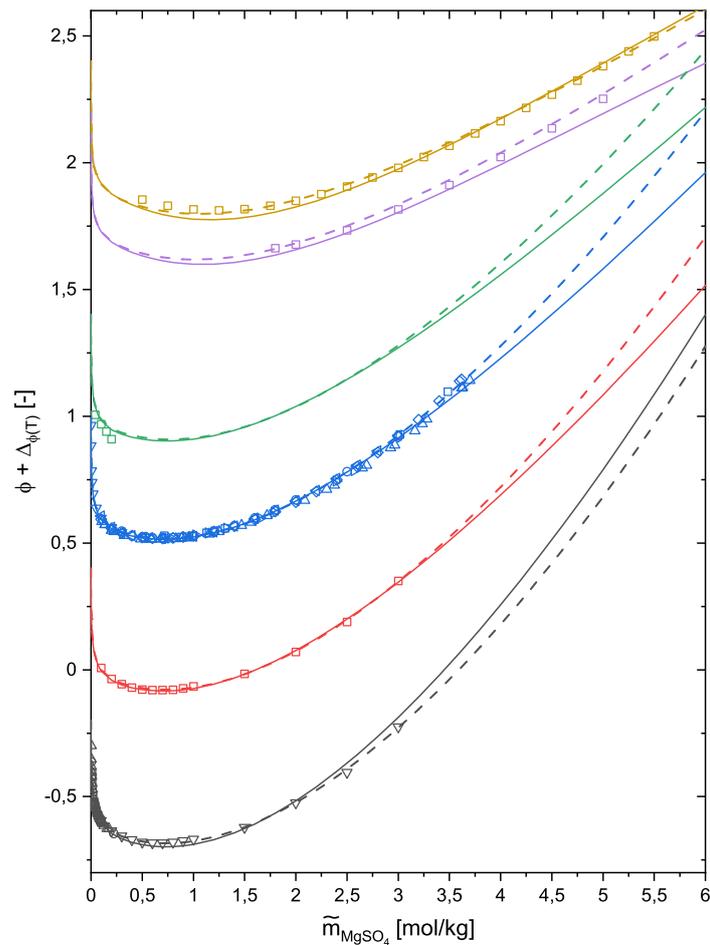


Abbildung 5.27: Osmotische Koeffizienten von MgSO_4 in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Modell von Phutela und Pitzer [309] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\phi(T)}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.6 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Brown und Prue [293], \circ Hall und Harkins [294], \triangle Isono [304] und ∇ Platford [267]. 15 °C: \square Childs und Platford [269]. 25 °C: \square Archer und Rard [295], \circ Guendouzi et al. [296], \triangle Libus et al. [297], ∇ Pitzer [298], \diamond Rard und Miller [300], \triangleleft Robinson und Jones [299] und \triangleright Wu et al. [301]. 40 °C: \square Kopecky und Dymes [302]. 100 °C: \square Patterson et al. [303]. 110 °C: \square Holmes und Mesmer [304].

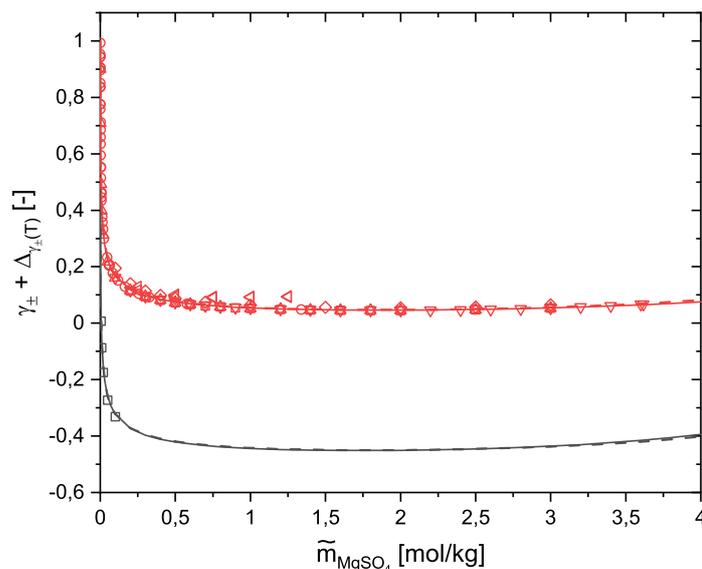


Abbildung 5.28: Mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten von MgSO_4 in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Modell von Phutela und Pitzer [309] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\gamma_{\pm}(T)}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.6 angegeben.

Experimentelle Daten bei 0 °C: \square Pitzer [298]. 25 °C: \square Guendouzi et al. [296], \circ Malatesta und Zamboni [305], \triangle Pitzer [298], ∇ Rard und Miller [300], \diamond Robinson [299] und \triangleleft Seidel et al. [311].

| Temperatur | $\Delta_{\phi(T)}$ | $\Delta_{\gamma_{\pm}(T)}$ | $\Delta_{\Delta_{\text{dih}}}$ | $\Delta_{\phi_{c_p}}$ |
|------------|--------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Einheit | | | J mol^{-1} | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| 0 °C | -1,2 | -0,5 | | |
| 15 °C | -0,6 | | | |
| 25 °C | $\pm 0,0$ | $\pm 0,0$ | ± 0 | |
| 30 °C | 0,4 | | 500 | |
| 40 °C | 0,4 | | 1000 | |
| 60 °C | 0,4 | | 1500 | |
| 75 °C | | | | ± 0 |
| 80 °C | | | 2000 | 100 |
| 90 °C | | | | 200 |
| 100 °C | 1,2 | | 2500 | 300 |
| 110 °C | 1,4 | | | |

Tabelle 5.6: Versatz der experimentellen Datenpunkte und berechneten Kurven für MgSO_4 in den Abbildungen 5.27, 5.28, 5.29 und 5.30.

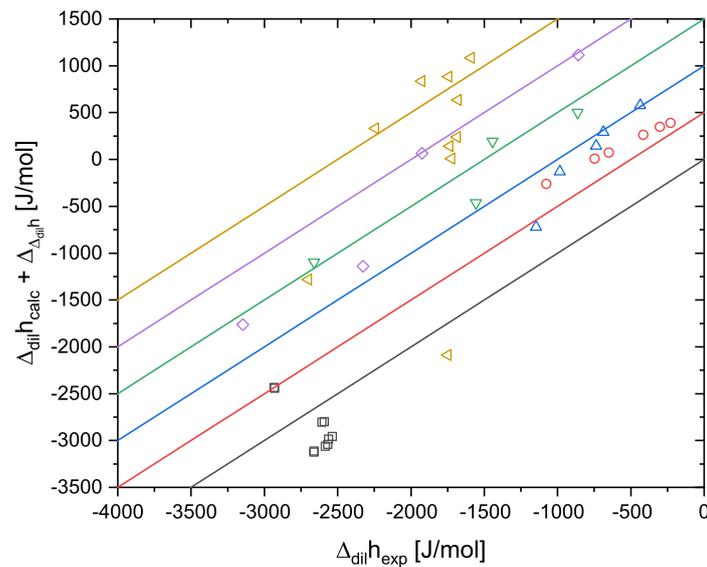


Abbildung 5.29: Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen Verdünnungsenthalpien von MgSO_4 in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur Berechnung wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die durchgezogenen Kurven geben zur Orientierung die exakte Übereinstimmung von Experiment und Rechnung an. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\Delta_{dil}h}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.6 angegeben.

Experimentelle Daten bei 25 °C: \square Snipes et al. [306]. 30 °C: \square Leung und Millero [307]. 40 °C: \square Snipes et al. [306]. 60 °C: \square Snipes et al. [306]. 80 °C: \square Snipes et al. [306]. 100 °C: \square Mayrath und Wood [308].

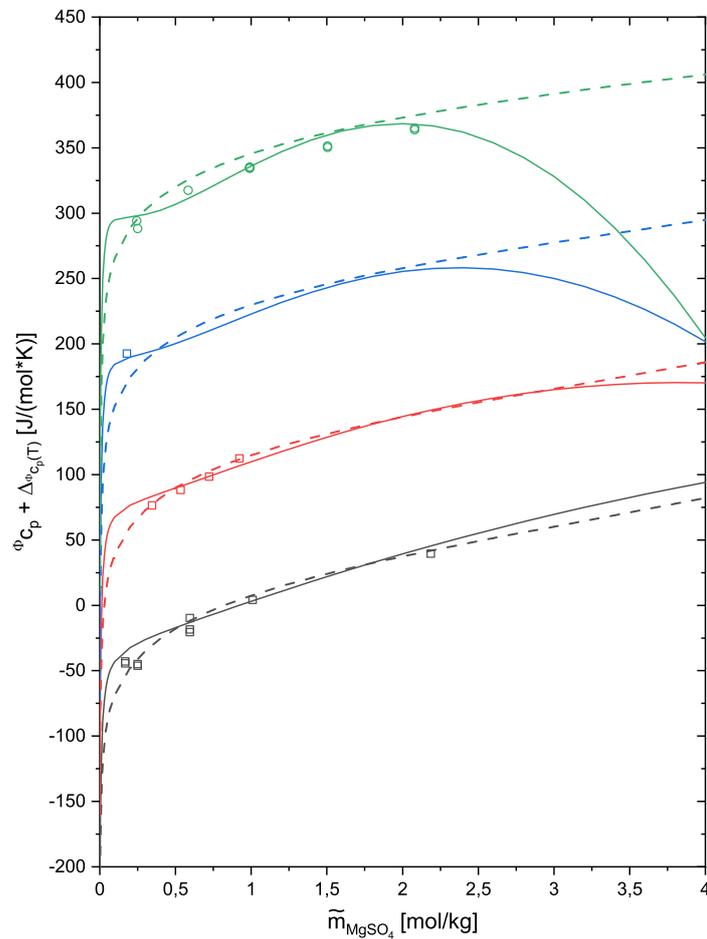


Abbildung 5.30: Scheinbare molare Wärmekapazitäten von MgSO_4 in wässriger Lösung als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven wurden mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechnet. Dazu wurde in Gleichung (4.1) der Beitrag der Selbstassoziation g_{DE}^E in reinem Wasser (Gleichung (4.3)) mit dem Beitrag der Pitzer-Gleichung g_{Pitzer}^E nach Gleichung (3.1a) verwendet. Die Parameter des Assoziationsbeitrags sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Parameter des Pitzer-Beitrags in Tabelle 4.6. Die gestrichelten Kurven wurden mit dem Modell von Phutela und Pitzer [309] berechnet. Der jeweilige Versatz, $\Delta_{\phi_{C_p}}$, der Datenreihen ist in Tabelle 5.6 angegeben.

Experimentelle Daten bei 75 °C: □ Phutela und Pitzer [309]. 80 °C: □ Likke und Bromley [310]. 90 °C: □ Likke und Bromley [310]. 100 °C: □ Likke und Bromley [310] und ○ Phutela und Pitzer [309].

Das Verhältnis der zur Anpassung verwendeten experimentellen Daten zur Anzahl der anzupassenden Parameterwerte ist für MgSO_4 oder auch NaBr und KI ungünstiger als z.B. für NaCl und KCl . Es zeigt sich daran, dass mit einer breiteren Datenbasis die Qualität des Modells deutlich verbessert werden kann. Dabei tragen Enthalpiedaten und Wärmekapazitätsdaten entscheidend zur korrekten Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätsgrößen bei. Zudem sind diese mit kalorimetrischen Methoden in einem weiten Temperatur- und Molalitätsbereich mit hoher Genauigkeit zugänglich. Insbesondere der Temperaturbereich in einiger Entfernung ober- und unterhalb von 25°C sollte für einige der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Elektrolyte noch weiter erforscht werden. Idealerweise sollten dabei die Eigenschaften der wässrigen Lösung bis zur Sättigung des jeweiligen Salzes betrachtet werden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Neuanpassung der Modellparameter für die 1:1 Elektrolyte NaCl , NaBr , KCl und KI , den 2:1 Elektrolyten CaCl_2 und den 2:2 Elektrolyten MgSO_4 basiert auf der expliziten Berücksichtigung der Selbstassoziation von Wasser. Die Werte der beiden Reihenoeffizienten B_{MX}^{Gx} und C_{MX}^{Gx} (Gleichung (3.1a)) werden durch den Beitrag der Selbstassoziation zur freien Enthalpie der Lösung mit steigender mittlerer Segmentanzahl der Ionen, r_{MX} , zunehmend beeinflusst. Die Superposition der Assoziationseffekte mit den Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ionen kann nur eine erste Näherung der realen Phänomene sein. Der Assoziationsbeitrag zur freien Exzessenthalpie der wässrigen Elektrolytlösung behandelt die Ionen als neutral gegenüber der Assoziation des Wassers. Das heißt die Ionen füllen einige Plätze des Lösungsgitters aus, welche entsprechend nicht an der Assoziation teilnehmen können. Damit sinkt die Anzahl der Möglichkeiten zur Realisierung einer Wasserstoffbrücke im Vergleich zum reinen Wasser, woraus ein Mischungsbeitrag aus dem Assoziationsmodell resultiert. In der Realität ist nicht zu erwarten, dass die Ionen sich neutral gegenüber der Assoziation verhalten. Vielmehr weisen unterschiedliche Ionen strukturbildende bzw. -brechende Eigenschaften gegenüber dem polaren Lösungsmittel auf. In beiden Fällen unterscheidet sich die Struktur des Wasser in der Nähe der Ionen gegenüber der Struktur des Wassers im Kern der Phase. Ein entsprechendes molekulares Bild von Frank und Wen [428] wird in Kapitel 3.2 beschrieben. Die Modellierung einer solchen Hydrathülle mit dem Assoziationsmodell ist prinzipiell denkbar, allerdings ist beispielsweise die Anzahl der „Assoziationsstellen“ (Akzeptoren bei Anionen und Donoren bei Kationen) zwischen Wasser und Ion oder auch die Energie zur Ausbildung des Assoziats unklar. Weiterhin ist eine Strukturbildung von Wasser infolge der Selbstassoziation in der Debye-Hückel-Konstante A_{DH} (Gleichung (3.1b)) indirekt über die Zahlenwerte der Dichte (Gleichung (4.14)) und der Dielektrizitätskonstante (Gleichung (4.15)) enthalten. Diese Größen können im verwendeten g^E -Modell jedoch nicht um den Beitrag der Assoziation korrigiert werden, da keine Reinstoffeigenschaften modelliert wurden.

5.3 Wasser + Salz + lineares Polymer

5.3.1 PEG

Zur Verifizierung des in Kapitel 4 entwickelten und parametrisierten thermodynamischen Modells der Mischung für ternäre Systeme aus Wasser + Salz + lineares assoziierendes Polymer wurde das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht für die Salze NaCl , KCl und MgSO_4 und PEG unter-

schiedlicher Molmasse berechnet. Die aus der in Kapitel 4.3 beschriebenen Parameteranpassung erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.7 angegeben.

5.3.1.1 Natriumchlorid

Für Natriumchlorid wurde die Mischungslücke für PEG 8.000 (Abbildung 5.31) und für PEG 4.000 (Abbildung 5.32) berechnet. Da die Anpassung der Parameter des Modellbeitrags des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz (Gleichung (4.13)) für PEG 8.000 berechnet wurden, stellt die Berechnung des LLE für PEG 4.000 bei gleicher Temperatur von 333 K eine Extrapolation dar. Die Verringerung der Molmasse des PEG bewirkt eine Zunahme der Mischbarkeit. Dabei ändert sich insbesondere die Länge der Konnoden, die Steigung der Konnoden bleibt nahezu unverändert. Ein Zusammenhang mit der Aufweitung der Mischungslücke im binären Randsystem aus PEG + Wasser mit zunehmender Molmasse (Abbildung 5.1) liegt nahe. Allerdings ist zu bemerken, dass die Entmischung im binären Randsystem erst bei sehr viel höheren Temperaturen auftritt als in Anwesenheit des Salzes. Valavi et al. [229] (PHSC-Zustandsgleichung) und Reschke et al. [99] (ePC-SAFT-Zustandsgleichung) berechnen ebenfalls die Mischungslücke für wässrige Zweiphasensysteme aus NaCl und PEG 4.000 bei 333 K. Die Quantifizierung des Fehlers bei der Wiedergabe der experimentellen Daten [175, 192] mit dem in vorliegenden Arbeit entwickelten Modell ist nicht direkt möglich, da die Ausgangskonzentrationen der Komponenten vor der Phasentrennung unbekannt sind. Aus demselben Grund ist der Vergleich des Modells der vorliegenden Arbeit mit den beiden Literaturquellen [99, 229] nicht möglich. In beiden Arbeiten [99, 229] wird ein Residuum der Anpassungsfunktion angegeben, allerdings für unterschiedliche Definitionen. Der Vergleich der Literaturquellen [99, 229] untereinander ist dementsprechend ebenfalls nicht möglich. Zudem geben weder Valavi et al. [229] noch Reschke et al. [99] eine graphische Darstellung der berechneten Phasengleichgewichte für dieses System an, mit welchen zumindest ein optischer Vergleich möglich wäre. Auf Basis der angegebenen Abweichungen [99, 229] ist davon auszugehen, dass die Qualität der Wiedergabe aller drei Modellierungsansätze vergleichbar ist. Valavi et al. [229] passten die in deren Modell verwendeten binären Wechselwirkungsparameter an experimentelle Mischungslücken, d.h. die Massenbrüche in den Gleichgewichtsphasen, an. Reschke et al. [99] passten binäre Wechselwirkungsparameter an experimentelle Mischungslücken unterschiedlicher Salze bei 298,15 K an. Im Gegensatz dazu wurde die Mischungslücke im ternären System in der vorliegenden Arbeit alleine aus dem kritischen Punkt der Mischungslücke extrapoliert. Die Wiedergabe der Mischungslücke im System Wasser + NaCl + PEG 8.000 gelang erstmalig, da sie weder von Valavi et al. [229] noch von Reschke et al. [99] vorgenommen wurde.

| Parameter | p_0 | p_1 | p_2 |
|-------------------|-------|--------|-------------------------|
| NaCl | 0 | 1,8523 | $3,1012 \times 10^{-1}$ |
| KCl | 0 | 1,6124 | $2,5112 \times 10^{-1}$ |
| MgSO ₄ | 0 | 1,8954 | $7,9590 \times 10^{-1}$ |

Tabelle 5.7: Salzspezifische Parameterwerte des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz für ATPS mit PEG. Zur Anpassung wurden experimentelle Daten von Ho-Gutierrez et al. [175] (NaCl), Taboada et al. [192] (KCl) und Rasa et al. [201] (MgSO₄) verwendet.

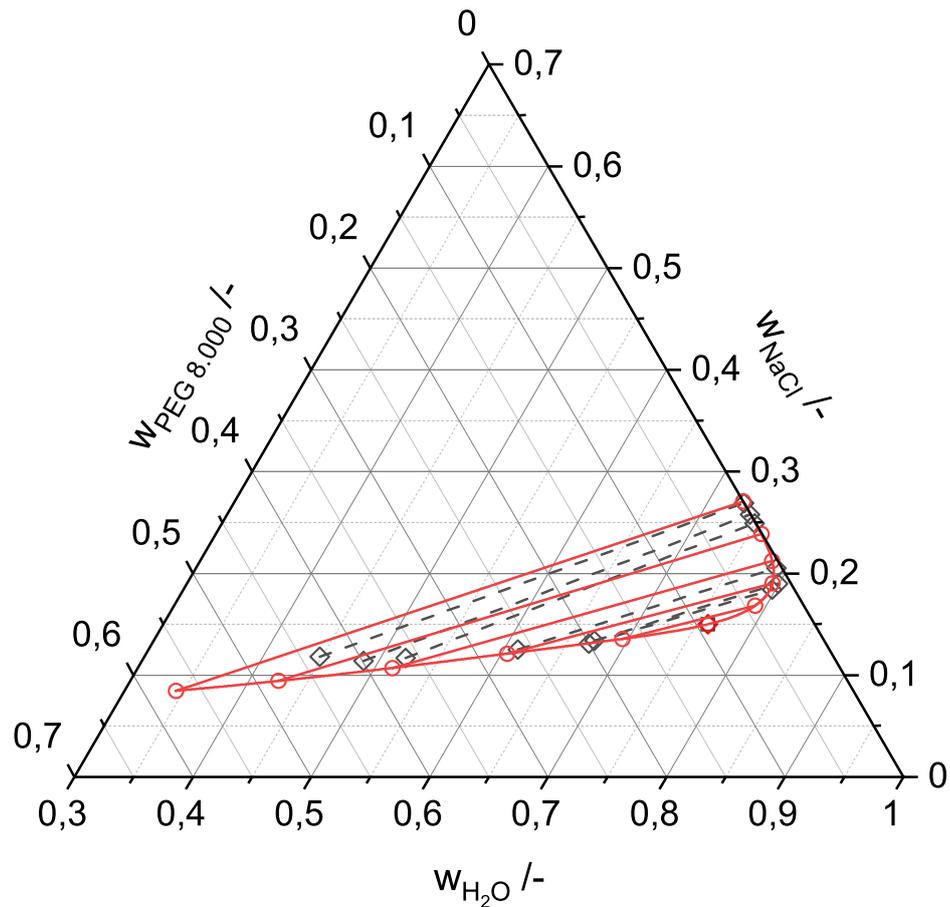


Abbildung 5.31: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + NaCl + PEG 8.000 bei 60 °C. Experimentelle Daten von Ho-Gutierrez et al. [175]: \square kritischer Punkt und \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

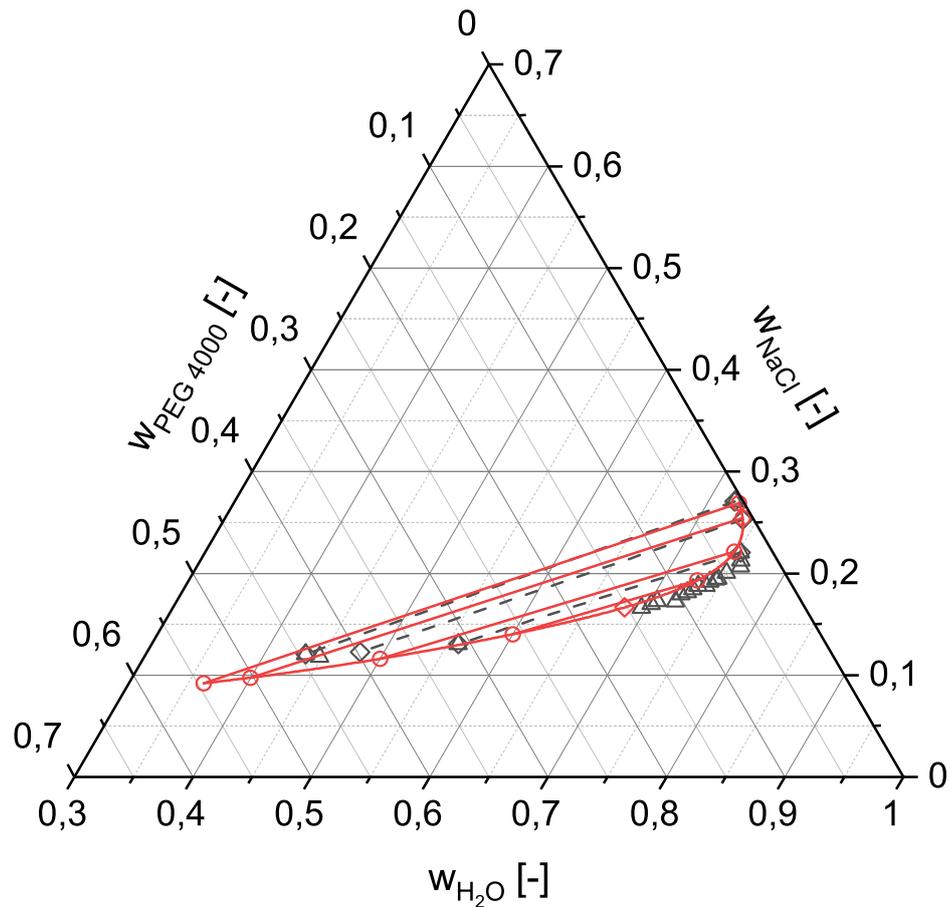


Abbildung 5.32: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + NaCl + PEG 4.000 bei 60°C. Experimentelle Daten von Taboada et al. [192]: \triangle Trübungspunkte und \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

5.3.1.2 Kaliumchlorid

Für KCl wurde die Mischungslücke ausschließlich mit PEG 4.000 bei 333 K berechnet (Abbildung 5.33), da lediglich die Literaturdaten von Taboada et al. [192] vorlagen. Die experimentellen Konnoden [192] werden innerhalb der zu erwartenden experimentellen Unsicherheit wiedergegeben. Diese kann aus der Abbildung 5.1 abgeschätzt werden. Es ist nach bestem Wissen und Gewissen keine Literaturquelle bekannt, in der die Mischungslücke wässriger Zweiphasensysteme aus KCl und PEG 4.000 mit einem thermodynamischen Modell berechnet wurde. Die Wiedergabe der Mischungslücke im wässrigen Zweiphasensystem mit KCl + PEG 4.000 gelang darum erstmalig.

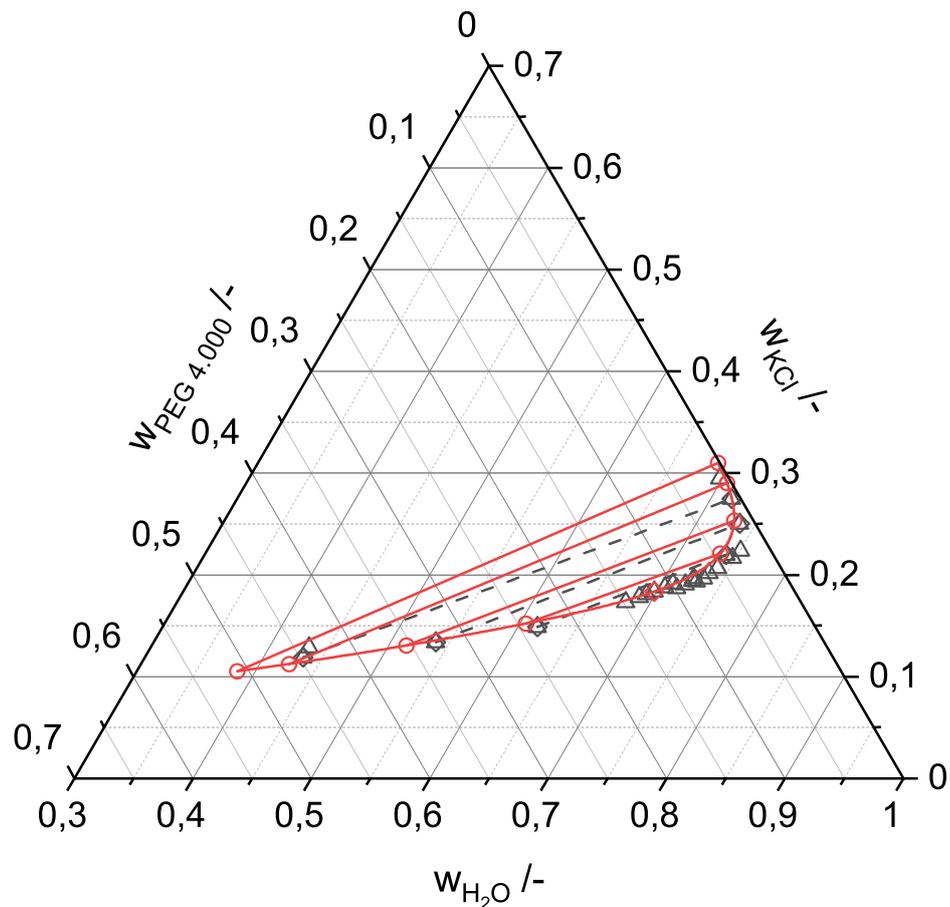


Abbildung 5.33: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + KCl + PEG 4.000 bei 60 °C. Experimentelle Daten von Taboada et al. [192]: \triangle Trübungspunkte und \diamond Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \ominus Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

5.3.1.3 Magnesiumsulfat

Magnesiumsulfat bewirkt im Vergleich zu NaCl und KCl in wässrigen PEG-Lösungen eine deutlich ausgeprägtere Phasentrennung, sodass bereits deutlich unterhalb von 25 °C eine Mischungslücke vorliegt (z.B. Rasa et al. [201]). Durch Zugabe von Magnesiumsulfat kommt es zu einer deutlichen Verringerung der LCST im Vergleich zur in Abbildung 5.1 dargestellten wässrigen PEG-Lösung. In der salzreichen Phase befindet sich bei ausreichend hoher Molmasse des PEG nahezu kein Polymer mehr und in der polymerreichen Phase befindet sich nahezu kein Salz mehr, wie aus der Auftragung der experimentellen Mischungslücken von Rasa et al. [201] in den Abbildungen 5.48 - 5.51 zu erkennen ist. Beide Phasen weisen dabei einen hohen Wasseranteil auf. Mit steigender Temperatur wird die Mischungslücke breiter, was auch durch die Zunahme der Löslichkeit begünstigt wird. Das LCST-Verhalten der wässrigen PEG-Lösung bleibt somit erhalten, allerdings ist zu erwarten, dass das LLE bei hinreichend hohen Salzkonzentrationen von einem Fest-Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (SLLE) überlagert wird. Erwartungsgemäß (FH-Theorie [31–34]) zeigen die experimentellen Trübungs- und Phasengleichgewichtsdaten eine Begünstigung der Phasentrennung mit zunehmendem Polymerisationsgrad des PEG. In den Abbildungen 5.34, 5.35, 5.36, 5.37, 5.38, 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43, 5.44, 5.45, 5.46, 5.47, 5.48, 5.49, 5.50 und 5.51 sind die Mischungslücken für wässrige Zweiphasensysteme mit MgSO₄ und PEG 400/1.000/1.500/3.350/6.000/8.000/10.000 bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Dabei wurde auf Basis der Parameterwerte in Tabelle 5.7, welche für PEG 10.000 und bei 22 °C berechnet wurden, zu den übrigen Molmassen und Temperaturen extrapoliert.

Der graphische Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt, dass mit abnehmender Molmasse die Qualität der Wiedergabe deutlich abnimmt. Die berechnete Mischungslücke ist qualitativ ähnlich, allerdings sind die Zusammensetzungen der berechneten Gleichgewichtsphasen deutlich unterschiedlich zu den experimentellen Werten. Die berechneten Konnoden sind z.B. für PEG 400 bei korrekter Steigung deutlich zu kurz (Abbildung 5.34, 5.35 und 5.36). Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus Abbildung 5.1 gewonnenen Ergebnis überein, dass das verwendete Modell unter Vernachlässigung der Endgruppeneffekte mit zunehmender Molmasse besser zur Beschreibung des LLE geeignet ist. Anhand von Abbildung 5.38 wird zudem deutlich, dass mit sinkender Temperatur die Breite der Mischungslücke unterschätzt wird. Dies kann darin begründet sein, dass zur Anpassung des binären Randsystems aus Wasser + PEG keine Daten bei Temperaturen unter 25 °C verwendet wurden und zudem die zur Anpassung verwendeten Mischungsenthalpien für PEG 6.000 bei 25 °C nicht durch Endgruppeneffekte beeinflusst werden. Aus Abbildung 5.41 ist ersichtlich, dass die Bestimmung des Polymermassenbruchs in der salzreichen Phase mit großer Unsicherheit ($\geq 100\%$) behaftet sein kann. Insbesondere für die höheren PEG-Molmassen und Temperaturen größer 25 °C wird mit dem Modell (Gleichung (4.1)) eine nahezu vollständig polymerfreie salzreiche Phase berechnet. Dieser Effekt ist in den experimentellen Daten nicht zu erkennen.

In mehreren Literaturquellen [99, 183, 189, 203, 222, 226, 229] ist der Vergleich berechneter Mischungslücken mit experimentell bestimmten Konnoden oder Trübungskurven gegeben. Die jeweils zur Berechnung verwendeten Ansätze sind in Kapitel 3.2.4 angegeben. Salabat [222] verwendete experimentelle Wasseraktivitätsdaten zur Anpassung der Modellparameter. Andere [99, 183, 189, 203, 226, 229] verwendeten hingegen experimentelle Mischungslücken

zur Parameteranpassung. Damit stellt das Modell von Salabat [222] eine Extrapolation des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts hin zum LLE dar. Die Vergleichbarkeit mit der vorliegenden Arbeit ist lediglich anhand qualitativer Aussagen, welche aus graphischen Auftragungen abgeleitet wurden, möglich. Die verwendeten Maße für das Gesamtresiduum sind für die genannten Arbeiten [99, 183, 189, 203, 222, 226, 229] unterschiedlich. Für ATPS aus $\text{MgSO}_4 + \text{PEG 400}$ korrelieren Martins et al. [203] die Mischungslücke bei 25°C , 35°C und 45°C . Dabei verwenden sie [203] temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter und erzielen damit eine deutlich bessere Wiedergabe im Vergleich zur vorliegenden Arbeit (Abbildungen 5.34, 5.35 und 5.36). Die Wiedergabe der Mischungslücke für PEG einer höheren Molmasse mit dem von Martins et al. [203] parametrisierten NRTL-Ansatz wird nicht diskutiert. Es ist allerdings zu vermuten, dass eine weniger gute Übereinstimmung infolge der fehlenden Berücksichtigung der Mischungsentropie in Systemen mit makromolekularen Komponenten erzielt würde. Valavi et al. [229] erzielen für PEG 400 bei 25°C bzw. 35°C eine mittlere Gesamtabweichung für die Wiedergabe der Massenbrüche in beiden Gleichgewichtsphasen im Bereich von 5% bis 8%. Diese ist geringer als die mit dem Modell dieser Arbeit berechnete Abweichung. Sé und Aznar [183] geben berechnete Mischungslücken für ATPS aus MgSO_4 und PEG 1.000 bzw. PEG 3.350 bei 25°C an. Mit einem Parametersatz pro Molmasse des PEG und unter Anpassung der Modellparameter an die Konnoden des ternären Systems wird eine gute Wiedergabe für beide untersuchten Molmassen erzielt [183]. Valavi et al. [229] erzielen für PEG 1.000 bei 25°C eine mittlere Gesamtabweichung für die Wiedergabe der Massenbrüche in beiden Gleichgewichtsphasen von etwa 6%. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte und parametrisierte Modell ist dem Modell von Sé und Aznar [183] und dem Modell von Valavi et al. [229] im Fall von PEG 1.000 deutlich unterlegen, wie in Abbildung 5.37 zu erkennen ist. Allerdings wäre voraussichtlich eine Verbesserung der Wiedergabe durch die Berücksichtigung der Endgruppenassoziation und auch durch Anpassung der Parameter des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz [455] an die experimentellen Daten für PEG 1.000 möglich. Für PEG 3.350 ist ein geringerer Unterschied in der Qualität der Wiedergabe mit dem Modell der vorliegenden Arbeit im Vergleich zur Arbeit von Sé und Aznar [183] zu bemerken (Abbildung 5.41). Das liegt insbesondere daran, dass die Zusammensetzung der salzreichen Phase durch das Modell dieser Arbeit besser beschrieben wird. Es ist davon auszugehen, dass eine quantitative Beschreibung der Mischungslücken für PEG 1.000 und für PEG 3.350 mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell ebenfalls gelänge, sofern eine Anpassung der Modellparameter an die experimentelle Mischungslücke erfolgte. Salabat [222] gibt eine graphische Darstellung der berechneten Mischungslücke für $\text{PEG 6.000} + \text{MgSO}_4 + \text{Wasser}$ bei 25°C an. Die berechneten Konnoden [222] sind zu lang, da der Polymermassenbruch in der salzreichen Phase unterschätzt wird. Die in Abbildung 5.43 dargestellte berechnete Binodale weist dasselbe Verhalten auf. Die Qualität der Wiedergabe mit dem Modell der vorliegenden Arbeit und von Salabat [222] ist vergleichbar. Cunha und Aznar [226] erzielen für das System $\text{Wasser} + \text{MgSO}_4 + \text{PEG 8.000}$ bei 25°C und 50°C eine mit der berechneten Mischungslücke in Abbildung 5.45 bzw. Abbildung 5.47 vergleichbare Qualität der Wiedergabe. Castro und Aznar [189] passen für $\text{Wasser} + \text{MgSO}_4 + \text{PEG 8.000}$ bei 35°C die Modellparameter an die experimentelle Mischungslücke an und erzielen auf diese Weise eine bessere Wiedergabe als das Modell der vorliegenden Arbeit in Abbildung 5.46, welche auf der Extrapolation der für PEG 10.000 gefundenen Parameterwerte basiert. Reschke et al. [99] geben für Systeme

aus Wasser + MgSO_4 + PEG lediglich eine mittlere absolute Abweichung für Molmassen des Polymers zwischen 400 g mol^{-1} und 9700 g mol^{-1} im Temperaturbereich zwischen 10°C und 50°C an. Der angegebene Wert von etwa 2% deutet jedoch auf eine insgesamt sehr gute Wiedergabe hin. Dieser Wert ist besser als der für die berechneten Mischungslücken in den Abbildungen 5.34–5.51 zu erwartende Wert. Ein möglicher Grund dafür ist die Methode zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter in der Arbeit von Reschke et al. [99]: Es wurde die mittlere absolute Abweichung der Massenbrüche für alle zu beschreibenden Systeme simultan minimiert. Zudem werden aufgrund der Struktur des Modells mehr anpassbare Parameter für die Beschreibung des ternären Phasengleichgewichts angepasst und die Dissoziationsgleichgewichte berücksichtigt [99]. Die Wiedergabe des Phasengleichgewichts im System Wasser + MgSO_4 + PEG 10.000 für unterschiedliche Temperaturen gelang erstmalig.

