

**Experimentelle Untersuchungen zum Flüssig-Flüssig-
Gleichgewicht in wässrigen salzhaltigen Lösungen von
Polymeren auf Basis von Vinylpyrrolidon und 3-Methyl-1-vinyl-
1H-imidazoliummethyl-sulfat**

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
Genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Natalia Fedicheva
aus Sankt-Petersburg, Russische Föderation

D 386
Kaiserslautern

**Experimentelle Untersuchungen zum Flüssig-Flüssig-
Gleichgewicht in wässrigen salzhaltigen Lösungen von
Polymeren auf Basis von Vinylpyrrolidon und 3-Methyl-1-vinyl-
1H-imidazoliummethyl-sulfat**

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Natalia Fedicheva

aus Sankt-Petersburg, Russische Föderation

Eingereicht am: 21.03.2007

Mündliche Prüfung am: 05.07.2007

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger

Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer

Prof. Dipl.-Ing. Dr. Techn. H.-J. Bart

Dekan: Prof. Dr.-Ing J. Aurich

D 386

Kaiserslautern

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2002 bis 2007 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Herr Prof. Maurer hat meine Arbeit stets sehr engagiert betreut und unterstützt. Dafür und für die zahlreichen Diskussionen sei ihm an dieser Stelle besonders gedankt.

Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. Techn. H.-J. Bart danke ich für die Übernahme des Korreferates und Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik bedanke ich mich für ein angenehmes Arbeitsklima und eine stets unkomplizierte und freundschaftliche Zusammenarbeit. Ein besonderes Dankeschön gilt Frau Monika Reim für die freundliche Unterstützung im Lehrstuhllalltag und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die technische Unterstützung und ausgezeichnete Beratung bei Konstruktionen und Reparaturen, für fruchtbare und interessante Diskussionen über fachliche und persönliche Dinge bedanke ich mich bei Herrn Berthold Mrawek.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Familie und allen anderen, die durch ihre Unterstützung und ihr Verständnis zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kaiserslautern, im Juli

Abstract

Aqueous solutions of ionic as well as of non-ionic hydrophilic polymers are gaining more and more attention, e.g., as stabilizers for colloidal systems in the cosmetic industry, as retention aids in the paper industry, as flocculating agents for the dewatering of sludges, in crude oil production and - as they can form aqueous two-phase systems - as extraction media in downstream processing in biotechnology. The results of the research presented here deal with the phase behaviour of aqueous solutions of some polymers and sodium sulfate. The hydrophilic polymers treated here consist of the monomers N-pyrrolidone (VP) and 3-methyl-1-vinyl-1H-imidazolium methylsulfate (QVI). The phase behaviour of aqueous solutions of sodium sulfate and a variety of non-ionic polymers (consisting only of VP) as well as ionic polymers (consisting of QVI as well as of VP and QVI) was investigated in experimental work at 25°C and 65°C. Furthermore, a few experimental investigations were performed with aqueous solutions of ionic copolymers (polyelectrolytes) consisting of the sodium salts of acrylic acid and maleic acid. The phase equilibrium experiments with the ternary systems were supplemented by some investigations on binary systems as well as quaternary systems. The experimental work was to provide a data base for future work on the correlation and prediction of the encountered phase equilibria (liquid-liquid equilibrium and solid-liquid equilibrium).

The boundary between a homogeneous liquid phase and a two-phase or three-phase region was at first investigated by turbidity experiments. The occurrence of turbidity was observed visually when, for example, small amounts of an aqueous solution of sodium sulfate were added step by step to an aqueous solution of the polymer (and vice versa). The compositions of the coexisting phases were determined in phase equilibrium experiments. In such experiments an aqueous feed solution was prepared in such a way, that a phase split was to be expected resulting in about equal volumes of the coexisting phases. Samples of each of the coexisting phases were analyzed with a variety of experimental techniques, such as, freeze drying, gravimetric/thermal analysis, gas chromatography and ion exchange chromatography. The phase boundary was determined for 42 systems. The phase equilibrium was determined for 34 systems. Most of those systems were aqueous solutions of sodium sulfate (as the low molecular electrolyte) on one side and a polydisperse polymer (homopolymers of either VP or QVI as well as copolymers of VP and QVI) on the other side. Some experiments also dealt with quaternary mixtures of those components and the corresponding monomers VP or QVI. The dominating phase equilibrium phenomenon in such mixtures with VP and VP-polymers is a liquid-liquid phase split that results in the

formation of a salt-rich liquid phase and a polymer-rich liquid phase. Both liquid phases contain a large amount of water. The dominating phase equilibrium phenomenon in such mixtures with QVI-polymers is a liquid-solid phase split that results in the precipitation of a solid phase from the liquid solution. The concentration range of the experimental work was limited by the solubility of sodium sulfate in water on one side and the rather high viscosity of such polymer-rich aqueous solutions on the other side. A high viscosity results in a very long equilibration time as well as in problems to separate the coexisting phases. The extensive experimental investigations with polymers of VP, QVI and VP/QVI was complemented by some similar work with copolymers of the sodium salts of acrylic acid and maleic acid. The investigations on the phase behaviour of the multi-component systems were further supplemented by some investigations on binary subsystems (e.g. on aqueous solutions of QVI or QVI-polymers) as well as quaternary systems. Results from experimental investigations with binary mixtures are required in the intended future modelling work. Results from experimental investigations with quaternary mixtures might be used to test such models. These modelling work starts with an expression for the excess Gibbs energy of the liquid mixture. Such expressions are usually based on a theoretical background (molecular model of the mixture) but they contain some parameters for describing the interactions between solute species. Some of these parameters can be determined from binary data alone, for example, from the vapour-pressure depletion observed when polymers are dissolved in pure water. Therefore, that effect was investigated in isopiestic experiments. However, as it is very difficult to separate the (often rather large) effects due to a salt from the typically small effects caused by a polymer, at least some parameters for interactions between the salt and the polymer will have to be adjusted to phase equilibrium data for the ternary system (salt + polymer + water).

The results of the most important part of the present work (i.e., on the liquid-liquid equilibrium as well as on the liquid-solid phase equilibrium) can be summarized as follows: The phase equilibrium of aqueous solutions of sodium sulfate and a polymer (poly-VP, poly-QVI or copolymers of VP and QVI) was investigated at 25°C and 65°C for polymers of different molecular weight. The number-averaged (mass-averaged) molecular weight of the polymers was at minimum about 4000 (10 000) and at maximum about 140 000 (300 000). More details on the molecular weight distribution of the investigated polymers were not available. Aqueous solutions of poly(vinylpyrrolidone) and sodium sulfate reveal a liquid-liquid phase equilibrium where a salt-rich phase (that contains only small amounts of the polymer) coexist with a polymer-rich phase that contains some sodium sulfate. The boundary between the concentration range where a phase split occurs and the homogeneous

liquid phase is strongly asymmetric when the mass fraction scale is used to describe the mixture composition. The mass fraction of water in the polymer-rich phase is usually considerably lower than the water concentration in the salt-rich phase. Aqueous solutions of polyelectrolytes based on QVI and sodium sulfate reveal a liquid-solid phase equilibrium. The experimental results for the turbidity line agree well with the phase boundary that was determined in the phase equilibrium experiments for all investigated systems. The molecular weight of the polymer and the temperature have both only a small influence on the extend of the homogeneous liquid region. Generally, the extend of the miscibility gap increases with increasing polymer molecular weight.