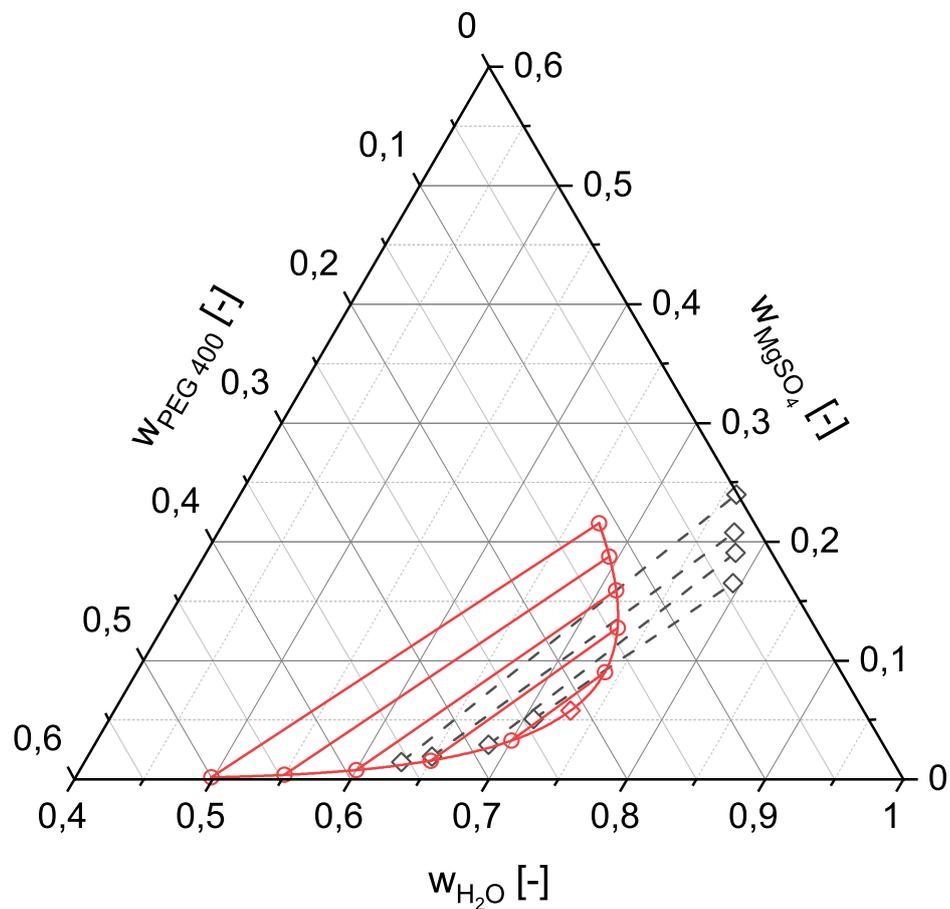


Abbildung 5.34: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 400 bei 25°C . Experimentelle Daten von Martins et al. [203]: \diamond – Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ – Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

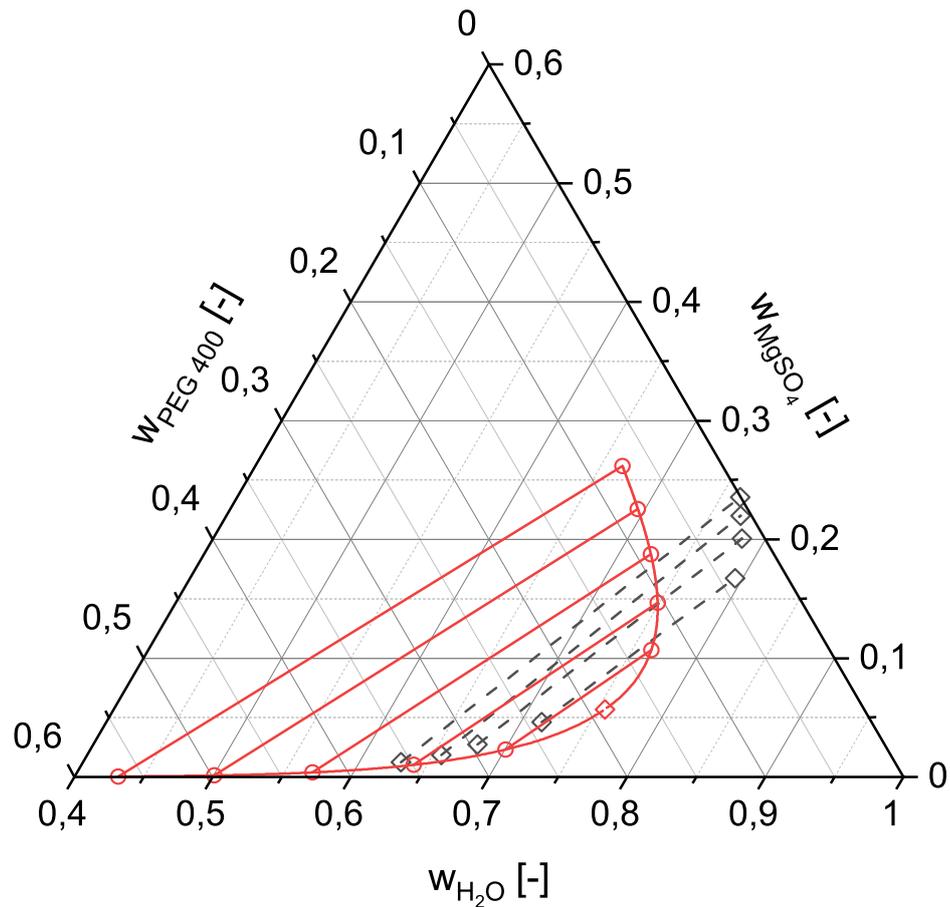


Abbildung 5.35: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 400 bei 35 °C. Experimentelle Daten von Martins et al. [203]: \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

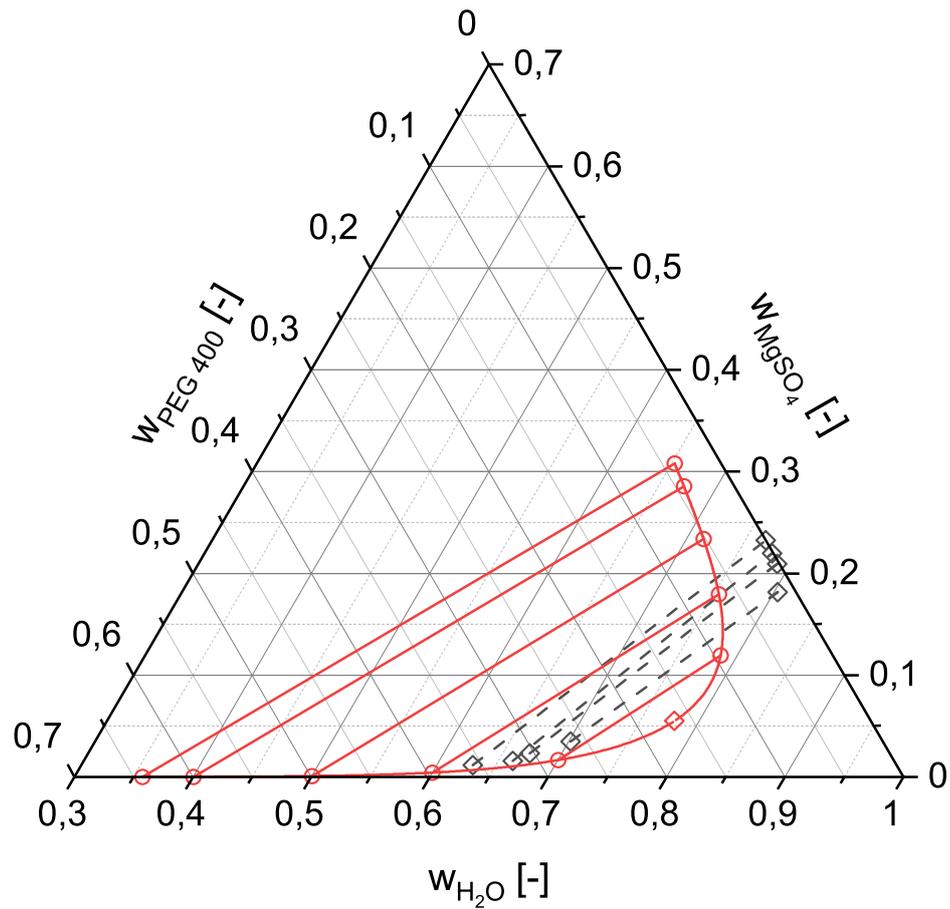


Abbildung 5.36: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 400 bei $45\text{ }^\circ\text{C}$. Experimentelle Daten von Martins et al. [203]: \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

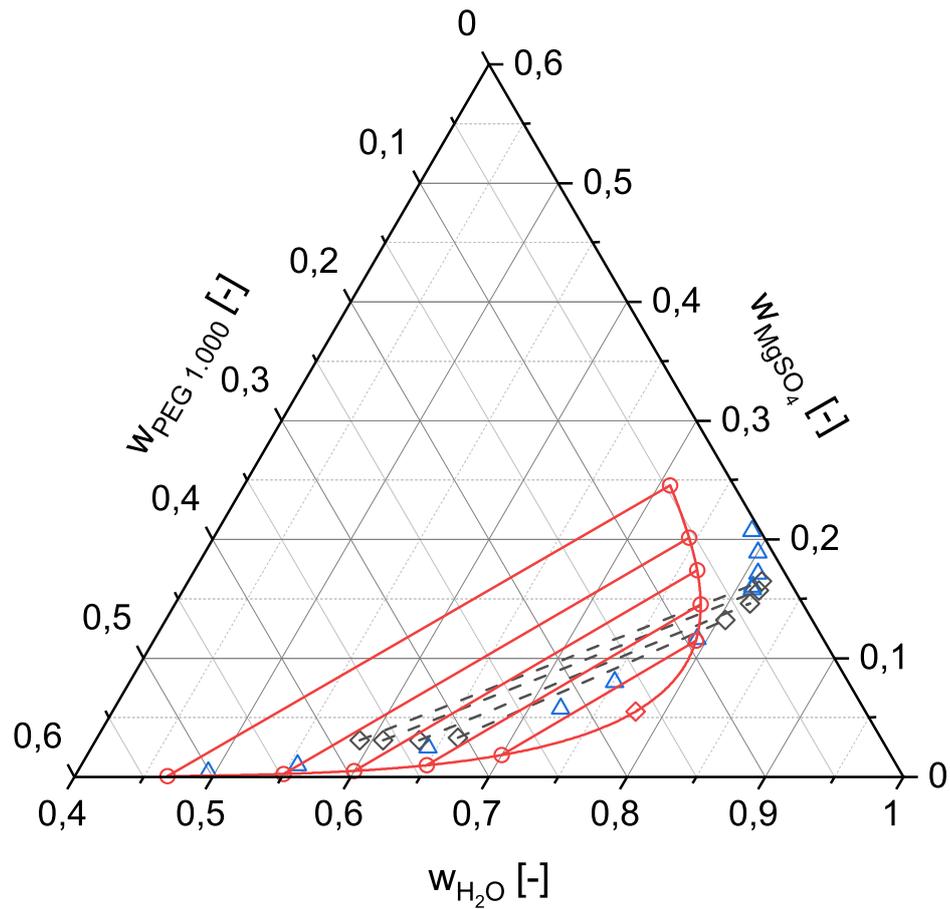


Abbildung 5.37: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 1.000 bei 25 °C. Experimentelle Daten von Snyder et al. [431]: \diamond — Konnoden und González-Tello et al. [177]: \triangle Trübungspunkte. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

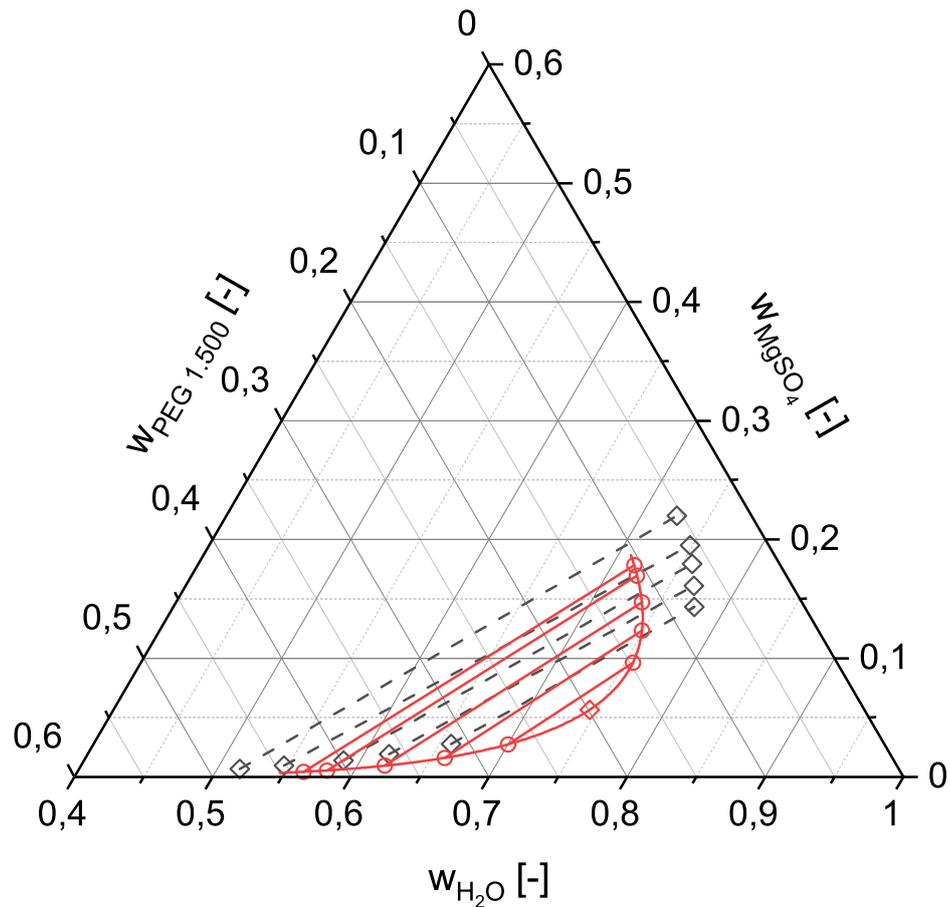


Abbildung 5.38: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 1.500 bei 10 °C. Experimentelle Daten von Martins et al. [198]: \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

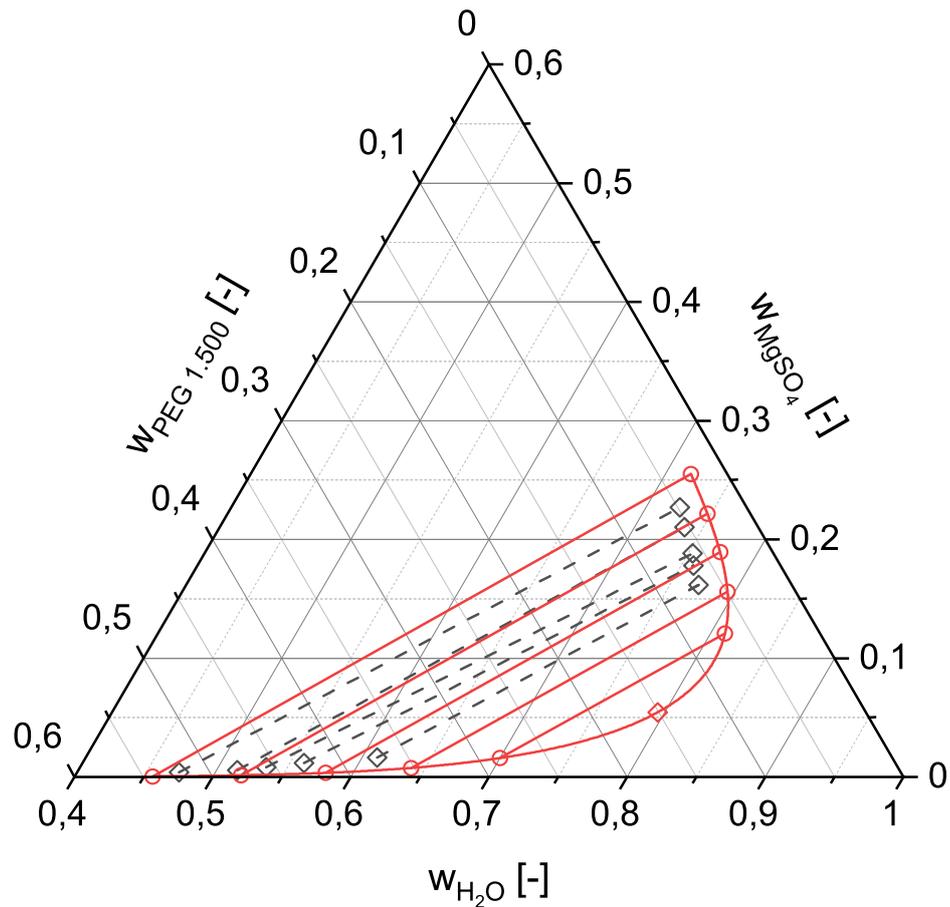


Abbildung 5.39: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 1.500 bei 25 °C. Experimentelle Daten von Martins et al. [198]: \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

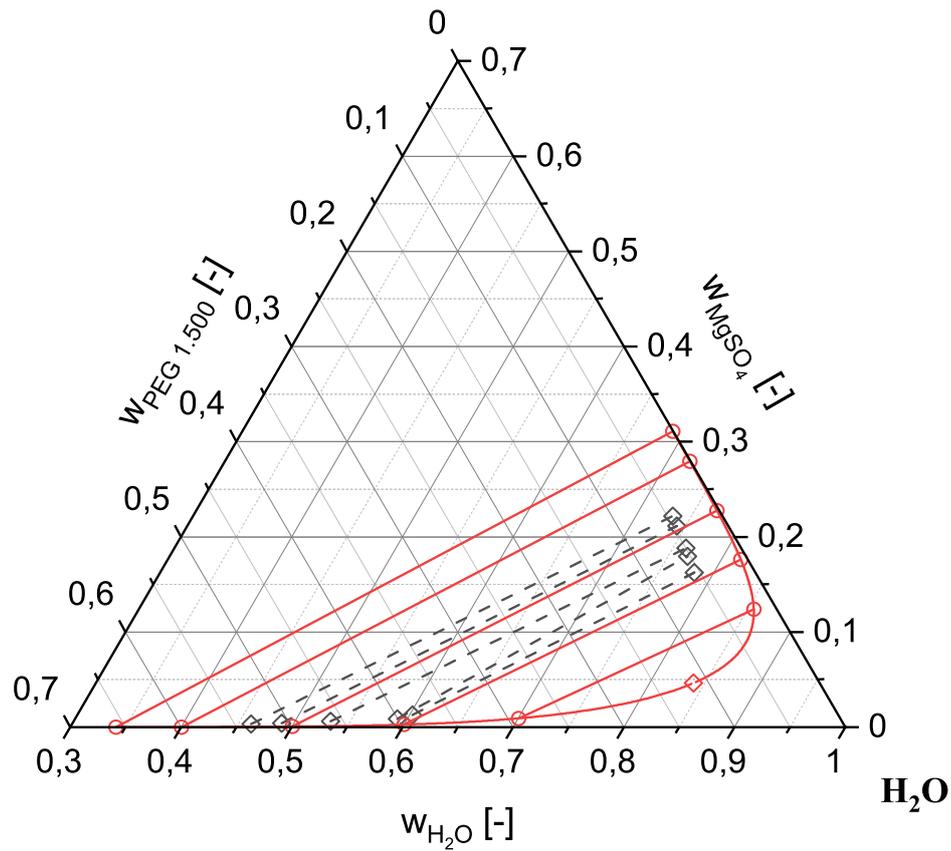


Abbildung 5.40: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 1.500 bei 40 °C. Experimentelle Daten von Martins et al. [198]: ◊ — Konnoden. Berechnete Daten: ◊ kritischer Punkt, — Binodale und ○ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

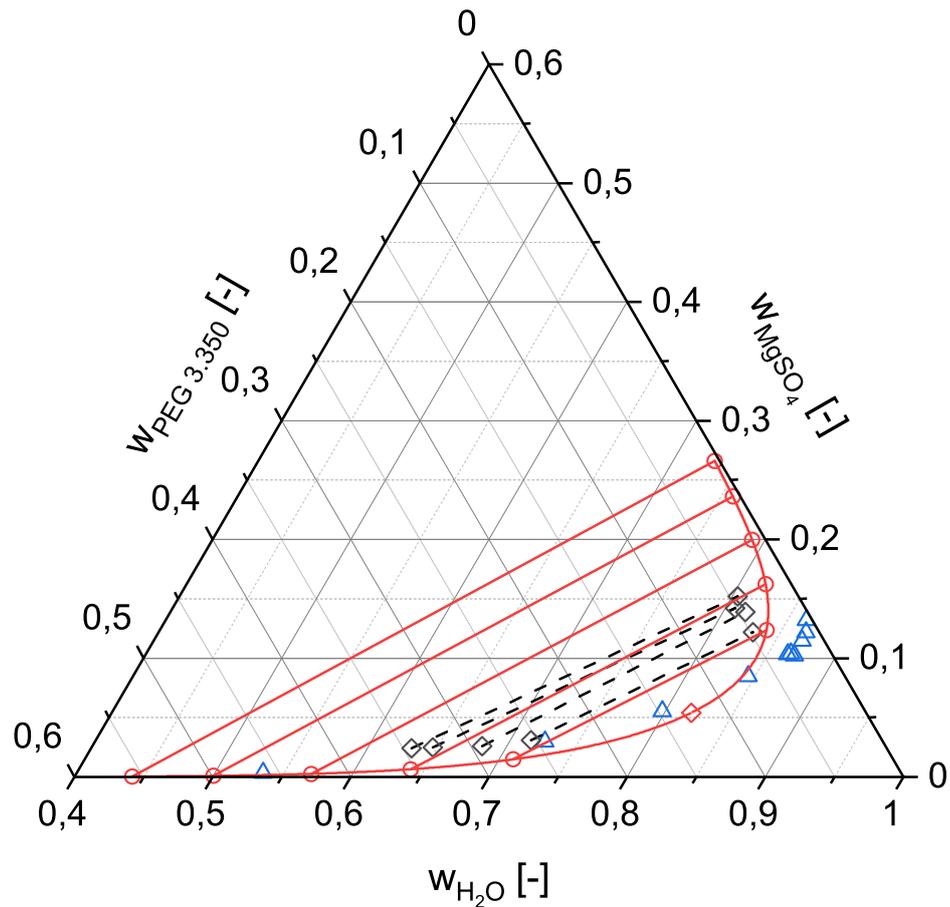


Abbildung 5.41: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 3.350 bei 25 °C. Experimentelle Daten von Snyder et al. [431]: \blacklozenge — Konnoden und González-Tello et al. [177]: \triangle Trübungspunkte. Berechnete Daten: \blacklozenge kritischer Punkt, — Binodale und \circ Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

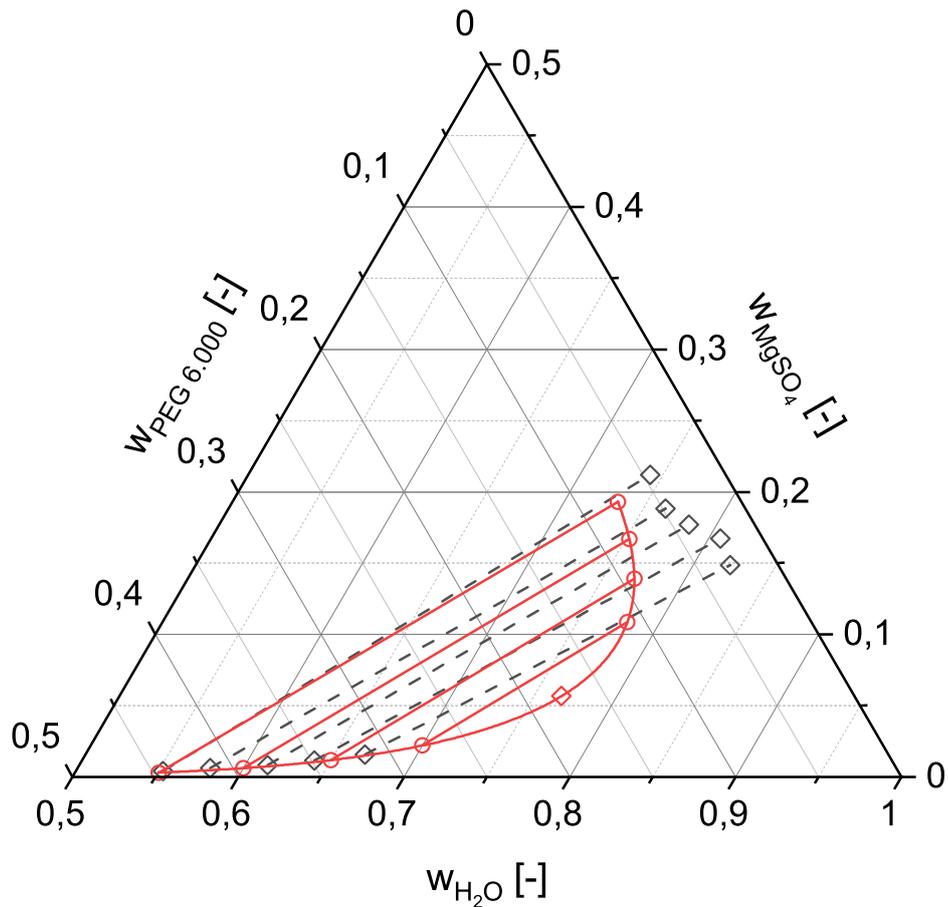


Abbildung 5.42: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 6.000 bei 10°C . Experimentelle Daten von Martins et al. [199]: \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

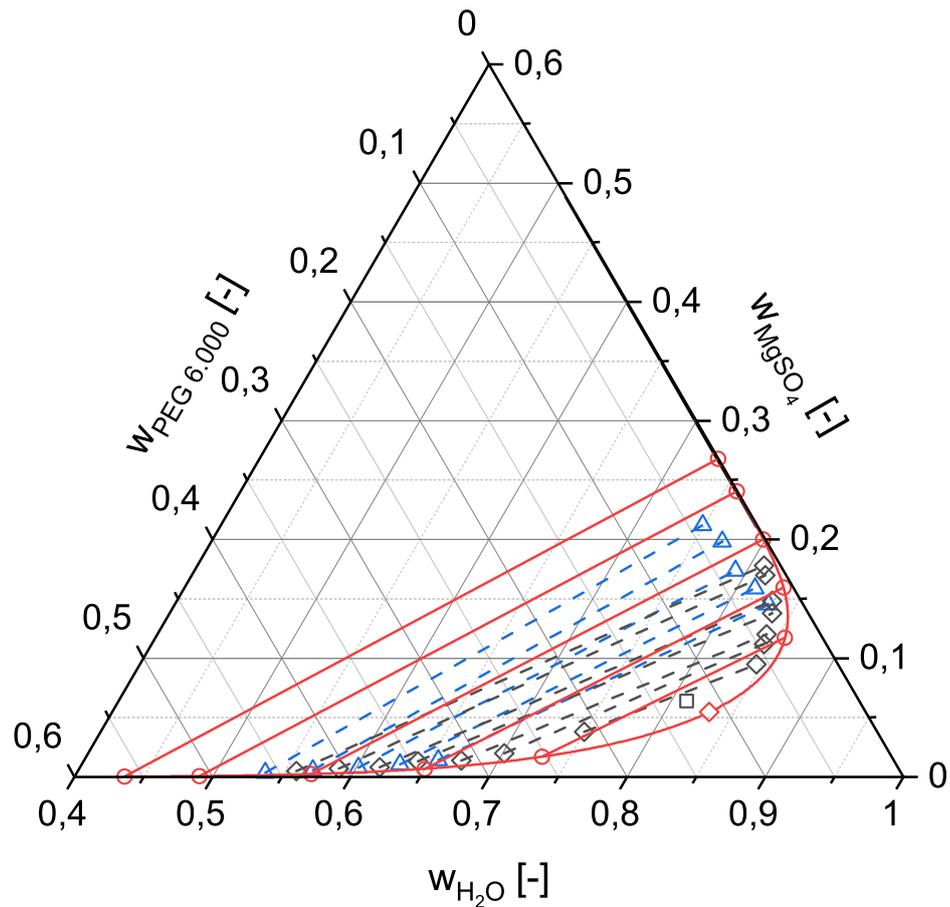


Abbildung 5.43: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 6.000 bei 25 °C. Experimentelle Daten von Salabat [222]: \triangle — Konnoden, \square kritischer Punkt und Martins et al. [199]: \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

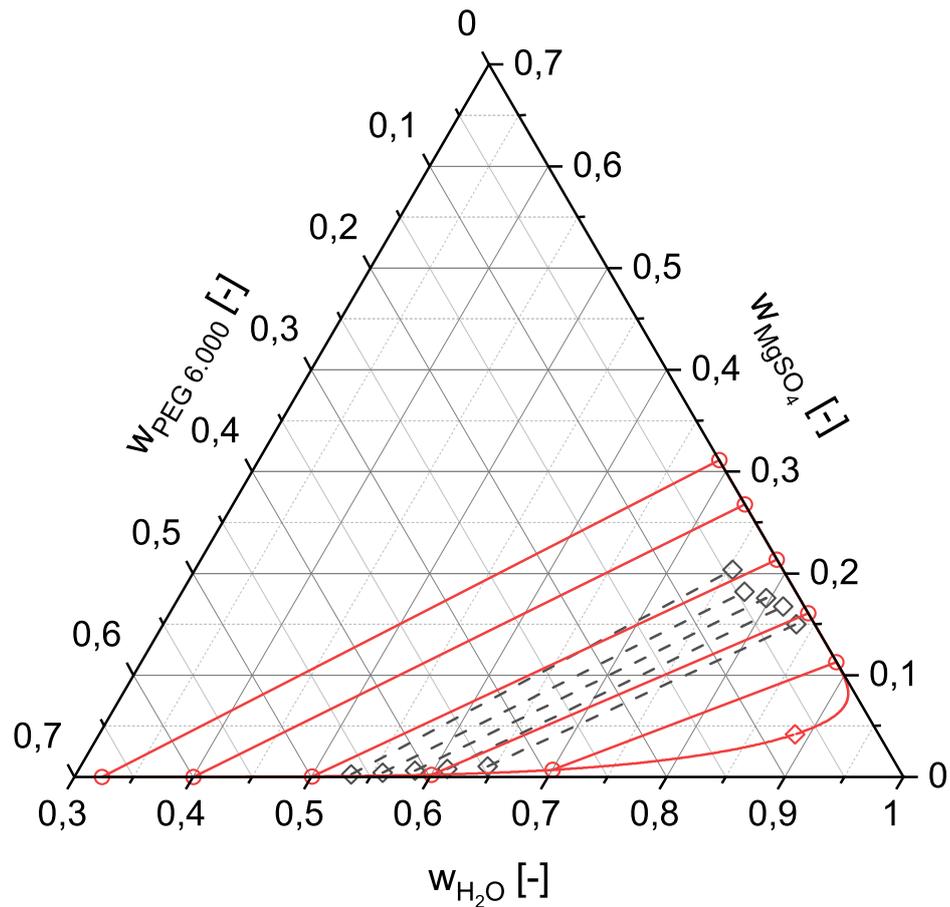


Abbildung 5.44: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 6.000 bei 30 °C. Experimentelle Daten von Martins et al. [199]: \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

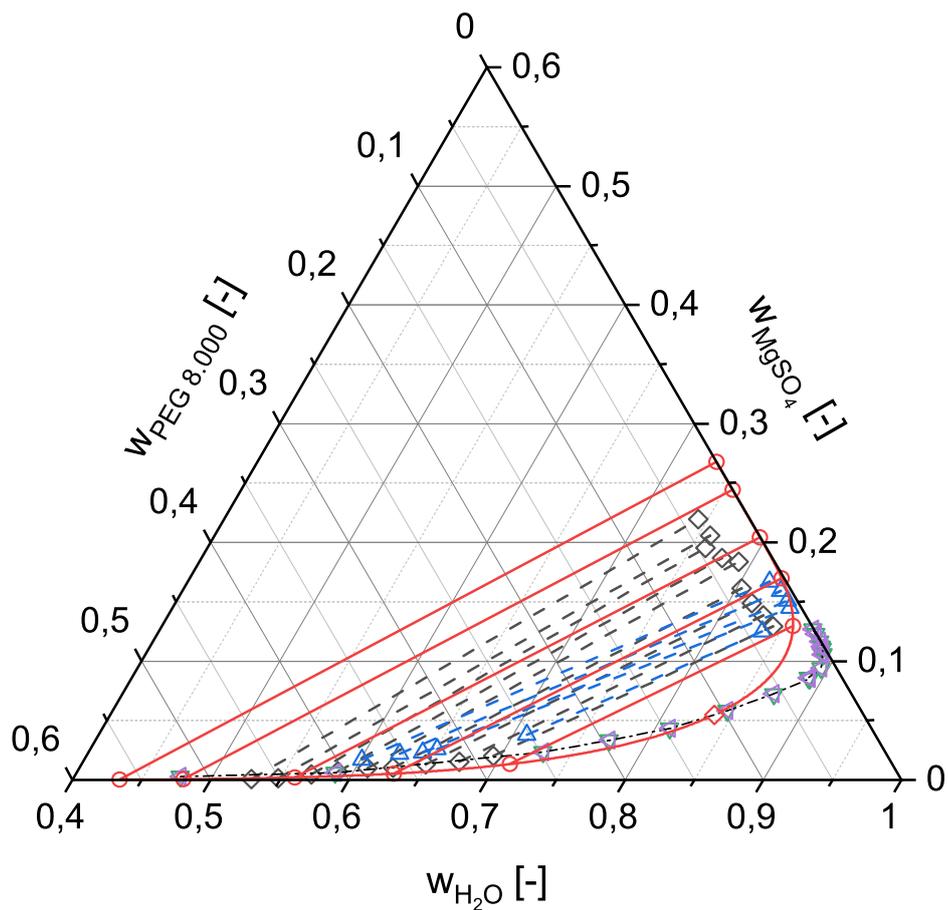


Abbildung 5.45: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 8.000 bei $25\text{ }^\circ\text{C}$. Experimentelle Daten von Cunha und Aznar [226]: \diamond — Konnoden, Snyder et al. [431]: \triangle — Konnoden, González-Tello et al. [177]: ∇ Trübungspunkte und Blázquez et al. [430]: \triangleleft Trübungspunkte. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

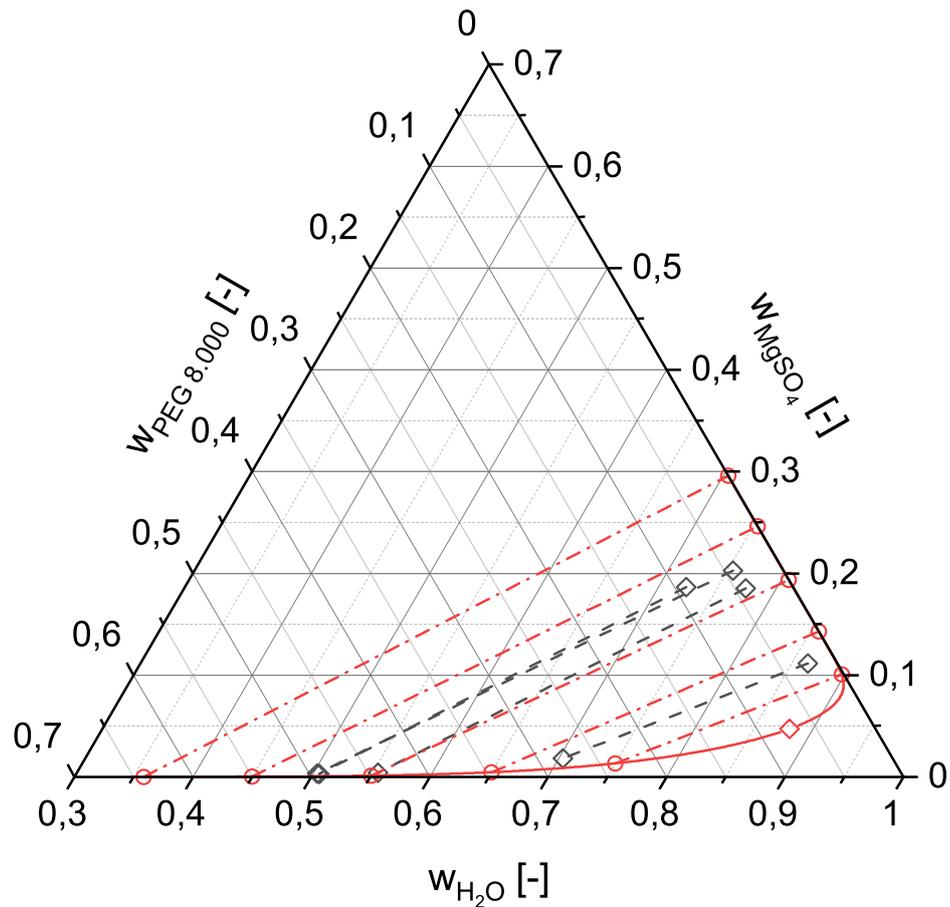


Abbildung 5.46: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 8.000 bei 35°C . Experimentelle Daten von Castro und Aznar [189]: \triangle Trübungspunkte und \diamond Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \circ Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

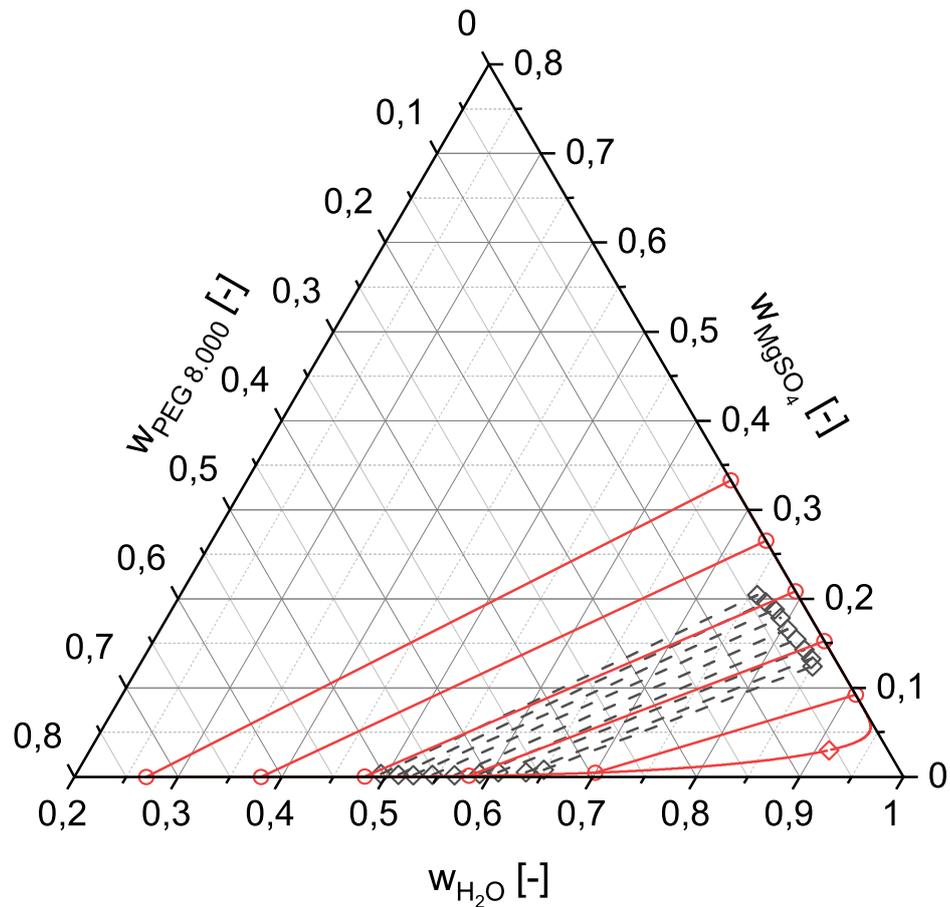


Abbildung 5.47: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 8.000 bei 50 °C. Experimentelle Daten von Cunha und Aznar [226]: \triangle Trübungspunkte und \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

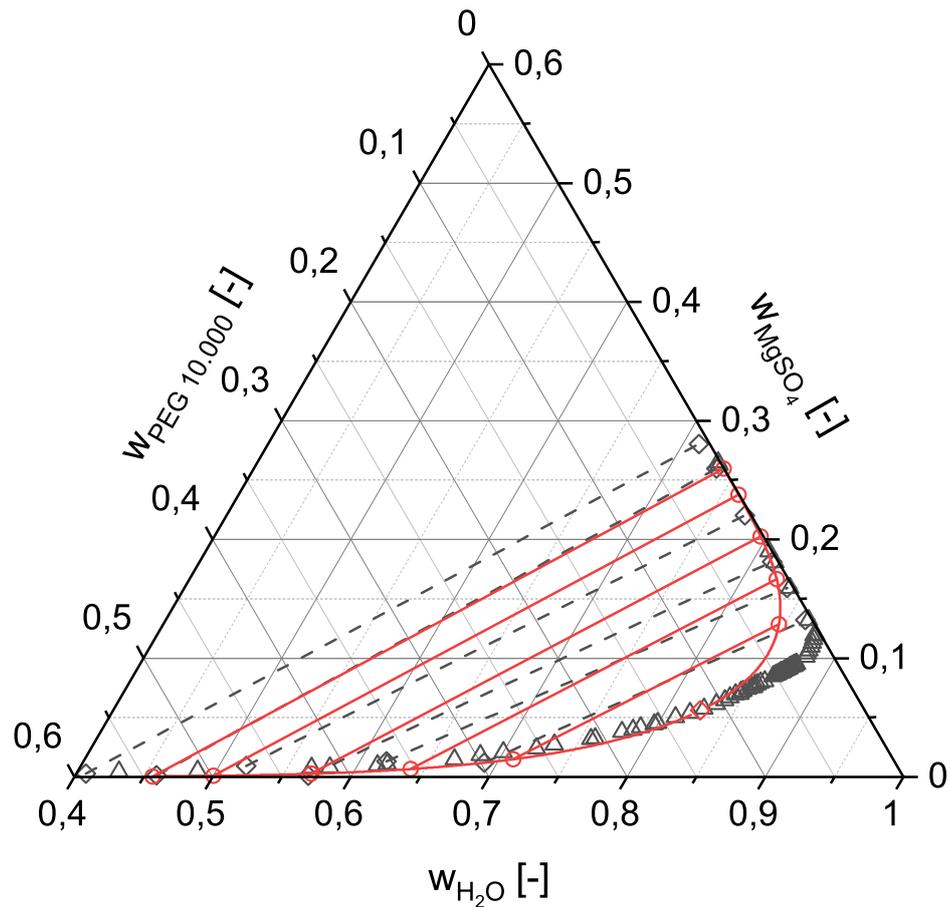


Abbildung 5.48: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 10.000 bei 22°C . Experimentelle Daten von Rasa et al. [201]: \triangle Trübungspunkte und \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

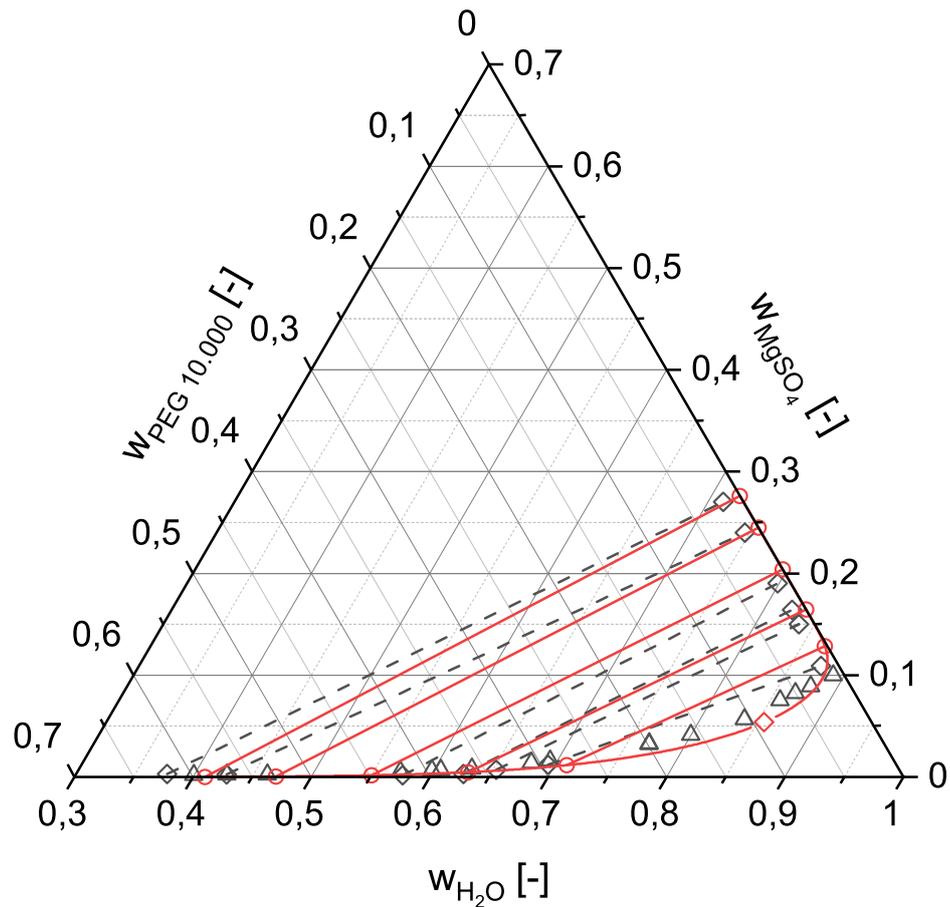


Abbildung 5.49: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO₄ + PEG 10.000 bei 28 °C. Experimentelle Daten von Rasa et al. [201]: \triangle Trübungspunkte und \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \ominus — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

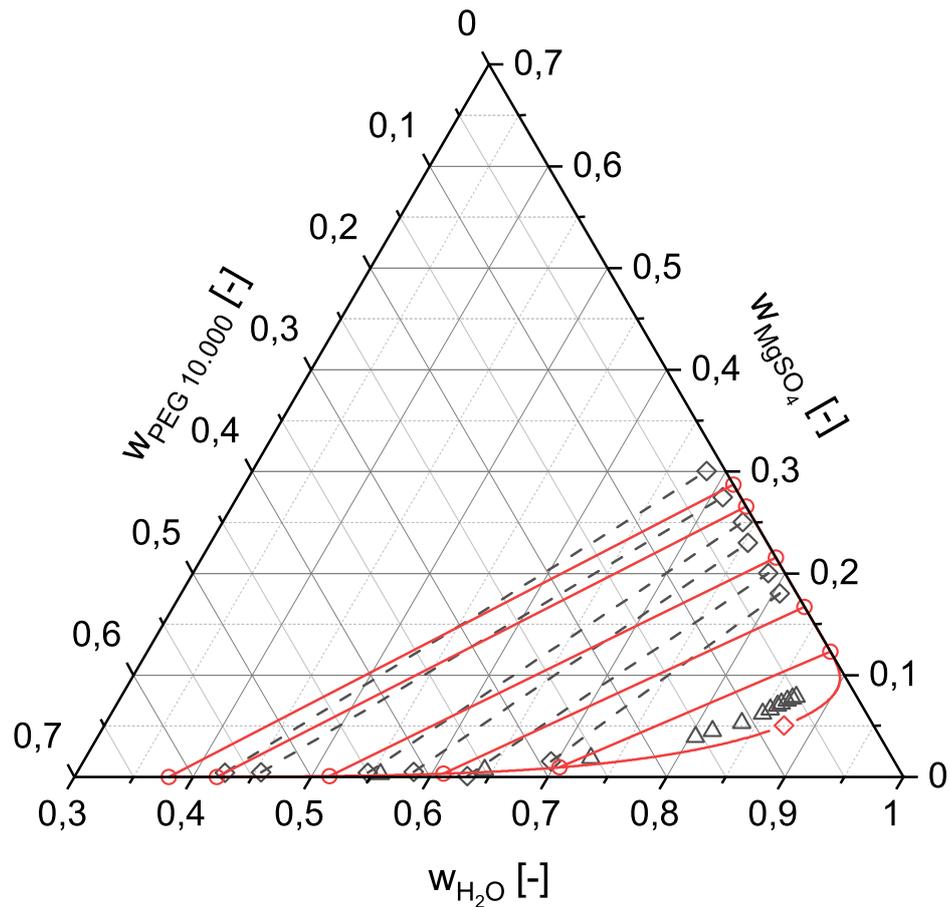


Abbildung 5.50: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 10.000 bei 32°C . Experimentelle Daten von Rasa et al. [201]: \triangle Trübungspunkte und \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

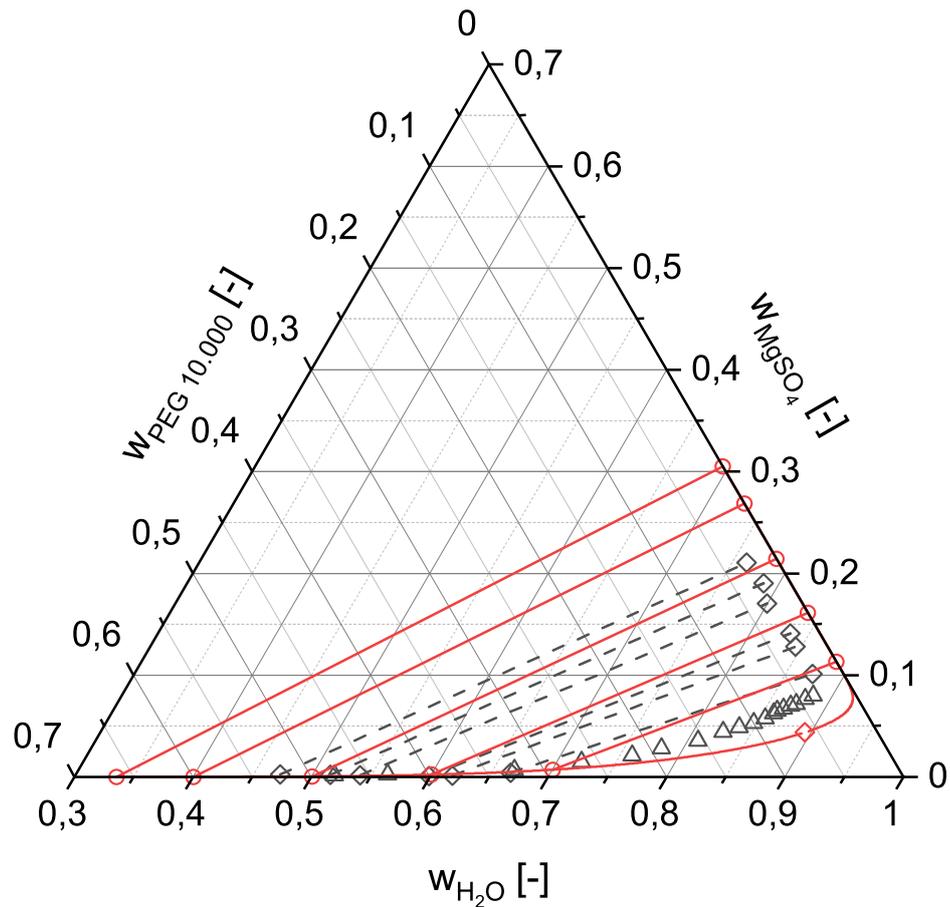


Abbildung 5.51: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + MgSO_4 + PEG 10.000 bei 38°C . Experimentelle Daten von Rasa et al. [201]: \triangle Trübungspunkte und \diamond — Konnoden. Berechnete Daten: \diamond kritischer Punkt, — Binodale und \odot — Konnoden. Zur Berechnung wurde das in der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell in Gleichung (4.1) mit dem Parameterwerten in den Tabellen 5.1, 4.6 und 5.7 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde zu null gesetzt.

5.3.2 PNIPAAm

Eine Auflistung einiger Literaturquellen zum Einfluss von Salzen auf die Entmischungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen ist in Tabelle 3.2 angegeben. Als Kriterium für die Vergleichbarkeit der vorliegenden Literaturdaten (NaCl [8, 13, 18, 116, 118, 121, 123–125, 130, 135, 137, 141, 153], NaBr [8, 108, 124, 130, 137, 141, 153], KCl [8, 116, 121, 123, 125, 130], KI [8, 116, 121, 123, 125], CaCl₂ [18, 135] und MgSO₄ [18, 146]) wurden die Herstellungsbedingungen des PNIPAAm verwendet. Tabelle 3.2 ist zu entnehmen, dass nur Althans [18] angibt, in Wasser polymersiertes PNIPAAm verwendet zu haben. Aufgrund der diskutierten Abhängigkeit der Modellparameter in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.8 von den Herstellungsbedingungen des PNIPAAm wurde das Modell lediglich mit den experimentellen Daten von Althans [18] verglichen. Zudem wurde die Vergleichbarkeit der Randbedingungen bei der Herstellung (z.B. Lösungsmittel, Temperatur, ...) des unvernetzten Polymers mit der Herstellung des Gels gefordert. Damit sind Aussagen zum LLE mit Aussagen zur Gelquellung vergleichbar und umgekehrt.

Die aus der in Kapitel 4.3 erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.8 aufgelistet. Die Entmischungstemperaturen bei konstantem Salzmassenbruch als Funktion des Polymermassenbruch aus dem Experiment [18] und der Berechnung mit dem Modell der vorliegenden Arbeit (Gleichung (4.1), Parameterwerte in Tabelle 5.1, 4.6 und 5.8) sind in Abbildung 5.52 für NaCl, in Abbildung 5.53 für CaCl₂ und in Abbildung 5.54 für MgSO₄ gegeben. Für NaBr, KCl und KI gibt Althans [18] keine Entmischungstemperaturen als Funktion des Polymermassenbruchs bei konstantem Salzmassenbruch an.

Die Entmischungstemperaturen wurden mit den an die Quellgradkurve bei 25 °C von Althans [18] angepassten Parametern des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz (Tabelle 5.8) berechnet. Aus der Auftragung der experimentellen Datenpunkte [18] in den Abbildungen 5.52, 5.53 und 5.54 wird ersichtlich, dass die experimentelle Unsicherheit in der Größenordnung von 1 K–2 K liegt. Im Fall von Natriumchlorid werden insbesondere die Trübungstemperaturen für einen Salzmassenbruch von 0,2% und 0,5% gut durch das Modell wiedergegeben. Die experimentellen Werte für $w_{NaCl} = 0,007$ und für $w_{NaCl} = 0,01$ nähern sich mit zunehmendem Polymermassenbruch der Kurve für $w_{NaCl} = 0,005$ an. Ein möglicher Grund kann die Verschiebung des kritischen Punkts der Mischungslücke zu niedrigeren Polymermassenbrüchen mit steigender Salzkonzentration sein. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zum berechneten Trend, wonach die Trübungstemperaturen als Funktion des Polymermassenbruchs für alle Salzmassenbrüche eine ähnliche Form haben und mit zunehmendem PNIPAAm-Massenbruch stetig abnehmen.

| Parameter | p_0 | p_1 | p_2 |
|-------------------|-------|-------------------------|-------------------------|
| NaCl | 0 | 1,9554 | $5,9134 \times 10^{-1}$ |
| NaBr | 0 | 1,2734 | $6,0297 \times 10^{-1}$ |
| KCl | 0 | 1,6555 | $5,6254 \times 10^{-1}$ |
| KI | 0 | $9,1436 \times 10^{-1}$ | $4,6248 \times 10^{-1}$ |
| CaCl ₂ | 0 | 1,6337 | $6,3554 \times 10^{-1}$ |
| MgSO ₄ | 0 | 1,3311 | $5,4824 \times 10^{-1}$ |

Tabelle 5.8: Salzspezifische Parameterwerte des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz für LLE und Quellung mit PNIPAAm. Zur Anpassung wurden experimentelle Daten von Althans [18] verwendet.

Für die Salzmassenbrüche von 0,2% und 0,5% wird die experimentelle Trübungstemperatur überschätzt, für die Salzmassenbrüche von 0,7% und 1% hingegen unterschätzt. Insgesamt sind die Abweichungen der berechneten Kurven von den experimentellen Datenpunkten [18] gering. In Abbildung 5.53 ist der berechnete Einfluss von Calciumchlorid auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm 40.000 Lösungen bei konstanten Salzmassenbrüchen als Funktion des Polymermassenbruchs im Vergleich zum Experiment [18] dargestellt. Ein direkter Vergleich mit den Daten von Van Durme et al. [135] ist nicht möglich, da einerseits die Herstellungsbedingungen des verwendeten PNIPAAm sich unterscheiden und andererseits bei konstantem Salzmassenbruch die Molalität veränderlich ist. Die von Althans [18] untersuchten Salzmassenbrüche für CaCl_2 decken nur den Bereich starker Verdünnung ab. Der Einfluss des Salzes auf die Trübungstemperatur ist daher gering und die Form der Trübungskurven gleichen der für die Trübung in reinem Wasser (Abbildung 5.53). In allen Fällen wird eine Wiedergabe innerhalb der experimentellen Unsicherheit erreicht. Das zeigt sich auch daran, dass sich die experimentellen Kurven teilweise schneiden (z.B. für $w_{\text{NaCl}} = 0,007$ und $w_{\text{NaCl}} = 0,01$ in Abbildung 5.52 oder für $w_{\text{CaCl}_2} = 0$ und $w_{\text{CaCl}_2} = 0,0005$ in Abbildung 5.53). Die Anwesenheit von Magnesiumsulfat in einer wässrigen PNIPAAm 40.000-Lösung führt, wie auch die Zugabe von NaCl oder CaCl_2 , zu einer Verringerung der Trübungstemperatur

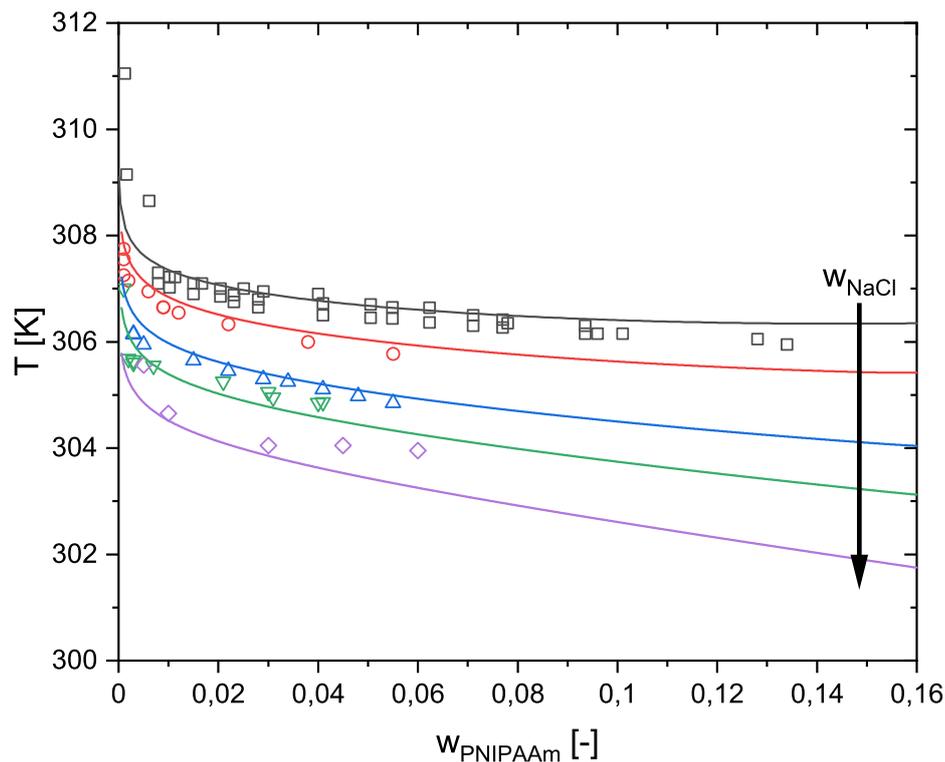


Abbildung 5.52: Wasser + NaCl + PNIPAAm 40.000. Die experimentellen Daten von Althans [18] sind durch die Symbole dargestellt. Die mit Gleichung (4.1) unter Vernachlässigung des Elastizitätsbeitrags und mit den Parameterwerten in Tabelle 5.1, Tabelle 4.6 und Tabelle 5.8 berechneten Werte sind mit durchgezogenen Kurven dargestellt. Die Zuordnung der Kurven zu den Salzmassenbrüchen ist folgendermaßen: \square und — $w_{\text{NaCl}} = 0$, \circ und — $w_{\text{NaCl}} = 0,002$, \triangle und — $w_{\text{NaCl}} = 0,005$, ∇ und — $w_{\text{NaCl}} = 0,007$ und \diamond und — $w_{\text{NaCl}} = 0,01$. Zur Verdeutlichung indiziert der eingetragene Pfeil die Richtung zunehmender Salzkonzentration.

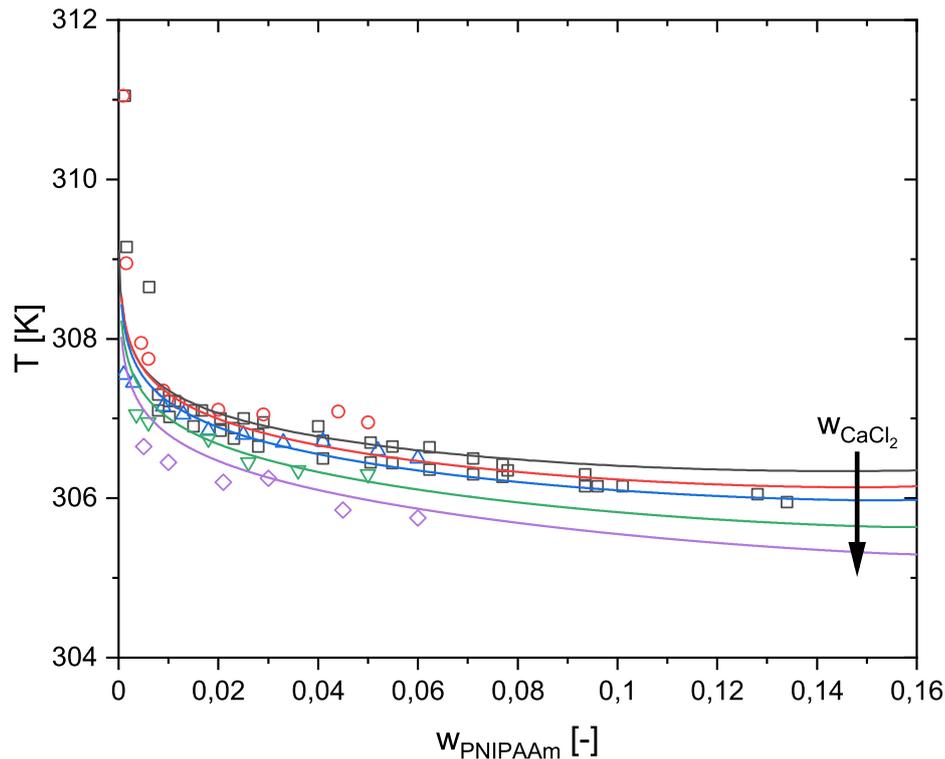


Abbildung 5.53: Wasser + CaCl_2 + PNIPAAm 40.000. Die experimentellen Daten von Althans [18] sind durch die Symbole dargestellt. Die mit Gleichung (4.1) unter Vernachlässigung des Elastizitätsbeitrags und mit den Parameterwerten in Tabelle 5.1, Tabelle 4.6 und Tabelle 5.8 berechneten Werte sind mit durchgezogenen Kurven dargestellt. Die Zuordnung der Kurven zu den Salzmassenbrüchen ist folgendermaßen: \square und — $w_{\text{CaCl}_2} = 0$, \circ und — $w_{\text{CaCl}_2} = 0,0005$, \triangle und — $w_{\text{CaCl}_2} = 0,001$, ∇ und — $w_{\text{CaCl}_2} = 0,002$ und \diamond und — $w_{\text{CaCl}_2} = 0,003$. Zur Verdeutlichung indiziert der eingetragene Pfeil die Richtung zunehmender Salzkonzentration.

gegenüber dem salzfreien binären Fall, also einem Aussalzeffekt (Abbildung 5.54). Für den konstanten Salzmassenbruch von 0,1% wird die experimentellen Trübungskurve [18] quantitativ wiedergegeben. Für $w_{\text{MgSO}_4} = 0,003$ nähert sich die experimentelle Trübungskurve mit zunehmendem Polymermassenbruch der experimentellen Trübungskurve für $w_{\text{MgSO}_4} = 0,001$ [18]. Eine Extrapolation beider Kurvenverläufe würde in einem Schnittpunkt resultieren. Diese Annäherung der Trübungstemperaturen wird mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten und parametrisierten Modell nicht berechnet. Für einen Salzmassenbruch von 0,5% bzw. 0,7% wird im stark verdünnten Bereich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [18] erzielt (Abbildung 5.54). Im Bereich oberhalb von $w_p = 0,02$ hingegen werden die Trübungstemperaturen unterschätzt. Anzumerken ist für alle zuvor diskutierten Kurven, dass die Wiedergabe mit dem Modell innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs liegt.

Neben der Untersuchung der Abhängigkeit der Trübungstemperatur vom Polymermassenbruch für einen konstanten Salzmassenbruch wurden von Althans [18] Trübungstemperaturen bei konstantem Polymermassenbruch als Funktion der Salzkonzentration für NaCl und MgSO_4 vermessen. Zu den übrigen Literaturquellen [8, 13, 116, 118, 121, 123–125, 130, 135, 137, 141, 153], welche die Abhängigkeit der Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen bei konstantem Polymermassenbruch von der NaCl-Konzentration untersuchen, kann lediglich ein qualitativer Vergleich gezogen werden, da in diesen Quellen andere Polymermassenbrüche

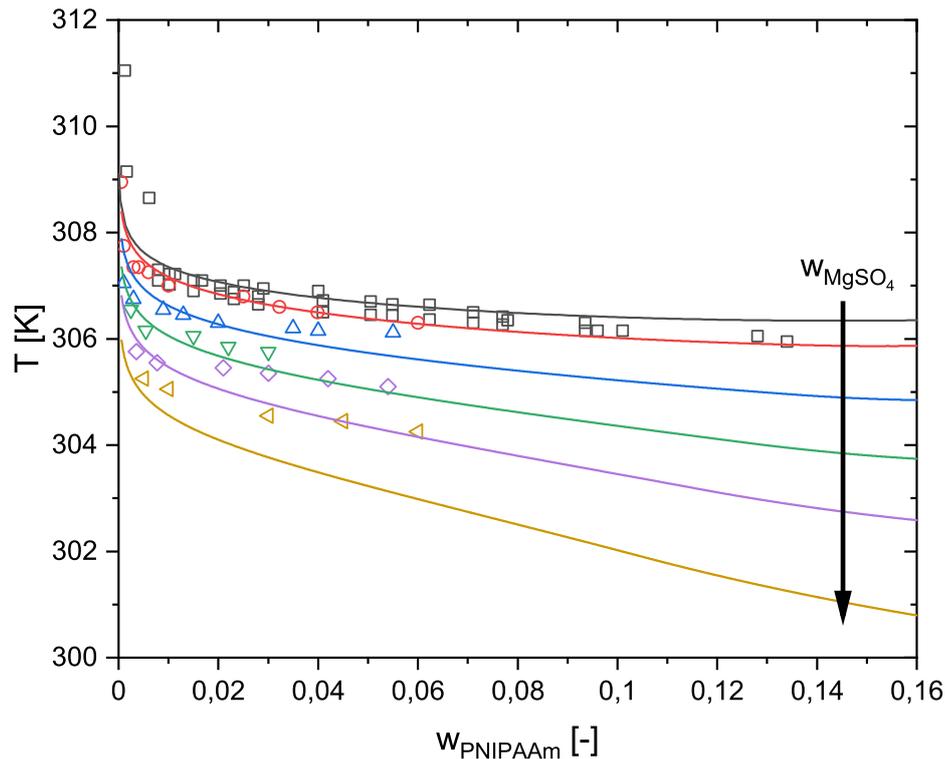


Abbildung 5.54: Wasser + MgSO_4 + PNIPAAm 40.000. Die experimentellen Daten von Althans [18] sind durch die Symbole dargestellt. Die mit Gleichung (4.1) unter Vernachlässigung des Elastizitätsbeitrags und mit den Parameterwerten in Tabelle 5.1, Tabelle 4.6 und Tabelle 5.8 berechneten Werte sind mit durchgezogenen Kurven dargestellt. Die Zuordnung der Kurven zu den Salzmassenbrüchen ist folgendermaßen: \square und — $w_{\text{MgSO}_4} = 0$, \circ und — $w_{\text{MgSO}_4} = 0,001$, \triangle und — $w_{\text{MgSO}_4} = 0,003$, ∇ und — $w_{\text{MgSO}_4} = 0,005$, \diamond und — $w_{\text{MgSO}_4} = 0,007$ und \triangleleft und — $w_{\text{MgSO}_4} = 0,01$. Zur Verdeutlichung indiziert der eingetragene Pfeil die Richtung zunehmender Salzkonzentration.

gewählt wurden. Eine Auftragung der Daten aus den nachfolgend diskutierten Literaturquellen in Abbildung 5.55 ist nicht möglich, da die Auftragung bei konstantem Polymermassenbruch erfolgt und sich die jeweiligen Polymerkonzentration der Quellen von der Polymerkonzentration in Abbildung 5.55 unterscheiden. Die Diskussion erfolgt daher beschreibend und nicht graphisch.

Übereinstimmend wird in allen Quellen [8, 13, 18, 116, 118, 121, 123–125, 130, 135, 137, 141, 153] für Natriumchlorid eine lineare Abnahme der Trübungstemperatur mit steigender Molalität des Salzes bei konstantem Polymermassenbruch beschrieben. Die Arbeiten von Inomata et al. [8], Park und Hoffman [13], Suwa et al. [116], Baltés et al. [118], Pérez-Fuentes et al. [153] und Althans [18] stimmen zudem in der beobachteten Steigung überein. Die Mehrzahl der experimentellen Datenpunkte liegt bei Molalitäten kleiner $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ vor. Park und Hoffman [13] untersuchen mit $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ die höchste Molalität. Die von Mao et al. [130] und Zhang et al. [137, 141] für NaCl bestimmten Abhängigkeiten weisen eine geringere Steigung auf, stimmen jedoch untereinander näherungsweise überein. In Abbildung 5.55 sind berechnete Trübungstemperaturen im System aus Wasser + Salz + PNIPAAm 40.000 als Funktion des Salzmassenbruchs bei konstantem PNIPAAm-Massenbruch gegen die experimentellen Datenpunkte von Althans [18] für NaCl und MgSO_4 aufgetragen. Die Darstellung (Abbildung 5.55) der berechneten Kurven für NaBr, KCl, KI und CaCl_2 dient einerseits dem Vergleich der Mo-

dellrechnung für einzelnen Salze untereinander, andererseits einer qualitativen Vergleichbarkeit mit den Literaturquellen [8, 13, 18, 108, 116, 118, 121, 123–125, 130, 135, 137, 141, 146, 153], die aufgrund abweichender Herstellungsbedingungen (auch abweichende PNIPAAm-Molmasse) nicht quantitativ mit den berechneten Werten vergleichbar sind. Die mit dem Modell für NaCl berechneten Trübungstemperaturen stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten von Althans [18] überein. Mit steigender Molalität weicht die berechnete Kurve vom linearen Verhalten ab. Die Steigung verringert sich mit zunehmender Molalität.

Die Trübungstemperaturen als Funktion des NaBr-Massenbruchs bei konstantem Polymermassenbruch aus der Literatur [8, 108, 124, 130, 137, 141, 153] weisen eine lineare Abnahme ausgehend vom binären Randsystem (Wasser + PNIPAAm) bis zu einer Molalität des Natriumbromid von $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ auf. Für höhere Molalitäten liegen lediglich die Daten von Schild und Tirrell [108] vor, welche bis zu einer maximalen Molalität von etwa $1,35 \text{ mol kg}^{-1}$ gemessen wurden. Oberhalb von $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ nimmt die Trübungstemperatur mit steigender NaBr-Konzentration stärker ab, als aus der Extrapolation des linearen Bereichs zu erwarten wäre. Unklar ist allerdings, ob es sich um einen Messfehler oder einen physikalischen Trend handelt. Schild und Tirrell [108] approximierten die Experimentaldaten mit einer Gerade. Übereinstimmend mit dem beschriebenen experimentellen Trend wird mit dem Modell für NaBr zunächst eine lineare Abnahme der Trübungstemperatur mit steigendem Salzmassenbruch berechnet (Abbildung 5.55). Wie auch für Natriumchlorid nimmt die Steigung im Bereich erhöhter Molalitäten leicht ab, woraus eine Krümmung der Kurve resultiert. Insgesamt ist der Einfluss der Natriumionen in Kombination mit den Bromidionen auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen geringer als der Einfluss der Ionen von Natriumchlorid. Daraus kann die geringere Stärke des Aussalzeffekts des Br^- -Anions im Vergleich zum Cl^- -Anion abgeleitet werden. Dieser Trend wird mit dem Modell qualitativ korrekt wiedergegeben.

Für Kaliumchlorid stimmt die experimentell von Inomata et al. [8], Suwa et al. [116] und Freitag und Garret-Flaudy [125] beobachtete lineare Abhängigkeit der Trübungstemperatur von der Molalität bei konstantem Polymermassenbruch überein. Die Steigung ist vergleichbar zur Steigung im Fall von Natriumchlorid [8, 116, 125]. Die experimentellen Trübungstemperaturen von Mao et al. [130] weisen eine geringere Steigung auf als die der anderen Arbeiten [8, 116, 125]. Die maximale untersuchte Molalität beträgt $2,0 \text{ mol kg}^{-1}$. Die in Abbildung 5.55 dargestellte berechnete Kurve weist übereinstimmend mit der Literatur [8, 116, 125, 130] einen linearen Verlauf auf. Mit dem Modell wird ein unterschiedlicher Einfluss des Na^+ und des K^+ -Ions berechnet (Abbildung 5.55). Fraglich ist, wie die Abweichung vom experimentellen Befund [8, 116, 125] begründet werden kann. Sowohl für Natriumchlorid als auch für Kaliumchlorid wird für die osmotischen Koeffizienten und mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten in der Umgebung von 25°C eine quantitative Wiedergabe erreicht (Kapitel 5.2.1 bzw. 5.2.3). Deren Zahlenwerte unterscheiden sich für KCl und NaCl, weshalb ein Unterschied in der mit dem Aktivitätskoeffizienten verknüpften Stärke des Aussalzeffekts bei gleicher Molalität plausibel erscheint.

Die experimentellen Daten [8, 116, 125] zum Einfluss von Kaliumiodid auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen bei konstantem PNIPAAm-Massenbruch weisen deutliche Unterschiede auf. Aus den experimentellen Daten [8, 116, 125] ist die Existenz eines Maximums der Trübungstemperatur nicht zweifelsfrei zu erkennen. Weitere Experimente werden zur Klärung dieser Frage benötigt. Für PNVIBAm finden Suwa et al. [116] ein deutliches

Maximum der Trübungstemperatur als Funktion der Molalität von KI. Der mit dem Modell der vorliegenden Arbeit berechnete Einfluss von KI auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm 40.000 Lösungen (Abbildung 5.55) weicht qualitativ von den experimentellen Befunden ab. Die berechnete Kurve basiert auf einer Extrapolation der für 25 °C parametrisierten Pitzer-Gleichung (g_{Pitzer}^E in Gleichung (4.1)) und der Parameter des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz (g_{KK}^E in Gleichung (4.1)), welche, ebenfalls bei 25 °C, an die isotherme Quellgradkurve angepasst wurden. In der Literatur (z.B. [13, 116, 125, 137]) wird für Iodide, Perchlorate und Thiocyanate die direkte Interaktion der Ionen mit den Protonendonoren bzw. Akzeptoren der Seitengruppen des PNIPAAm diskutiert. Derartige Effekte können prinzipiell in das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Modell integriert werden, da eine Umgebung zur Berücksichtigung assoziativer Wechselwirkungen vorhanden ist. Problematisch ist dabei allerdings die Festlegung der Anzahl der Donor- bzw. Akzeptorstellen für die Ionen sowie die Anpassung der Assoziationsenergie und des Assoziationswinkels. Diese wären voraussichtlich ausschließlich über Daten des ternären Systems zugänglich.