The experimental results of the present work are to provide a data base for future modelling work on the phase equilibrium of aqueous solutions which contain (ionic or non-ionic) polymers and low molecular strong electrolytes.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen, Abkürzungen und Indices

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	5
2.1	Polymere	5
2.1.1	Polydispersität	6
2.1.2	Verwendete Polymere	7
2.2	Thermodynamische Grundlagen	10
2.3	Osmotische Virialgleichung	13
3	Experimentelle Untersuchungen	19
3.1	Einführung	19
3.2	Isopiestic Messungen	19
3.2.1	Experimentelle Vorgehensweise	19
3.2.2	Ergebnisse der isopiestic Messungen	21
3.3	Trübungskurven	29
3.3.1	Phasenverhalten von Polymerlösungen	29
3.3.2	Experimentelle Vorgehensweise	32
3.3.3	Messgenauigkeit	33
3.3.4	Ergebnisse und Diskussion	34
3.3.4.1	Typische Trübungskurven	35
3.4	Zusammensetzung koexistierender Phasen	40
3.4.1	Experimentelle Vorgehensweise	40
3.4.1.1	Bestimmung des Wassergehalts	42
3.4.1.2	Bestimmung des Salzgehalts	42
3.4.1.3	Bestimmung des Gehalts einer organischen Komponente	45
3.4.2	Ergebnisse und Diskussion	47
3.4.2.1	Übersicht	47
3.4.2.2	Typische Ergebnisse	48
3.5	Einfluss der Molmasse der Polymere auf das Phasenverhalten	53
3.5.1	Einfluss der Molmasse der neutralen Polymere	53
3.5.2	Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten	55
3.6	Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten	57
3.7	Einfluss der Art der Monomereinheit auf das Phasenverhalten	60
3.8	Diskussion der Ergebnisse für die quaternären Systeme	62

4	Modellierung.....	68
4.1	VERS-PE-Modell.....	68
4.2	VERS-Modell von Großmann.....	68
4.3	VERS-PE-Modell von Grünfelder	71
4.3.1	Anwendung auf Systeme Polyelektrolyt /Wasser	78
4.4	Modifizierung des VERS-PE-Modells durch Lammertz	78
4.4.1	Vorbemerkungen.....	78
4.4.1.1	Herleitung.....	79
5	Zusammenfassung.....	89
6	Literatur.....	92
A	Anhang. Experimentelle Ergebnisse	98
A.1	Tabellen mit Messwerten	98
A.1.1	Wasseraktivitäten	98
A.1.2	Dichtemessungen	104
A.1.3	Dichten	105
A.1.4	Osmotische Koeffizienten	108
A.1.5	Trübungskurven	113
A.1.6	Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen	135
A.2	Grafische Darstellung der Messwerte	151
A.2.1	Trübungskurven und Zusammensetzungen koexistierender Phasen.....	151
A.2.2	Grafische Darstellung der Ergebnisse der isopiestic Messungen	172
A.2.2.1	Wasseraktivitäten	172
A.2.2.2	Reduzierte Wasseraktivitäten.....	180

Formelzeichen, Abkürzungen und Indices

Lateinische Formelzeichen

a	Aktivität
a	Gruppenwechselwirkungsparameter im VERS- und im VERS-PE-Modell
A	Osmotische Virialkoeffizienten im VERS-Modell
A_ϕ	Pitzerfaktor
b	Gruppenwechselwirkungsparameter im VERS- und im VERS-PE-Modell
b	Parameter für die Polymerkonfiguration im VERS-PE-Modell
b	Pitzer-Parameter
B	Osmotische Virialkoeffizienten im VERS-Modell
c	Molarität
C	Konzentration (Masse/Volumen)
f	Fugazität
G	Gibbssche Energie
g	statistisches Gewicht (Argument)
I_c	Ionenstärke (mit Konzentrationsmaß Molarität)
I_m	Ionenstärke (mit Konzentrationsmaß Molalität)
L	Abstand zwischen zwei C-Atomen in einer C – C Bindung
m	Molalität
m	Masse
M	Molmasse
M_M	Molmasse Monomer
M_n	anzahlgemittelte Molmasse
M_w	massengemittelte Molmasse
M_z	z-gemittelte Molmasse
n	Molzahl
p	Druck
P	Polydispersität
q	Oberflächenparameter einer Gruppe
Q	Oberflächenparameter eines Moleküls
r	Volumenparameter einer Gruppe
R	universelle Gaskonstante
R	Volumenparameter einer Moleküls
T	Temperatur

V	Volumen
x	Molanteil
w	Gewicht
z	z-Argument
z	Ladungszahl eines Teilchens

Griechische Formelzeichen

α	Dissoziationsgrad
Φ	osmotischer Koeffizient
ϕ	Volumenanteil
γ	Aktivitätskoeffizient einer Komponente
Γ	Aktivitätskoeffizient einer Gruppe
φ	Fugazitätskoeffizient
μ	chemisches Potential
ν	Polymerisationsgrad, Anzahl der Monomereinheiten pro Polymermolekül
π^*	Osmotischer Druck
θ	Oberflächenanteil mit dem Konzentrationsmaß Molanteil
ρ	molare Dichte
ρ^*	spezifische Dichte
Θ	Oberflächenanteil einer Komponente
ξ	Massenanteil
ψ	beliebiges Konzentrationsmaß

Abkürzungen

ACS	Acrylsäure
GI	Gegenionen
ISO	isopiestic Methode
Konz.	Konzentration
LM	Lösungsmittel
MS	Maleinsäure
MX	niedermolekulares Salz
PE	Polyelektrolyt
PQVI	Poly(vinylimidazol)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
P(VP/QVI)	Kopolymer auf Basis VP und QVI
QVI	3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazolium-methyl-sulfat

S	Salz
Sokalan 7	Kopolymer auf Basis Na-Salz, der Maleinsäure und der Acrylsäure
Sokalan 70	Kopolymer auf Basis Na-Salz der Acrylsäure
VP	Vinylpyrrolidon

Tiefgestellte Indices

i	Komponente i
j	Komponente j
g	Argument
k	Komponente k
mix	Mischung (mixture)
n	anzahlgemittelt
p	Spezies p eines polydispersen Stoffes
rein	reine Komponente
s	gelöste Komponente (solute)
W	Massengemittelt
mono	Monomer
p	Polymer
PE	Polyelektrolyt
0	Ausgangsgröße
1	Lösungsmittel (Wasser)

Hochgestellte Indices

E	Exzessgröße
exp	experimentell
osm	osmotischer Virialkoeffizient
PE	Polyelektrolyt
ref	Referenzgröße
vdW	van der Waals Wechselwirkungen
w	Wasser

1 Einleitung

Wasserlösliche Polymere treten in zahlreichen industriellen Anwendungen auf, z. B. werden sie zur Beschichtung (Papierindustrie, pharmazeutische Industrie), als Flockungsmittel (Abwasserbehandlung, Bergbau), als Verdickungsmittel (Lebensmittelindustrie) und zur gesteuerten Freisetzung von medizinischen Wirkstoffen verwendet. Auch als Hilfsmittel zur homogenen Verteilung von Pigmenten und in der Zementherstellung sowie in der Erdölförderung und -verarbeitung werden sie benutzt. Dabei werden sowohl synthetisch hergestellte, ungeladene Homopolymere und Kopolymere als auch aus Naturstoffen gewonnene Polyelektrolyte verwendet. Zur Auslegung von Prozessen mit solchen Polymeren ist die Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften wässriger Polymerlösungen von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang entstand die vorliegende Arbeit, die sich ausschließlich mit experimentellen Untersuchungen beschäftigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind die Grundlage für die Erprobung und weitere Entwicklung thermodynamischer Modelle. Solche theoretischen Arbeiten sind in weiterführenden Untersuchungen vorgesehen.

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit behandeln primär Phasengleichgewichte in Polymer-Systemen mit Wasser und einem Salz. Bei der thermodynamischen Modellierung solcher Systeme benötigt man Informationen über die Wechselwirkungen der in Wasser gelösten Stoffe, die man nach Möglichkeit weitestgehend aus unabhängigen Informationen bestimmt. Da es nur wenige Literaturangaben zu den thermodynamischen Eigenschaften wässriger Polymerlösungen gibt, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen der Polymere bzw. der Monomere gemessen. Informationen über Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen gelösten Stoffen erhält man aus experimentellen Angaben zum Phasenverhalten ternärer Systeme, z. B. vom Typ Polymer-Salz-Wasser. In solchen Systemen beobachtet man bei höherer Konzentration des Polymeren bzw. des Salzes Flüssig-Flüssig Zweiphasensysteme. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit beschäftigen sich mit wässrigen Lösungen der Polymere Poly(vinylpyrrolidon) bzw. 3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazolium-methyl-sulfat und des Salzes Natriumsulfat.

2 Grundlagen

2.1 Polymere

Polymere sind makromolekulare Verbindungen aus einer oder mehreren charakteristischen Gruppen von Atomen (den Monomeren), die chemisch miteinander verbunden sind. Ein Polymermolekül kann aus bis zu mehreren tausend Monomereinheiten aufgebaut sein. Als Homopolymere werden Polymere bezeichnet, die aus einer einzigen Sorte Monomereinheiten zusammengesetzt sind. Polymere, die aus mehreren unterschiedlichen Monomereinheiten bestehen, nennt man Kopolymere.