Wie auch für Natriumchlorid zeigt sich im Fall von Calciumchlorid bei der Auftragung der Trübungstemperatur als Funktion der Salzkonzentration bei konstantem Polymermassenbruch (Abbildung 5.55) ein nahezu linearer Zusammenhang. Experimentelle Daten zum Einfluss von Calciumchlorid auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm-Lösungen bei konstantem Polymermassenbruch sind nach bestem Wissen und Gewissen nicht bekannt. Dementsprechend ist eine Einordnung der in Abbildung 5.55 dargestellten Kurve nur theoretisch möglich. CaCl_2 dissoziiert in drei Ionen und weist daher im Vergleich zu den Alkalihaliden bei gleicher Molalität eine größere Ionenstärke auf. Ca^{2+} weist im Vergleich zu K^+ bei ähnlicher Masse die doppelte Ladung und somit eine sehr viel höhere Ladungsdichte auf. Dies wirkt sich auf die Bildung der Hydrathülle aus, da eine stärkere Polarisierung der Wassermoleküle auftritt. Fu et al. [146] weist für polyvalente Kationen anhand unterschiedlicher Sulfate einen deutlichen Einfluss auf die Trübungstemperatur nach. Ein vergleichbarer Effekt für Chloride erscheint plausibel. Folglich ist ein Unterschied zwischen den Trübungskurven bei konstantem Polymermassenbruch für CaCl_2 zu KCl und NaCl zu erwarten. Der deutlich geringere Wert des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten zeigt zudem die stärkere Nichtidealität wässriger Calciumchloridlösungen im Vergleich zu Lösungen der Alkalihalide (Kapitel 5.2). Ein stärkerer Aussalzeffekt ist auf Basis dieser Argumentation zu erwarten. Mit dem Modell wird für Molalitäten kleiner $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ näherungsweise ein linearer Zusammenhang der Trübungstemperatur mit der Molalität berechnet. Mit steigender Molalität flacht die Kurve ab und schneidet bei etwa $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ die Kurve für KCl (Abbildung 5.55). Das Krümmungsverhalten der berechneten Trübungskurve für CaCl_2 weicht deutlich von den Kurven der übrigen Salze ab. Im Zusammenhang mit der Modellierung des osmotischen Koeffizienten und des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten (Kapitel 5.2.5) in reinem Wasser wurde die Anomalie von CaCl_2 im Bereich erhöhter Molalitäten (größer $5,0 \text{ mol kg}^{-1}$) diskutiert. Zu Einordnung der Modellierungsergebnisse werden experimentelle Daten benötigt. Diese sollten idealerweise nicht nur den Bereich verdünnter Lösungen abdecken, um die Krümmung der berechneten Kurve diskutieren zu können. Die Abhängigkeit der Trübungstemperatur von der MgSO_4 -Molalität bei konstantem Polymermassenbruch wird in der Literatur von Fu et al. [146] und von Althans [18] untersucht. In beiden Arbeiten [18, 146] wird ein linearer Zusammenhang festgestellt, die Ergebnisse unterscheiden sich lediglich um eine konstante

Temperaturdifferenz, welche vermutlich in der unterschiedlichen Molmasse des verwendeten PNIPAAm begründet ist. Der experimentell [18, 146] untersuchte Molalitätsbereich ist sehr gering im Vergleich zu den untersuchten Alkalihaliden. Die maximale Molalität beträgt etwa $0,15 \text{ mol kg}^{-1}$ [18]. Bereits in derart verdünnten Salzlösungen wird ein deutlicher Aussalzeffekt beobachtet. MgSO_4 verringert, wie in Abbildung 5.55 zu erkennen ist, die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm 40.000 Lösungen deutlich stärker als die untersuchten Chloride, Bromide und Iodide. Schild und Tirrell [108] und auch Park und Hoffman [13] schreiben den starken Einfluss ausgehend von Experimenten mit Na_2SO_4 dem Sulfation zu. Mit dem Modell werden die verfügbaren experimentellen Trübungstemperaturen [18] gut wiedergegeben. Der berechnete Verlauf der Trübungstemperatur über der Molalität ist annähernd linear.

In Abbildung 5.55 wird folgende Abstufung des Brutto-Aussalzeffekts aus dem Beitrag der Anionen und dem Beitrag Kationen beobachtet: $\text{MgSO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{NaBr} > \text{KI}$. Dabei ist zu beachten, dass diese Reihe nur für die Molalität in Mol Salz pro Kilogramm Wasser gilt. Die Evaluation der Effekte einzelner Ionen und damit der Vergleich mit den in der Literatur (z.B. [18, 137]) angegebenen Abstufungen nach der Hofmeister [37]-Reihe ist aufgrund der wenigen untersuchten Salze nicht möglich. Damit eine solche Abstufung evaluiert werden kann, müssten zumindest für KBr und NaI , sowie für CaSO_4 und MgCl_2 experimentelle Daten vorliegen und in der in Kapitel 4 erläuterten Weise modelliert werden.

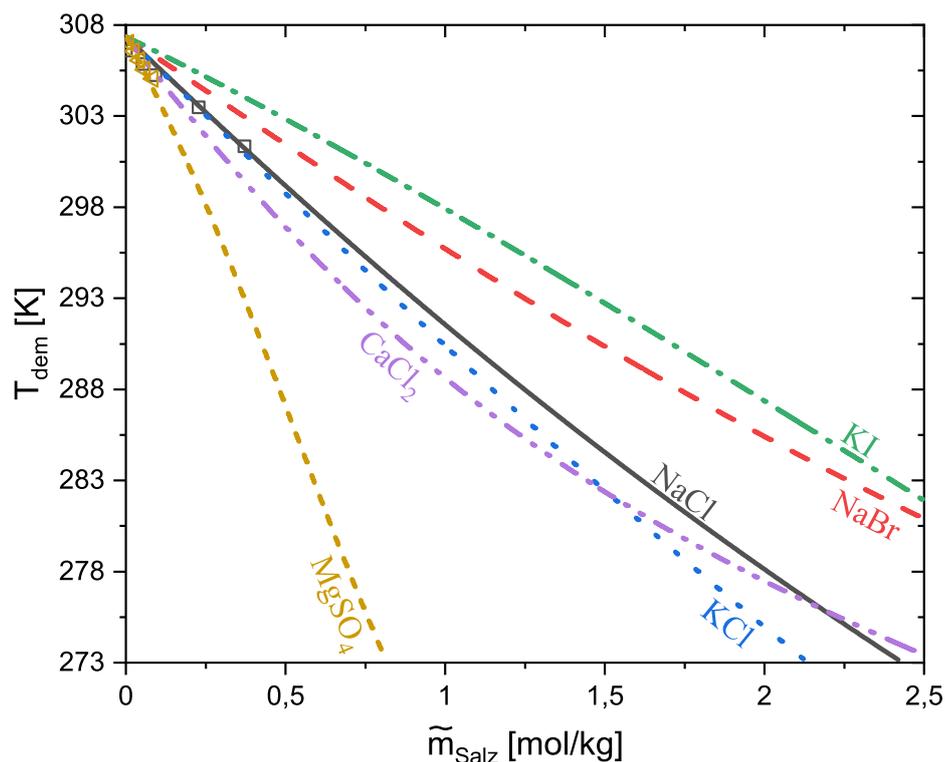


Abbildung 5.55: Salzeinfluss auf die Trübungstemperatur wässriger PNIPAAm 40.000-Lösungen bei konstantem Polymermassenbruch $w_P = 0,01$. Experimentelle Daten [18]: \square NaCl und \triangleleft MgSO_4 . Die Linien stellen die mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell berechneten Kurven dar. Dazu wurde Gleichung (4.1) mit den Parameterwerten in Tabelle 5.1, Tabelle 4.6 und Tabelle 5.8 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag in Gleichung (4.1) wurde für das vorliegende unvernetzte Polymer zu null gesetzt.

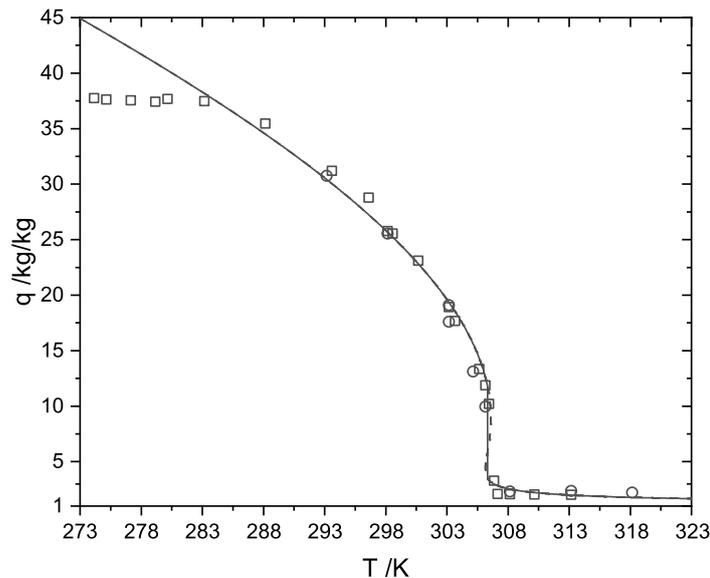


Abbildung 5.56: Quellgradkurve eines PNIPAAm-Gels ($\zeta_{GM} = 0,08$, $y_c = 0,01$ und $\zeta_{\text{start}} = 0,0001$) in reinem Wasser. Experimentelle Daten: \square Althans [18] und \circ Poschlad und Enders [21]. Berechnete Kurven: — stabile Lösung und - - meta- bzw. instabile Lösung des Quellungsgleichgewichts. Es wurde das Modell in Gleichung (4.1) mit den Parameterwerten in Tabelle 5.1 und Tabelle 5.8 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag wurde nach Kapitel 4.1 berücksichtigt. Der Beitrag der Pitzer-Gleichung in Gleichung (4.1) wurde zur Berechnung der Quellung in reinem Wasser vernachlässigt.

5.4 Quellung von vernetztem PNIPAAm

Die Modellierung der Quellung von PNIPAAm-Hydrogelen in wässriger Lösung mit dem Elastizitätsmodell von Miao et al. [28] in der in Kapitel 4.1 beschriebenen Form wird anhand der Quellung in reinem Wasser (Abbildung 5.56) diskutiert. Davon ausgehend werden die Ergebnisse der Modellierung des Salzeinflusses auf die Quellung dargestellt und mit den experimentellen Daten von Althans [18] verglichen. Alle nachfolgend präsentierten Modellierungsergebnisse wurden mit einem Gelmatrixanteil von 8%, einem Vernetzeranteil von 1% und einem Starteranteil von 0,01% berechnet. Diese Werte gelten auch für die experimentellen Datenpunkte [18] in sämtlichen Diagrammen zur Quellung.

5.4.1 Quellung in reinem Wasser

Mit den in Kapitel 4 beschriebenen Parametern des Modells (Gleichung (??)) wurde die in Abbildung 5.56 dargestellte Quellgradkurve berechnet. Diese stellt den optimalen Fit unter Minimierung der Fehlerquadratsumme aller Datenpunkte oberhalb von 283,15 K dar. Es ist deutlich das thermoshinking-Verhalten von PNIPAAm-Gelen in wässriger Lösung zu erkennen: Mit steigender Temperatur nimmt der Gleichgewichtsquellgrad ab. Die experimentellen Daten von Althans [18] weisen im Bereich niedriger Temperaturen einen annähernd konstanten Quellgrad auf. Dieser konstante Quellgrad ist in keiner der übrigen vorliegenden experimentellen Studien aus der Literatur (z.B. Hüther et al. [21]) bestätigt, da der fragliche Temperaturbereich dort häufig nicht untersucht wird. Mit der Theorie des affinen Netzwerks [29, 45, 46] oder der Phantomnetzwerktheorie [47–49] besitzen die Netzwerkketten eine unendliche Streckbarkeit. Ein konstanter Quellgrad kann damit nicht modelliert werden. Im Gegensatz dazu ist eine Obergrenze der Kettenstreckung im Modell von Miao et al. [28] berücksichtigt.

In der vorliegenden Arbeit wird der Deformationsfaktor bei maximaler Ausdehnung der Polymerketten α_{\max} nach Gleichung (4.12) aus dem Polymerisationsgrad berechnet. Damit ergibt sich ein maximaler Quellgrad, der sehr viel größer ist als der experimentell von Althans [18] gefundene Wert. Unter den Annahmen des Modells ist die Schlussfolgerung daraus, dass der von Althans [18] beobachtete konstante Quellgrad nicht der maximale Quellgrad infolge maximaler Streckung der Polymerketten sein kann. Die deutlich höheren möglichen Gleichgewichtsquellgrade ionischer Gele (z.B. [238]) sprechen ebenfalls für diese Vermutung. Fraglich ist dann allerdings, was das weitere Quellen des Gels verhindert. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen des gequollenen Gels bei Temperaturen unter 283,15 K sind zum Verständnis der zugrundeliegenden Phänomene erforderlich.

Neben der Existenz eines maximalen Quellgrads ist die Frage nach der Kontinuität des Übergangs aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand und umgekehrt Gegenstand der Diskussion in der Literatur (z.B. [2, 13]). Aus den in Abbildung 5.56 dargestellten experimentellen Quellungsdaten von Althans [18] und von Poschlad und Enders [21] ist nicht zweifelsfrei zu erkennen, ob der Volumenübergang kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt. Der Arbeit von Althans [18] zufolge geht der Übergang allerdings mit einer Trübung der Gelphase einher, welche im geschrumpften Zustand wieder verschwindet. Das deutet auf einen diskontinuierlichen Phasenübergang hin. Mit dem Modell wird, wie ebenfalls in Abbildung 5.56 zu sehen ist, ein diskontinuierlicher Volumenübergang berechnet. Die berechnete Übergangstemperatur liegt bei 306,32 K, der experimentelle Wert von Althans [18] beträgt 306,8 K. Bei der Übergangstemperatur existieren zwei identische Werte des chemischen Potentials von Wasser in der Gelphase bei unterschiedlichen Zusammensetzungen der Gelphase, die zudem beide mit dem chemischen Potential des reinen Wassers bei der Systemtemperatur und dem Systemdruck identisch sind (Kapitel 4.5). Dementsprechend liegt ein Dreiphasengleichgewicht aus reinem Wasser, Gelphase I und Gelphase II vor. Hirotsu [7] gibt an, die Koexistenz zweier Gelphasen innerhalb einer Gelprobe beobachtet zu haben. Der theoretische Beweis der Koexistenz zweier Gelphasen mit reinem Wasser wird von Moerkerke et al. [52] vollzogen. Insgesamt gelingt die Wiedergabe der Quellgradkurve in reinem Wasser als Funktion der Temperatur mit Ausnahme des Bereichs unterhalb von 283,15 K innerhalb der experimentellen Unsicherheit (Abbildung 5.56). Die Übergangstemperatur wird in Abbildung 5.56 mit einer Abweichung von etwa 0,5 K beschrieben. Einer der experimentellen Datenpunkte von Althans [18] liegt dem Modell zufolge im metastabilen Bereich. Die Zeit zur Einstellung des Quellungsgleichgewichts beträgt Althans [18] zufolge bis zu mehrere Wochen und kann zudem durch Bildung einer schlecht permeablen, geschrumpften Randschicht der Gelprobe kinetisch gehindert werden. Es erscheint daher plausibel, dass ein metastabiler Zustand im Experiment fälschlicherweise als stabiler Zustand betrachtet wurde.

Arndt und Sadowski [24] berechnen die Quellung von PNIPAAm-Gelen in Wasser mit einer Kombination der PC-SAFT Zustandsgleichung und dem Elastizitätsmodell von Miao et al. [28]. Die Ergebnisse vergleichen sie [24] unter anderem mit den experimentellen Daten von Poschlad und Enders [21]. Drei Resultate sind für den Vergleich mit der vorliegenden Arbeit bemerkenswert. Erstens gelingt die Wiedergabe der Quellgradkurve als Funktion der Temperatur oberhalb von 283,15 K mit beiden Modellen quantitativ. Zweitens wird für den Elastizitätsbeitrag eine effektive Vernetzungsfunktionalität von $\phi_{\text{eff}} = 2,24$ verwendet. Dieser Wert liegt sehr nahe bei dem in dieser Arbeit mit einem g^E -Modell gefundenen Wert von

$\phi_{\text{eff}} = 2,3217$ (Kapitel 4.1). Drittens weist auch das Modell von Arndt und Sadowski [24] das Problem auf, mit dem an die Quellungsdaten angepassten Parameter, ϕ_{eff} , des Elastizitätsterms unabhängig von der Vernetzungsdichte keinen konstanter Quellgrad bei tiefen Temperaturen zu berechnen. Das Elastizitätsmodell von Miao et al. [28] ist dazu nicht geeignet, da der maximale Quellgrad nur asymptotisch angenähert aber nicht erreicht werden kann. Die von Arndt und Sadowski [24] berechneten Quellgradkurven weisen für alle untersuchten Vernetzungsdichten einen kontinuierlichen Volumenübergang auf. Dies steht insbesondere für $y_c = 0,01$ im Widerspruch zum Modell der vorliegenden Arbeit und den experimentellen Befunden von Althans [18]. Aus theoretischer Sicht treten kontinuierliche Volumenübergänge nur bei stark vernetzten Hydrogelen mit geringer Molmasse der Netzwerkketten auf, bei denen die Gleichgewichtsquellgrade im Vergleich zu schwach vernetzten Gelen gering sind. Althans [18] trägt die experimentellen Gleichgewichtsquellgrade, welche dem reziproken Polymermassenbruch entsprechen, in Abhängigkeit der Temperatur zusammen mit der experimentellen Trübungstemperatur von linearem PNIPAAm 40.000 in ein Temperatur-Massenbruch Diagramm ein. Der Schnittpunkt beider Kurven liegt Althans [18] zufolge auf dem kritischen Punkt des LLE. Dementsprechend müsste die Quellgradkurve einen kritischen Übergang aufweisen, d.h. gerade an der Grenze zwischen kontinuierlichem Übergang und diskontinuierlichem Übergang liegen und im Übergangszustand einen Sattelpunkt aufweisen. Abbildung 5.57 ergänzt die Abbildung von Althans [18] um den berechneten Quellgrad bzw. das berechnete LLE in reinem Wasser (linkes Diagramm) und, als Vorgriff auf die im folgenden Unterkapitel diskutierten Ergebnisse, bei einem konstanten Salzmassenbruch von 0,5% (rechtes Diagramm). Das LLE wurde mit einer zahlenmittleren molaren Masse von 40 kg mol^{-1} berechnet. Diese entspricht nicht der molaren Masse der Netzwerkketten, welche eine deutlich geringere molare Masse aufweisen. Allerdings ist der Einfluss der Molmasse auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht gering, sodass diese zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Experiment bei der Auftragung in Abbildung 5.57 vernachlässigt wurde. Zwei wesentliche Ergebnisse sind aus dem Vergleich für den Fall reinen Wassers ersichtlich: Der diskontinuierliche Volumenübergang ist die Konsequenz der Überlagerung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts und des Quellungs-gleichgewichts. Die von Althans [18] gezogene Schlussfolgerung eines Übergangs genau bei der unteren kritischen Mischungstemperatur des LLE wird mit dem Modell nicht bestätigt. Die Verschiebung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen zu höheren Polymermassenbrüchen resultiert aus dem Beitrag des Quellungsterms zum chemischen Potential. Die Zugabe eines Salzes, beispielsweise Natriumchlorid, ändert nichts an diesen allgemeingültigen Zusammenhängen. Zu beachten ist bei der Interpretation von Abbildung 5.57b, dass der Verlauf der Trübungstemperatur nicht der Binodale entspricht. Es handelt sich um eine Projektion einer Gleichgewichtsphase, die koexistierende Phase liegt außerhalb der Schnittebene.

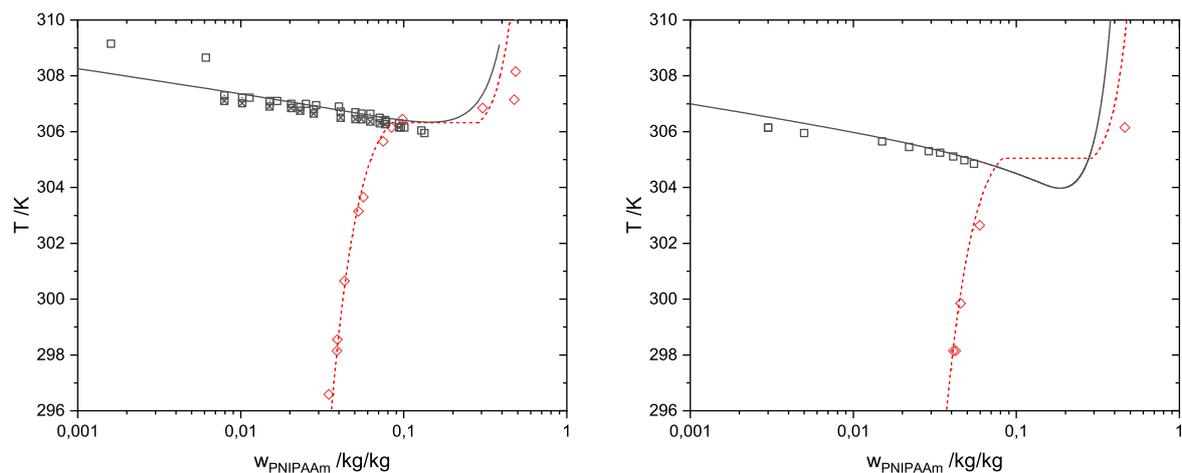
5.4.2 Salzeinfluss auf die Quellung

Die Anwesenheit von dissoziierten Elektrolyten beeinflusst die Gleichgewichtslage bei der Quellung von neutralen PNIPAAm-Gelen in Lösung in ähnlicher Weise wie eine Temperaturänderung. Maßgeblich ist die Änderung des osmotischen Drucks in der Gelphase ausgehend von der Zusammensetzung der koexistierenden Lösung. Das stoffliche Gleichgewicht zwischen Gel und koexistierender Lösung erfordert zusätzlich zur Diffusion des Wassers den Austausch der Ionen zwischen den Phasen. Für alle untersuchten Salze (NaCl, NaBr, KCl, KI, CaCl₂

und MgSO_4) wird eine Verringerung des isothermen Quellgrads im Gleichgewicht berechnet. In Abbildung 5.58 werden für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Salze vergleichend die Quellgradkurven dargestellt.

5.4.2.1 Natriumchlorid

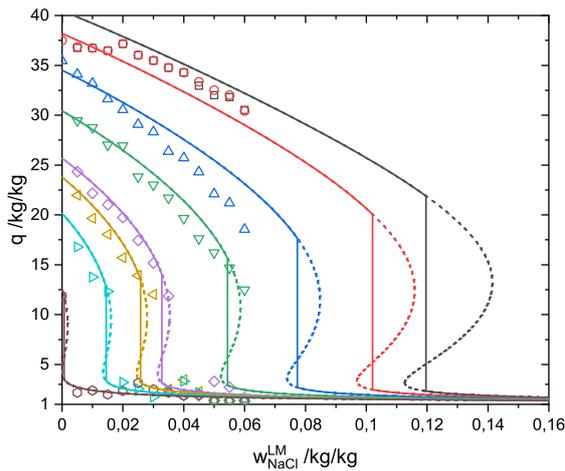
Abbildung 5.58a stellt für Natriumchlorid den Verlauf des isothermen Quellgrads als Funktion des Salzmassenbruchs in der Lösungsmittelphase bei unterschiedlichen Temperaturen dar. Auf der Ordinate, also bei einem Salzmassenbruch von null Massenprozent, befinden sich die Gleichgewichtsquellgrade aus Abbildung 5.56. Mit steigendem Salzmassenbruch nimmt der Gleichgewichtsquellgrad ab, wobei die Gele bei niedrigen Salzmassenbrüchen für die in der Abbildung gezeigten Temperaturen im gequollenen Zustand vorliegen. Bei einer bestimmten, bei konstantem externen Druck nur von der Temperatur abhängigen, Salzkonzentration erfolgt ein diskontinuierlicher Übergang des Gels zwischen gequollenem und geschrumpftem Zustand. Je höher die Temperatur, desto niedriger ist der Salzmassenbruch beim diesem Volumenübergang. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass mit steigender Salzkonzentration die Übergangstemperatur abnimmt. An dieser Stelle sei auf die Analogie zur Abnahme der Trübungstemperatur mit steigender Salzkonzentration in wässrigen Salzlösungen von linearem PNIPAAm verwiesen. Aus der Gibbs'schen Phasenregel (Gleichung 2.2) ergibt sich bei kon-



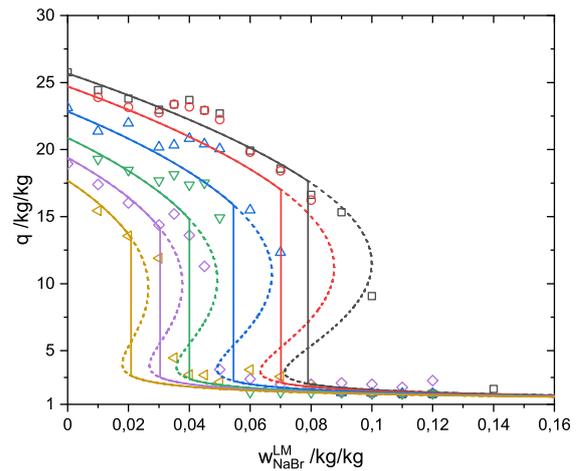
(a) Wasser + PNIPAAm. Vergleich der Trübungskurve mit dem Quellgleichgewicht.

(b) Wasser + NaCl + PNIPAAm. Vergleich der Trübungskurve mit dem Quellgleichgewicht bei konstantem Salzmassenbruch $w_{\text{NaCl}} = 0,005$ (vorgegeben) in der polymerarmen Phase (LLE) bzw. der Lösungsmittelphase (Quellung).

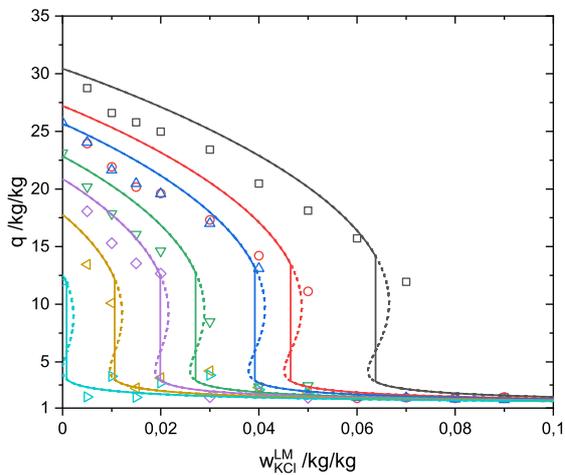
Abbildung 5.57: Vergleich des LLE von PNIPAAm 40.000 mit dem Quellgleichgewicht. \square experimentelle Trübungstemperaturen [18] (Keine Füllung: Brechungsindex, Punkt: visuell, Kreuz: DSC) und \diamond experimentelles Quellgleichgewicht. — berechnetes LLE und - - - berechnetes Quellgleichgewicht. Zur Berechnung wurde das Modell nach Gleichung (4.1) mit den Parameterwerten der jeweils berücksichtigten Modellbeiträge in Tabelle 5.1, Tabelle 4.6 und Tabelle 5.8 verwendet. Der Elastizitätsbeitrag wurde mit einer effektiven Vernetzungsdichte von $\phi_{\text{eff}} = 2,3217$ nach Kapitel 4.1 modelliert. Bei der Berechnung der des LLE bzw. Quellung in reinem Wasser (linke Abbildung) wurde der Beitrag der Pitzer-Gleichung in Gleichung (4.1) vernachlässigt. Zur Berechnung des LLE wurde überdies der Elastizitätsbeitrag zu null gesetzt. Im horizontalen Bereich der gestrichelten Linie existieren keine stabilen Gleichgewichtsquellgrade.



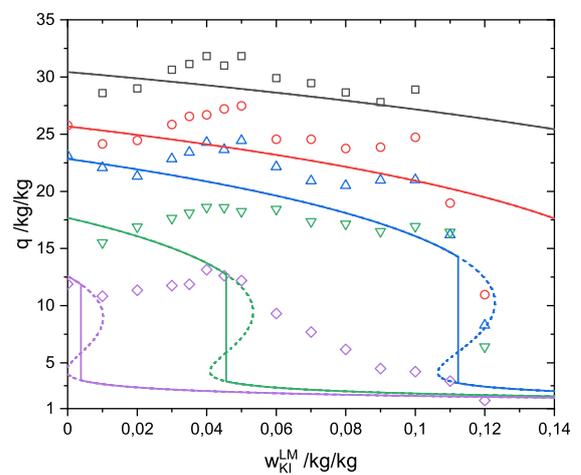
(a) Wasser + NaCl + PNIPAAm-Gel. \square 279,85 K; \circ 283,15 K; \triangle 288,15 K; ∇ 293,15 K; \diamond 298,15 K; \triangleleft 299,85 K; \triangleright 302,65 K und \circ 306,15 K.



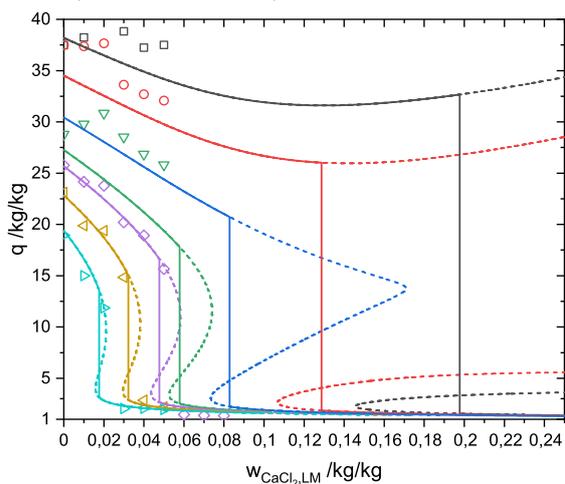
(b) Wasser + NaBr + PNIPAAm-Gel. \square 298,15 K; \circ 299,05 K; \triangle 300,65 K; ∇ 302,15 K; \diamond 303,15 K und \triangleleft 304,15 K.



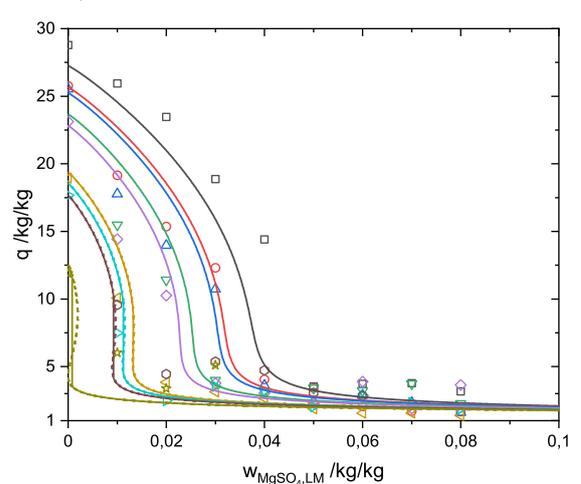
(c) Wasser + KCl + PNIPAAm-Gel. \square 293,15 K; \circ 296,65 K; \triangle 298,15 K; ∇ 300,65 K; \diamond 302,15 K; \triangleleft 304,10 K und \triangleright 306,15 K.



(d) Wasser + KI + PNIPAAm-Gel. \square 293,15 K; \circ 298,15 K; \triangle 300,65 K; ∇ 304,15 K und \diamond 306,15 K.



(e) Wasser + CaCl₂ + PNIPAAm-Gel. \square 283,15 K; \circ 288,15 K; \triangle 293,15 K; ∇ 296,59 K; \diamond 298,15 K; \triangleleft 300,65 K und \triangleright 303,15 K.



(f) Wasser + MgSO₄ + PNIPAAm-Gel. \square 296,59 K; \circ 298,15 K; \triangle 298,55 K; ∇ 299,95 K; \diamond 300,65 K; \triangleleft 303,15 K; \triangleright 303,65 K; \circ 304,15 K und \star 306,15 K.

Abbildung 5.58: Salzeinfluss auf den isothermen Gleichgewichtsquellgrad von vernetztem PNIPAAm in wässriger Lösung. Symbole: Althans [18]. Modellierung (Gleichung (4.1); Parameter aus den Tabellen 5.1, 4.6, 5.8; $\phi_{\text{eff}} = 2,3217$): — berechnete stabile Gleichgewichtsquellgrade und - - berechnete meta- bzw. instabile Lösung des Quellgleichgewichts.

stantem externen Druck die Univarianz des Phasengleichgewichts beim diskontinuierlichen Volumenübergang im ternären System. Den Grenzfall bildet die Quellung in reinem Wasser, wo die Übergangstemperatur und damit das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittelphase und zwei koexistierenden Gelphasen invariant ist. In der Nähe der Übergangstemperatur der Quellung in reinem Wasser von 306,32 K bewirken bereits geringe Massenbrüche an Natriumchlorid den diskontinuierlichen Volumenübergang. Je niedriger die Temperatur ist, desto höher ist der Salzmassenbruch in der Lösungsmittelphase im Dreiphasengleichgewicht. Dem Modell zufolge vergrößert sich die Differenz der Quellgrade beider Gelphasen beim Volumenübergang mit steigender Salzkonzentration. Dieser Effekt ergibt sich direkt aus dem thermodynamischen Mischungsbeitrag des Modells, welcher für die wässrige Salzlösung des linearen PNIPAAm mit steigender Salzkonzentration bei gleicher Temperatur eine Aufweitung der Mischungslücke wiedergibt. Aus den experimentellen Daten von Althans [18] ist dieses Resultat nicht abzulesen. Vielmehr erscheint es anhand der fünf höheren Temperaturen (298,15 K bis 306,15 K) als läge der Übergangsquellgrad in der gequollenen Gelphase unabhängig von der Salzkonzentration bei etwa 10 kg kg^{-1} . Unklar ist, ob das auch für die Temperaturen unterhalb von 298,15 K gilt. Dieser Bereich wird im Experiment von Althans [18] für NaCl nicht abgedeckt.

Bei den beiden niedrigsten Temperaturen (279,85 K und 283,15 K) weisen die experimentellen Daten einen konstanten Quellgrad bis zu einem Massenbruch des NaCl von etwa 0,02 auf. Dieser ist identisch zu dem in reinem Wasser für Temperaturen unterhalb von 283,15 K beobachteten Wert und kann derselben Ursache zugeschrieben werden. Der Vergleich der experimentellen Daten mit den Modellrechnungen zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung ??). Die isothermen Quellgrade bei 298,15 K wurden zur Parameteranpassung verwendet. Die übrigen Temperaturen stellen eine Extrapolation des Modells in der Temperaturabhängigkeit des Quellgleichgewichts dar. Auffällig ist die Unsicherheit der experimentellen Gleichgewichtsquellgrade im geschrumpften Zustand, welche teilweise 100% und mehr beträgt. Zudem ist fraglich, wieso die experimentellen Quellgrade [18] bei 279,85 K und 283,15 K auch im nicht konstanten Bereich nahezu identisch sind. Das Modell liefert für die beiden Temperaturen einen deutlichen Unterschied der Gleichgewichtsquellgrade. Diese liegen für 279,85 K über und für 283,15 K unter den experimentellen Werten, verlaufen allerdings mit gleicher Steigung wie die experimentellen Quellgrade. Für 288,15 K ist die Steigung des isothermen Quellgrads als Funktion des Salzmassenbruchs untypisch im Vergleich zu den experimentellen Werten bei den benachbarten Temperaturwerten. Das Modell sagt ebenfalls eine abweichende Steigung vorher, weshalb bei dieser Temperatur die Wiedergabe der experimentellen Daten deutlich schlechter als bei den übrigen Temperaturen ist.

Park und Hoffman [13] geben isotherme Quellungskurven für Natriumchlorid bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 277,15 K und 313,15 K an. Dazu tragen sie den Wasseranteil in der Gelphase als Funktion der Molalität auf. Die Daten offenbaren eine deutlich größere experimentelle Unsicherheit bei der Bestimmung des Wasseranteils in der geschrumpften Phase im Vergleich zur gequollenen Phase. In qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Althans [18] erfolgt der Übergang aus dem gequollenen Zustand in den geschrumpften Zustand mit steigender Molalität bereits bei tieferen Temperaturen. Anhand der Abbildung in der Literaturquelle [13] ist von einem diskontinuierlichen Volumenübergang auszugehen. Ein quantitativer Vergleich der Gleichgewichtsquellgrade von Park und Hoffman [13] mit den Daten von Althans [18] ist aufgrund der Unterschiede im Syntheseprozess und in der

Gelcharakteristik nicht möglich. Auffällig ist, dass Park und Hoffman [13] weder bei 277,15 K noch bei 271,65 K einen konstanten Quellgrad im Bereich geringer Salzmolalitäten feststellen. In weiteren Literaturquellen [8, 166, 168, 170, 462, 463] werden für die Quellung charakteristische Größen (Wasseranteil, Längenverhältnisse) graphisch aufgetragen und der Einfluss von NaCl untersucht. Diese Daten sind nur qualitativ mit den gravimetrischen Quellgraden von Althans [18] und den Modellrechnungen vergleichbar. Übereinstimmend zeigt sich mit zunehmender Salzkonzentration eine Verringerung der Quellung bzw. der Wasseraufnahme. Dieser Befund wird mit dem Modell korrekt abgebildet.

5.4.2.2 Natriumbromid

Der Verlauf des isothermen Quellgrads als Funktion des Salzmassenbruchs in der Lösungsmittelphase ist für Natriumbromid in Abbildung 5.58b für die experimentell von Althans [18] untersuchten Temperaturen dargestellt. Die Quellung wird für Temperaturen ab 298,15 K experimentell untersucht. Es zeigt sich im Vergleich zu NaCl oder KCl eine stärkere Streuung der isothermen Gleichgewichtsquellgrade. Für 298,15 K wird eine sehr gute Wiedergabe, insbesondere im Bereich geringer Salzmassenbrüche, erzielt. Die experimentellen Quellgrade bei 298,55 K sind nahezu identisch zu den Quellgraden bei 298,15 K. Mit dem Modell wird eine größere Differenz berechnet. Bei 303,15 K weisen die experimentellen Quellungsdaten einen Sprung auf, welcher nur mit einem experimentellen Fehler zu erklären ist. Der Übergang zwischen gequollenem und geschrumpftem Zustand wird mit dem Modell im Vergleich zum Experiment bei zu geringen Salzmassenbrüchen in der Lösungsmittelphase berechnet. Die Abweichung hat zur Folge, dass einige der experimentellen Quellgrade [18] im meta- bzw. instabilen Bereich der berechneten Kurve liegen. Dies erscheint aufgrund der langen Zeitspanne zur Einstellung des Quellungsgleichgewichts und dem zuvor diskutierten möglichen Auftreten von kinetischen Hemmungen plausibel.

Der Einfluss von Natriumbromid auf die Quellung von PNIPAAm-Gelen in wässriger Lösung wird von Inomata et al. [8] und Annaka et al. [168] experimentell untersucht. Dabei steht der Vergleich mit weiteren Alkalihaliden im Fokus. Wie auch von Althans [18] festgestellt, ist der Einfluss auf die Quellung hauptsächlich dem Anion zuzuschreiben, wohingegen das Kation kaum einen Einfluss besitzt. Wie für Natriumchlorid wird auch für Natriumbromid eine Verringerung der Quellung mit steigender Salzmasse festgestellt, welche mit dem Modell qualitativ korrekt wiedergegeben wird. Im Vergleich zu Chloriden beeinflussen Bromide den isothermen Quellgrad jedoch weniger stark. Das wird mit dem Modell ebenfalls bestätigt.

5.4.2.3 Kaliumchlorid

Der Vergleich der experimentellen isothermen Quellgrade in wässrigen Kaliumchloridlösungen bei verschiedenen Temperaturen mit den berechneten Quellgradkurven als Funktion des Salzmassenbruchs ist in Abbildung 5.58c gezeigt. Im Wesentlichen ist das Verhalten von KCl gleich zum beschriebenen Verhalten für NaCl, allerdings weicht die Krümmung der Kurven im gequollenen Bereich teilweise davon ab. Bei 298,15 K, der zur Parameteranpassung verwendeten Temperatur, beispielsweise haben die experimentellen Quellgradkurven eine zunehmende Steigung (nach unten gekrümmt), wohingegen die Daten bei 293,15 K mit abnehmender Steigung (nach oben gekrümmt) verlaufen. Die experimentellen Daten werden mit dem Modell gut wiedergegeben, wobei die Daten bei 296,65 K deutlich schlechter wiedergegeben werden als

die übrigen Daten. Auffällig ist, dass die experimentellen Daten bei 298,15 K im gequollenen Bereich nahezu identisch zu den Daten bei 296,65 K sind. Das widerspricht der Vorhersage des Modells und dem Trend der übrigen Experimentaldaten, wonach ein merklicher Einfluss der Temperatur vorhanden ist. Vermutlich ist einer der beiden Datensätze fehlerhaft. Die gute Extrapolation zu den übrigen Temperaturen indiziert, dass die Daten bei 298,15 K korrekt sind. Diese münden zudem für einen verschwindenden Salzmassenbruch korrekt im Gleichgewichtsquellgrad für die Quellung in reinem Wasser.

Die von Inomata et al. [8] graphisch aufgetragene Quellgradkurve kann mit dem Modell nicht nachgerechnet werden, da der volumetrische Quellgrad aufgetragen wird. Mit steigender Salzkonzentration wird eine Verringerung der Quellung beschrieben [8], welche mit dem Modell ebenfalls berechnet wird. Bei Inomata et al. [8] sind die Quellgradkurven für KCl und NaCl nahezu identisch. Mit dem Modell aus der vorliegenden Arbeit wird hingegen eine geringe Abweichung berechnet. Die Einordnung der Stärke des Salzeffekts im Vergleich zu NaCl, NaBr und KI wird mit dem Modell korrekt wiedergegeben.

5.4.2.4 Kaliumiodid

Die in Abbildung 5.58d aufgetragenen experimentellen isothermen Quellgrade [18] für Kaliumiodid weichen deutlich von den Gleichgewichtsquellgraden in wässriger NaCl-, NaBr- oder KCl-Lösung ab. Mit zunehmendem Salzmassenbruch tritt zunächst keine Veränderung des Quellgrads bis zu einem maximalen Wert von $w_{KI} \approx 0,1$ auf. Bei einem Salzmassenbruch von etwa 0,04 tritt für alle untersuchten Temperaturen ein flaches Maximum des Quellgrads auf. Der Quellgrad ist dort etwas höher als bei der Quellung in reinem Wasser, was einen Einsalzeffekt bedeuten würde. Allerdings liegt der experimentelle Fehler etwa in derselben Größenordnung, weshalb der experimentelle Befund nicht vollständig gesichert ist. Im Gegensatz zu NaCl und KCl bewirkt die Zugabe von KI bei 306,15 K nicht bereits bei geringsten Salzkonzentrationen die Schrumpfung des Gels. Vielmehr ist der Quellgrad bis zu einem Massenbruch von circa 5% konstant, um dann annähernd linear abzufallen. Mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell gelingt die Wiedergabe der experimentellen Quellgrade nur teilweise. Je näher die Temperatur an der Übergangstemperatur für den binären Fall (Wasser + Gel) liegt, desto stärker weichen die experimentelle und die berechnete Quellgradkurve voneinander ab. Bei 306,15 K versagt das Modell vollständig. Die berechnete Abnahme des Quellgrads mit steigendem Salzmassenbruch ist bei allen untersuchten Temperaturen zu stark. Es wird ein diskontinuierlicher Volumenübergang berechnet, der allerdings anhand der experimentellen Daten nicht zweifelsfrei zu erkennen ist. Bei 298,15 K liegt der Übergang bei einem deutlich zu hohen Salzmassenbruch, wohingegen der Übergangssalzmassenbruch für 304,15 K deutlich zu niedrig ist. Die experimentelle Quellgradkurve bei 306,15 K weist einen kontinuierlichen (annähernd linearen) Übergang auf. Zu bemerken ist an dieser Stelle, dass die zur Modellierung verwendeten Wechselwirkungsparameter zwischen Salz und Wasser im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht temperaturabhängig parametrisiert wurden. Dementsprechend sind alle Kurven außer bei 298,15 K Extrapolationen des Modells.

Die von Inomata et al. [8] gefundene Zunahme der Quellung infolge der Zugabe von Kaliumiodid wird mit dem Modell nicht korrekt wiedergegeben. Annaka et al. [168] finden für NaI mit steigender Molalität einen zunehmend kontinuierlichen Volumenübergang. Auch dieser Effekt wird mit dem Modell nicht abgebildet. Der Vergleich der Iodide von Natrium [8, 168]

und Kalium [8] mit Chloriden und Bromiden zeigt, dass der Einfluss auf die Quellung deutlich geringer ist und sich zudem der Verlauf der Quellgradkurven für die Iodide deutlich von dem für Chloride und Bromide beobachteten Verlauf unterscheidet. Park und Hoffman [13] untersuchen das Quellverhalten von NaSCN. Der Einfluss des SCN⁻-Ions auf das LLE des linearen PNIPAAm ist qualitativ vergleichbar mit dem des I⁻-Ions. Eine Analogie beim Einfluss auf die Quellung erscheint möglich. Park und Hoffman [13] finden für NaSCN bei geringen Molalitäten zunächst eine Zunahme des isothermen Gleichgewichtsquellgrads. Mit weiter steigender Molalität nimmt der Quellgrad kontinuierlich ab. Bei 308,15 K liegt das von Park und Hoffman [13] untersuchte Gel in reinem Wasser geschrumpft vor. Die Zugabe von NaSCN führt in diesem Fall zu einer Quellung, welche für hohe Molalitäten wieder verschwindet. Diese Beobachtungen stützen die experimentellen Daten von Althans [18] für KI und zeigen Unzulänglichkeiten des Modells bei der Beschreibung des Einflusses kosmotroper Salze auf das Quellgleichgewicht auf.

5.4.2.5 Calciumchlorid

Abbildung 5.58e zeigt den isothermen Quellgrad von vernetztem PNIPAAm als Funktion des Massenbruchs an Calciumchlorid bei mehreren Temperaturen zwischen 283,15 K und 303,15 K. Wie für die Chloride von Natrium und Kalium bewirkt auch CaCl₂ eine Abnahme des Gleichgewichtsquellgrads mit zunehmender Salzkonzentration. Die zur Anpassung der Parameter verwendeten experimentellen Daten [18] bei 298,15 K werden mit dem Modell quantitativ wiedergegeben. Der Übergang aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand (und umgekehrt) bei dieser Temperatur erfolgt bei etwa 5%, wohingegen er bei NaCl bei etwa 3,3% und bei KCl bei etwa 4% liegt. Der Aussalzeffekt von Calciumchlorid ist also im Vergleich etwas schwächer. Bei der niedrigsten untersuchten Temperatur von 283,15 K wird, wie bei NaCl ein Bereich konstanter Quellung beobachtet. Dieser Bereich ist in der berechneten Quellgradkurve nicht vorhanden. Die Extrapolation des Modells zu niedrigeren Temperaturen gelingt qualitativ. Althans [18] gibt für 288,15 K und einen Salzmassenbruch von 0% einen Quellgrad von etwa 37,5 kg kg⁻¹ an, welcher von dem für die Quellung in reinem Wasser tabellierten Wert bei gleicher Temperatur abweicht. Das führt zu einem Versatz der Quellgradkurve zu höheren Werten hin. Ähnlich verhält es sich für die tabellierten Werte bei 296,59 K, welche unerwartet stark von den Werten bei 298,15 K abweichen. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.58d die isotherme Quellgradkurve aus der Modellrechnung bei 293,15 K eingetragen. Diese stimmt deutlich besser mit den experimentellen Werten [18] überein als die berechneten Werte bei der angegebenen Temperatur.

Die berechneten Quellgradkurven für Calciumchlorid zeigen bei Temperaturen ab etwa 293,15 K ein unerwartetes Verhalten: Der obere Teil der Kurve im meta- bzw. instabilen Bereich wird mit abnehmender Temperatur spitzer und hat beispielsweise bei 283,15 K eine Diskontinuität. Diese geht mit einem Minimum der Quellgradkurve im gequollenen Bereich einher. Die Quellung von PNIPAAm-Hydrogelen in wässriger CaCl₂-Lösung wird von Althans [18] erstmalig untersucht. Die Diskussion des Modells kann dementsprechend nur anhand dieser Quelle erfolgen. Allgemein ist zu erwarten, dass sich die beschriebenen Probleme bei der Modellierung des binären Randsystems aus Wasser + CaCl₂ auf die Modellierung der Quellungs-gleichgewichte fortpflanzen. Insbesondere im Bereich hoher Molalitäten von etwa 5 mol kg⁻¹ sind entsprechend Modellierungsfehler zu erwarten.

5.4.2.6 Magnesiumsulfat

Wie in Abbildung 5.58f anhand der isothermen Quellgradkurven zu erkennen ist, wird für Magnesiumsulfat mit dem Modell ein kontinuierlicher Volumenübergang des Gels berechnet. Bereits bei sehr geringen Salzmassenbrüchen liegt eine starke Verringerung des Gleichgewichtsquellgrads im Vergleich zur Quellung in reinem Wasser vor. In der Nähe der Übergangstemperatur des binären Falls von 306,32 K ist der Volumenübergang zunächst diskontinuierlich, mit abnehmender Temperatur wird die Differenz der Quellgrade der Gleichgewichtsgelphasen im Dreiphasengleichgewicht geringer und in einem kritischen Endpunkt (CEP) bei 302,17 K sind die beiden koexistierenden Gelphasen schließlich identisch. Aus den experimentellen Quellgraden [18] wird eine vergleichsweise große Unsicherheit der bestimmten Werte deutlich. Der Verlauf der Quellgradkurven ist daher bei einigen Temperaturen, wie auch bei KCl, atypisch gekrümmt. Dies ist auch für die zur Anpassung der Parameter verwendeten Daten bei 298,15 K der Fall, weshalb die Parameterwerte eine größere Unsicherheit aufweisen als beispielsweise für NaCl. Für Salzmassenbrüche größer null und kleiner als 2% werden die experimentellen Quellgrade bei allen Temperaturen unterschätzt. In der Nähe des Volumenübergangs ist die Übereinstimmung von Modellrechnung und Experiment [18] hingegen gut. Lediglich die Kurve bei 296,59 K wird systematisch unterschätzt. Wie bei CaCl_2 ist auch bei MgSO_4 die Temperaturabhängigkeit der Parameter der Pitzer-Gleichung (Beitrag g_{Pitzer}^E in Gleichung (4.1)) nur durch wenige experimentelle Daten abgesichert, worin die Abweichung begründet sein könnte.

Im Falle eines diskontinuierlichen Volumenübergangs schneidet die Quellgradkurve das Zweiphasengleichgewicht zwischen einer gequollenen und geschrumpften Gelphase. Dieses Gleichgewicht ist experimentell nur dann bestimmbar, wenn zudem eine Lösungsphase im Gleichgewicht steht. Die Überlagerung des Quellgleichgewichts durch das Gleichgewicht zweier Gelphasen tritt nur auf, sofern die Wertebereiche der chemischen Potentiale der in der umgebenden Lösung und in den Gelphasen vorhandenen Komponenten bei der gegebenen Temperatur und dem gegebenen externen Druck eine Überschneidung aufweisen. Magnesiumsulfat beeinflusst das chemische Potential im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Elektrolyten stark genug, damit keine Überlagerung auftritt. Folglich ist der Volumenübergang ab einer kritischen Magnesiumsulfatkonzentration kontinuierlich.

In der Literatur existieren ausschließlich die experimentellen Daten von Althans [18] zur Quellung von vernetztem PNIPAAm in wässrigen Magnesiumsulfatlösungen. Park und Hoffman [13] untersuchen allerdings Na_2SO_4 , welches aufgrund des gleichen Anions und des überwiegenden Einflusses der Anionen auf die Quellung zum qualitativen Vergleich herangezogen werden kann. Park und Hoffman [13] stellen fest, dass der Einfluss von Natriumsulfat auf die Quellung den Einfluss von Natriumchlorid deutlich übersteigt. Dies ist hauptsächlich dem Sulfation zuzuschreiben, wie auch die Diskussion der Trübung in wässriger Lösung des linearen PNIPAAm ergeben hat. Mit dem Modell wird für Magnesiumsulfat ein deutlich stärkerer Effekt als für Natriumchlorid berechnet. Auch die Daten von Althans [18] geben diesen Trend wieder. In Übereinstimmung mit der Arbeit von Park und Hoffman [13] und Althans [18] wird mit dem Modell ein kontinuierlicher Volumenübergang berechnet, sofern die Salzkonzentration ausreichend hoch ist. Für geringe Salzkonzentrationen wird aufgrund der diskontinuierlichen Schrumpfung bzw. Quellung in reinem Wasser ebenfalls ein diskonti-

nuierlicher Volumenübergang berechnet. Park und Hoffman [13] geben sowohl für Na_2SO_4 als auch für NaSCN eine Übergangstemperatur als Funktion der Salzkonzentration an. Diese Auftragung ist allerdings nicht gerechtfertigt, da aus der graphischen Auftragung eindeutig die Kontinuität des Übergangs zu erkennen ist.

Fraglich ist, wieso für einen Elektrolyten mit starker (Na_2SO_4) und einen Elektrolyten mit schwacher Aussalzwirkung (NaSCN) ein kontinuierlicher Übergang vorliegt, für einen Elektrolyten mit mittelstarker Wirkung (NaCl) hingegen ein diskontinuierlicher Übergang. Das Modell liefert teilweise die Antwort darauf: Ausschlaggebend ist die Beeinflussung des Gleichgewichts zweier Gelphasen, welches eng mit dem LLE des linearen Polymers verknüpft ist. Im Falle des stark wirkenden Elektrolyten liegt eine starke Beeinflussung der Trübungstemperatur vor. Dieser Einfluss führt einerseits zu einer Verschiebung des Gel-Gel-Gleichgewichts und andererseits zu einer Verschiebung des Quellgleichgewichts, sodass keine Überschneidung der Gleichgewichte vorliegt. Begünstigt wird dieser Effekt durch die stärkere Differenz der Salzkonzentration zwischen Gelphase und Lösungsmittelphase. D.h. die Gelphase als polymerreiche Phase nimmt weniger MgSO_4 als NaCl auf. Dieser stärkere Auftrennungseffekt wird auch bei den zum Testen des thermodynamischen Modells modellierten ATPS (Kapitel 5.3.1) beobachtet. Verschiedene Erklärungen für den Einfluss schwach wirkender Elektrolyte wie Iodide oder Thiocyanate werden in der Literatur [13, 125, 137, 147] gegeben (Kapitel 3.3). Dabei wird die Assoziation der Ionen mit den Elektronenakzeptoren der Amidgruppe des PNIPAAm diskutiert [147]. Belege oder Widersprüche zu dieser Theorie können mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell nicht gefunden werden. Dazu müsste explizit eine Assoziation zwischen Polymer und Salz modelliert werden.

Sofern ein diskontinuierlicher Volumenübergang zwischen gequollener und geschrumpfter Gelphase vorliegt, besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Übergangstemperatur T_{trans} und dem Massenbruch des Salzes in der Lösungsmittelphase $w_{MX,\text{trans}}^{LM}$. Dieser Zusammenhang wurde von Althans [18] für NaCl , NaBr , KCl , KI , CaCl_2 und MgSO_4 experimentell mittels DSC für einzelne Salzkonzentrationen bestimmt. Der Vergleich der mit dem Modell berechneten Übergangstemperaturen als Funktion des Salzmassenbruchs in der Lösungsmittelphase ist in Abbildung 5.59 aufgetragen. In einigen Literaturquellen sind Übergangstemperaturen und Salzkonzentrationen in unterschiedlichen Konzentrationsmaßen für Natriumchlorid [8, 13, 18, 166, 168], NaBr [8, 18, 168], KCl [8, 18], KI [8, 18], CaCl_2 [18] und MgSO_4 [18] angegeben. Das Modell kann mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit angepassten Parametern lediglich mit den Daten von Althans [18] quantitativ verglichen werden. Der qualitative Vergleich zeigt folgende Abstufung für den Salzeinfluss auf die Quellung von stark nach schwach: $\text{MgSO}_4 \approx \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{NaBr} > \text{KI}$. Diese Abstufung stimmt mit den Literaturquellen [18, 137] überein.

Für alle untersuchten Salze verläuft die berechnete Übergangstemperatur als Funktion des Salzmassenbruchs näherungsweise linear, bei höheren Salzmassenbrüchen tritt eine zunehmende Krümmung der Kurve auf. Die Übereinstimmung mit den experimentell (DSC) von Althans [18] bestimmten Übergangstemperaturen ist für NaCl und KCl sehr gut. Die Abweichungen liegen deutlich unter 1 K. Für Magnesiumsulfat wird der kritische Endpunkt bei einer Salzkonzentration berechnet, welche unter der maximalen Salzkonzentration des Experiments [18] liegt, für die eine Übergangstemperatur angegeben wird. Die Steigung der Kurven im Bereich bis zum CEP stimmen sehr gut überein. Der Aussalzeffekt von CaCl_2 ,

NaBr und KI werden in der genannten Reihenfolge zunehmend unterschätzt.

5.4.3 Aufnahme von Salz in die Gelphase

Interessant ist neben der Quellung die Aufnahme von Salz in die Gelphase. Diese wird in der Literatur bisher kaum untersucht. Kawasaki et al. [169] betrachten bei 293,15 K und 313,15 K neben NaCl und KCl weitere Salze, welche nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind. Althans [18] untersucht die Aufnahme für Natriumchlorid bei mehreren Temperaturen. Weitere Quellen sind nach bestem Wissen und Gewissen nicht bekannt. Aus der Arbeit von Kawasaki et al. [169] geht hervor, dass unterhalb der Übergangstemperatur die Salzkonzentrationen in der Lösungsmittel und Gelphase nahezu identisch sind. Oberhalb der Übergangstemperatur wird hingegen kaum Salz in die Gelphase aufgenommen. Dieses Ergebnis wird mit der Arbeit von Althans [18] bestätigt. Der direkte Vergleich der Modellrechnung mit den experimentellen Daten ist nur für die Arbeit von Althans [18] möglich. Dabei wurden keine Phasengleichgewichtsdaten für die Salze zur Anpassung verwendet. Es handelt sich folglich bei den gezeigten Kurven um Vorhersagen. Abbildung 5.60 zeigt den nach Gleichung (5.2) definierten Massenquotienten der untersuchten Salze als Funktion des Salzmassenbruchs in der Lösungsmittelphase.

$$u_{MX} = \frac{m_{MX} + m_{GM}}{m_{GM}} \quad (5.2)$$

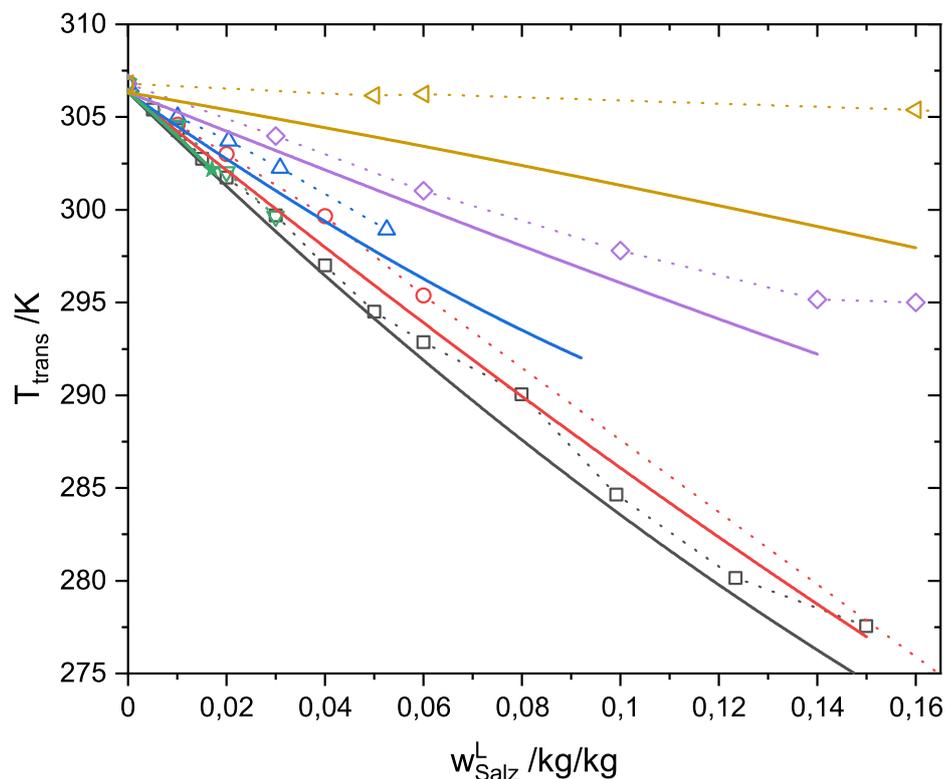
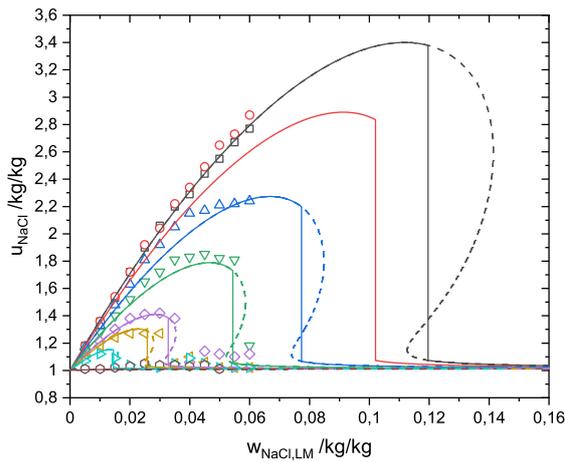
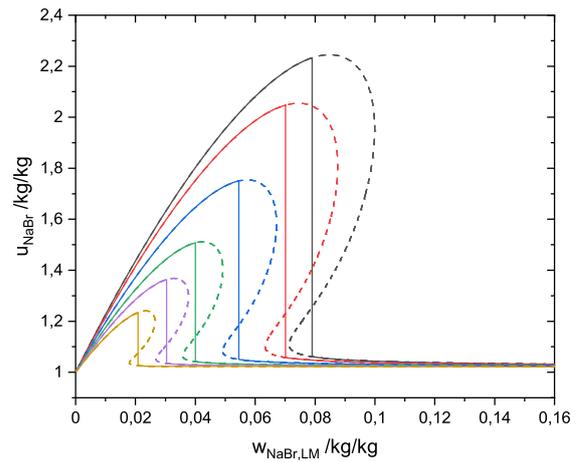


Abbildung 5.59: Übergangstemperaturen von PNIPAAm-Gelen in wässriger Salzlösung. Experimentelle Daten [18]: \square NaCl; \circ KCl; \triangle CaCl₂; ∇ MgSO₄; \diamond NaBr und \triangleleft KI. Berechnete Kurven in gleicher Farbe. \star berechneter kritischer Endpunkt für MgSO₄. Zur Modellierung wurde Gleichung (4.1) mit den Parameterwerten in Tabelle 5.1, Tabelle 4.6 und Tabelle 5.8 sowie $\phi_{\text{eff}} = 2,3217$ (Kapitel 4.1, 4.5) verwendet.

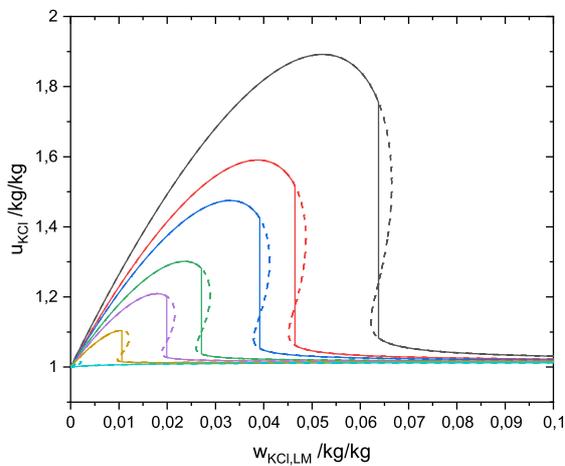
Darin ist m_{MX} die Masse des Salzes und m_{GM} die Masse der trockenen Gelmatrix. Der Verteilungsquotient u_{MX} dient der Quantifizierung der Aufnahme des Salzes in die Gelphase. Aus den experimentellen Daten von Althans [18] für Natriumchlorid, welche in Abbildung 5.60a zusammen mit den berechneten Massenquotienten aufgetragen sind, ist zu erkennen, dass in die gequollene Gelphase deutlich mehr Salz aufgenommen wird als in die geschrumpfte Gelphase. Im Falle eines diskontinuierlichen Volumenübergangs bricht der Massenquotient in isothermer Auftragung bei der Übergangssalzkonzentration in der Lösungsmittelphase ein und nimmt im Bereich des geschrumpften Gels Werte nahe eins an. Ein Wert von $u_{MX} = 1 \text{ kg kg}^{-1}$ bedeutet, dass kein Salz in die Gelphase aufgenommen wird. Kleinere Werte sind unphysikalisch. Vergleiche zwischen den Kurven in Abbildung 5.60 können jeweils nur bei gleicher Temperatur vorgenommen werden. Am Fall von Natriumchlorid zeigt sich übereinstimmend für die berechneten Kurven und die experimentellen Datenpunkte von Althans [18] eine geringere Aufnahme mit steigender Temperatur. Dieser Effekt ist überwiegend der Verringerung des Quellgrads zuzuschreiben, da die Aufnahme der Salze in die Gelmatrix an die Aufnahme von Wasser gebunden ist. Aus der Modellierung der ATPS mit PEG ist bekannt, dass mit steigendem Aussalzeffekt die Konzentrationen von Salz und Polymer in den Gleichgewichtsphasen konträr verlaufen. Das bedeutet, dass in der polymerreichen Phase eine geringe Salzkonzentration vorliegt und umgekehrt in der salzreichen Phase eine geringe Polymerkonzentration. Übertragen auf PNIPAAm und den Fall der Gelquellung folgt daraus, dass in der „salzreichen“ Phase, also der Lösungsmittelphase, aufgrund der chemischen Vernetzung des Polymers kein PNIPAAm vorliegen kann. Umgekehrt muss also in der Gelphase als polymerreiche Phase eine im Vergleich zur Lösungsmittelphase geringere Salzkonzentration vorliegen. Diese Vermutung bestätigt sich mit der Modellrechnung. Für die untersuchten Salze ist der Massenbruch des Salzes in der Gelphase unabhängig von der Temperatur immer kleiner als in der im Gleichgewicht stehenden Lösungsmittelphase. Es zeigt sich zudem am Vergleich der Kurven für NaCl (Abbildung 5.60a) und KCl (Abbildung 5.60c) eine vergleichbare Aufnahme von Salz in das gequollene Gel. Dieses Resultat stützt die in Abbildung 5.32 und Abbildung 5.33 für lineares PEG dargestellten Ergebnisse, welche eine sehr ähnliche Mischungslücke für wässrige PEG-Lösungen mit NaCl und KCl als Phasenbildner zeigen, insofern als dass auch dort die Salzkonzentration in der polymerreichen Phase für beide Salze vergleichbar ist. Die Aufnahme des untersuchten Salzes folgt zudem der Abstufung des Einflusses auf die Trübungstemperatur in Abbildung 5.60 wie der Vergleich der Maxima der stabilen Massenquotienten bei 298,15 K zeigt. Aufgrund der mit steigender Stärke des Aussalzeffekts früher eintretenden Schrumpfung ist zudem das Maximum der Salzaufnahme für entsprechend der Abstufung aus Abbildung 5.59 bei geringeren Salzmassenbrüchen in der Lösungsmittelphase zu beobachten. Ein deutlich atypisches Verhalten wird für CaCl_2 bei Temperaturen kleiner als etwa 293,15 K beobachtet. Dieses Phänomen ist bislang ungeklärt. Eine mögliche Begründung könnte allerdings in der Fortpflanzung der Probleme bei der Wiedergabe der binären wässrigen CaCl_2 -Lösungen liegen (Kapitel 5.2.5). Im Temperaturbereich oberhalb von 293,15 K wird ein ähnliches Verhalten wie auch für alle weiteren untersuchten Salze berechnet. Im Fall von KI ist zu vermuten, dass die Aufnahme von Salz in die Gelphase unterschätzt wird, da auch die Übergangstemperatur im Fall des linearen Polymers als Funktion des Salzmassenbruchs in der Lösungsmittelphase unterschätzt wird. Dabei sei noch einmal bemerkt, dass die Existenz eines diskontinuierlichen Übergangs im gesamten Konzentrationsbereich für KI fraglich ist: Annaka et al. [168] fanden



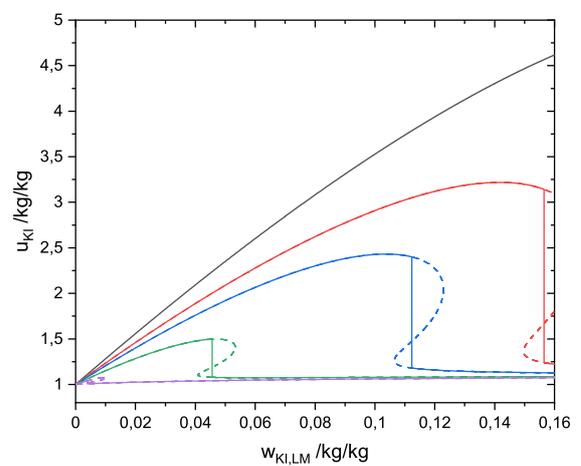
(a) Wasser + NaCl + PNIPAAm-Gel. \square 279,85 K; \circ 283,15 K; \triangle 288,15 K; ∇ 293,15 K; \diamond 298,15 K; \triangleleft 299,85 K; \triangleright 302,65 K und \circ 306,15 K.



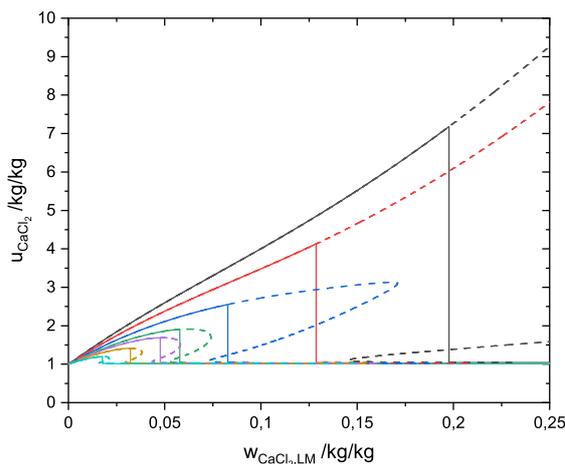
(b) Wasser + NaBr + PNIPAAm-Gel. 298,15 K; 299,05 K; 300,65 K; 302,15 K; 303,15 K und 304,15 K.



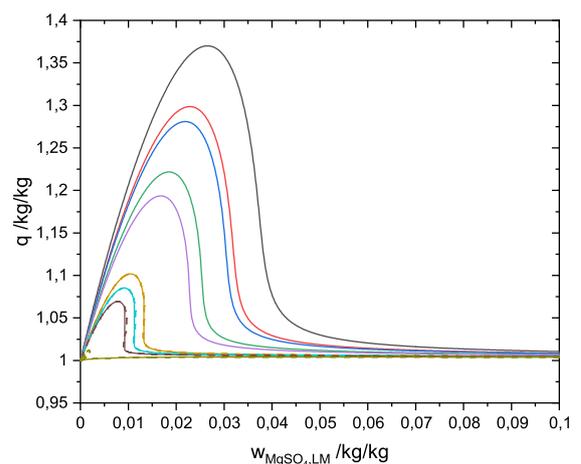
(c) Wasser + KCl + PNIPAAm-Gel. 293,15 K; 296,65 K; 298,15 K; 300,65 K; 302,15 K; 304,10 K und 306,15 K.



(d) Wasser + KI + PNIPAAm-Gel. 293,15 K; 298,15 K; 300,65 K; 304,15 K und 306,15 K.



(e) Wasser + CaCl₂ + PNIPAAm-Gel. 283,15 K; 288,15 K; 293,15 K; 296,59 K; 298,15 K; 300,65 K und 303,15 K.



(f) Wasser + MgSO₄ + PNIPAAm-Gel. 296,59 K; 298,15 K; 298,55 K; 299,95 K; 300,65 K; 303,15 K; 303,65 K; 304,15 K und 306,15 K.

Abbildung 5.60: Aufnahme des Salzes MX in die Gelphase: Massenquotient u_{MX} in der Gelphase als Funktion des Massenbruchs in der Lösungsmittelphase. Die experimentellen Datenpunkte für NaCl entstammen der Arbeit von Althans [18]. — Aufnahme im stabilen Quellgleichgewicht und - - - meta- bzw. instabiler Bereich. Die Modellierung erfolgte mittels Gleichung (4.1) unter Verwendung der Parameterwerte in Tabelle 5.1, Tabelle 4.6 und Tabelle 5.8 sowie $\phi_{\text{eff}} = 2,3217$ (Kapitel 4.1, 4.5).

für NaI einen kontinuierlichen Übergang. Ein Maximum der Übergangstemperatur bzw. der Trübungstemperatur als Funktion des Salzmassenbruchs ist nur mit anziehenden Wechselwirkungen zwischen Polymersegmenten und Ionen erreichbar. In diesem Fall ist mit einer Anreicherung der Salzionen in der Gelphase bzw. der polymerreichen Phase zu rechnen. Dieser Effekt kann mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modell nicht beschrieben werden. Für MgSO_4 gibt Althans [18] keine Daten zur Verteilung zwischen Gel- und Lösungsmittelphase an. Folglich sind die in Abbildung 5.60f dargestellten Kurven Vorhersagen. Sie passen qualitativ zur Erwartung auf Basis der Magnesiumsulfatmassenbrüche in der polymerreichen Phase bei ATPS (Kapitel 5.3.1) im Vergleich zu NaCl und KCl.

In der Literatur [25, 27] wird der Salzeinfluss auf das Quellverhalten von neutralen PNIPAAm-Hydrogelen in wässriger Lösung bei 298,15 K in zwei Arbeiten mit Modellen untersucht. Hüther et al. [25] berechnen mit dem VERS-Modell neben der isothermen Quellgradkurve als Funktion des NaCl-Massenbruchs auch die Verteilung des Salzes auf die Gleichgewichtsphasen. Mit dem Modell von Hüther et al. [25] wird für Gele mit einem Gelmatrixanteil von 8%, einem Starteranteil von 0,0181% und den drei Vernetzeranteilen von 1%, 1,5% und 2%, sowie für ein Gel mit den Anteilen 10%, 1,5% und 0,0181% ein kontinuierlicher Volumenübergang mit steigendem Salzmassenbruch berechnet. Das Verhältnis des Salzmassenbruchs in der Gelphase zum Salzmassenbruch in der Lösungsmittelphase folgt bei Hüther et al. [25] im gequollenen Zustand einer Geraden und bricht im geschrumpften Zustand ein. Ein solcher Verlauf wird übereinstimmend auch mit dem Modell dieser Arbeit berechnet. Die von Hüther et al. [25] untersuchten Salzmassenbrüche erstrecken sich bis in den konzentrierten Bereich bei maximal etwa 20%. Der nahezu sprunghafte Kollaps des Gels wird bei einem Massenbruch von etwa 3,5% berechnet und liegt damit vergleichbar mit dem Ergebnis dieser Arbeit. Gegenüber der Arbeit von Hüther et al. [25] stellt die vorliegende Arbeit eine Erweiterung dar, indem erstens die Assoziation des Polymers explizit berücksichtigt wird, zweitens die Temperaturabhängigkeit modelliert werden kann und drittens das Modell auf weitere Salze übertragen wurde.

Tanveer und Chen [27] ziehen den direkten Vergleich zur Arbeit von Hüther et al. [25], indem sie mit dem eNRTL-Modell [391, 392] ebenfalls den Einfluss von Natriumchlorid auf die Quellung modellieren. Dazu vergleichen sie die Ergebnisse der Modellierung mit denselben experimentellen Daten [25] und berechnen somit die Quellung von Gelen der zuvor genannten Charakteristiken. Der Übergang zwischen gequollenem und geschrumpftem Zustand wird mit dem Modell von Tanveer und Chen [27] ebenfalls kontinuierlich, aber deutlich weniger steil als bei Hüther et al. [25] dargestellt. Daraus resultiert eine schlechtere Wiedergabe der experimentellen Daten [25] im Bereich des Volumenübergangs. Als weitere Folge daraus wird die Abhängigkeit des Salzmassenbruchs in der Gelphase vom Salzmassenbruch in der Lösungsmittelphase in diesem Bereich nicht korrekt wiedergegeben [27]. Der von Tanveer und Chen [27] berechnete Verlauf weist keinen abrupten Einbruch infolge des Volumenübergangs auf. Die für den Vergleich dieser Arbeit mit der Arbeit von Hüther et al. [25] gezogenen Schlussfolgerungen gelten in gleicher Weise für die Arbeit von Tanveer und Chen [27]. Weder das Modell von Hüther et al. [25] noch das Modell von Tanveer und Chen [27] können einen konstanten Quellgrad bei tiefen Temperaturen beschreiben.

6. Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde ein thermodynamisches Modell für Mischungen aus Wasser + starkem Elektrolyten (NaCl / NaBr / KCl / KI / CaCl₂ / MgSO₄) + assoziierendem Polymer entwickelt und zur Wiedergabe der Quellungsgleichgewichte in chemisch vernetztem Poly-N-isopropylacrylamid mit einem Elastizitätsmodell kombiniert. Die Assoziationswechselwirkungen zwischen Wasser und Polymer wurden auf Basis von Assoziationsgleichgewichten mit dem inkompressiblen g^E -Modell von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] beschrieben. Deren [98, 100] Parametrierung für wässrige PEG-Lösungen auf einem Volumengitter konnte nicht verwendet werden, da das molare Volumen der hydratisierten Ionen nicht bekannt war. Entsprechend erfolgte eine Neuparametrierung für wässrige PEG-Lösungen auf einem Massengitter anhand experimenteller Mischungslücken und Exzessenthalpien bei 25 °C. Es wurde überwiegend eine quantitative Wiedergabe mit einem von der Molmasse unabhängigen Parametersatz erzielt, wobei, wie auch bei Dorn und Enders [98] und Dorn [100] die Übereinstimmung der Polymermassenbrüche in der wasserreichen Phase für niedrige Molmassen die größte Abweichung aufwies. Dieses Modell wurde auf wässrige Lösungen unvernnetzten PNIPAAms übertragen, wobei insbesondere eine Zuordnung der Donor- und Akzeptorstellen anhand der Strukturformel vorgenommen wurde. In der verwendeten Modellversion werden lediglich die Protonendonoren des Wassers berücksichtigt, sodass das Polymer nicht zur Selbstassoziation befähigt ist. Die charakteristischen Eigenschaften der Mischungslücke in wässrigen PNIPAAm-Lösungen, nämlich insbesondere die geringe Abhängigkeit der LCST von der Molmasse und die geringe Abhängigkeit der Entmischungstemperatur vom Polymermassenbruch, wurden mit einem ebenfalls von der Molmasse unabhängigen Parametersatz quantitativ wiedergegeben. Für vernetztes PNIPAAm in Wasser wurde die Quellgradkurve bei einer ausgewählten Gelcharakteristik (Starter- und Vernetzeranteil) zur Parametrierung des Elastizitätsmodells verwendet. Die Wiedergabe des von Althans [18] beobachteten konstanten Quellgrads bei Temperaturen kleiner 10 °C gelang nicht. Die Ursache liegt in der mathematischen Struktur der verwendeten Modellgleichung von Miao et al. [28]. Für das untersuchte PNIPAAm Gel wurde eine stabile Koexistenz zweier Gelphasen bei der Übergangstemperatur berechnet. Der Quellgrad der gequollenen Gelphase stimmt dabei gut mit dem von Althans [18] angegebenen experimentellen Übergangsquellgrad überein. Für Systeme mit kontinuierlichem Übergang zwischen gequollenem und geschrumpftem Zustand kann keine Übergangstemperatur angegeben werden.