Eine weitere Möglichkeit der Einteilung von Polymeren besteht darin, zwischen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren zu unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich wasserlösliche Polymere betrachtet. Bei wasserlöslichen Polymeren unterscheidet man zwischen nichtionischen (neutralen) und ionischen Polymeren (Polyelektrolyte). Polyelektrolyte enthalten Gruppen mit ionischen dissoziierbaren Bindungen. Wasserlösliche Polymere werden u. a. in der Papier-, der Textil- und Lederindustrie, der Erdölförderung, der Pharma- und Kosmetikindustrie sowie der Biotechnologie eingesetzt (Meltzer (1979), Finch (1983), Molyneux (1984), Berkturov und Khazmamulina (1987), Kirk und Othmer (1982)). Polyelektrolyte sind Polymere, die Monomereinheiten enthalten, die in wässriger Lösung dissoziieren bzw. protoniert werden können. Dadurch bildet sich aus einem Polymermolekül ein in der Regel hoch geladenes Polymer-Ion und eine dieser Ladung entsprechende Anzahl von Gegenionen. Ungeladene wasserlösliche Polymere sind Polymere, deren Monomereinheiten zwar stark hydrophil sind, jedoch keine dissoziier- bzw. protonierbaren Gruppen enthalten. Poly(vinylpyrrolidon) ist ein wichtiger Vertreter der Gruppe der ungeladenen (neutralen) Polymere, Natriumpolyacrylat ist ein typischer Vertreter eines ionischen Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neutrale Polymere sowie geladene Polymere eingesetzt.

Im Bereich der Papierindustrie werden wasserlösliche Polymere, z. B. Polyacrylamide, als Flockungsmittel für die Wasseraufarbeitung verwendet (Berkturov und Khazmamulina (1987)): durch die Zugabe einer hochmolekularen Komponente (z. B. eines Polymeren) zu einer wässrigen Suspension feiner Partikel werden Agglomerate bestehend aus den zugegebenen Polymermolekülen und den abzutrennenden Partikeln gebildet, die aus der Lösung ausfallen und leicht abgetrennt werden können.

In der Textil- und Lederindustrie werden wasserlösliche Polymere unter anderem als Schmier- und Trennmittel eingesetzt. So werden z. B. Fäden vor dem Weben mit einem wachsartigen Film überzogen, um die Webeigenschaften zu verbessern.

In der Pharma- und Kosmetikindustrie bilden wasserlösliche Polymere wie z. B. Poly(vinylpyrrolidon) die Grundlage von Salben und Suppositorien.

In der Verfahrenstechnik werden wässrige Polymer-Lösungen bei der Aufarbeitung biologischer oder biotechnologisch hergestellter Wertstoffe mit so genannten „wässrigen Zwei-Phasen-Systemen“ eingesetzt. Die in der chemischen und petrochemischen Industrie ansonsten übliche Extraktion mit einem wässrig/organischen System kann zur Aufarbeitung von biologischen Wertstoffen häufig nicht eingesetzt werden, da viele Wertstoffe in organischen Lösungsmitteln denaturieren und damit ihre biologische Wirksamkeit verlieren. Die technische Ausnutzung der wässrigen Zwei-Phasen-Systeme beruht im Wesentlichen auf Arbeiten von Albertsson (Albertsson (1958), Albertsson (1977), Albertsson (1978), Albertsson (1979), Albertsson (1982)) und darauf aufbauenden Arbeiten der Arbeitsgruppe von Kula (Kula et al. (1979), Kula (1979), Kula et al. (1982), Kula (1985)).

2.1.1 Polydispersität

Sowohl natürliche als auch synthetische Polymere sind i. a. keine monodispersen Stoffe, d. h. sie bestehen nicht aus chemisch und physikalisch einheitlichen Molekülen, sondern sind Gemische sehr ähnlicher Homologer, die sich in der Molmasse unterscheiden. Solche Stoffe werden als polydispers bezeichnet.

Bezeichnet man mit ξ_p den Massenanteil aller Spezies eines polydispersen Stoffes mit einer Molmasse kleiner als M_p , so erhält man bei einer Auftragung von ξ_p über M_p die Verteilungssummenfunktion für die Molmasse. Die Ableitung dieser Verteilungssummenfunktion nach der Molmasse liefert die Verteilungsdichtefunktion, die im Folgenden als Molmassenverteilung bezeichnet wird. Häufig ist die Molmassenverteilung einer Polymercharge nicht bekannt, sondern es wird nur ein Mittelwert für die Molmasse angegeben. Verschiedene Untersuchungsmethoden liefern dabei zum Teil unterschiedlich definierte Mittelwerte. Diese unterscheiden sich je nach dem statistischen Gewicht, mit dem die Molmasse der einzelnen Polymerspezies durch das Messverfahren gewichtet wird. Die wichtigsten statistischen Gewichte g_i (auch als Argumente bezeichnet) sind:

$g_i \equiv n_i = \text{Molzahl der Spezies } i$

$g_i \equiv n_i M_i = \text{Masse der Spezies } i$

$g_i \equiv z_i = w_i M_i = n_i M_i^2 = z\text{-tes Argument der Spezies } i$

Das Moment μ der Ordnung q der Molmasse M ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\mu_g^{(q)}(M) = \frac{\sum_i g_i M_i^q}{\sum_i g_i} \quad (2-1)$$

Es gelten folgende Beziehungen:

$$\text{zahlengemittelte Molmasse: } \overline{M}_n = \mu_n^{(1)}(M) = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i w_i M_i^{-1}} = \frac{1}{\sum_i w_i M_i^{-1}} \quad (2-2)$$

$$\text{gewichtsgemittelte Molmasse: } \overline{M}_w = \mu_w^{(1)}(M) = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \mu_n^{(2)}(M) \quad (2-3)$$

$$\text{z-gemittelte Molmasse: } \overline{M}_z = \mu_z^{(1)}(M) = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \mu_n^{(z)}(M) \quad (2-4)$$

Der Quotient $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, wird als Polydispersität P bezeichnet. Er ist ein Maß für die Breite der Verteilung.

2.1.2 Verwendete Polymere

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit erfolgten mit Polymeren, die aus den Monomeren Vinylpyrrolidon bzw. 3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazolium-methyl-sulfat (QVI) aufgebaut sind. Einige wenige Untersuchungen wurden mit Polymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure durchgeführt. Die Auswahl der Monomere erfolgte in Kooperation mit einem

industriellen Partner und richtete sich nach dessen Interessen. Die Strukturen der Monomere sind in der Tabelle 2.1 dargestellt. Es wurden neutrale Homopolymere auf Basis von Vinylpyrrolidon mit unterschiedlichen Molmassen, ionische Homopolymere auf Basis von 3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazolium-methyl-sulfat, ionische Kopolymere aus VP und QVI (unterschiedliche Zusammensetzungen und unterschiedliche Molmassen) sowie in geringerem Umfang ionische Kopolymere auf der Basis von Maleinsäure und Acrylsäure (überwiegend mit NaOH neutralisiert) verwendet. Die Tabellen 2.1 und 2.2 enthalten weitere Angaben zu den verwendeten Polymeren. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um die mittlere Molmasse und um das Verhältnis der beiden Monomere in den Kopolymeren. Angaben zur Polydispersität sind leider nicht vorhanden.

Die verwendeten Polymere werden durch mehrbuchstabige Abkürzungen in Kombination mit einer Zahl gekennzeichnet. Die mehrbuchstabige Abkürzung kennzeichnet die Polymerart, die Zahl kennzeichnet häufig, jedoch nicht immer, die mittlere Molmasse. In den Tabellen 2.2 und 3.2 sind diese Bezeichnungen für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymere zusammen mit den Herstellerbezeichnungen angegeben.