Zur Beschreibung der elektrostatischen und dispersiven Wechselwirkungen der Ionen in wässriger Lösung wurde die Modellgleichung von Pitzer [390] und Pitzer und Mayorga [399, 400] verwendet. Es enthält keinen expliziten Beitrag der Selbstassoziation des Wassers, wie er aus dem Assoziationsmodell von Dorn und Enders [98] und Dorn [100] resultiert. Bei der Kombination beider Modelle zur Beschreibung des (pseudo-)ternären Systems aus Wasser + Salz + Polymer musste entsprechend neben der Umrechnung der unterschiedlichen Bezugzustände eine temperaturabhängige Neuanpassung der Parameter des Reihenterms der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] unter Berücksichtigung des Modellbeitrags der Selbstassoziation von Wasser durchgeführt werden. Dazu wurden, sofern für das jeweilige Salz verfügbar, experimentelle osmotische Koeffizienten, mittlere ionische Aktivitätskoeffizienten, Lösungswärmen, Verdünnungswärmen und scheinbare molare Wärmekapazitäten verwendet. Die Wiedergabe dieser zur Anpassung

verwendeten Datensätze gelang für die unterschiedlichen Salze in unterschiedlicher Qualität. Für NaCl und KCl war eine breite Datenbasis verfügbar und es wurde im Vergleich die beste Wiedergabe erzielt. Für CaCl₂ und MgSO₄ waren weniger Daten verfügbar und es fehlten im Fall von MgSO₂ Daten zur Lösungsenthalpie. Die Wiedergabe bei 25 °C, welche als Referenztemperatur der Temperaturfunktion der Modellparameter gewählt wurde, gelang am besten. Größere Abweichungen wurden aufgrund der eingeschränkten Datenbasis am Rand des untersuchten Temperaturbereichs, d.h. in der Nähe von 0 °C und 100 °C beobachtet. Der osmotische Koeffizient von CaCl₂ flacht für Molalitäten größer 5 mol kg⁻¹ ab. Dieses Verhalten kann mit der verwendeten Version der Pitzer-Gleichung [390, 399, 400] nicht abgebildet werden. Die Erweiterung des Reihenterms wurde in der Literatur [284] erforscht, allerdings nicht für die vorliegende Arbeit übernommen. Die Modellierung musste daher auf diese Grenzmolalität beschränkt werden. Im Fall von NaBr sind bei Temperaturen ober- und unterhalb von 25 °C nur sehr wenige Experimentaldaten verfügbar und diese sind auf den verdünnten Bereich beschränkt. Die Extrapolation des Modells zu höheren Molalitäten ist mit zunehmender Entfernung zur Bezugstemperatur unsicherer. KI wurde nicht temperaturabhängig parametrisiert, da nur Daten bei 25 °C bis zu einer Molalität von 4,5 mol kg⁻¹ verfügbar waren. Die beim Einfluss von Salzen auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht wässriger PEG- bzw. PNIPAAm-Lösungen untersuchten Konzentrationsbereiche liegen typischerweise im verdünnten Bereich, weshalb eine Beschränkung der Molalität auf einen Bereich in einiger Entfernung zur Sättigung für deren Modellierung nicht nachteilig ist. Die Löslichkeitskurve von NaCl und KCl konnte dennoch in guter Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergegeben werden.

Binäre Phasengleichgewichtsdaten für Systeme aus Salz und Polymer sind nach bestem Wissen und Gewissen nicht bekannt. Folglich mussten die Parameter des zur Modellierung der Dispersionswechselwirkungen verwendeten Koningsveld-Kleintjens-Ansatz [455] an Datenpunkte des ternären Phasengleichgewichts angepasst werden. Im Fall von PEG ist eine breite experimentelle Datenbasis für wässrige Zweiphasensysteme mit NaCl, KCl oder MgSO₄ vorhanden. Die zwei von der Temperatur und der Molmasse unabhängigen Parameter des Koningsveld-Kleintjens-Ansatz [455] wurden aus dem kritischen Punkt des LLE bei einer bestimmten Molmasse und einer bestimmten Temperatur berechnet und anschließend zur Extrapolation für weitere Molmassen und Temperaturen verwendet. Die Wiedergabe der Mischungslücken bei der zur Anpassung verwendeten Molmasse und Temperatur gelang nahezu quantitativ. Die Extrapolation von PEG 8.000 zu PEG 4.000 für NaCl ebenfalls. Im Fall von MgSO₄ ist mit abnehmender Molmasse und abnehmender Temperatur eine Zunahme der Abweichung zwischen Modellrechnung und Experiment zu beobachten. Für PEG 1.500, PEG 1.000 und PEG 400 wird eine qualitative Wiedergabe erreicht, allerdings sind die Polymermassenbrüche der salzreichen Phase gegenüber dem Experiment zu höheren Werten verschoben. Dieser Effekt wurde in reinem Wasser in der wasserreichen Phase bereits bei höheren Molmassen beobachtet.

Bei der Modellierung des Salzeinflusses auf wässrige PNIPAAm-Lösungen und das Quellgleichgewicht wurden die Wechselwirkungsparameter des Koningsveld-Kleintjens-Ansatzes an die isotherme Quellgradkurve bei 25 °C angepasst. Damit wurde der Einfluss auf die Mischungslücke im Vergleich zu den experimentellen Daten von Althans [18] für NaCl, CaCl₂ und MgSO₄ untersucht. Eine quantitative Wiedergabe wurde erzielt. Die isothermen Quellgradkurven wurden in Abhängigkeit des Salzmassenbruchs in der koexistierenden Lösung berechnet. Es

wurde eine nahezu quantitative Wiedergabe für die untersuchten Salze mit Ausnahme von KI erzielt. Kaliumiodid beeinflusste im Experiment über einen weiten Bereich des Massenbruchs den Quellgrad nicht. Dieser Effekt konnte mit dem Modell nicht wiedergegeben werden. Außer für MgSO_4 wurde für alle untersuchten Salze ein diskontinuierlicher Übergang aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand mit zunehmender Salzkonzentration berechnet. Es gilt für den Aussalzeffekt bzw. die Änderung der Übergangstemperatur mit steigender Salzkonzentration von stark nach schwach: $\text{MgSO}_4 \approx \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{NaBr} > \text{KI}$. Mit dem entwickelten Modell wurde zudem die Verteilung des Salzes auf die Gelphase(n) bzw. die koexistierende Lösung berechnet. Außer für NaCl waren keine Literaturdaten für ein Gel mit vergleichbaren Herstellungsbedingungen verfügbar. Die Massenbrüche an NaCl in der Gelphase werden quantitativ wiedergegeben. Je geringer der Gleichgewichtsquellgrad, desto geringer die Salzaufnahme. Für KCl und MgSO_4 passt der berechnete Trend zur Erwartung auf Basis der Mischungslücke in Systemen aus Wasser + Salz + PEG. Im Fall von NaBr, KI und CaCl_2 konnte die Vorhersage nicht überprüft werden.

Insbesondere bei der Modellierung der wässrigen Salzlösung und der darauf basierenden Modellierung des Quellungsgleichgewichts ist eine Verbesserung durch Erweiterung der experimentellen Datenbasis zu erwarten. Zu Vergleichszwecken wäre es zudem interessant, den Einfluss von CaCl_2 oder auch KI auf das LLE in wässrigen PEG-Lösungen zu untersuchen. Die Erweiterung der vorhandenen experimentellen Quellungsdaten, d.h. Quellgrade und Verteilung auf die Phasen, um die fehlenden Salze aus der Reihe der Natrium- und Kaliumhalide (NaF , KF , NaI und KBr), sowie die übrigen Alkalimetallhalide (LiF , CsF , LiCl , ...) würde zum Verständnis der Abstufung des Aussalzeffekts beitragen. Erweiterungen hinsichtlich der Modellierung sollten sich insbesondere mit dem von Althans [18] beobachteten konstanten Quellgrad beschäftigen, um die zugrundeliegenden Effekte zu verstehen. Die Modellierung von z.B. Iodiden und Thiocyanaten könnte beispielsweise durch die Berücksichtigung einer Interaktion des Ions mit dem Protonendonator der Acrylamidgruppe gelingen. Für die praktische Anwendung des Modells zum Design von Trägersystemen zur Wirkstoffdarreichung mittels Hydrogelen muss der Wirkstoff in das thermodynamische Modell der Mischung integriert werden. Kinetische Ansätze zur Beschreibung der Aufnahme und Freisetzung ausgehend von der thermodynamischen Triebkraft, welche mit dem Quellungsgleichgewicht gegeben ist, bieten dann die Möglichkeit auch die Anwendung im menschlichen Organismus vorauszuberechnen. In diesem Zusammenhang spielen unter Umständen auch Gele aus Polyelektrolyten, d.h. Polymeren mit dissoziierenden Funktionsgruppen, eine Rolle, da diese einen gegenüber nichtionischen Gelen höheren Quellgrad aufweisen und zudem sensitiv gegenüber Änderungen des pH-Werts sind.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Tanaka, Gels, *Sci. Am.* 244 (1981) 124–138, DOI: 10.1038/scientificamerican0181-124.
- [2] Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6379–6380, DOI: 10.1063/1.447548.
- [3] R. F. Freitas, E. L. Cussler, Temperature sensitive gels as extraction solvents, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 97–103, DOI: 10.1016/0009-2509(87)80213-0.
- [4] C. Nakamoto, T. Kitada, E. Kato, Pressure dependence on the Flory-Huggins interaction parameter of poly(N-isopropylacrylamide) gels, *Polym. Gels Networks* 4 (1996) 17–31, DOI: 10.1016/0966-7822(96)00022-6.
- [5] T. Tanaka, Dynamics of critical concentration fluctuations in gels, *Physical Review A* 17 (1978) 763–766, DOI: 10.1103/PhysRevA.17.763.
- [6] I. Ohmine, T. Tanaka, Salt effects on the phase transition of ionic gels, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 5725–5729, DOI: 10.1063/1.443780.
- [7] S. Hirotsu, Critical points of the volume phase transition in N-isopropylacrylamide gels, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 427–431, DOI: 10.1063/1.454619.
- [8] H. Inomata, S. Goto, K. Otake, S. Saito, Effect of additives on phase transition of N-isopropylacrylamide gels, *Langmuir* 8 (1992) 687–690, DOI: 10.1021/1a00038a064.
- [9] A. Hüther, G. Maurer, Swelling of N-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of poly(ethylene glycol), *Fluid Phase Equilibria* 226 (2004) 321–332, DOI: 10.1016/j.fluid.2004.10.012.
- [10] D. Althans, K. Langenbach, S. Enders, Influence of different alcohols on the swelling behaviour of hydrogels, *Mol. Phys.* 110 (2012) 1391–1402, DOI: 10.1080/00268976.2012.655339.
- [11] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, Phase transitions in ionic gels, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1636–1639, DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.1636.
- [12] T. Tanaka, I. Nishio, S. T. Sun, S. Ueno-Nishio, Collapse of gels in an electric field, *Science* 218 (1982) 467–469, DOI: 10.1126/science.218.4571.467.
- [13] T. G. Park, A. S. Hoffman, Sodium chloride-induced phase transition in nonionic poly(N-isopropylacrylamide) gel, *Macromolecules* 26 (1993) 5045–5048, DOI: 10.1021/ma00071a010.
- [14] A. S. Hoffman, A. Afrassiabi, L. C. Dong, Thermally reversible hydrogels: II. Delivery and selective removal of substances from aqueous solutions, *J. Control. Release* 4 (1986) 213–222, DOI: 10.1016/0168-3659(86)90005-2.
- [15] Y. H. Bae, T. Okano, R. Hsu, S. W. Kim, Thermo-sensitive polymers as on-off switches for drug release, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 8 (1987) 481–485, DOI: 10.1002/marc.1987.030081002.
- [16] Y. H. Bae, T. Okano, S. W. Kim, Insulin permeation through thermo-sensitive hydrogels, *J. Control. Release* 9 (1989) 271–279, DOI: 10.1016/0168-3659(89)90096-5.

- [17] N. A. Peppas, Hydrogels and drug delivery, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2 (1997) 531–537, DOI: 10.1016/S1359-0294(97)80103-3.
- [18] D. Althans, Temperaturabhängige Quelleigenschaften von Hydrogelen in biologischen Medien, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2021.
- [19] M. M. Prange, H. H. Hooper, J. M. Prausnitz, Thermodynamics of aqueous systems containing hydrophilic polymers or gels, *AIChE J.* 35 (1989) 803–813, DOI: 10.1002/aic.690350511.
- [20] A. Hüther, X. Xu, G. Maurer, Swelling of N-isopropyl acrylamide hydrogels in water and aqueous solutions of ethanol and acetone, *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 231–244, DOI: 10.1016/j.fluid.2003.08.002.
- [21] K. Poschlad, S. Enders, Thermodynamics of aqueous solutions containing poly(N-isopropylacrylamide), *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 262–269, DOI: 10.1016/j.jct.2010.09.007.
- [22] D. Browarzik, A new thermodynamic model of volume changes in temperature-sensitive polymer gels, *J. Mol. Liq.* 198 (2014) 149–156, DOI: 10.1016/j.molliq.2014.06.018.
- [23] M. Marchetti, S. Prager, E. L. Cussler, Thermodynamic predictions of volume changes in temperature-sensitive gels. 1. Theory, *Macromolecules* 23 (1990) 1760–1765, DOI: 10.1021/ma00208a034.
- [24] M. C. Arndt, G. Sadowski, Modeling poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels in water/alcohol mixtures with PC-SAFT, *Macromolecules* 45 (2012) 6686–6696, DOI: 10.1021/ma300683k.
- [25] A. Hüther, X. Xu, G. Maurer, Swelling of N-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of sodium chloride, *Fluid Phase Equilibria* 240 (2006) 186–196, DOI: 10.1016/j.fluid.2005.12.025.
- [26] C. H. Lee, Y. C. Bae, Effect of salt on swelling behaviors of thermosensitive hydrogels: Applicability of the nonrandom contact model, *Macromolecules* 48 (2015) 4063–4072, DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00487.
- [27] S. Tanveer, C. C. Chen, Thermodynamic analysis of hydrogel swelling in aqueous sodium chloride solutions, *J. Mol. Liq.* 348 (2022) 118421, DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118421.
- [28] B. Miao, T. A. Vilgis, S. Poggendorf, G. Sadowski, Effect of finite extensibility on the equilibrium chain size, *Macromol. Theory Simul.* 19 (2010) 414–420, DOI: 10.1002/ma.201000009.
- [29] P. J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 521–526, DOI: 10.1063/1.1723792.
- [30] G. Maurer, J. Prausnitz, Thermodynamics of phase equilibrium for systems containing gels, *Fluid Phase Equilibria* 115 (1996) 113–133, DOI: 10.1016/0378-3812(95)02829-3.
- [31] P. J. Flory, Thermodynamics of high polymer solutions, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 660, DOI: 10.1063/1.1750971.

- [32] P. J. Flory, Thermodynamics of high polymer solutions, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 51–61, DOI: 10.1063/1.1723621.
- [33] M. L. Huggins, Solutions of long chain compounds, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 440, DOI: 10.1063/1.1750930.
- [34] M. L. Huggins, Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 43 (1942) 1–32, DOI: 10.1111/j.1749-6632.1942.tb47940.x.
- [35] B. Kolbe, J. Gmehling, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical thermodynamics for process simulation*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- [36] R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, 2., rev. ed., Dover Publ, Mineola, NY, 2002.
- [37] F. Hofmeister, Zur Lehre von der Wirkung der Salze: Zweite Mittheilung, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 24 (1888) 247–260.
- [38] M. T. Rätzsch, H. Kehlen, Continuous thermodynamics of polymer systems, 14 (1989) 1–46.
- [39] L. F. Silvester, K. S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes. 8. High-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1822–1828, DOI: 10.1021/j100534a007.
- [40] M. W. Chase Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4. Auflage, American Institute of Physics, 1998.
- [41] P. Debye, Théorie cinétique des lois de la pression osmotique des électrolytes forts, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 42 (1923) 597–604, DOI: 10.1002/rec1.19230420711.
- [42] P. Debye, E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte, *Phys. Z.* 24 (1923) 185–206.
- [43] P. J. W. Debye, *Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte*, Hirzel, 1924.
- [44] W. Wagner, H.-J. Kretzschmar, R. Span, D2 Stoffwerte von bedeutenden reinen Fluiden, in: *VDI-Wärmeatlas*, herausgegeben von VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 11. Auflage, Springer Vieweg, (2013) 175–356.
- [45] P. J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 512–520, DOI: 10.1063/1.1723791.
- [46] P. J. Flory, Statistical mechanics of swelling of network structures, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 108–111, DOI: 10.1063/1.1747424.
- [47] H. M. James, Statistical properties of networks of flexible chains, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 651–668, DOI: 10.1063/1.1746624.
- [48] H. M. James, E. Guth, Simple presentation of network theory of rubber, with a discussion of other theories, *J. Polym Sci.* 4 (1949) 153–182, DOI: 10.1002/pol.1949.120040206.
- [49] H. M. James, E. Guth, Statistical thermodynamics of rubber elasticity, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1039–1049, DOI: 10.1063/1.1699106.

- [50] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260, DOI: 10.1021/ie0003887.
- [51] J. Gross, G. Sadowski, Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5510–5515, DOI: 10.1021/ie010954d.
- [52] R. Moerkerke, R. Koningsveld, H. Berghmans, K. Dušek, K. Šolc, Phase transitions in swollen networks, *Macromolecules* 28 (1995) 1103–1107, DOI: 10.1021/ma00108a043.
- [53] G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, The thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, polypropylene glycol and dioxane, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 921–931, DOI: 10.1039/TF9575300921.
- [54] F. E. Bailey, R. W. Callard, Some properties of poly(ethylene oxide)1 in aqueous solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 1 (1959) 56–62, DOI: 10.1002/app.1959.070010110.
- [55] S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, Upper and lower critical solution temperatures in poly (ethylene glycol) solutions, *Polymer* 17 (1976) 685–689, DOI: 10.1016/0032-3861(76)90208-1.
- [56] E. A. Boucher, P. M. Hines, Effects of inorganic salts on the properties of aqueous poly(ethylene oxide) solutions, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 14 (1976) 2241–2251, DOI: 10.1002/pol.1976.180141209.
- [57] S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, Phase separation of poly(ethylene glycol)-water-salt systems, *Polymer* 18 (1977) 1027–1031, DOI: 10.1016/0032-3861(77)90007-6.
- [58] S. L. Hager, T. B. Macrury, Investigation of phase behavior and water binding in poly(alkylene oxide) solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 25 (1980) 1559–1571, DOI: 10.1002/app.1980.070250805.
- [59] P. G. Nilsson, B. Lindman, Water self-diffusion in nonionic surfactant solutions. Hydration and obstruction effects, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4756–4761, DOI: 10.1021/j100246a041.
- [60] W. F. Polik, W. Burchard, Static light scattering from aqueous poly(ethylene oxide) solutions in the temperature range 20-90°C, *Macromolecules* 16 (1983) 978–982, DOI: 10.1021/ma00240a030.
- [61] E. Florin, R. Kjellander, J. C. Eriksson, Salt effects on the cloud point of the poly(ethylene oxide)+ water system, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 80 (1984) 2889, DOI: 10.1039/f19848002889.
- [62] M. Ataman, Properties of aqueous salt solutions of poly (ethylene oxide). Cloud points, θ temperatures, *Colloid Polym. Sci.* 265 (1987) 19–25, DOI: 10.1007/BF01422658.
- [63] Y. C. Bae, S. M. Lambert, D. S. Soane, J. M. Prausnitz, Cloud-point curves of polymer solutions from thermo-optical measurements, *Macromolecules* 24 (1991) 4403–4407, DOI: 10.1021/ma00015a024.

- [64] R. L. Cook, H. E. K. Jr., D. G. Peiffer, Pressure-induced crossover from good to poor solvent behavior for polyethylene oxide in water, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3072–3075, DOI: 10.1103/PhysRevLett.69.3072.
- [65] A. Saraiva, O. Persson, A. Fredenslund, An experimental investigation of cloud-point curves for the poly(ethylene glycol)/water system at varying molecular weight distributions, *Fluid Phase Equilibria* 91 (1993) 291–311, DOI: 10.1016/0378-3812(93)85105-U.
- [66] M. J. Hey, S. M. Ilett, G. Davidson, Effect of temperature on poly(ethylene oxide) chains in aqueous solution. A viscometric, ^1H NMR and Raman spectroscopic study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 3897–3900, DOI: 10.1039/ft9959103897.
- [67] D.-Q. Lin, Z.-Q. Zhu, L.-H. Mei, L.-R. Yang, Isopiestic determination of the water activities of poly(ethylene glycol) + salt + water systems at 25 °C, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1040–1042, DOI: 10.1021/je960065a.
- [68] B. Briscoe, P. Luckham, S. Zhu, Rheological properties of poly(ethylene oxide) aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 419–429, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981017)70:3<419::AID-APP1>3.0.CO;2-Q.
- [69] S. Magazù, NMR, static and dynamic light and neutron scattering investigations on polymeric aqueous solutions, *J. Mol. Struct.* 523 (2000) 47–59, DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00411-1.
- [70] R. Sadeghi, F. Ziamajidi, Water activities of ternary mixtures of poly(ethylene glycol), NaCl and water over the temperature range of 293.15K to 313.15K, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 1335–1343, DOI: 10.1016/j.jct.2006.02.003.
- [71] R. Sadeghi, F. Jahani, Salting-in and salting-out of water-soluble polymers in aqueous salt solutions, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 5234–5241, DOI: 10.1021/jp300665b.
- [72] R. Kjellander, E. Florin, Water structure and changes in thermal stability of the system poly(ethylene oxide)–water, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 77 (1981) 2053, DOI: 10.1039/f19817702053.
- [73] G. Karlstroem, A new model for upper and lower critical solution temperatures in poly(ethylene oxide) solutions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4962–4964, DOI: 10.1021/j100269a015.
- [74] A. Matsuyama, F. Tanaka, Theory of solvation-induced reentrant phase separation in polymer solutions, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 341–344, DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.341.
- [75] C. Qian, S. J. Mumby, B. E. Eichinger, Phase diagrams of binary polymer solutions and blends, *Macromolecules* 24 (1991) 1655–1661, DOI: 10.1021/ma00007a031.
- [76] C. Qian, S. J. Mumby, B. E. Eichinger, Existence of two critical concentrations in binary phase diagrams, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 29 (1991) 635–637, DOI: 10.1002/polb.1991.090290514.
- [77] Y. Hu, S. M. Lambert, D. S. Soane, J. M. Prausnitz, Double-lattice model for binary polymer solutions, *Macromolecules* 24 (1991) 4356–4363, DOI: 10.1021/ma00015a017.

- [78] Y. C. Bae, J. J. Shim, D. S. Soane, J. M. Prausnitz, Representation of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria for binary systems containing polymers: Applicability of an extended Flory–Huggins equation, *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (1993) 1193–1206, DOI: 10.1002/app.1993.070470707.
- [79] M. Yu, H. Nishiumi, J. de Swaan Arons, Thermodynamics of phase separation in aqueous solutions of polymers, *Fluid Phase Equilibria* 83 (1993) 357–364, DOI: 10.1016/0378-3812(93)87039-4.
- [80] T. Hino, S. M. Lambert, D. S. Soane, J. M. Prausnitz, Lattice thermodynamics for binary closed-loop equilibria: Ordinary and polymer systems, *AIChE J.* 39 (1993) 837–845, DOI: 10.1002/aic.690390512.
- [81] I. Nagata, K. Miyamoto, Representation of binodal curves for aqueous polymer solutions using a new local composition model, *Thermochim. Acta* 242 (1994) 111–116, DOI: 10.1016/0040-6031(94)85013-5.
- [82] K. Tasaki, Poly(oxyethylene)–water interactions: A molecular dynamics study, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8459–8469, DOI: 10.1021/ja951005c.
- [83] Y. T. Wu, D. Q. Lin, Z. Q. Zhu, L. H. Mei, Prediction of liquid-liquid equilibria of polymer+salt aqueous two-phase systems by a modified Pitzer’s virial equation, *Fluid Phase Equilibria* 124 (1996) 67–79, DOI: 10.1016/S0378-3812(96)03066-X.
- [84] S. Bekiranov, R. Bruinsma, P. Pincus, Solution behavior of polyethylene oxide in water as a function of temperature and pressure, *Phys. Rev. E* 55 (1997) 577–585, DOI: 10.1103/PhysRevE.55.577.
- [85] J. S. Oh, Y. C. Bae, Liquid-liquid equilibria for binary polymer solutions from modified double-lattice model, *Polymer* 39 (1998) 1149–1154, DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00305-4.
- [86] W. Li, Z. Q. Zhu, M. Li, Measurement and calculation of liquid–liquid equilibria of binary aqueous polymer solutions, *Chem. Eng. J.* 78 (2000) 179–185, DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00137-6.
- [87] G. D. Smith, D. Bedrov, O. Borodin, Molecular dynamics simulation study of hydrogen bonding in aqueous poly(ethylene oxide) solutions, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5583–5586, DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.5583.
- [88] E. E. Dormidontova, Role of competitive PEO–water and water–water hydrogen bonding in aqueous solution PEO behavior, *Macromolecules* 35 (2002) 987–1001, DOI: 10.1021/ma010804e.
- [89] E. A. Tritopoulou, G. D. Pappa, E. C. Voutsas, I. G. Economou, D. P. Tassios, Modeling of liquid–liquid phase equilibria in aqueous solutions of poly(ethylene glycol) with a UNIFAC-based model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5399–5408, DOI: 10.1021/ie0304154.
- [90] G. D. Smith, D. Bedrov, Roles of enthalpy, entropy, and hydrogen bonding in the lower critical solution temperature behavior of poly(ethylene oxide)/water solutions, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3095–3097, DOI: 10.1021/jp0270046.

- [91] E. E. Dormidontova, Influence of end groups on phase behavior and properties of PEO in aqueous solutions, *Macromolecules* 37 (2004) 7747–7761, DOI: 10.1021/ma035609%2B.
- [92] J. Yang, Q. Yan, H. Liu, Y. Hu, A molecular thermodynamic model for binary lattice polymer solutions, *Polymer* 47 (2006) 5187–5195, DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.009.
- [93] J. Yang, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, Liquid–liquid equilibria of polymer solutions with oriented interactions, *Fluid Phase Equilibria* 249 (2006) 192–197, DOI: 10.1016/j.fluid.2006.09.022.
- [94] J. Yang, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, J. Jiang, A generic molecular thermodynamic model for linear and branched polymer solutions in a lattice, *Fluid Phase Equilibria* 244 (2006) 188–192, DOI: 10.1016/j.fluid.2006.04.012.
- [95] G. N. I. Clark, A. Galindo, G. Jackson, S. Rogers, A. N. Burgess, Modeling and understanding closed-loop liquid–liquid immiscibility in aqueous solutions of poly(ethylene glycol) using the SAFT-VR approach with transferable parameters, *Macromolecules* 41 (2008) 6582–6595, DOI: 10.1021/ma8007898.
- [96] S. Y. Oh, Y. C. Bae, Closed miscibility loop phase behavior of polymer solutions, *Polymer* 49 (2008) 4469–4474, DOI: 10.1016/j.polymer.2008.07.055.
- [97] L. V. Mohite, V. A. Juvekar, Quantification of thermodynamics of aqueous solutions of poly(ethylene glycols): Role of calorimetry, *Fluid Phase Equilibria* 278 (2009) 41–53, DOI: 10.1016/j.fluid.2009.01.003.
- [98] U. Dorn, S. Enders, Mixing enthalpy and liquid–liquid equilibrium of aqueous polyethylene glycol (PEG) solutions, *Mol. Phys.* 112 (2014) 2310–2324, DOI: 10.1080/00268976.2014.887800.
- [99] T. Reschke, C. Brandenbusch, G. Sadowski, Modeling aqueous two-phase systems: I. Polyethylene glycol and inorganic salts as APTS former, *Fluid Phase Equilibria* 368 (2014) 91–103, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.02.016.
- [100] U. Dorn, Entmischungsgleichgewichte und weitere thermodynamische Eigenschaften in Systemen aus Wasser, Polyethylenglykol (PEG) und Polypropylenglykol (PPG), Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018.
- [101] M. Heskins, J. E. Guillet, Solution properties of poly(N-isopropylacrylamide), *J. Macromol. Sci. Part A Chem.* 2 (1968) 1441–1455, DOI: 10.1080/10601326808051910.
- [102] J. Eliassaf, Aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide), *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (1978) 873–874, DOI: 10.1002/app.1978.070220328.
- [103] S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, Phase transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylmethacrylamide), *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3311–3313, DOI: 10.1021/j100345a085.
- [104] H. Inomata, Y. Yagi, K. Otake, M. Konno, S. Saito, Spinodal decomposition of an aqueous solution of poly(N-isopropylacrylamide), *Macromolecules* 22 (1989) 3494–3495, DOI: 10.1021/ma00198a050.

- [105] H. Inomata, S. Goto, S. Saito, Phase transition of N-substituted acrylamide gels, *Macromolecules* 23 (1990) 4887–4888, DOI: 10.1021/ma00224a023.
- [106] K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, Single-chain transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5154–5158, DOI: 10.1021/j100375a070.
- [107] K. Otake, H. Inomata, M. Konno, S. Saito, Thermal analysis of the volume phase transition with N-isopropylacrylamide gels, *Macromolecules* 23 (1990) 283–289, DOI: 10.1021/ma00203a049.
- [108] H. G. Schild, D. A. Tirrell, Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous polymer solutions, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4352–4356, DOI: 10.1021/j100373a088.
- [109] K. Otake, R. Karaki, T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahashi, Pressure effects on the aggregation of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) in aqueous solutions, *Macromolecules* 26 (1993) 2194–2197, DOI: 10.1021/ma00061a008.
- [110] E. I. Tiktopulo, V. N. Uversky, V. B. Lushchik, S. I. Klenin, V. E. Bychkova, O. B. Ptitsyn, "Domain" coil-globule transition in homopolymers, *Macromolecules* 28 (1995) 7519–7524, DOI: 10.1021/ma00126a032.
- [111] C. Boutris, E. G. Chatzi, C. Kiparissides, Characterization of the LCST behaviour of aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions by thermal and cloud point techniques, *Polymer* 38 (1997) 2567–2570, DOI: 10.1016/S0032-3861(97)01024-0.
- [112] J. E. Chung, M. Yokoyama, K. Suzuki, T. Aoyagi, Y. Sakurai, T. Okano, Reversibly thermo-responsive alkyl-terminated poly(N-isopropylacrylamide) core-shell micellar structures, *Colloids Surf. B* 9 (1997) 37–48, DOI: 10.1016/S0927-7765(97)00015-5.
- [113] S. Kunugi, K. Takano, N. Tanaka, K. Suwa, M. Akashi, Effects of pressure on the behavior of the thermoresponsive polymer poly(N-vinylisobutyramide) (PNVIBA), *Macromolecules* 30 (1997) 4499–4501, DOI: 10.1021/ma961770r.
- [114] J. Chung, M. Yokoyama, T. Aoyagi, Y. Sakurai, T. Okano, Effect of molecular architecture of hydrophobically modified poly(N-isopropylacrylamide) on the formation of thermoresponsive core-shell micellar drug carriers, *J. Control. Release* 53 (1998) 119–130, DOI: 10.1016/S0168-3659(97)00244-7.
- [115] N. Kuramoto, Y. Shishido, Property of thermo-sensitive and redox-active poly(N-cyclopropylacrylamide-co-vinylferrocene) and poly(N-isopropylacrylamide-co-vinylferrocene), *Polymer* 39 (1998) 669–673, DOI: 10.1016/S0032-3861(97)00334-0.
- [116] K. Suwa, K. Yamamoto, M. Akashi, K. Takano, N. Tanaka, S. Kunugi, Effects of salt on the temperature and pressure responsive properties of poly(N-vinylisobutyramide) aqueous solutions, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998) 529–533, DOI: 10.1007/s003960050276.
- [117] X. Wang, X. Qiu, C. Wu, Comparison of the coil-to-globule and the globule-to-coil transitions of a single poly(N-isopropylacrylamide) homopolymer chain in water, *Macromolecules* 31 (1998) 2972–2976, DOI: 10.1021/ma971873p.

- [118] T. Baltes, F. Garret-Flaudy, R. Freitag, Investigation of the LCST of polyacrylamides as a function of molecular parameters and the solvent composition, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 37 (1999) 2977–2989, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19990801)37:15<2977::AID-POLA31>3.0.CO;2-I.
- [119] Z. Tong, F. Zeng, X. Zheng, T. Sato, Inverse molecular weight dependence of cloud points for aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions, *Macromolecules* 32 (1999) 4488–4490, DOI: 10.1021/ma990062d.
- [120] F. Afroze, E. Nies, H. Berghmans, Phase transitions in the system poly(N-isopropylacrylamide)/water and swelling behaviour of the corresponding networks, *J. Mol. Struct.* 554 (2000) 55–68, DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00559-7.
- [121] Y. Maeda, T. Higuchi, I. Ikeda, Change in hydration state during the coil-globule transition of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) as evidenced by FTIR spectroscopy, *Langmuir* 16 (2000) 7503–7509, DOI: 10.1021/1a0001575.
- [122] R. Gomes de Azevedo, L. Rebelo, A. M. Ramos, J. Szydlowski, H. C. de Sousa, J. Klein, Phase behavior of (polyacrylamides + water) solutions: concentration, pressure and isotope effects, *Fluid Phase Equilibria* 185 (2001) 189–198, DOI: 10.1016/S0378-3812(01)00469-1.
- [123] Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, Changes in the hydration states of poly(N-alkylacrylamide)s during their phase transitions in water observed by FTIR spectroscopy, *Macromolecules* 34 (2001) 1391–1399, DOI: 10.1021/ma001306t.
- [124] Y. Yang, F. Zeng, Z. Tong, X. Liu, S. Wu, Phase separation in poly(N-isopropylacrylamide)/water solutions. II. Salt effects on cloud-point curves and gelation, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 39 (2001) 901–907, DOI: 10.1002/polb.1064.
- [125] R. Freitag, F. Garret-Flaudy, Salt effects on the thermoprecipitation of poly-(N-isopropylacrylamide) oligomers from aqueous solution, *Langmuir* 18 (2002) 3434–3440, DOI: 10.1021/1a0106440.
- [126] S. Habaue, Y. Isobe, Y. Okamoto, Stereocontrolled radical polymerization of acrylamides and methacrylamides using Lewis acids, *Tetrahedron* 58 (2002) 8205–8209, DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00969-9.
- [127] S. Kunugi, T. Tada, N. Tanaka, K. Yamamoto, M. Akashi, Microcalorimetric study of aqueous solution of a thermoresponsive polymer, poly(N-vinylisobutyramide) (PNVIBA), *Polym. J.* 34 (2002) 383–388, DOI: 10.1295/polymj.34.383.
- [128] L. P. N. Rebelo, Z. P. Visak, H. C. de Sousa, J. Szydlowski, R. Gomes de Azevedo, A. M. Ramos, V. Najdanovic-Visak, M. Nunes da Ponte, J. Klein, Double critical phenomena in (sater + polyacrylamides) solutions, *Macromolecules* 35 (2002) 1887–1895, DOI: 10.1021/ma011533a.
- [129] A. Milewska, J. Szydlowski, L. P. N. Rebelo, Viscosity and ultrasonic studies of poly(N-isopropylacrylamide)-water solutions, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 41 (2003) 1219–1233, DOI: 10.1002/polb.10469.

- [130] H. Mao, C. Li, Y. Zhang, S. Furyk, P. S. Cremer, D. E. Bergbreiter, High-throughput studies of the effects of polymer structure and solution components on the phase separation of thermoresponsive polymers, *Macromolecules* 37 (2004) 1031–1036, DOI: 10.1021/ma035590a.
- [131] M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, T. Karino, M. Nagao, SANS study on pressure-induced phase separation of poly(N-isopropylacrylamide) aqueous solutions and gels, *Macromolecules* 37 (2004) 2909–2918, DOI: 10.1021/ma0359685.
- [132] T. Hirano, H. Miki, M. Seno, T. Sato, Effect of polymerization conditions on the syndiotactic-specificity in radical polymerization of N-isopropylacrylamide and fractionation of the obtained polymer according to the stereoregularity, *Polymer* 46 (2005) 5501–5505, DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.043.
- [133] Y. Okada, F. Tanaka, Cooperative hydration, chain collapse, and flat LCST behavior in aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions, *Macromolecules* 38 (2005) 4465–4471, DOI: 10.1021/ma0502497.
- [134] B. Ray, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto, K. I. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, Effect of tacticity of poly(N-isopropylacrylamide) on the phase separation temperature of its aqueous solutions, *Polym. J.* 37 (2005) 234–237, DOI: 10.1295/polymj.37.234.
- [135] K. van Durme, H. Rahier, B. van Mele, Influence of additives on the thermoresponsive behavior of polymers in aqueous solution, *Macromolecules* 38 (2005) 10155–10163, DOI: 10.1021/ma051816t.
- [136] Y. Xia, X. Yin, N. A. D. Burke, H. D. H. Stöver, Thermal response of narrow-disperse poly(N-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 38 (2005) 5937–5943, DOI: 10.1021/ma050261z.
- [137] Y. Zhang, S. Furyk, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister series, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14505–14510, DOI: 10.1021/ja0546424.
- [138] S. Furyk, Y. Zhang, D. Ortiz-Acosta, P. S. Cremer, D. E. Bergbreiter, Effects of end group polarity and molecular weight on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropylacrylamide), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44 (2006) 1492–1501, DOI: 10.1002/pola.21256.
- [139] Y. Ono, T. Shikata, Hydration and dynamic behavior of poly(N-isopropylacrylamide)s in aqueous solution: a sharp phase transition at the lower critical solution temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10030–10031, DOI: 10.1021/ja063990i.
- [140] Y. Xia, N. A. D. Burke, H. D. H. Stöver, End group effect on the thermal response of narrow-disperse poly(N-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 39 (2006) 2275–2283, DOI: 10.1021/ma0519617.
- [141] Y. Zhang, S. Furyk, L. B. Sagle, Y. Cho, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, Effects of Hofmeister anions on the LCST of PNIPAM as a function of molecular weight, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8916–8924, DOI: 10.1021/jp0690603.

- [142] Y. Katsumoto, N. Kubosaki, Tacticity effects on the phase diagram for poly(N-isopropylacrylamide) in water, *Macromolecules* 41 (2008) 5955–5956, DOI: 10.1021/ma800881r.
- [143] T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, T. Yoshizaki, Cloud points in aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions, *Polym. J.* 40 (2008) 455–459, DOI: 10.1295/polymj.PJ2007227.
- [144] X. Zhou, J. Li, C. Wu, B. Zheng, Constructing the phase diagram of an aqueous solution of poly(N-isopropyl acrylamide) by controlled microevaporation in a nanoliter microchamber, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 1363–1367, DOI: 10.1002/marc.200800229.
- [145] R. Pamies, K. Zhu, A. L. Kjøniksen, B. Nyström, Thermal response of low molecular weight poly-(N-isopropylacrylamide) polymers in aqueous solution, *Polym. Bull.* 62 (2009) 487–502, DOI: 10.1007/s00289-008-0029-4.
- [146] H. Fu, X. Hong, A. Wan, J. D. Batteas, D. E. Bergbreiter, Parallel effects of cations on PNIPAM graft wettability and PNIPAM solubility, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 452–458, DOI: 10.1021/am9007006.
- [147] I. Shechter, O. Ramon, I. Portnaya, Y. Paz, Y. D. Livney, Microcalorimetric study of the effects of a chaotropic salt, KSCN, on the lower critical solution temperature (LCST) of aqueous poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA) solutions, *Macromolecules* 43 (2010) 480–487, DOI: 10.1021/ma9018312.
- [148] S. Nakano, T. Ogiso, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, M. Yoneyama, Y. Katsumoto, Thermoreversible gelation of isotactic-rich poly(N-isopropylacrylamide) in water, *J. Chem. Phys.* 135 (2011) 114903, DOI: 10.1063/1.3637943.
- [149] T. Ise, K. Nagaoka, M. Osa, T. Yoshizaki, Cloud points in aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) synthesized by aqueous redox polymerization, *Polym. J.* 43 (2011) 164–170, DOI: 10.1038/pj.2010.121.
- [150] Z. Liu, Q. Liao, D. Yang, Y. Gao, X. Luo, Z. Lei, H. Li, Well-defined poly(N-isopropylacrylamide) with a bifunctional end-group: synthesis, characterization, and thermoresponsive properties, *Des. Monomers Polym.* 16 (2013) 465–474, DOI: 10.1080/15685551.2012.747165.
- [151] X. Qiu, T. Koga, F. Tanaka, F. M. Winnik, New insights into the effects of molecular weight and end group on the temperature-induced phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) in water, *Sci. China Chem.* 56 (2013) 56–64.
- [152] M. Philipp, R. Aleksandrova, U. Müller, M. Ostermeyer, R. Sanctuary, P. Müller-Buschbaum, J. K. Krüger, Molecular versus macroscopic perspective on the demixing transition of aqueous PNIPAM solutions by studying the dual character of the refractive index, *Soft Matter* 10 (2014) 7297–7305, DOI: 10.1039/C4SM01222D.
- [153] L. Pérez-Fuentes, D. Bastos-González, J. Faraudo, C. Drummond, Effect of organic and inorganic ions on the lower critical solution transition and aggregation of PNIPAM, *Soft Matter* 14 (2018) 7818–7828, DOI: 10.1039/C8SM01679H.

- [154] K. Dušek, D. Patterson, Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation, *J. Polym. Sci., Part A-2. Polym. Phys.* 6 (1968) 1209–1216, DOI: 10.1002/pol.1968.160060701.
- [155] T. Tanaka, S. Ishiwata, C. Ishimoto, Critical behavior of density fluctuations in gels, *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977) 771–774, DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.771.
- [156] A. Hochberg, T. Tanaka, D. Nicoli, Spinodal line and critical point of an acrylamide gel, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 217–219, DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.217.
- [157] M. Ilavský, Phase transition in swollen gels. 2. Effect of charge concentration on the collapse and mechanical behavior of polyacrylamide networks, *Macromolecules* 15 (1982) 782–788, DOI: 10.1021/ma00231a019.
- [158] T. Amiya, Y. Hirokawa, Y. Hirose, Y. Li, T. Tanaka, Reentrant phase transition of N-isopropylacrylamide gels in mixed solvents, *Trans. Faraday Soc.* 86 (1987) 2375–2379, DOI: 10.1063/1.452740.
- [159] S. Hirotsu, Phase transition of a polymer gel in pure and mixed solvent media, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 233–242, DOI: 10.1143/JPSJ.56.233.
- [160] K. K. Lee, E. L. Cussler, M. Marchetti, M. A. McHugh, Pressure-dependent phase transitions in hydrogels, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 766–767, DOI: 10.1016/0009-2509(90)87019-0.
- [161] K. Mukae, M. Sakurai, S. Sawamura, K. Makino, S. W. Kim, I. Ueda, K. Shirahama, Swelling of poly(N-isopropylacrylamide) gels in water-alcohol (C1-C4) mixed solvents, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 737–741, DOI: 10.1021/j100105a034.
- [162] H. Inomata, K. Nagahama, S. Saito, Measurement and correlation of the swelling pressure of N-isopropylacrylamide gel, *Macromolecules* 27 (1994) 6459–6464, DOI: 10.1021/ma00100a031.
- [163] T. Ishidao, M. Akagi, H. Sugimoto, Y. Onoue, Y. Iwai, Y. Arai, Swelling equilibria of poly(N-isopropylacrylamide) gel in aqueous polymer solutions, *Fluid Phase Equilibria* 104 (1995) 119–129, DOI: 10.1016/0378-3812(94)02643-F.
- [164] E. Kato, Volume-phase transition of N-isopropylacrylamide gels induced by hydrostatic pressure, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 3792–3797, DOI: 10.1063/1.473432.
- [165] A. Suzuki, T. Ejima, Y. Kobiki, H. Suzuki, Effects of guest microparticles on the phase transition of bulk polymer gels, *Langmuir* 13 (1997) 7039–7044, DOI: 10.1021/1a9708290.
- [166] X. Zhang, Z. Hu, Y. Li, The phase transition and shear modulus of ionic N-isopropylacrylamide gels in concentrated salt solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (1997) 1851–1856, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970328)63:13<1851::AID-APP18>3.0.CO;2-0.
- [167] D. Dhara, P. R. Chatterji, Effect of hydrotropes on the volume phase transition in poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel, *Langmuir* 15 (1999) 930–935, DOI: 10.1021/1a980194k.
- [168] M. Annaka, K. Motokawa, S. Sasaki, T. Nakahira, H. Kawasaki, H. Maeda, Y. Amo, Y. Tominaga, Salt-induced volume phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) gel,

- J. Chem. Phys. 113 (2000) 5980–5985, DOI: 10.1063/1.1290135.
- [169] H. Kawasaki, T. Mitou, S. Sasaki, H. Maeda, Partition of salts between N-isopropylacrylamide gels and aqueous solutions, *Langmuir* 16 (2000) 1444–1446, DOI: 10.1021/1a990542y.
- [170] A. Ikehata, H. Ushiki, Effect of salt on the elastic modulus of poly(N-isopropylacrylamide) gels, *Polymer* 43 (2002) 2089–2094, DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00791-1.
- [171] D. Althans, S. Enders, Investigation of the swelling behaviour of hydrogels in aqueous acid or alkaline solutions, *Mol. Phys.* 112 (2014) 2249–2257, DOI: 10.1080/00268976.2014.902517.
- [172] S. M. Kim, J. S. Choi, Y. C. Bae, Swelling behaviors of poly(N-isopropylacrylamide) nanosized hydrogel particles/poly(vinyl alcohol)/water systems: Effect of the degree of hydrolysis of PVA, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 210–216, DOI: 10.1002/macp.201300662.
- [173] Y. L. Gao, Q. H. Peng, Z. C. Li, Y. G. Li, Thermodynamics of ammonium sulfate–polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part 2. Correlation and prediction using extended unifac equation, *Fluid Phase Equilibria* 63 (1991) 173–182, DOI: 10.1016/0378-3812(91)80029-U.
- [174] S. Hammer, A. Pfennig, M. Stumpf, Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria in water + poly(ethylene glycol) + sodium sulfate, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 409–413, DOI: 10.1021/je00015a002.
- [175] I. V. Ho-Gutierrez, E. L. Cheluget, J. H. Vera, M. E. Weber, Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixtures of poly(ethylene glycol) with Na₂SO₄ or NaCl, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 245–248, DOI: 10.1021/je00014a012.
- [176] K. Mishima, K. Nakatani, T. Nomiyama, K. Matsuyama, M. Nagatani, H. Nishikawa, Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and dipotassium hydrogenphosphate, *Fluid Phase Equilibria* 107 (1995) 269–276, DOI: 10.1016/0378-3812(95)02684-7.
- [177] P. González-Tello, F. Camacho, G. Blázquez, F. J. Alarcón, Liquid-liquid equilibrium in the system poly(ethylene glycol) + MgSO₄ + H₂O at 298 K, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1333–1336, DOI: 10.1021/je960075b.
- [178] L. H. Meller da Silva, J. S. dos Reis Coimbra, A. J. de Almeida Meirelles, Equilibrium phase behavior of poly(ethylene glycol) + potassium phosphate + water two-phase systems at various pH and temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 398–401, DOI: 10.1021/je9602677.
- [179] T. A. Graber, M. E. Taboada, A. Cartón, S. Bolado, Liquid-liquid equilibrium of the poly(ethylene glycol) + sodium nitrate + water system at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 182–184, DOI: 10.1021/je990225t.
- [180] T. A. Graber, M. E. Taboada, J. A. Asenjo, B. A. Andrews, Influence of molecular weight of the polymer on the liquid-liquid equilibrium of the poly(ethylene glycol) + NaNO₃ + H₂O system at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 765–768, DOI:

- 10.1021/je000372n.
- [181] M. Taboada, J. Asenjo, B. A. Andrews, Liquid–liquid and liquid–liquid–solid equilibrium in Na_2CO_3 –PEG– H_2O , *Fluid Phase Equilibria* 180 (2001) 273–280, DOI: 10.1016/S0378-3812(01)00354-5.
- [182] M. E. Taboada, O. A. Rocha, T. A. Graber, B. A. Andrews, Liquid–liquid and solid–liquid equilibria of the poly(ethylene glycol) + sodium sulfate + water system at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 308–311, DOI: 10.1021/je000242e.
- [183] R. Sé, M. Aznar, Thermodynamic modelling of phase equilibrium for water + poly(Ethylene glycol) + salt aqueous two-phase systems, *J. Am. Chem. Soc.* 19 (2002) 255–266, DOI: 10.1590/S0104-66322002000200006.
- [184] M. T. Zafarani-Moattar, R. Sadeghi, Measurement and correlation of liquid–liquid equilibria of the aqueous two-phase system polyvinylpyrrolidone–sodium dihydrogen phosphate, *Fluid Phase Equilibria* 203 (2002) 177–191, DOI: 10.1016/S0378-3812(02)00179-6.
- [185] M. T. Zafarani-Moattar, A. A. Hamidi, Liquid–liquid equilibria of aqueous two-phase poly(ethylene glycol)–potassium citrate system, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 262–265, DOI: 10.1021/je0255527.
- [186] T. A. Graber, M. E. Gálvez, H. R. Galleguillos, J. Álvarez-Benedí, Liquid–liquid equilibrium of the aqueous two-phase system water + PEG 4000 + lithium sulfate at different temperatures. Experimental determination and correlation, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1661–1664, DOI: 10.1021/je0499216.
- [187] A. Haghtalab, B. Mokhtarani, The new experimental data and a new thermodynamic model based on group contribution for correlation liquid–liquid equilibria in aqueous two-phase systems of PEG and (K_2HPO_4 or Na_2SO_4), *Fluid Phase Equilibria* 215 (2004) 151–161, DOI: 10.1016/j.fluid.2003.08.004.
- [188] M. Hu, Q. Zhai, Y. Jiang, L. Jin, Z. Liu, Liquid–liquid and liquid–liquid–solid equilibrium in PEG + Cs_2SO_4 + H_2O , *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1440–1443, DOI: 10.1021/je0498558.
- [189] B. D. Castro, M. Aznar, Liquid-liquid equilibrium of water + PEG 8000 + magnesium sulfate or sodium sulfate aqueous two-phase systems at 35°C: Experimental determination and thermodynamic modeling, *Fluid Phase Equilibria* 22 (2005) 463–470, DOI: 10.1590/S0104-66322005000300014.
- [190] B. Ma, M. Hu, S. Li, Y. Jiang, Z. Liu, Liquid–liquid phase equilibrium in the ternary system poly(ethylene glycol) + Cs_2CO_3 + H_2O , *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 792–795, DOI: 10.1021/je049757m.
- [191] T. Murugesan, M. Perumalsamy, Liquid–liquid equilibria of poly(ethylene glycol) 2000 + sodium citrate + water at (25, 30, 35, 40, and 45) °C, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 1392–1395, DOI: 10.1021/je050081k.
- [192] M. E. Taboada, H. R. Galleguillos, T. A. Graber, S. Bolado, Compositions, densities, conductivities, and refractive indices of potassium chloride or/and sodium chloride

- + PEG 4000 + water at 298.15 and liquid–liquid equilibrium of potassium chloride or sodium chloride + PEG 4000 + water at 333.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 264–269, DOI: 10.1021/je049682m.
- [193] G. Tubío, L. Pellegrini, B. B. Nerli, G. A. Picó, Liquid–liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycols) of different molecular weight and sodium citrate, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 209–212, DOI: 10.1021/je050332p.
- [194] O. Rodríguez, S. C. Silvério, P. P. Madeira, J. A. Teixeira, E. A. Macedo, Physicochemical characterization of the PEG 8000–Na₂SO₄ aqueous two-phase system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8199–8204, DOI: 10.1021/ie070473f.
- [195] G. Tubío, B. Nerli, G. Picó, Partitioning features of bovine trypsin and alpha-chymotrypsin in polyethyleneglycol-sodium citrate aqueous two-phase systems, *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences* 852 (2007) 244–249, DOI: 10.1016/j.jchromb.2007.01.025.
- [196] S. P. Amaresh, S. Murugesan, I. Regupathi, T. Murugesan, Liquid–liquid equilibrium of poly(ethylene glycol) 4000 + diammonium hydrogen phosphate + water at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 1574–1578, DOI: 10.1021/je800118c.
- [197] L. P. Malpiedi, C. Fernández, G. Picó, B. Nerli, Liquid–liquid equilibrium phase diagrams of polyethyleneglycol + sodium tartrate + water two-phase systems, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 1175–1178, DOI: 10.1021/je8000188.
- [198] J. P. Martins, C. de Paula Carvalho, L. H. Mendes da Silva, J. S. dos Reis Coimbra, M. do Carmo Hespanhol da Silva, G. Dias Rodrigues, L. A. Minim, Liquid–liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 238–241, DOI: 10.1021/je700538z.
- [199] J. P. Martins, F. C. de Oliveira, J. S. dos Reis Coimbra, L. H. Mendes da Silva, M. do Carmo Hespanhol da Silva, I. Silva Barberino do Nascimento, Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene) glycol 6000 + water + sulfate salts at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2441–2443, DOI: 10.1021/je800443p.
- [200] R. Moura de Oliveira, J. S. dos Reis Coimbra, K. R. Francisco, L. A. Minim, L. H. Mendes da Silva, J. A. Marques Pereira, Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene) glycol 4000 and zinc sulfate at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 919–922, DOI: 10.1021/je700493t.
- [201] H. Rasa, M. Mohsen-Nia, H. Modarress, Phase separation in aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and magnesium sulphate at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 573–579, DOI: 10.1016/j.jct.2007.11.012.
- [202] R. Azimaie, G. R. Pazuki, V. Taghikhani, M. Vossoughi, C. Ghotbi, Liquid–liquid phase equilibrium of MgSO₄ and PEG 1500 aqueous two-phase system, *Phys. Chem. Liquids* 48 (2010) 764–772, DOI: 10.1080/00319100903046112.
- [203] J. P. Martins, J. S. dos Reis Coimbra, F. C. de Oliveira, G. Sanaïotti, C. A. S. da Silva, L. H. Mendes da Silva, M. do Carmo Hespanhol da Silva, Liquid–liquid equilibrium of

- aqueous two-phase system composed of poly(ethylene glycol) 400 and sulfate salts, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1247–1251, DOI: 10.1021/je9006162.
- [204] L. Rodrigues de Lemos, P. da Rocha Patrício, G. Dias Rodrigues, R. Moreira Maduro de Carvalho, M. do Carmo Hespanhol da Silva, L. H. Mendes da Silva, Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation, *Fluid Phase Equilibria* 305 (2011) 19–24, DOI: 10.1016/j.fluid.2011.03.001.
- [205] I. J. Boggione Santos, R. Moreira Maduro de Carvalho, M. do Carmo Hespanhol da Silva, L. H. Mendes da Silva, Phase diagram, densities, and the refractive index of new aqueous two-phase system formed by PEO1500 + thiosulfate + H₂O at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 274–279, DOI: 10.1021/je200744s.
- [206] F. Jahani, M. Abdollahifar, N. Haghazari, Thermodynamic equilibrium of the polyethylene glycol 2000 and sulphate salts solutions, *J. Chem. Thermodyn.* 69 (2014) 125–131, DOI: 10.1016/j.jct.2013.10.015.
- [207] K. Wysoczanska, S. C. Silvério, J. A. Teixeira, E. A. Macedo, Cation effect on the (PEG 8000 + sodium sulfate) and (PEG 8000 + magnesium sulfate) aqueous two-phase system: Relative hydrophobicity of the equilibrium phases, *J. Chem. Thermodyn.* 91 (2015) 321–326, DOI: 10.1016/j.jct.2015.08.012.
- [208] A. A. Barbosa, R. C. Ferreira Bonomo, C. Martins Veloso, R. da Costa Ilhéu Fontan, E. Cardozo de Souza Júnior, L. A. Minim, M. C. Pignata, Equilibrium data and physical properties of aqueous two phase systems formed by PEG (1500 and 4000) g · mol⁻¹ + sodium sulfate + water at different temperatures and pH 2, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 3–11, DOI: 10.1021/je5008586.
- [209] M. González-Amado, E. Rodil, A. Arce, A. Soto, O. Rodríguez, The effect of temperature on polyethylene glycol (4000 or 8000)–(sodium or ammonium) sulfate aqueous two phase systems, *Fluid Phase Equilibria* 428 (2016) 95–101, DOI: 10.1016/j.fluid.2016.06.019.
- [210] A. Hamta, M. R. Dehghani, M. Gholami, Novel experimental data on aqueous two-phase system containing PEG–6000 and Na₂CO₃ at T = (293.15, 303.15 and 313.15) K, *J. Mol. Liq.* 241 (2017) 144–149, DOI: 10.1016/j.molliq.2017.05.149.
- [211] R. Gomes Nascimento, R. da Costa Ilhéu Fontan, R. C. Ferreira Bonomo, C. Martins Veloso, S. de Sousa Castro, L. Soares Santos, Liquid–liquid equilibrium of two-phase aqueous systems composed of PEG 400, Na₂SO₄, and water at different temperatures and pH values: Correlation and thermodynamic modeling, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 1352–1362, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00947.
- [212] C. L. Rodrigues Barreto, S. de Sousa Castro, E. Cardozo de Souza Júnior, C. M. Veloso, L. A. Alcântara Veríssimo, V. S. Sampaio, O. R. Ramos Gandolfi, R. da Costa Ilhéu Fontan, I. C. Oliveira Neves, R. C. Ferreira Bonomo, Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for aqueous two-phase system PEG 1500 + sodium sulfate + water at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 810–816, DOI: 10.1021/acs.jced.8b01113.

- [213] R. S. King, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, Molecular thermodynamics of aqueous two-phase systems for bioseparations, *AIChE J.* 34 (1988) 1585–1594, DOI: 10.1002/aic.690341002.
- [214] Y. L. Gao, Q. H. Peng, Z. C. Li, Y. G. Li, Thermodynamics of ammonium sulfate–polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part I. Experiment and correlation using extended UNIQUAC equation, *Fluid Phase Equilibria* 63 (1991) 157–171, DOI: 10.1016/0378-3812(91)80028-T.
- [215] C. Großmann, J. Zhu, G. Maurer, Phase equilibrium studies on aqueous two-phase systems containing amino acids and peptides, *Fluid Phase Equilibria* 82 (1993) 275–282, DOI: 10.1016/0378-3812(93)87151-P.
- [216] Q. Peng, Z. Li, Y. Li, Thermodynamics of potassium hydrogen phosphate–potassium dihydrogen phosphate–polyethylene glycol aqueous two-phase systems, *Fluid Phase Equilibria* 95 (1994) 341–357, DOI: 10.1016/0378-3812(94)80078-2.
- [217] Y. T. Wu, Z. Q. Zhu, D. Q. Lin, L. H. Mei, A modified NRTL equation for the calculation of phase equilibrium of polymer solutions, *Fluid Phase Equilibria* 121 (1996) 125–139, DOI: 10.1016/0378-3812(96)03015-4.
- [218] T. Hino, J. M. Prausnitz, Lattice thermodynamics for aqueous salt–polymer two-phase systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 2007–2017, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12$\%$3C2007::AID-APP15$\%$3E3.0.CO;2-Y.
- [219] Y. T. Wu, D. Lin, Z. Zhu, Thermodynamics of aqueous two-phase systems—the effect of polymer molecular weight on liquid–liquid equilibrium phase diagrams by the modified NRTL model, *Fluid Phase Equilibria* 147 (1998) 25–43, DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00249-0.
- [220] Y. T. Wu, Z. Q. Zhu, D. Q. Lin, M. Li, Modeling of liquid–liquid equilibrium of polyethylene glycol–salt aqueous two-phase systems—the effect of partial dissociation of the salt, *Fluid Phase Equilibria* 154 (1999) 109–122, DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00419-1.
- [221] A. Haghtalab, B. Mokhtarani, On extension of UNIQUAC-NRF model to study the phase behavior of aqueous two phase polymer–salt systems, *Fluid Phase Equilibria* 180 (2001) 139–149, DOI: 10.1016/S0378-3812(00)00518-5.
- [222] A. Salabat, The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions, *Fluid Phase Equilibria* 187–188 (2001) 489–498, DOI: 10.1016/S0378-3812(01)00569-6.
- [223] M. T. Zafarani-Moattar, J. Gasemi, Liquid–liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium dihydrogen phosphate or diammonium hydrogen phosphate. Experiment and correlation, *Fluid Phase Equilibria* 198 (2002) 281–291, DOI: 10.1016/S0378-3812(01)00805-6.
- [224] M. T. Zafarani-Moattar, R. Sadeghi, Phase behavior of aqueous two-phase PEG + NaOH system at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 297–300, DOI: 10.1021/je034148k.

- [225] A. Salabat, Prediction of liquid–liquid phase diagrams of aqueous salt+PEG systems using a thermodynamic model, *Calphad* 30 (2006) 296–300, DOI: 10.1016/j.calphad.2006.03.002.
- [226] E. V. C. Cunha, M. Aznar, Liquid–liquid equilibrium in aqueous two-phase (water + PEG 8000 + salt): Experimental determination and thermodynamic modeling, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 3242–3246, DOI: 10.1021/je900226r.
- [227] A. Haghtalab, M. Joda, Modification of NRTL–NRF model for computation of liquid–liquid equilibria in aqueous two-phase polymer–salt systems, *Fluid Phase Equilibria* 278 (2009) 20–26, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.12.006.
- [228] M. Perumalsamy, T. Murugesan, Extended NRTL model for PEG + salt based aqueous two-phase system, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 355–360, DOI: 10.1002/apj.287.
- [229] M. Valavi, M. R. Dehghani, F. Feyzi, Calculation of liquid–liquid equilibrium in polymer electrolyte solutions using PHSC-electrolyte equation of state, *Fluid Phase Equilibria* 341 (2013) 96–104, DOI: 10.1016/j.fluid.2012.12.007.
- [230] T. Reschke, C. Brandenbusch, G. Sadowski, Modeling aqueous two-phase systems: II. Inorganic salts and polyether homo- and copolymers as ATPS former, *Fluid Phase Equilibria* 375 (2014) 306–315, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.04.040.
- [231] T. Reschke, C. Brandenbusch, G. Sadowski, Modeling aqueous two-phase systems: III. Polymers and organic salts as ATPS former, *Fluid Phase Equilibria* 387 (2015) 178–189, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.011.
- [232] P. J. Flory, Statistical thermodynamics of random networks, *Proc. R. Soc. A* 351 (1976) 351–380, DOI: 10.1098/rspa.1976.0146.
- [233] P. J. Flory, Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 5720–5729, DOI: 10.1063/1.433846.
- [234] P. J. Flory, B. Erman, Theory of elasticity of polymer networks. 3, *Macromolecules* 15 (1982) 800–806, DOI: 10.1021/ma00231a022.
- [235] B. Erman, P. J. Flory, Critical phenomena and transitions in swollen polymer networks and in linear macromolecules, *Macromolecules* 19 (1986) 2342–2353, DOI: 10.1021/ma00163a003.
- [236] K. Otake, H. Inomata, M. Konno, S. Saito, A new model for the thermally induced volume phase transition of gels, *Sci. Am.* 91 (1989) 1345–1350, DOI: 10.1063/1.457157.
- [237] Y. H. Bae, T. Okano, S. W. Kim, Temperature dependence of swelling of crosslinked poly(N,N'-alkyl substituted acrylamides) in water, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 28 (1990) 923–936, DOI: 10.1002/polb.1990.090280609.
- [238] S. Beltran, H. H. Hooper, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, Swelling equilibria for ionized temperature–sensitive gels in water and in aqueous salt solutions, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 2061–2066, DOI: 10.1063/1.458039.
- [239] H. H. Hooper, J. P. Baker, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels, *Macromolecules* 23 (1990) 1096–1104, DOI: 10.1021/ma00206a031.

- [240] M. Marchetti, S. Prager, E. L. Cussler, Thermodynamic predictions of volume changes in temperature-sensitive gels. 2. Experiments, *Macromolecules* 23 (1990) 3445–3450, DOI: 10.1021/ma00216a010.
- [241] T. Hino, J. M. Prausnitz, Molecular thermodynamics for volume-change transitions in temperature-sensitive polymer gels, *Polymer* 39 (1998) 3279–3283, DOI: 10.1016/S0032-3861(97)10108-2.
- [242] Y. Huang, X. Jin, H. Liu, Y. Hu, A molecular thermodynamic model for the swelling of thermo-sensitive hydrogels, *Fluid Phase Equilibria* 263 (2008) 96–101, DOI: 10.1016/j.fluid.2007.10.008.
- [243] T. Großmann, D. Browarzik, Calculation of the of the swelling behavior of poly (N-isopropylacrylamide) in an associating solvent, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 9–14, DOI: 10.1016/j.molliq.2016.02.047.
- [244] C. H. Lee, Y. D. Yi, H. R. Park, Y. C. Bae, Applicability of lattice-based thermodynamic models to various types of hydrogel swelling behaviors, *Fluid Phase Equilibria* 427 (2016) 594–604, DOI: 10.1016/j.fluid.2016.08.017.
- [245] P. Krenn, P. Zimmermann, M. Fischlschweiger, T. Zeiner, Modeling liquid absorption of highly cross-linked epoxy resins in aqueous electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilibria* 529 (2021) 112881, DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112881.
- [246] A. Apelblat, The vapour pressures of saturated aqueous lithium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, ammonium nitrate, and ammonium chloride at temperatures from 283 K to 313 K, *J. Chem. Thermodyn.* 25 (1993) 63–71, DOI: 10.1006/jcht.1993.1008.
- [247] A. Apelblat, E. Korin, The vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, sodium nitrite, potassium iodate, and rubidium chloride at temperatures from 227 K to 323 K, *J. Chem. Thermodyn.* 30 (1998) 59–71, DOI: 10.1006/jcht.1997.0275.
- [248] H. Hammerschmid, A. L. Robinson, Integral heats of dilution and relative partial molal heat contents of aqueous sodium bromide and potassium bromide solutions at twenty-five degrees, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3120–3125, DOI: 10.1021/ja01347a013.
- [249] G. Scatchard, S. S. Prentiss, The freezing points of aqueous solutions. IV. Potassium, sodium and lithium chlorides and bromides, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 4355–4362, DOI: 10.1021/ja01338a003.
- [250] J. A. Rard, D. G. Archer, Isopiestic investigation of the osmotic and activity coefficients of aqueous NaBr and the solubility of $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ at 298.15 K: Thermodynamic properties of the $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ system over wide ranges of temperature and pressure, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 170–185, DOI: 10.1021/je00017a037.
- [251] J. Penciner, Y. Marcus, Activity coefficients of sodium bromide at high concentrations. *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965) 105–106, DOI: 10.1021/je60025a006.
- [252] C. Christov, An isopiestic study of aqueous NaBr and KBr at 50°C: Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the NaBr–H₂O, KBr–H₂O and

- Na–K–Br–H₂O systems to high concentration and temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 (2007) 3557–3569, DOI: 10.1016/j.gca.2007.05.007.
- [253] W. Voigt, A. Dittrich, B. Haugsdal, K. Grjotheim, S. Larsen, M. Wilgocki, S. Wold, Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. II. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients in LiNO₃–NaBr–H₂O and LiBr–NaNO₃–H₂O at 100.3 degrees C, *Acta Chem. Scand.* 44 (1990) 12–17, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.44-0012.
- [254] H. S. Harned, C. C. Crawford, The thermodynamics of aqueous sodium bromide solutions from electromotive force measurements 1, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 1903–1905, DOI: 10.1021/ja01289a033.
- [255] H. S. Harned, The electromotive forces of uni-univalent halides in concentrated aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 416–427, DOI: 10.1021/ja01377a011.
- [256] H. S. Harned, S. M. Douglas, Activity coefficients of sodium and potassium bromides and iodides in concentrated aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926) 3095–3101, DOI: 10.1021/ja01691a010.
- [257] R. A. Robinson, The activity coefficients of the alkali bromides and iodides in aqueous solution from vapor pressure measurements, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 1161–1165, DOI: 10.1021/ja01310a004.
- [258] Q. D. Craft, W. A. van Hook, Isotope effects in aqueous systems. V. Partial molal enthalpies of solution of NaCl–H₂O–D₂O and related systems (5 to 75°C)1, *J. Solution Chem.* 4 (1975) 901–922, DOI: 10.1007/BF00645888.
- [259] W. E. Wallace, Heats of dilution of aqueous sodium bromide and the standard heat of solution of sodium bromide at 25°, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2485–2487, DOI: 10.1021/ja01175a072.
- [260] W. H. Leung, F. J. Millero, The enthalpy of dilution of some 1-1 and 2-1 electrolytes in aqueous solution, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 1067–1078, DOI: 10.1016/0021-9614(75)90240-2.
- [261] R. H. Wood, R. A. Rooney, J. N. Braddock, Heats of dilutions of some alkali metal halides in deuterium oxide and water, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 1673–1678, DOI: 10.1021/j100726a008.
- [262] J. E. Mayrath, R. H. Wood, Enthalpy of dilution of aqueous solutions of LiCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, and CsCl at about 373, 423, and 473 K, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 563–576, DOI: 10.1016/0021-9614(82)90071-4.
- [263] J. E. Tanner, F. W. Lamb, Specific heats of aqueous solutions of NaCl, NaBr, and KCl: Comparisons with related thermal properties, *J. Solution Chem.* 7 (1978) 303–316, DOI: 10.1007/BF00644277.
- [264] J. L. Fortier, P. A. Leduc, J. E. Desnoyers, Thermodynamic properties of alkali halides. II. Enthalpies of dilution and heat capacities in water at 25C, *J. Solution Chem.* 3 (1974) 323–349, DOI: 10.1007/BF00648229.

- [265] M. Randall, F. D. Rossini, Heat capacities in aqueous salt solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 323–345, DOI: 10.1021/ja01377a001.
- [266] R. W. Gelbach, The activity coefficients and transference numbers of potassium iodide, *Journal of the American Chemical Society* 55 (1933) 4857–4860, DOI: 10.1021/ja01339a020.
- [267] R. F. Platford, Osmotic coefficients of aqueous solutions of seven compounds at 0 deg. *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 215–217, DOI: 10.1021/je60057a017.
- [268] J. A. Rard, F. H. Spedding, Isopiestic determination of the osmotic coefficients of aqueous calcium chloride solutions at 25 degree C, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 56–58, DOI: 10.1021/je60072a008.
- [269] C. W. Childs, R. F. Platford, Excess free energies of mixing at temperatures below 25°. Isopiestic measurements on the systems H₂O-NaCl-Na₂SO₄ and H₂O-NaCl-MgSO₄, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 2487, DOI: 10.1071/CH9712487.
- [270] R. F. Platford, Thermodynamics of aqueous solutions of orthophosphoric acid from the freezing point to 298.15 K, *J. Solution Chem.* 4 (1975) 591–598, DOI: 10.1007/BF00643381.
- [271] R. A. Robinson, R. H. Stokes, J. M. Wilson, A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 733–748, DOI: 10.1039/TF9403600733.
- [272] F. H. Spedding, H. O. Weber, V. W. Saeger, H. H. Petheram, J. A. Rard, A. Habenschuss, Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25 degree C. 1. The rare earth chlorides, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 341–360, DOI: 10.1021/je60070a015.
- [273] R. H. Stokes, A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XIII. Properties of calcium chloride solutions up to high concentrations at 25°, *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945) 637–641, DOI: 10.1039/TF9454100637.
- [274] R. H. Stokes, The measurement of vapor pressures of aqueous solutions by bi-thermal equilibration through the vapor phase, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1291–1296, DOI: 10.1021/ja01198a019.
- [275] S. J. Baabor, M. Gilchrist, E. J. Delgado, Isopiestic study of (calcium chloride + water) and (calcium chloride + magnesium chloride + water) at T = 313.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 405–411, DOI: 10.1006/jcht.2000.0730.
- [276] H. Holmes, C. Baes, R. Mesmer, Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures I. KCl, CaCl₂, and MgCl₂, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 983–996, DOI: 10.1016/0021-9614(78)90060-5.
- [277] H. G. McLeod, A. R. Gordon, The thermodynamics of aqueous solutions of calcium chloride at temperatures from 15–35° from e. m. f. measurements on cells with transference, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 58–60, DOI: 10.1021/ja01205a018.
- [278] T. Mussini, A. Pagella, Standard potentials of the calcium amalgam electrode at various temperatures, with related thermodynamic functions, *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971)

- 49–52, DOI: 10.1021/je60048a030.
- [279] T. Shedlovsky, The activity coefficients of LaCl_3 , CaCl_2 , KCl , NaCl and HCl in dilute aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 3680–3682, DOI: 10.1021/ja01164a099.
- [280] B. R. Staples, R. L. Nuttall, The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298.15 K, *J. Chem. Phys. Ref. Data* 6 (1977) 385–408, DOI: 10.1063/1.555551.
- [281] G. Del Re, G. Di Giacomo, F. Fantauzzi, Enthalpy of dilution of aqueous CaCl_2 at 298.15 K, *Thermochim. Acta* 161 (1990) 201–205, DOI: 10.1016/0040-6031(90)80301-E.
- [282] G. Del Re, F. Fantauzzi, G. Di Giacomo, V. Mucciante, Enthalpy of dilution of aqueous CaCl_2 solutions at 308.15 K, *Desalination* 107 (1996) 199–202, DOI: 10.1016/S0011-9164(96)00161-0.
- [283] G. Perachon, J. Thourey, Étude par calorimétrie de la solvatation des halogénures alcalino-terreux dans les solutions aqueuses d'acides halogénés correspondants. I. enthalpies de dissolution et de dilution des halogénures alcalino-terreux, *Thermochim. Acta* 27 (1978) 111–124, DOI: 10.1016/0040-6031(78)85025-4.
- [284] J. Ananthaswamy, G. Atkinson, Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 5. A review of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride in the temperature range 273.15–373.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 120–128, DOI: 10.1021/je00039a035.
- [285] T. W. Richards, M. Dole, The heats of dilution and specific heats of barium and calcium chloride solutions 1, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 794–802, DOI: 10.1021/ja01378a018.
- [286] G. Perron, J. E. Desnoyers, F. J. Millero, Apparent molal volumes and heat capacities of alkaline earth chlorides in water at 25 °C, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 3738–3741, DOI: 10.1139/v74-558.
- [287] J. J. Spitzer, P. P. Singh, K. G. McCurdy, L. G. Hepler, Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous electrolytes: CaCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, and NiCl_2 , *J. Solution Chem.* 7 (1978) 81–86, DOI: 10.1007/BF00648751.
- [288] J. A. Rard, S. L. Clegg, Critical evaluation of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride. 1. Osmotic and activity coefficients of 0–10.77 mol · kg⁻¹ aqueous calcium chloride solutions at 298.15 K and correlation with extended Pitzer ion-interaction models, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 819–849, DOI: 10.1021/je9700582.
- [289] H. F. Gibbard, S. L. Fong, Freezing points and related properties of electrolyte solutions. III. The systems $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, *J. Solution Chem.* 4 (1975) 863–872, DOI: 10.1007/BF00649878.
- [290] E. Plake, Ein verbessertes Differentialebullioskop, *Z. Phys. Chem.* 172A (1935) 105–112, DOI: 10.1515/zpch-1935-17209.
- [291] M. F. Bechtold, R. F. Newton, The vapor pressures of salt solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1390–1393, DOI: 10.1021/ja01863a016.