Tabelle 2.1 Struktur der untersuchten Polymere

Polymer	Abkürzung	M_n	M_w	Monomereinheit
Vinylpyrrolidon	VP			
Poly (vinylpyrrolidon)	PVP 17	3882	9411	
	PVP 30	17750	57980	
	PVP 90	138600	1146000	
3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazolium-methyl-sulfat	QVI			
Quart. Polyvinylimidazol	PQVI (2)	13400	28900	
	PQVI (3)	19300	50000	
	PQVI (4)	29000	81000	
VP und QVI Copolymere	P(VP/QVI)-120	66000	276000	
	P(VP/QVI)-121	43000	176000	
	P(VP/QVI)-126	51000	178000	
	P(VP/QVI)-239	45000	222000	
	P(VP/QVI)-241	48000	250000	
	P(VP/QVI)-242	44000	273000	
Maleinsäure	MS			
Acrylsäure	ACS			
Copolymer auf Basis Maleinsäure und Acrylsäure (Na-Salz)	Sokalan 7	5100	44300	
Copolymer auf Basis Acrylsäure (Na-Salz)	Sokalan 70	5200	47200	

Tabelle 2.2 Untersuchte Stoffe

Stoff	Herstellerbezeichnung	Hersteller
VP	VP	BASF AG
PVP 17	PVP 17 PF	BASF AG
PVP 30	PVP K30	BASF AG
PVP 90	PVP 90F	BASF AG
QVI	QVI	BASF AG
PQVI (2)	GK 0801-2	BASF AG
PQVI (3)	GK 0801-3	BASF AG
PQVI (4)	GK 0801-4	BASF AG
P(VP/QVI)-120	GK 830/120	BASF AG
P(VP/QVI)-121	GK 830/121	BASF AG
P(VP/QVI)-126	GK 830/126	BASF AG
P(VP/QVI)-239	GK 830/239	BASF AG
P(VP/QVI)-241	GK 830/241	BASF AG
P(VP/QVI)-242	GK 830/242	BASF AG
MS	MS	MERCK
ACS	ACS	BASF AG
Sokalan 7	Sokalan 7	BASF AG
Sokalan 70	Sokalan 70	BASF AG

2.2 Thermodynamische Grundlagen

Die thermodynamischen Eigenschaften von Lösungen eines nichtflüchtigen Polymers in einem reinen Lösungsmittel werden üblicherweise mit Hilfe der thermodynamischen Aktivität des Lösungsmittels ausgedrückt. Die Aktivität von Wasser in einer wässrigen Polymer-Lösung ist ein Maß für die Abweichung des chemischen Potentials von Wasser μ_1 in der Polymerlösung

$$\mu_1(T, p, \xi_j) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_{j \neq 1}} \quad (2-5)$$

von einem Referenzzustand:

$$\mu_1(T, p, \xi_j) = \mu_1^{ref}(T, p^{ref}, \xi_j^{ref}) + RT \ln a_1 \quad (2-6)$$

Als Referenzzustand wird hier (wie üblich) reines flüssiges Wasser bei der Temperatur (und dem Druck) der Lösung gewählt:

$$\mu_1^{ref}(T, p^{ref}, \xi_j^{ref}) = \mu_1(T, p)_{rein, liquid} \quad (2-7)$$

Da der Druck auf die Eigenschaften flüssiger Phasen nur einen geringen Einfluss hat, wird hier der Einfluss des Drucks auf das chemische Potential vernachlässigt.

Aus dem chemischen Potential bzw. aus der Aktivität des Lösungsmittels können mithilfe thermodynamischer Beziehungen alle weiteren thermodynamischen Zustandsgrößen einer wässrigen Lösung eines Polymeren abgeleitet werden. Zum Beispiel erhält man das chemische Potential μ_2 des Polymeren in einer binären Mischung aus Wasser und einem monodispersen Polymer unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Beziehung durch eine Integration bei festgehaltener Temperatur und festgehaltenem Druck:

$$\mu_2(T, p, \xi_2) - \mu_2(T, p, \xi_2 \rightarrow 1 \text{ bzgl. Zus.}, \xi_2 \rightarrow 0 \text{ bzgl. WW}) = RT \int_{\xi_2=0}^{\xi_2} \frac{n_1}{n_2} d \ln a_1 \quad (2-8)$$

Dabei ist $\mu_2(T, p, \xi_2 \rightarrow 1 \text{ bzgl. Zus.}, \xi_2 \rightarrow 0 \text{ bzgl. WW})$ das chemische Potential des Polymeren im Referenzzustand. Der Referenzzustand ist ein "hypothetischer" Zustand, in dem das Polymer rein in flüssigem Zustand vorliegt, jedoch die gleichen Wechselwirkungen wie in unendlicher Verdünnung in Wasser erfährt.

Die Aktivität des Lösungsmittels ist ein Maß für den Druck des Lösungsmittels über der Lösung. Im Gleichgewicht ist das chemische Potential des Lösungsmittels in der flüssigen und der gasförmigen Phase gleich.

$$\mu_{1, liquid} = \mu_{1, gasförmig, rein} \quad (2-9)$$

Das chemische Potential einer Komponente i lässt sich mithilfe der Fugazität f_i ausdrücken.

$$\mu_i = \mu_i(T, p^\ominus)_{\text{reines ideales Gas}} + RT \frac{\ln f_i}{p^\ominus} \quad (2-10)$$

Dabei ist $\mu_i(T, p^\ominus)_{\text{reines ideales Gas}}$ das chemische Potential der Komponente i im Zustand des idealen Gases bei der Temperatur T und dem Standarddruck p^\ominus . Die Fugazität ist ein korrigierter Druck:

$$f_i = y_i p \varphi_i \quad (2-11)$$

Sie stellt das Produkt aus dem Partialdruck der betrachteten Komponente $p_i = y_i p$ und dem Fugazitätskoeffizienten φ_i dar. Der Fugazitätskoeffizient ist ein Maß für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Da über wässrigen Polymer-Lösungen der Gesamtdruck ausschließlich durch Wasser verursacht wird (d. h. $y_1 = 1$) und – bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturen (298 und 338K) – der Dampfdruck von Wasser sehr niedrig ist, gilt in guter Näherung:

$$f_i = p \quad (2-12)$$

(d. h. $\varphi_i = 1$). Darüber hinaus gilt (in guter Näherung):

$$\mu_1(T, p)_{\text{rein liquid}} = \mu_1(T, p_1^s)_{\text{rein liquid}} + \nu_{1,\text{rein,liquid}} (p - p_1^s) \quad (2-13)$$

Die Bedingung für das Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht lässt sich in eine Beziehung zwischen der Aktivität des Wassers in der wässrigen Polymer-Lösung, seinem Dampfdruck über dieser Lösung und seinem Sättigungsdruck beschreiben:

$$a_1 = \frac{p}{p_1^s} \quad (2-14)$$

Die Abweichung der Aktivität des Wassers von Zahlenwert Eins entspricht somit der relativen Abweichung des Druckes über der Lösung vom Dampfdruck von reinem Wasser.

Die Abweichung der Aktivität von Wasser in einer wässrigen Polymer-Lösung resultiert einerseits aus der durch die gelösten Polymere verursachten Verdünnung und andererseits aus den Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen in der Lösung. Die Aktivität von Wasser lässt sich mit verschiedenen Methoden beschreiben. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch ausschließlich die sogenannte osmotische Virialgleichung verwendet.

2.3 Osmotische Virialgleichung

Das chemische Potential μ_i eines Polymeren i in einer Lösung kann als Taylorentwicklung in einem beliebigen Konzentrationsmaß ψ_i um den Entwicklungspunkt $\psi_i = 0$ dargestellt werden. Solche Ansätze werden im allgemeinen osmotische Virialgleichungen genannt. Aus dieser Reihenentwicklung kann ein Ausdruck für die Aktivität des Polymeren i hergeleitet werden. Werden für alle gelösten Stoffe entsprechende Ansätze aufgestellt, so kann hieraus auch die Aktivität des Lösungsmittels berechnet werden. Die osmotische Virialgleichung ist ein in der Literatur häufig verwendetes Aktivitätskoeffizientenmodell. Sie geht auf Ansätze verschiedener Autoren zurück (vgl. z. B. McMillan Jr. und Mayer (1945), Edmond und Ogston (1968), Kurata (1982)). Die verschiedenen Autoren gelangen zu ähnlichen Gleichungen, deren Hauptunterschied in der Interpretation der Modellparameter liegt. Ein ausführlicher Vergleich der verschiedenen Ansätze wurde von Großmann (1994) durchgeführt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete osmotische Virialgleichung basiert auf dem Ansatz von Kurata. Im Folgenden wird zunächst die Herleitung dieser osmotischen Virialgleichung für ein binäres System bestehend aus einem Lösungsmittel (1) und einem monodispersen Polymeren (2) bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p skizziert. Anschließend wird die Gleichung für polynäre Systeme vom Typ Lösungsmittel (1)/(polydisperses Polymer, bestehend aus den Komponenten 2, ..., N) erweitert.