- [292] H. S. Harned, A. L. Levy, The differential diffusion coefficient of calcium chloride in dilute aqueous solutions at 25°, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2781–2783, DOI: 10.1021/ja01176a053.
- [293] P. G. M. Brown, J. E. Prue, E. A. Guggenheim, A study of ionic association in aqueous solutions of bi-bivalent electrolytes by freezing-point measurements, *Proc. R. Soc. A* 232 (1955) 320–336, DOI: 10.1098/rspa.1955.0221.
- [294] R. E. Hall, W. D. Harkins, The free energy of dilution and the freezing-point lowerings in solutions of some salts of various types of ionization, and of salt mixtures, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2658–2676, DOI: 10.1021/ja02269a009.
- [295] D. G. Archer, J. A. Rard, Isopiestic investigation of the osmotic and activity coefficients of aqueous MgSO_4 and the solubility of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ at 298.15 K: Thermodynamic properties of the $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ system to 440 K, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 791–806, DOI: 10.1021/je980047o.
- [296] M. Guendouzi, A. Mounir, A. Dinane, Water activity, osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 , and ZnSO_4 at $T=298.15\text{K}$, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 209–220, DOI: 10.1016/S0021-9614(02)00315-4.
- [297] W. Libuś, T. Sadowska, Z. Libuś, Correlation between thermodynamic properties and coordination states of aqueous bivalent transition metal sulfates, *J. Solution Chem.* 9 (1980) 341–354, DOI: 10.1007/BF00651541.
- [298] K. S. Pitzer, Thermodynamic properties of aqueous solutions of bivalent sulphates, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 68 (1972) 101–113, DOI: 10.1039/F29726800101.
- [299] R. A. Robinson, R. S. Jones, The activity coefficients of some bivalent metal sulfates in aqueous solution from vapor pressure measurements, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 959–961, DOI: 10.1021/ja01297a035.
- [300] J. A. Rard, D. G. Miller, Isopiestic determination of the Osmotic coefficients of aqueous sodium sulfate, magnesium sulfate, and sodium sulfate-magnesium sulfate at 25 .degree.C, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 33–38, DOI: 10.1021/je00023a013.
- [301] Y.-C. Wu, R. M. Rush, G. Scatchard, Osmotic and activity coefficients for binary mixtures of sodium chloride, sodium sulfate, magnesium sulfate, and magnesium chloride in water at 25.deg.. I. Isopiestic measurements on the four systems with common ions, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4048–4053, DOI: 10.1021/j100858a018.
- [302] F. Kopecký, A. Dyměš, Osmometry in vapour phase. I. Osmotic coefficients of some electrolytes at 40 C, *Chem. Pap. - Chem. Zvesti* 26 (4) (1972) 327–332.
- [303] C. S. Patterson, L. O. Gilpatrick, B. A. Soldano, 545. The osmotic behaviour of representative aqueous salt solutions at 100°, *J. Chem. Soc.* (1960) 2730–2734, DOI: 10.1039/JR9600002730.
- [304] H. Holmes, R. Mesmer, Isopiestic studies of aqueous solutions at elevated temperatures VII. MgSO_4 and NiSO_4 , *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 709–719, DOI: 10.1016/0021-9614(83)90137-4.

- [305] F. Malatesta, R. Zamboni, Activity and osmotic coefficients from the EMF of liquid membrane cells. VI-ZnSO₄, MgSO₄, CaSO₄, and SrSO₄ in water at 25 $\frac{1}{2}$ C, *J. Solution Chem.* 26 (1997) 791–815, DOI: 10.1007/BF02767784.
- [306] H. P. Snipes, C. Manly, D. D. Ensor, Heats of dilution of aqueous electrolytes. Temperature dependence, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 287–291, DOI: 10.1021/je60066a027.
- [307] W. H. Leung, F. J. Millero, The enthalpy of formation of magnesium sulfate ion pairs, *J. Solution Chem.* 4 (1975) 145–159, DOI: 10.1007/BF00649155.
- [308] J. E. Mayrath, R. H. Wood, Enthalpy of dilution of aqueous sodium chloride at 348.15 to 472.95 K measured with a flow calorimeter, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 15–26, DOI: 10.1016/0021-9614(82)90118-5.
- [309] R. C. Phutela, K. S. Pitzer, Heat capacity and other thermodynamic properties of aqueous magnesium sulfate to 473 K, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 895–901, DOI: 10.1021/j100277a037.
- [310] S. Likke, L. A. Bromley, Heat capacities of aqueous sodium chloride, potassium chloride, magnesium chloride, magnesium sulfate, and sodium sulfate solutions between 80.deg. and 200.deg. *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 189–195, DOI: 10.1021/je60057a027.
- [311] J. Seidel, K. Rossner, F. Kuschel, Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous mixtures of potassium chloride and magnesium sulfate up to high concentrations at 25. degree. C, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 289–292, DOI: 10.1021/je00041a016.
- [312] P. Olynyk, A. R. Gordon, The vapor pressure of aqueous solutions of sodium chloride at 20, 25 and 30° for concentrations from 2 molal to saturation, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 224–226, DOI: 10.1021/ja01242a023.
- [313] H. F. Gibbard, G. Scatchard, R. A. Rousseau, J. L. Creek, Liquid-vapor equilibrium of aqueous sodium chloride, from 298 to 373.deg.K and from 1 to 6 mol kg⁻¹, and related properties, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 281–288, DOI: 10.1021/je60062a023.
- [314] G. Scatchard, W. J. Hamer, S. E. Wood, Isotonic solutions. I. The chemical potential of water in aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sulfuric acid, sucrose, urea and glycerol at 25° 1, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 3061–3070, DOI: 10.1021/ja01279a066.
- [315] C. N. Pepela, P. J. Dunlop, A re-examination of the vapour pressures of aqueous sodium chloride solutions at 25 °C, *J. Chem. Thermodyn.* 4 (1972) 255–258, DOI: 10.1016/0021-9614(72)90064-X.
- [316] R. P. Smith, The boiling point elevation. II. Sodium chloride 0.05 to 1.0 M and 60 to 100°, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 500–503, DOI: 10.1021/ja01871a079.
- [317] R. P. Smith, D. S. Hirtle, The boiling point elevation. III. Sodium chloride 1.0 to 4.0 M and 60 to 100°, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 1123–1126, DOI: 10.1021/ja01874a034.
- [318] C. T. Liu, W. T. Lindsay, Thermodynamics of sodium chloride solutions at high temperatures, *J. Solution Chem.* 1 (1972) 45–69, DOI: 10.1007/BF00648416.

- [319] H. S. Harned, L. F. Nims, The thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 40°, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 423–432, DOI: 10.1021/ja01341a002.
- [320] G. J. Janz, A. R. Gordon, The thermodynamics of aqueous solutions of sodium chloride at temperatures from 15–45° from e. m. f. measurements on cells with transference, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 218–221, DOI: 10.1021/ja01242a021.
- [321] A. H. Truesdell, Activity coefficients of aqueous sodium chloride from 15degrees to 50degreesC measured with a glass electrode, *Science* 161 (1968) 884–886, DOI: 10.1126/science.161.3844.884.
- [322] A. S. Brown, D. A. MacInnes, The determination of activity coefficients from the potentials of concentration cells with transference. I. Sodium chloride at 25°, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 1356–1362, DOI: 10.1021/ja01310a055.
- [323] R. A. Robinson, D. A. Sinclair, The activity coefficients of the alkali chlorides and of lithium iodide in aqueous solution from vapor pressure measurements, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 1830–1835, DOI: 10.1021/ja01324a003.
- [324] C. M. Criss, J. W. Cobble, The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. I. Standard partial molal heat capacities of sodium chloride and barium chloride from 0 to 100°, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3223–3228, DOI: 10.1021/ja01476a013.
- [325] S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson, O. Maass, A new type of rotating adiabatic calorimeter. The surface energy and heat of solution of sodium chloride. II, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1940–1949, DOI: 10.1021/ja01407a013.
- [326] L. Benjamin, Automatic adiabatic solution calorimeter using thermistors, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 2210–2218, DOI: 10.1139/v63-321.
- [327] S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson, O. Maass, The surface energy and the heat of solution of solid sodium chloride. I, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 925–943, DOI: 10.1021/ja01403a005.
- [328] D. H. Davies, G. C. Benson, Some heats of solution in light and heavy water, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 3100–3103, DOI: 10.1139/v65-428.
- [329] G. C. Benson, G. W. Benson, Adiabatic calorimeter for measuring heats of solution at room temperature, *Rev. Sci. Instrum.* 26 (1955) 477–481, DOI: 10.1063/1.1771330.
- [330] A. Sanahuja, E. Cesari, Enthalpy of solution of KCl and NaCl in water at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 1195–1202, DOI: 10.1016/0021-9614(84)90192-7.
- [331] A. Sanahuja, E. Cesari, Enthalpy of solution of aqueous sodium chloride at 303.15, 308.15, and 313.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 823–827, DOI: 10.1016/0021-9614(85)90074-6.
- [332] T. F. Young, J. S. Machin, Heat content and heat capacity of aqueous sodium chloride solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 2254–2260, DOI: 10.1021/ja01302a049.
- [333] E. A. Gulbransen, A. L. Robinson, Integral heats of dilution, relative partial molal heat contents and heat capacities of dilute aqueous sodium chloride solutions 1, *J. Am.*

- Chem. Soc. 56 (1934) 2637–2641, DOI: 10.1021/ja01327a029.
- [334] E. Messikomer, R. Wood, The enthalpy of dilution of aqueous sodium chloride at 298.15 to 373.15 K, measured with a flow calorimeter, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 119–130, DOI: 10.1016/0021-9614(75)90259-1.
- [335] J. L. Fortier, P. A. Leduc, P. Picker, J. E. Desnoyers, Enthalpies of dilution of electrolyte solutions by flow microcalorimetry, *J. Solution Chem.* 2 (1973) 467–475, DOI: 10.1007/BF00651008.
- [336] F. J. Millero, L. D. Hansen, E. V. Hoff, The enthalpy of seawater from 0 to 30 C and from 0 to 40‰ salinity, *J. Mar. Res.* 31 (1973) 21–39.
- [337] A. L. Robinson, The integral heats of dilution and the relative partial molal heat contents of aqueous sodium chloride solutions at 25°, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 1311–1318, DOI: 10.1021/ja01343a006.
- [338] T. F. Young, O. G. Vogel, The relative heat contents of the constituents of aqueous sodium chloride solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3030–3040, DOI: 10.1021/ja01347a002.
- [339] D. D. Ensor, H. L. Anderson, Heats of dilution of sodium chloride. Temperature dependence, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 205–212, DOI: 10.1021/je60057a018.
- [340] G. Perron, J. L. Fortier, J. E. Desnoyers, The apparent molar heat capacities and volumes of aqueous NaCl from 0.01 to 3 mol kg⁻¹ in the temperature range 274.65 to 318.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 1177–1184, DOI: 10.1016/0021-9614(75)90039-7.
- [341] G. C. Allred, E. M. Woolley, Heat capacities of aqueous HCl, NaOH, and NaCl at 283.15, 298.15 and 313.15 K: C_p for ionization of water, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 147–154, DOI: 10.1016/S0021-9614(81)80019-5.
- [342] P. Picker, P. A. Leduc, P. R. Philip, J. E. Desnoyers, Heat capacity of solutions by flow microcalorimetry, *J. Chem. Thermodyn.* 3 (1971) 631–642, DOI: 10.1016/S0021-9614(71)80084-8.
- [343] M. Randall, W. D. Ramage, The partial molal heat capacity of the constituents and the specific heat of aqueous solutions of sodium and hydrogen chlorides, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 93–100, DOI: 10.1021/ja01400a012.
- [344] M. Randall, C. S. Bisson, The heat of solution and the partial molal heat content of the constituents in aqueous solutions of sodium chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 347–367, DOI: 10.1021/ja01448a003.
- [345] I. V. Olofsson, Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous NaCl, KCl, and KNO₃ at 298.15 K. Comparison of Picker flow calorimeter with other calorimeters, *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1979) 1005–1014, DOI: 10.1016/0021-9614(79)90050-8.
- [346] M. A. Simard, J. L. Fortier, Heat capacity measurements of liquids with a Picker mixing flow microcalorimeter, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 3208–3211, DOI: 10.1139/v81-470.
- [347] J. F. Alary, M. A. Simard, J. Dumont, C. Jolicoeur, Simultaneous flow measurement of specific heats and thermal expansion coefficients of liquids: Aqueous-BuOH mixtures

- and neat alkanols and alkanediols at 25°C, *J. Solution Chem.* 11 (1982) 755–776, DOI: 10.1007/BF00650517.
- [348] E. Amado G, L. H. Blanco, Osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of KCl at temperatures of 283.15, 288.15, 293.15 and 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria* 226 (2004) 261–265, DOI: 10.1016/j.fluid.2003.08.007.
- [349] B. F. Lovelace, J. C. W. Frazer, V. B. Sease, The lowering of the vapor pressure of water at 20° produced by dissolved potassium chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 102–110, DOI: 10.1021/ja01434a012.
- [350] O. L. I. Brown, C. M. Delaney, Vapor pressures of aqueous potassium chloride solutions at 25° by means of a new type of differential manometer, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 255–258, DOI: 10.1021/j150513a018.
- [351] T. M. Davis, L. M. Duckett, J. F. Owen, C. S. Patterson, R. Saleeby, Osmotic coefficients of aqueous lithium chloride and potassium chloride from their isopiestic ratios to sodium chloride at 45.degree.C, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 432–434, DOI: 10.1021/je00042a018.
- [352] T. M. Herrington, R. J. Jackson, Osmotic coefficients of aqueous potassium chloride solutions at 50 and 70°C, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 69 (1973) 1635, DOI: 10.1039/f19736901635.
- [353] T. Fanghänel, K. Grjotheim, E. Pedersen, J. M. Lopenen, E. K. Euranto, T. Pettersson, Thermodynamics of aqueous reciprocal salt systems. III. Isopiestic determination of osmotic and activity coefficients of aqueous MgCl₂, MgBr₂, KCl and KBr at 100.3 degrees C, *Acta Chem. Scand.* 44 (1990) 892–895, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.44-0892.
- [354] E. R. Jones, C. R. Bury, C. The freezing-points of concentrated solutions.—Part I. Experimental methods and the freezing-points of potassium chloride solutions, *Phil. Mag.* 3 (1927) 1032–1037, DOI: 10.1080/14786440508564274.
- [355] R. P. Smith, The activity coefficient of potassium chloride in aqueous solutions at 0° from electromotive force and freezing point data, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 3279–3282, DOI: 10.1021/ja01335a038.
- [356] H. S. Harned, M. A. Cook, The thermodynamics of aqueous potassium chloride solutions from electromotive force measurements, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 1290–1292, DOI: 10.1021/ja01286a038.
- [357] W. J. Hornibrook, G. J. Janz, A. R. Gordon, The thermodynamics of aqueous solutions of potassium chloride at temperatures from 15–45° from e. m. f. measurements on cells with transference, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 513–516, DOI: 10.1021/ja01255a011.
- [358] P. B. Hostetler, A. H. Truesdell, C. L. Christ, Activity coefficients of aqueous potassium chloride measured with a potassium-sensitive glass electrode, *Science* 155 (1967) 1537–1539, DOI: 10.1126/science.155.3769.1537.
- [359] J. N. Pearce, A. F. Nelson, The vapor pressures of aqueous solutions of lithium nitrate and the activity coefficients of some alkali salts in solutions of high concentration at

- 25°, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3544–3555, DOI: 10.1021/ja01348a008.
- [360] H. M. Spencer, The activity coefficients of potassium chloride. An application of the extended Debye-Hückel theory to interpretation of freezing point measurements, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4490–4497, DOI: 10.1021/ja01351a004.
- [361] B. Saxton, R. P. Smith, The activity coefficient of potassium chloride in aqueous solution from boiling point data 1, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 2626–2636, DOI: 10.1021/ja01346a005.
- [362] A. Dadgar, M. R. Taherian, Enthalpies of solution in water and (methanol + water) at 298.15 K and enthalpies of transfer, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 711–717, DOI: 10.1016/0021-9614(77)90013-1.
- [363] J. R. Partington, W. E. Soper, XXVI. The heats of solution of some salts in water and ethyl alcohol solutions, *Phil. Mag.* 7 (1929) 209–247, DOI: 10.1080/14786440208564735.
- [364] B. Patterson, T. Call, J. Jardine, M. Origlia-Luster, E. Woolley, Thermodynamics for ionization of water at temperatures from 278.15 K to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa: apparent molar volumes of aqueous KCl, KOH, and NaOH and apparent molar heat capacities of aqueous HCl, KCl, KOH, and NaOH, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 1237–1262, DOI: 10.1006/jcht.2000.0843.
- [365] F. Urban, The influence of electrolytes on the specific heat of water, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 1108–1122, DOI: 10.1021/j150334a002.
- [366] I. C. B. Hess, B. E. Gramkee, The specific heats of some aqueous sodium and potassium chloride solutions at several temperatures, *J. Phys. Chem.* 44 (1940) 483–494, DOI: 10.1021/j150400a012.
- [367] H. Rueterjans, F. Schreiner, U. Sage, T. Ackermann, Apparent molal heat capacities of aqueous solutions of alkali halides and alkylammonium salts, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 986–994, DOI: 10.1021/j100724a038.
- [368] W. J. Hamer, Y. C. Wu, Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C, *J. Chem. Phys. Ref. Data* 1 (1972) 1047–1100, DOI: 10.1063/1.3253108.
- [369] H. H. Ting, W. L. McCabe, Solubility of magnesium sulfate heptahydrate, 26 (1934) 1207–1208, DOI: 10.1021/ie50299a018.
- [370] R. W. Shearman, A. W. C. Menzies, The solubilities of potassium chloride in deuterium water and in ordinary water from 0 to 180°, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 185–186, DOI: 10.1021/ja01280a047.
- [371] R. D. Eddy, A. W. C. Menzies, The solubilities of certain inorganic compounds in ordinary water and in deuterium water, *J. Phys. Chem.* 44 (1940) 207–235, DOI: 10.1021/j150398a007.
- [372] A. A. Sunier, J. Baumbach, The solubility of potassium chloride in ordinary and heavy water, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 335–336, DOI: 10.1021/je60070a011.

- [373] R. W. Potter II, M. A. Clyne, Solubility of highly soluble salts in aqueous media-Part 1, NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄, and K₂SO₄ solubilities to 100°C, Jour. Research U.S. Geol. Survey 6 (1978) 701–705.
- [374] H. Langer, H. Offermann, On the solubility of sodium chloride in water, J. Cryst. Growth 60 (1982) 389–392, DOI: 10.1016/0022-0248(82)90116-6.
- [375] S. P. Pinho, E. A. Macedo, Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 29–32, DOI: 10.1021/je049922y.
- [376] S. Sawamura, N. Egoshi, Y. Setoguchi, H. Matsuo, Solubility of sodium chloride in water under high pressure, Fluid Phase Equilibria 254 (2007) 158–162, DOI: 10.1016/j.fluid.2007.03.003.
- [377] P. S. Z. Rogers, K. S. Pitzer, Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions, J. Chem. Phys. Ref. Data 11 (1982) 15–81, DOI: 10.1063/1.555660.
- [378] K. S. Pitzer, J. C. Peiper, R. H. Busey, Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions, J. Chem. Phys. Ref. Data 13 (1984) 1–102, DOI: 10.1063/1.555709.
- [379] E. C. W. Clarke, D. N. Glew, Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 °C, J. Chem. Phys. Ref. Data 14 (1985) 489–610, DOI: 10.1063/1.555730.
- [380] D. G. Archer, Thermodynamic properties of the NaCl+H₂O system. II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl·2H₂O(cr), and phase equilibria, J. Chem. Phys. Ref. Data 21 (1992) 793–829, DOI: 10.1063/1.555915.
- [381] Y. Yan, C. C. Chen, Thermodynamic representation of the NaCl + Na₂SO₄ + H₂O system with electrolyte NRTL model, Fluid Phase Equilibria 306 (2011) 149–161, DOI: 10.1016/j.fluid.2011.03.023.
- [382] D. G. Archer, Thermodynamic properties of the NaBr+H₂O system, J. Chem. Phys. Ref. Data 20 (1991) 509–555, DOI: 10.1063/1.555888.
- [383] R. T. Pabalan, K. S. Pitzer, Apparent molar heat capacity and other thermodynamic properties of aqueous potassium chloride solutions to high temperatures and pressures, J. Chem. Eng. Data 33 (1988) 354–362, DOI: 10.1021/je00053a037.
- [384] D. G. Archer, Thermodynamic properties of the KCl+H₂O system, J. Chem. Phys. Ref. Data 28 (1999) 1–17, DOI: 10.1063/1.556034.
- [385] S. K. Bhattacharia, C. C. Chen, Thermodynamic modeling of KCl + H₂O and KCl + NaCl + H₂O systems using electrolyte NRTL model, Fluid Phase Equilibria 387 (2015) 169–177, DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.014.
- [386] R. C. Phutela, K. S. Pitzer, Thermodynamics of aqueous calcium chloride, J. Solution Chem. 12 (1983) 201–207.
- [387] R. C. Phutela, K. S. Pitzer, P. P. S. Saluja, Thermodynamics of aqueous magnesium chloride, calcium chloride, and strontium chloride at elevated temperatures, J. Chem. Eng. Data 32 (1987) 76–80, DOI: 10.1021/je00047a022.

- [388] H. F. Holmes, R. H. Busey, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ at elevated temperatures. Enthalpies of dilution, isopiestic molalities, and thermodynamic properties, *J. Chem. Thermodyn.* 26 (1994) 271–298, DOI: 10.1016/0021-9614(94)90005-1.
- [389] L. A. Bromley, Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, *AIChE J.* 19 (1973) 313–320, DOI: 10.1002/aic.690190216.
- [390] K. S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 268–277, DOI: 10.1021/j100621a026.
- [391] C. C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston, L. B. Evans, Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems, *AIChE J.* 28 (1982) 588–596, DOI: 10.1002/aic.690280410.
- [392] C. C. Chen, L. B. Evans, A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems, *AIChE J.* 32 (1986) 444–454, DOI: 10.1002/aic.690320311.
- [393] J. Li, H. M. Polka, J. Gmehling, A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems: 1. Model and results for strong electrolytes, *Fluid Phase Equilibria* 94 (1994) 89–114, DOI: 10.1016/0378-3812(94)87052-7.
- [394] H. M. Polka, J. Li, J. Gmehling, A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems: 2. Results and comparison with other models, *Fluid Phase Equilibria* 94 (1994) 115–127, DOI: 10.1016/0378-3812(94)87053-5.
- [395] J. Li, Y. Lin, J. Gmehling, gE model for single- and mixed-solvent electrolyte systems. 3. Prediction of salt solubilities in aqueous electrolyte systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1602–1609, DOI: 10.1021/ie049283k.
- [396] A. Galindo, A. Gil-Villegas, G. Jackson, A. N. Burgess, SAFT-VRE: Phase behavior of electrolyte solutions with the statistical associating fluid theory for potentials of variable range, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10272–10281, DOI: 10.1021/jp991959f.
- [397] A. Gil-Villegas, A. Galindo, G. Jackson, A statistical associating fluid theory for electrolyte solutions (SAFT-VRE), *Mol. Phys.* 99 (2001) 531–546, DOI: 10.1080/00268970010018666.
- [398] L. F. Cameretti, G. Sadowski, J. M. Mollerup, Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical associated fluid theory, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3355–3362, DOI: 10.1021/ie0488142.
- [399] K. S. Pitzer, G. Mayorga, Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2300–2308, DOI: 10.1021/j100638a009.
- [400] K. S. Pitzer, G. Mayorga, Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes, *J. Solution Chem.* 3 (1974) 539–546, DOI: 10.1007/BF00648138.
- [401] L. F. Silvester, K. S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes. X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients, *J. Solution Chem.* 7 (1978) 327–337, DOI: 10.1007/BF00662893.

- [402] D. J. Bradley, K. S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hueckel parameters to 350.degree.C and 1 kbar, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1599–1603, DOI: 10.1021/j100475a009.
- [403] K. S. Pitzer, J. J. Kim, Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5701–5707, DOI: 10.1021/ja00825a004.
- [404] K. S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms, *J. Solution Chem.* 4 (1975) 249–265, DOI: 10.1007/BF00646562.
- [405] K. S. Pitzer, L. F. Silvester, Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including H_3PO_4 , *J. Solution Chem.* 5 (1976) 269–278, DOI: 10.1007/BF00645465.
- [406] K. S. Pitzer, Electrolyte theory - improvements since Debye and Hueckel, *Accounts of Chemical Research* 10 (1977) 371–377, DOI: 10.1021/ar50118a004.
- [407] K. S. Pitzer, L. F. Silvester, Thermodynamics of electrolytes. 11. Properties of 3:2, 4:2, and other high-valence types, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1239–1242, DOI: 10.1021/j100500a009.
- [408] K. S. Pitzer, J. R. Peterson, L. F. Silvester, Thermodynamics of electrolytes. IX. Rare earth chlorides, nitrates, and perchlorates, *J. Solution Chem.* 7 (1978) 45–56, DOI: 10.1007/BF00654217.
- [409] K. S. Pitzer, J. M. Simonson, Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3005–3009, DOI: 10.1021/j100404a042.
- [410] S. L. Clegg, K. S. Pitzer, P. Brimblecombe, Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. Mixtures including unsymmetrical electrolytes, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9470–9479, DOI: 10.1021/j100202a074.
- [411] S. L. Clegg, K. S. Pitzer, Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3513–3520, DOI: 10.1021/j100187a061.
- [412] S. L. Clegg, P. Brimblecombe, Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol kg⁻¹ aqueous sulfuric acid from <200 to 328 K, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 43–64, DOI: 10.1021/je00017a012.
- [413] S. L. Clegg, S. S. Ho, C. K. Chan, P. Brimblecombe, Thermodynamic properties of aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to high supersaturation as a function of temperature, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 1079–1090, DOI: 10.1021/je00021a011.
- [414] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144, DOI: 10.1002/aic.690140124.
- [415] K. S. Pitzer, Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2902–2906, DOI: 10.1021/ja00529a006.
- [416] B. Mock, L. B. Evans, C. C. Chen, Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems, *AIChE J.* 32 (1986) 1655–1664, DOI: 10.1002/aic.690321009.

- [417] C. C. Chen, P. M. Mathias, H. Orbey, Use of hydration and dissociation chemistries with the electrolyte-NRTL model, *AIChE J.* 45 (1999) 1576–1586, DOI: 10.1002/aic.690450719.
- [418] Y. Song, C. C. Chen, Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7788–7797, DOI: 10.1021/ie9004578.
- [419] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128, DOI: 10.1002/aic.690210115.
- [420] W. Yan, M. Topp hoff, C. Rose, J. Gmehling, Prediction of vapor–liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept, *Fluid Phase Equilibria* 162 (1999) 97–113, DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00201-0.
- [421] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: A group-contribution method, 3. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [422] C. Held, L. F. Cameretti, G. Sadowski, Modeling aqueous electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilibria* 270 (2008) 87–96, DOI: 10.1016/j.fluid.2008.06.010.
- [423] C. Held, T. Reschke, S. Mohammad, A. Luza, G. Sadowski, ePC-SAFT revised, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 2884–2897, DOI: 10.1016/j.cherd.2014.05.017.
- [424] D. G. Archer, R. H. Wood, Chemical equilibrium model applied to aqueous magnesium sulfate solutions, *J. Solution Chem.* 14 (1985) 757–780, DOI: 10.1007/BF00645999.
- [425] K. Sasahara, M. Sakurai, K. Nitta, Volume and compressibility changes for short poly(ethylene glycol)-water system at various temperatures, *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998) 643–647, DOI: 10.1007/s003960050292.
- [426] S. H. Maron, F. E. Filisko, Heats of solution and dilution for polyethylene oxide in several solvents, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 6 (1972) 79–90, DOI: 10.1080/00222347208224790.
- [427] S. K. Pattanayek, V. A. Juvekar, Prediction of adsorption of nonionic polymers from aqueous solutions to solid surfaces, *Macromolecules* 35 (2002) 9574–9585, DOI: 10.1021/ma020478i.
- [428] H. S. Frank, W. Y. Wen, Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure, *Discuss. Faraday Soc.* 24 (1957) 133, DOI: 10.1039/df9572400133.
- [429] P. Å. Albertsson, Partition of cell particles and macromolecules in polymer two-phase systems, *Adv. Protein Chem.* 24 (1970) 309–341, DOI: 10.1016/S0065-3233(08)60244-2.
- [430] G. Blázquez, F. Camacho, P. González-Tello, F. J. Alarcón, Partition coefficients of α -amylase in aqueous two-phase systems PEG + $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ at 298K, *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* 1379 (1998) 191–197, DOI: 10.1016/S0304-4165(97)00099-8.
- [431] S. M. Snyder, K. D. Cole, D. C. Szlag, Phase compositions, viscosities, and densities for aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and various salts at 25

- .degree.C, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 268–274, DOI: 10.1021/je00006a036.
- [432] D. Othmer, P. Tobias, Liquid-liquid extraction data – The line correlation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1942) 693–696, DOI: 10.1021/ie50390a600.
- [433] W. D. Bancroft, S. S. Hubbard, A New Method for Determining Dimeric Distribution, *Journal of the American Chemical Society* 64 (1942) 347–353, DOI: 10.1021/ja01254a035.
- [434] E. Edmond, A. G. Ogston, An approach to the study of phase separation in ternary aqueous systems, *Biochem. J.* 109 (1968) 569–576, DOI: 10.1042/bj1090569.
- [435] M. Kabiri-Badr, H. Cabezas, A thermodynamic model for the phase behavior of salt-polymer aqueous two-phase systems, *Fluid Phase Equilibria* 115 (1996) 39–58, DOI: 10.1016/0378-3812(95)02831-5.
- [436] M. T. Zafarani-Moattar, R. Sadeghi, A. A. Hamidi, Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing polyethylene glycol and sodium citrate: experiment and correlation, *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 149–155, DOI: 10.1016/j.fluid.2004.01.028.
- [437] Y. Song, S. M. Lambert, J. M. Prausnitz, A perturbed hard-sphere-chain equation of state for normal fluids and polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1047–1057, DOI: 10.1021/ie00028a037.
- [438] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1709–1721, DOI: 10.1021/ie00104a021.
- [439] L. Blum, Solution of a model for the solvent-electrolyte interactions in the mean spherical approximation, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 2129–2133, DOI: 10.1063/1.1682224.
- [440] W. C. Wooten, R. B. Blanton, H. W. Coover, Effect of pH on homopolymerization of N-isopropylacrylamide, *J. Polym. Sci.* 25 (1957) 403–412, DOI: 10.1002/pol.1957.1202511102.
- [441] H. G. Schild, Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application, *Prog. Polym. Sci.* 17 (1992) 163–249, DOI: 10.1016/0079-6700(92)90023-R.
- [442] A. Halperin, M. Kröger, F. M. Winnik, Poly(N-isopropylacrylamide) phase diagrams: Fifty years of research, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 15342–15367, DOI: 10.1002/anie.201506663.
- [443] X. Zheng, Z. Tong, X. Xie, F. Zeng, Phase separation in poly(N-isopropyl acrylamide)/water solutions I. Cloud point curves and microgelation, *Polym. J.* 30 (1998) 284–288, DOI: 10.1295/polymj.30.284.
- [444] P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, C. A. Angell, Effect of hydrogen bonds on the thermodynamic behavior of liquid water, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1632–1635, DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.1632.
- [445] J. Traube, The attraction pressure, *J. Phys. Chem.* 14 (1910) 452–470, DOI: 10.1021/j150113a003.

- [446] E. E. Bruce, P. T. Bui, M. Cao, P. S. Cremer, N. F. A. van der Vegt, Contact ion pairs in the bulk affect anion interactions with poly(N-isopropylacrylamide), *J. Phys. Chem. B* 125 (2021) 680–688, DOI: 10.1021/acs.jpccb.0c11076.
- [447] E. Chiessi, G. Paradossi, Influence of tacticity on hydrophobicity of poly(N-isopropylacrylamide): A single chain molecular dynamics simulation study, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 3765–3776, DOI: 10.1021/acs.jpccb.6b01339.
- [448] G. Paradossi, E. Chiessi, Solution behaviour of poly(N-isopropylacrylamide) stereoisomers in water: A molecular dynamics simulation study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 11892–11903, DOI: 10.1039/C7CP00808B.
- [449] G. Paradossi, E. Chiessi, Tacticity-dependent interchain interactions of poly(N-Isopropylacrylamide) in water: Toward the molecular dynamics simulation of a thermoresponsive microgel, *Gels* 3 (2017), DOI: 10.3390/gels3020013.
- [450] C. Dalgicdir, N. F. A. van der Vegt, Improved temperature behavior of PNIPAM in water with a modified OPLS model, *J. Phys. Chem. B* 123 (2019) 3875–3883, DOI: 10.1021/acs.jpccb.9b01644.
- [451] E. J. García, H. Hasse, Studying equilibria of polymers in solution by direct molecular dynamics simulations: poly (N-isopropylacrylamide) in water as a test case, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 227 (2019) 1547–1558.
- [452] H. Du, R. Wickramasinghe, X. Qian, Effects of salt on the lower critical solution temperature of poly (N-isopropylacrylamide), *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 16594–16604, DOI: 10.1021/jp105652c.
- [453] E. A. Algaer, N. F. A. van der Vegt, Hofmeister ion interactions with model amide compounds, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 13781–13787, DOI: 10.1021/jp208583w.
- [454] H. Du, S. R. Wickramasinghe, X. Qian, Specificity in cationic interaction with poly(N-isopropylacrylamide), *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 5090–5101, DOI: 10.1021/jp401817h.
- [455] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. X. Concentration dependence of the pair-interaction parameter in the system cyclohexane-polystyrene, *Macromolecules* 4 (1971) 637–641, DOI: 10.1021/ma60023a026.
- [456] E. A. Guggenheim, Statistical thermodynamics of mixtures with non-zero energies of mixing, *Proc. R. Soc. A* 183 (1944) 213–227, DOI: 10.1098/rspa.1944.0033.
- [457] E. A. Guggenheim, Statistical thermodynamics of mixtures with zero energies of mixing, *Proc. R. Soc. A* 183 (1944) 203–212, DOI: 10.1098/rspa.1944.0032.
- [458] E. A. Guggenheim, Mixtures: The theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys, *The international series of monographs on physics*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [459] J. J. De Pablo, J. M. Prausnitz, Thermodynamics of liquid-liquid equilibria including the critical region, *AIChE J.* 34 (1988) 1595–1606, DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690341003>.

- [460] P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, The George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- [461] K. Poschlad, S. Enders, Thermodynamics of aqueous solutions containing poly (N-isopropylacrylamide) and vitamin C, Fluid Phase Equilibria 302 (2011) 153–160, DOI: 10.1016/j.fluid.2010.08.025.
- [462] E. Daly, B. R. Saunders, A study of the effect of electrolyte on the swelling and stability of poly(N-isopropylacrylamide) microgel dispersions, Langmuir 16 (2000) 5546–5552, DOI: 10.1021/1a991292o.
- [463] D. Dhara, P. Chatterji, Swelling and deswelling pathways in non-ionic poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels in presence of additives, Polymer 41 (2000) 6133–6143, DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00820-4.
- [464] S. Hirotsu, Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume–phase transitions of ionized N-isopropylacrylamide gels, J. Chem. Phys. 87 (1987) 1392–1395, DOI: 10.1063/1.453267.
- [465] I. M. Lifshitz, A. Y. Grosberg, A. R. Khokhlov, Some problems of the statistical physics of polymer chains with volume interaction, Rev. Mod. Phys. 50 (1978) 683–713, DOI: 10.1103/RevModPhys.50.683.
- [466] G. Némethy, H. A. Scheraga, The structure of water and hydrophobic bonding in proteins. III. The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins 1,2, J. Phys. Chem. 66 (1962) 1773–1789, DOI: 10.1021/j100816a004.
- [467] J. Furukawa, A theory of pseudo cross-link, Polym. Bull. 10 (1983) 426–433, DOI: 10.1007/BF00262185.
- [468] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, T. M. Birshtein, Coil-globule type transitions in polymers. 1. Collapse of layers of grafted polymer chains, Macromolecules 24 (1991) 140–149, DOI: 10.1021/ma00001a023.
- [469] T. M. Birshtein, V. A. Pryamitsyn, Coil-globule type transitions in polymers. 2. Theory of coil-globule transition in linear macromolecules, Macromolecules 24 (1991) 1554–1560, DOI: 10.1021/ma00007a017.
- [470] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3507–3514, DOI: 10.1021/ja01071a023.
- [471] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. II. Liquid mixtures of normal paraffin hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3515–3520, DOI: 10.1021/ja01071a024.
- [472] D. N. Lu, J. Cao, Y. Hu, Studies on the syntheses and the phase-behaviours of the temperature-sensitive hydrogels, J. East China Univ. Sci. Technol. 21 (1995) 249–255.
- [473] D. Browarzik, Calculation of excess functions and phase equilibria in binary and ternary mixtures with one associating component, J. Mol. Liq. 146 (2009) 95–104, DOI: 10.1016/j.molliq.2009.02.005.

- [474] Q. Xin, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, Molecular thermodynamic model of multicomponent chainlike fluid mixtures based on a lattice model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9678–9686, DOI: 10.1021/ie800924r.
- [475] C. Großmann, G. Maurer, On the calculation of phase equilibria in aqueous two-phase systems containing ionic solutes, *Fluid Phase Equilibria* 106 (1995) 17–25, DOI: 10.1016/0378-3812(94)02624-A.
- [476] S. Y. Oh, Y. C. Bae, Applicability of a modified double lattice model for liquid–liquid equilibria of mixed-solvent polymer systems, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 1860–1865, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.05.006.
- [477] J. G. Jung, Y. C. Bae, Liquid-liquid equilibria of polymer solutions: Flory-Huggins with specific interaction, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 48 (2010) 162–167, DOI: 10.1002/polb.21883.
- [478] C. C. Chen, A segment-based local composition model for the gibbs energy of polymer solutions, *Fluid Phase Equilibria* 83 (1993) 301–312, DOI: 10.1016/0378-3812(93)87033-w.
- [479] M. R. Islam, S. Tanveer, C. C. Chen, Modeling swelling behavior of hydrogels in aqueous organic solvents, *Chem. Eng. Sci.* 242 (2021) 116744, DOI: 10.1016/j.ces.2021.116744.
- [480] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2352–2362, DOI: 10.1021/j100562a008.
- [481] R. H. Lacombe, I. C. Sanchez, Statistical thermodynamics of fluid mixtures, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2568–2580, DOI: 10.1021/j100564a009.
- [482] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, An elementary equation of state for polymer liquids, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* 15 (1977) 71–75, DOI: 10.1002/pol.1977.130150202.
- [483] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, Statistical thermodynamics of polymer solutions, *Macromolecules* 11 (1978) 1145–1156, DOI: 10.1021/ma60066a017.
- [484] M. C. Arndt, G. Sadowski, Thermodynamic model for polyelectrolyte hydrogels, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 10534–10542, DOI: 10.1021/jp501798x.