In der osmotischen Virialgleichung wird das chemische Potential μ_2 der gelösten Komponente entsprechend dem Henryschen Gesetz normiert, d.h. $\psi_2^* \rightarrow 0$ bezüglich der Wechselwirkungen und $\psi_2^* \rightarrow 1$ bezüglich der Konzentration im reinen Lösungsmittel. Dabei bezeichnet ψ_2^* ein beliebiges, dimensionsloses Konzentrationsmaß, das jedoch spezifiziert werden muss:

$$\frac{\mu_2}{RT} = \frac{\mu_2^\ominus}{RT} + \ln \psi_2^* + \ln \gamma_2 \quad (2-15)$$

Dabei kennzeichnet μ_2^\ominus das chemische Potential im Referenzzustand. In der Literatur wird häufig als Konzentrationsmaß ψ_2^* die mit der Masse gebildete, auf das Volumen bezogene Größe c bzw. die Molalität m , d. h. die Molzahl pro Kilogramm Lösungsmittel, verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird überwiegend das Konzentrationsmaß c in der Einheit g/cm^3 verwendet. Der Aktivitätskoeffizient γ_2 beschreibt die Abweichungen der realen von der idealen Lösung, d. h. für eine ideale Lösung gilt $\gamma_2 = 1$. Aus den unterschiedlichen Konzentrationsmaßen ergeben sich unterschiedliche Definitionen der idealen Lösung.

Eine Taylorreihenentwicklung von $\ln \gamma_2$ in c_2 um die ideale Lösung ($\ln \gamma_2 = 0$ bei $c_2 = 0$) ergibt:

$$\ln \gamma_2 = \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c_2} \right|_{c_2=0} c_2 + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial c_2^2} \right|_{c_2=0} c_2^2 + \dots \quad (2-16)$$

Mit den Abkürzungen

$$a_{22} = \left. \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c_2} \right|_{c_2=0} \quad (2-17)$$

und

$$a_{222} = \left. \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial c_2^2} \right|_{c_2=0} \quad (2-18)$$

erhält man für den Aktivitätskoeffizienten des Polymers:

$$\ln \gamma_2 = a_{22} c_2 + \frac{1}{2} a_{222} c_2^2 + \dots \quad (2-19)$$

Das chemische Potential μ_1 des Lösungsmittels (1) wird entsprechend dem Raoultischen Gesetz normiert:

$$\frac{\mu_1}{RT} = \frac{\mu_{rein1}}{RT} + \ln a_1 \quad (2-20)$$

Aus der Integration der Gibbs-Duhem-Gleichung für $(T, p) = \text{const.}$

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (2-21)$$

erhält man die Aktivität des Lösungsmittels

$$\ln a_1 = - \int_{rein1}^{mix} \frac{n_2}{n_1} d \ln(c_2 \gamma_2) \quad (2-22)$$

Unter der Annahme, dass die molare Dichte der Lösung gleich der des reinen Lösungsmittels ist, d. h. $\rho_{Lösung} = \rho_{reines LM}$, erhält man

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{c_2}{M_2} \frac{1}{\rho_1(T)} \quad (2-23)$$

und mit Hilfe von Gleichung (2-16) durch Integration die üblicherweise benutzte Form der osmotischen Virialgleichung:

$$\ln a_1 = - \frac{c_2}{\rho_1} \left(\frac{1}{M_2} + A_2^{osm} c_2 + A_3^{osm} c_2^2 + \dots \right) \quad (2-24)$$

A_2^{osm} und A_3^{osm} sind die zweiten bzw. dritten osmotischen Virialkoeffizienten des monodispersen Polymeren im Lösungsmittel. Diese Koeffizienten sind mit den in der

Gleichung (2-19) angegebenen Größen a_{22} und a_{222} durch folgende Beziehungen verknüpft (H.-P. Kany, 2003):

$$A_2^{osm} = \frac{a_{22}}{2M_2} \quad (2-25)$$

$$A_3^{osm} = \frac{a_{222}}{3M_2} \quad (2-26)$$

Die osmotischen Virialkoeffizienten resultieren aus den Wechselwirkungen zwischen den gelösten Polymermolekülen im Lösungsmittel. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik können diese Koeffizienten mit molekularen Modellen der gelösten Polymere in Zusammenhang gebracht werden. Weiterhin werden in der Literatur Simulationsmethoden (z.B. Monte-Carlo Simulation) zur rechnerischen Bestimmung von osmotischen Virialkoeffizienten in Systemen vom Typ organisches Lösungsmittel/Polymer beschrieben (vgl. Harismiadis und Szleifer (1994), Wichert und Hall (1994), Yethiraj et al. (1992)). In der Regel ergeben die Simulationsrechnungen einen Zusammenhang zwischen dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten und der Kettenlänge n (und damit der Molmasse) des Polymers gemäß: $(A_2 / n^2) \approx n^{-\alpha}$, wobei α ein Parameter ist, der zum einen von dem untersuchten System, zum anderen von dem zugrunde gelegten Modell zur Beschreibung der molekularen Eigenschaften (z.B. starre Polymerkette) abhängt. Da noch keine Ergebnisse von Simulationsrechnungen zur Beschreibung von Systemen des Typs Wasser/Polymer vorliegen, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit darauf nicht weiter eingegangen.

Ist im Lösungsmittel nicht ein monodisperses, sondern ein polydisperses Polymer gelöst, so ergibt eine analoge Betrachtung für die Aktivität des Lösungsmittels:

$$\ln a_1 = -\frac{c_s}{\rho_1} \left(\frac{1}{M_n} + A_2^{osm} c_s + A_3^{osm} c_s^2 + \dots \right) \quad (2-27)$$

Zu beachten ist, dass diese Gleichung der Gleichung (2-24) sehr ähnlich ist, jedoch an die Stelle der Molmasse des monodispersen Polymers M_2 die anzahlgemittelte Molmasse M_n des polydispersen Polymers tritt:

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2-28)$$

c_s ist die gesamte Konzentration des polydispersen Polymers in der Lösung:

$$c_s = \sum_{i=2}^N c_i \quad (2-29)$$

Die zweiten und dritten osmotischen Virialkoeffizienten eines in einem Lösungsmittel gelösten polydispersen Polymeren sind ebenfalls mit einer gewichteten Mittelung aus den gemischten Virialkoeffizienten A_{ij} bzw. A_{ijk} zu bilden:

$$A_2^{osm} = \sum_{i=2}^N \sum_{j=2}^N \xi_i \xi_j A_{ij} \quad (2-30)$$

$$A_3^{osm} = \sum_{i=2}^N \sum_{j=2}^N \sum_{k=2}^N \xi_i \xi_j \xi_k A_{ijk} \quad (2-31)$$

ξ_i sind die Massenanteile der in der polydispersen Polymercharge enthaltenen monodispersen Komponente i .

Die gemischten Virialkoeffizienten A_{ij} und A_{ijk} ($i \neq j \neq k$) stehen in direktem Zusammenhang mit den zuvor betrachteten Größen a_{ij} und a_{ijk} analog den Gleichungen (2-17) und (2-18):

$$A_{ij} = \frac{1}{2M_{n,i}} \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_j} \right|_{\text{reines LM}} = \frac{a_{ij}}{2M_{n,i}} \quad (2-32)$$

$$A_{ijk} = \frac{1}{3M_{n,i}} \left. \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial c_i \partial c_k} \right|_{\text{reines LM}} = \frac{a_{ijk}}{3M_{n,i}} \quad (2-33)$$

Dabei ist $M_{n,i}$ die anzahlgemittelte Molmasse des Polymers i . Für den Sonderfall $N = 2$ geht die Gleichung (2-27) in die osmotische Virialgleichung für ein Binärsystem (Gleichung (2-24)) über. Weiterhin geht diese Gleichung für den Fall molmasseunabhängiger Polymer-Polymer-Virialkoeffizienten a_{ij} und a_{ijk} ebenfalls in die Gleichung (2-24) über.

Eine andere Formulierung einer osmotischen Virialgleichung, die üblicherweise zur Beschreibung des osmotischen Druck π^* einer Lösung eines polydispersen Polymers benutzt wird, erhält man aus einer analogen Herleitung bei konstanter Temperatur und konstantem chemischem Potential μ_1 des Lösungsmittels:

$$\pi^* = c_s RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2^{osm} c_s + A_3^{osm} c_s^2 + \dots \right) \quad (2-34)$$

wobei die Virialkoeffizienten A_2^{osm} und A_3^{osm} mit den Koeffizienten der Gleichung (2-27) bis (2-33) identisch sind.

Zur Bestimmung der Größen M_n , A_2^{osm} und A_3^{osm} der osmotischen Virialgleichung (2-27) und (2-34) aus experimentellen Untersuchungen werden die Messwerte für die Aktivität von Wasser häufig in Form der sogenannten reduzierten Wasseraktivität $-\rho_1 \ln a_1 / c_s$ bzw. des reduzierten osmotischen Drucks $\pi^* / (c_s RT)$ über der Konzentration c_s aufgetragen:

$$-\frac{\rho_1 \ln a_1}{c_s} = \frac{\pi^*}{c_s RT} = \frac{1}{M_n} + A_2^{osm} c_s + A_3^{osm} c_s^2 \quad (2-35)$$

M_n erhält man dann aus dem Ordinatenabschnitt, A_2^{osm} aus der Steigung und A_3^{osm} aus der Krümmung der Ausgleichkurve durch die Messwerte bei $c_s = 0$. Man erkennt, dass für eine zuverlässige Ermittlung von M_n , A_2^{osm} und A_3^{osm} Messwerte sowohl für hochverdünnte Lösungen als auch für höhere Polymerkonzentrationen benötigt werden.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Einführung

Ziel der experimentellen Arbeit war die Bestimmung des Phasenverhaltens ternärer Systeme Polymer / Salz / Wasser bei 25° und 65°C sowie die Bestimmung der Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen der in den ternären Systemen verwendeten Polymere. Der experimentell zugängliche Bereich ist aufgrund der hohen Viskosität von Polymer-Lösungen in der Regel auf unter 50 Massen-% (abhängig von der Art und Molmasse des Polymers) beschränkt.

Die experimentellen Untersuchungen zum Phasenverhalten der ternären Systeme erfolgten in zwei Stufen. Zunächst wurde die Ausdehnung der Mischungslücke durch Messungen der Trübungskurven bestimmt und danach in getrennten Experimenten die Zusammensetzung koexistierender Phasen ermittelt.

Die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Trübungskurve wird im Kapitel 3.3 beschrieben. Die Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wird im Kapitel 3.4 beschrieben. Darüber hinaus wurde die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen der Polymere durch Untersuchungen mit der isopiestic Methode ermittelt. Daraus lassen sich die Wechselwirkungen zwischen in Wasser gelösten nichtflüchtigen Stoffen gewinnen.

3.2 Isopiestic Messungen

3.2.1 Experimentelle Vorgehensweise

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Aktivität von Wasser in wässrigen Polymer-Lösungen mit Hilfe der isopiestic Methode gemessen. Die dazu verwendete Anlage wurde in früheren Arbeiten (Tintinger (1995), Kany (1998), Lammertz (2004)) entwickelt und erprobt. Ein Schema einer typischen Anlage ist in der Abbildung 3-1 gezeigt.

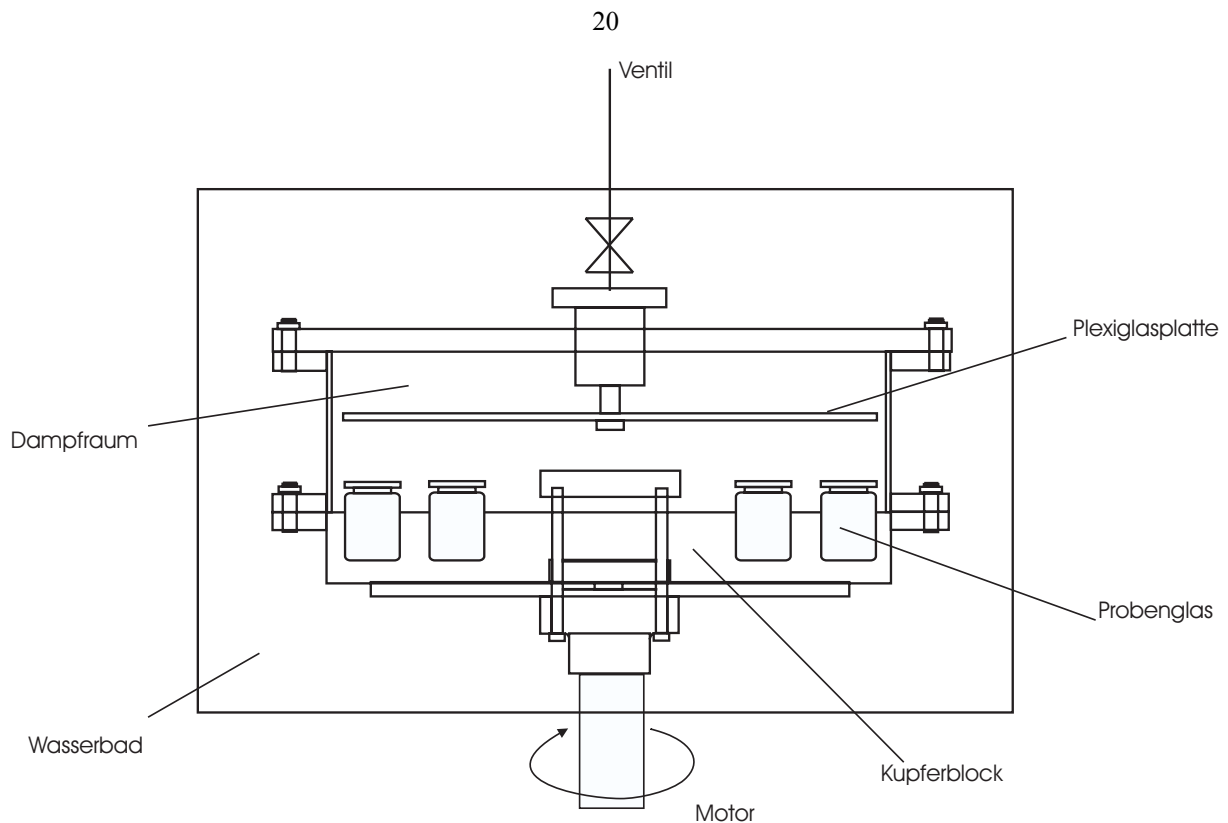


Abbildung 3-1. Isopiestisches Messverfahren

Die Apparatur besteht aus einem Kupferblock, in dem mehrere (hier 24) Stahlzellen kreisförmig in einem evakuierbaren Behälter angeordnet sind. Der Behälter befindet sich in einem mit einem Kryostaten temperierten Wasserbad. Die Zellen haben ein Volumen von ca. 5 cm^3 und sind mit einem von außen zu öffnenden Deckel versehen. Während eines Experiments sind sie mit ca. 1 cm^3 einer wässrigen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes (z. B. eines Polymeren oder eines Salzes) befüllt. Die Massen der nichtflüchtigen, gelösten Stoffe sind aus der Einwaage genau bekannt. Der Raum über den Zellen wird verschlossen und evakuiert. Die Deckel der Zellen werden geöffnet. Wasser gelangt über die Dampfphase von einer zur anderen Zelle bis der Partialdruck von Wasser (und damit die Aktivität des Wassers) in allen Zellen gleich groß ist. Einige Zellen (in der Regel sechs Zellen) enthalten wässrige Lösungen einer Referenzsubstanz. Nach der Einstellung des Phasengleichgewichts werden die Zellen geschlossen, entnommen, gewogen und somit die Konzentration der gelösten Stoffe in der wässrigen Lösung ermittelt. Für die Referenzsubstanz ist die Aktivität von Wasser als Funktion von Konzentration und Temperatur bekannt. Daraus erhält man die Aktivitäten von Wasser in den untersuchten Lösungen. Die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts beträgt ca. 2-3 Wochen. Um eine sichere Einstellung des Phasengleichgewichts zu gewährleisten, wurde die Versuchsdauer auf ca. 4 Wochen ausgedehnt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde als Referenzsubstanz

Natriumchlorid verwendet und die Aktivität von Wasser in Lösungen von NaCl mit dem Ansatz für die Gibbssche Exzessenergie von Pitzer (1984) berechnet.

Die experimentelle Unsicherheit in der Konzentration eines gelösten Stoffes ist kleiner als 0,5 Massen-%, die der Aktivität von Wasser wird auf $\pm 0,001$ geschätzt.

3.2.2 Ergebnisse der isopiestic Messungen

In der Tabelle 3.1 sind Angaben zu den in der vorliegenden Arbeit mit isopiestic Messungen untersuchten Lösungen gemacht. Wässrige Lösungen des hochmolekularen Polymers PVP 90 konnten wegen zu großer Viskosität der Polymer-Lösungen nicht untersucht werden. Die Ergebnisse für PVP 30 und PVP 17 bei 25°C wurden von Kany (1998) übernommen.

Tabelle 3.1 Untersuchte Polymerlösungen

System	Polymerlösung	
	25°C	65°C
PVP 17		+
PVP 30		+
QVI	+	+
PQVI (2)	+	+
PQVI (3)	+	+
PQVI (4)	+	+
P(VP/QVI)-120	+	+
P(VP/QVI)-121	+	+
P(VP/QVI)-126	+	+
P(VP/QVI)-239	+	+
P(VP/QVI)-241	+	+
P(VP/QVI)-242	+	+
Sokalan 7	+	+
Sokalan 70	+	+
Maleinsäure	+	+

Die meisten der verwendeten Stoffe (QVI, PQVI, P(VP/QVI), Sokalan) standen nur in wässriger Lösung zur Verfügung. Der Feststoffgehalt dieser Lösungen wurde mit Hilfe der Gefriertrocknung bestimmt. Die experimentelle Unsicherheit bei der Bestimmung des

Feststoffgehalts wird auf $\pm 0,004$ g/g geschätzt. In der Tabelle 3.2 sind die Feststoffgehalte dieser Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 3.2 Polymergehalt wässriger Lösungen der Polymeren

Polymer	ξ_{Polymer} (g/g)
QVI	0,4518
PQVI (2)	0,4463
PQVI (3)	0,4544
PQVI (4)	0,4523
P(VP/QVI)-120	0,2253
P(VP/QVI)-121	0,2128
P(VP/QVI)-126	0,2251
P(VP/QVI)-239	0,4252
P(VP/QVI)-241	0,3776
P(VP/QVI)-242	0,3845
Sokalan 7	0,4220
Sokalan 70	0,2891

Bei den Kopolymeren wurde das Verhältnis der Monomereinheiten vom Hersteller (BASF AG) angegeben. In der Tabelle 3.3 sind diese Verhältnisse zusammengestellt.

Tabelle 3.3 Verhältnis zwischen VP-Monomereinheit und QVI-Monomereinheit

Copolymer	Verhältnis VP/QVI (mass. %)
P(VP/QVI)-120	80/20
P(VP/QVI)-121	95/5
P(VP/QVI)-126	90/10
P(VP/QVI)-239	90/10
P(VP/QVI)-241	80/20
P(VP/QVI)-242	95/5

Die Ergebnisse der isopiestic Messungen sind im Anhang in den Tabellen A-11 bis A-14 und in der Abbildung A.2.2 zusammengestellt. Sie werden im Folgenden auszugsweise in einigen Abbildungen vorgestellt und diskutiert.

Die Abbildung 3-2 zeigt die Aktivität von Wasser als Funktion der Konzentration der beiden untersuchten PVP-Polymere bei 65°C.

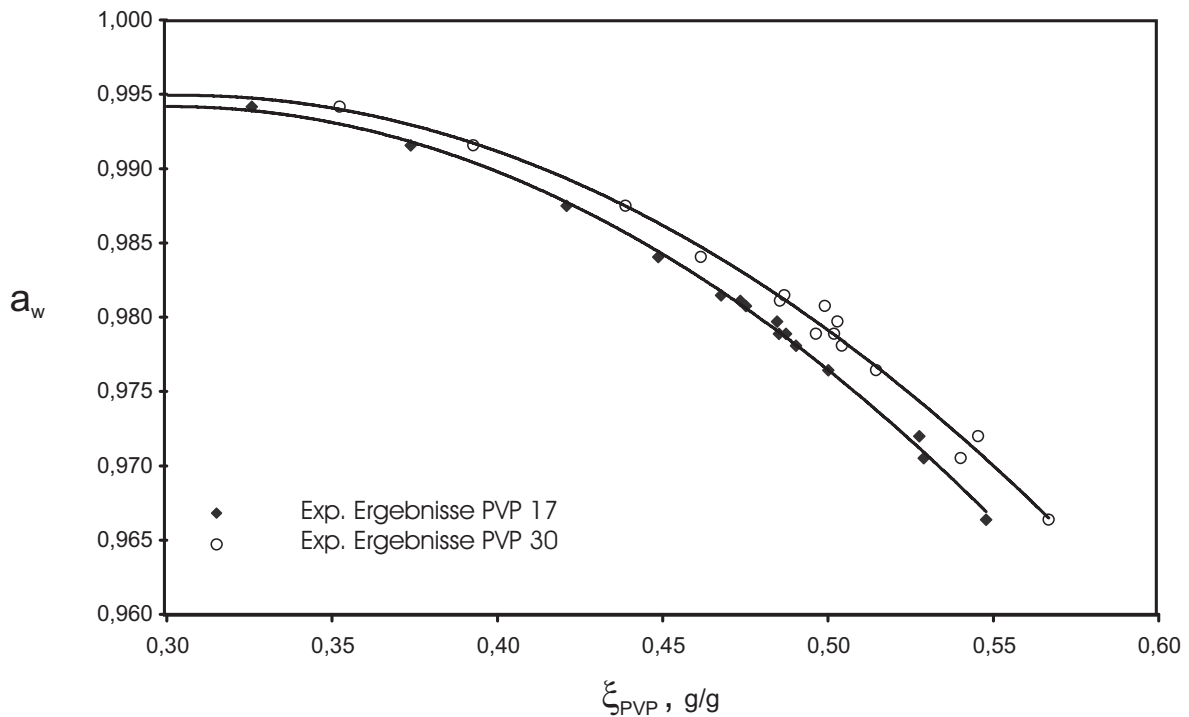


Abbildung 3-2. Die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von PVP bei 65°C

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Konzentrationsbereich von ca. 30 bis ca. 60 Massen-% PVP durchgeführt. Bei niedrigeren Konzentrationen weicht die Aktivität von Wasser nur sehr wenig vom Zahlenwert „eins“ ab, so dass wegen der experimentellen Unsicherheit von $\Delta a_1 = \pm 0,001$ Messungen nicht zweckmäßig sind. In Bereich höherer Polymerkonzentrationen sind die Lösungen sehr zäh, so dass sie nicht mehr ausreichend durchmischt werden können und die Einstellung des Gleichgewichts innerhalb der Flüssigkeit nicht gewährleistet ist.

Die Abbildung 3-2 zeigt einen geringen Einfluss der Konzentration der Polymere auf die Aktivität von Wasser, so dass selbst bei hohen Polymerkonzentrationen die Aktivität von Wasser in den Polymerlösungen nur wenig von der von reinem Wasser abweicht (z. B. bei 50 Massen-% PVP nur um 2%). Darüber hinaus erkennt man nur einen geringen Einfluss der Molmasse von PVP auf die Aktivität von Wasser. Bei ca. 50 Massen-% des Polymeren verringert sich die Aktivität von Wasser bei einer Erhöhung der anzahlgemittelten Molmasse von ca. 4000 (PVP 17) auf ca. 8000 (PVP 30) nur um etwa 0,2%.

Die Abbildung 3-3 zeigt die selben experimentellen Ergebnisse in Form des reduzierten osmotischen Drucks π^* (Gl 2-35), der über der Polymerkonzentration c_s aufgetragen ist. In dieser Darstellung erhält man aus dem Ordinatenabschnitt die anzahlgemittelte Molmasse des Polymeren und aus der Steigung und der Krümmung des Verlaufs der experimentellen

Ergebnisse bei $c_s = 0$ den zweiten und dritten osmotischen Virialkoeffizienten. Man erkennt, dass – da die Messwerte bei höherer Polymerkonzentration ermittelt wurden – diese Größen aus den Ergebnissen der vorhergehenden Arbeiten nicht zuverlässig bestimmt werden können.

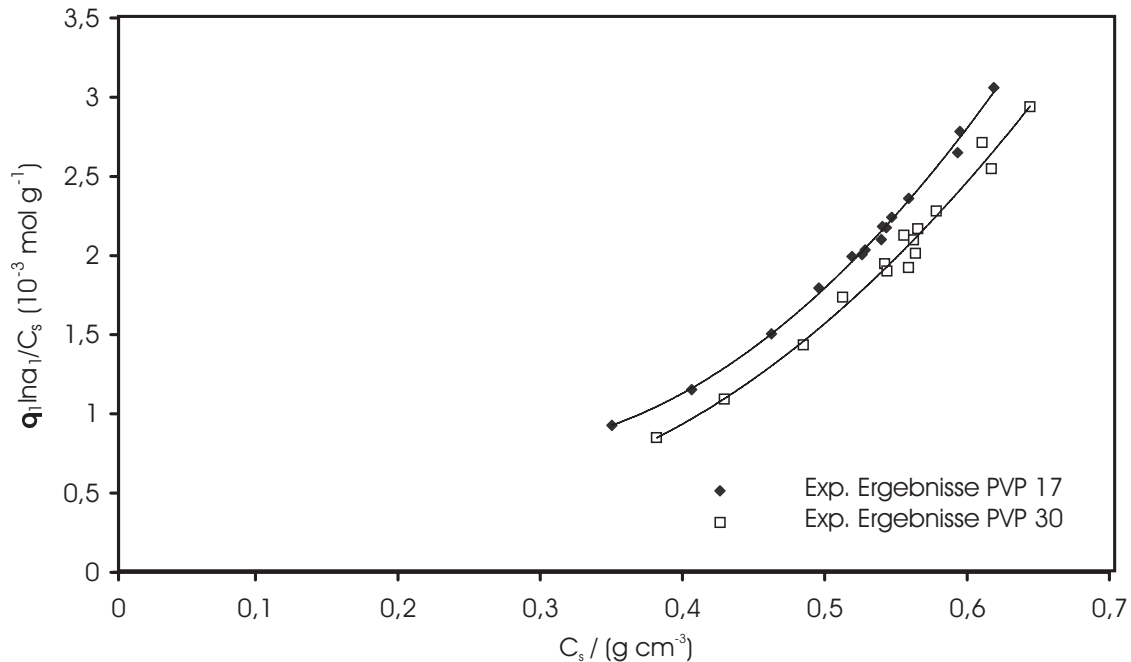


Abbildung 3-3. Reduzierte Wasseraktivität in wässrigen Lösungen von PVP 17 und PVP 30 bei 65°C

Um die Darstellung übersichtlicher zu gestalten (und insbesondere auch bei Verwendung von Polyelektrolyten) wird im Folgenden (anstelle der Aktivität des Wassers) der osmotische Koeffizient der untersuchten Lösungen über der Konzentration des Polymeren aufgetragen. Der osmotische Koeffizient ist definiert als der natürliche Logarithmus der Aktivität des Lösungsmittels in einer realen Mischung bezogen auf den natürlichen Logarithmus der Aktivität des Lösungsmittels in einer „idealen Mischung“. Die „ideale Mischung“ wird hier mit dem Konzentrationsmaß „Molalität“ definiert.

$$\ln a_{w \text{ id. Mischung}} = -\frac{m_p M_w}{1000} \quad (3-1)$$

Für ionische Polymere erhält man unter Verwendung des Konzentrationsmaßes „Molalität“ der Polymerlösung unter der Annahme der vollständigen Dissoziation (wobei aus einem Polymermolekül ν_{mono}^{PE} Ionen dissoziieren):

$$\ln a_{w \text{ id. Mischung}} = - \frac{\bar{m}_{PE} (1 + v_{mono}^{PE}) M_w}{1000} \quad (3-2)$$

Die Abbildung 3-4 zeigt Ergebnisse der isopiastischen Messungen in wässrigen Lösungen der neutralen Polymere PVP 17 und PVP 30 bei 65°C in Form einer Auftragung des osmotischen Koeffizienten über dem Massenanteil des jeweiligen Polymeren in der wässrigen Lösung. Man erkennt einerseits, dass der osmotische Koeffizient größer als „eins“ ist und mit steigender Polymerkonzentration zunimmt und andererseits, dass der Einfluss der Molmasse in dieser Auftragung deutlich zum Ausdruck kommt. Dabei nimmt erwartungsgemäß der osmotische Koeffizient (bei gleichem Massenanteil der Polymere) mit steigender Molmasse ab.

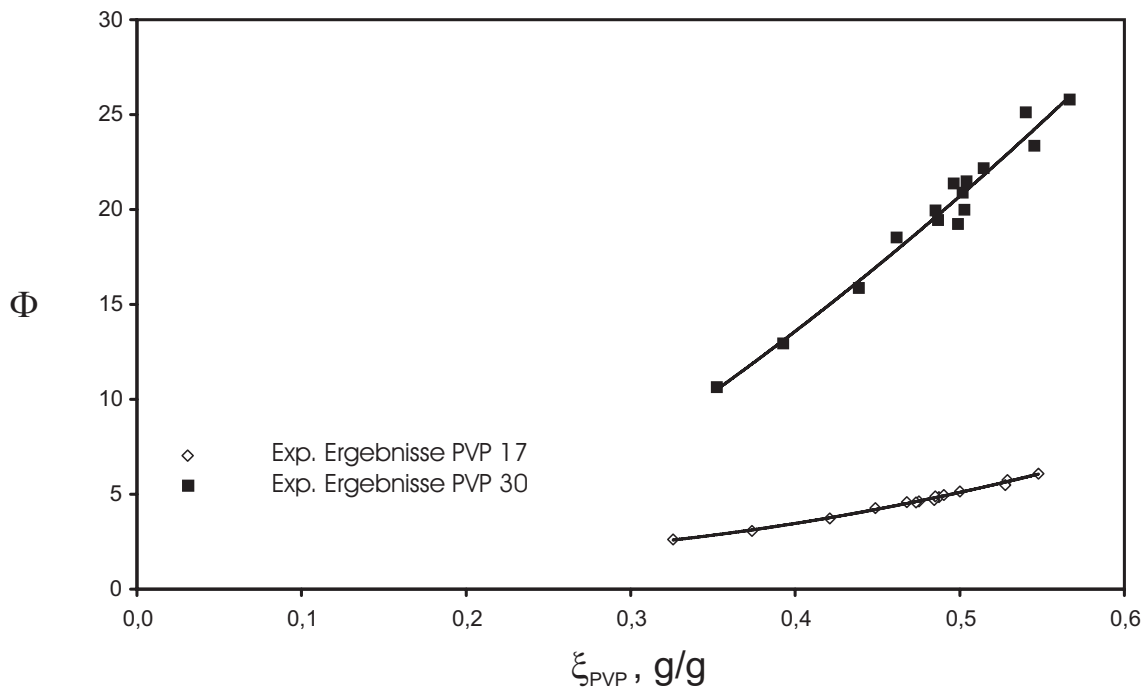


Abbildung 3-4. Einfluss der Molmasse auf den osmotischen Koeffizienten im System PVP-Wasser bei 65°C

Die Abbildung 3-5 zeigt die Ergebnisse der isopiastischen Messungen an wässrigen Lösungen des Monomeren QVI bei 25°C und 65°C. Für diese Darstellung wurde QVI als vollständig dissoziiert angenommen. Die experimentellen Ergebnisse überdecken den Konzentrationsbereich von ca. 10 bis 35 Massen-% QVI in den wässrigen Lösungen. Im Rahmen der Streuung der Messergebnisse zeigt sich weder ein Konzentrations- noch ein Temperatureinfluss auf den osmotischen Koeffizienten. Dieser ist kleiner als „eins“ was z.

B. daraus resultieren kann, dass QVI in wässrigen Lösungen (entgegen der Annahme bei der Berechnung des osmotischen Drucks der „idealen Mischung“) nicht vollständig dissoziiert.

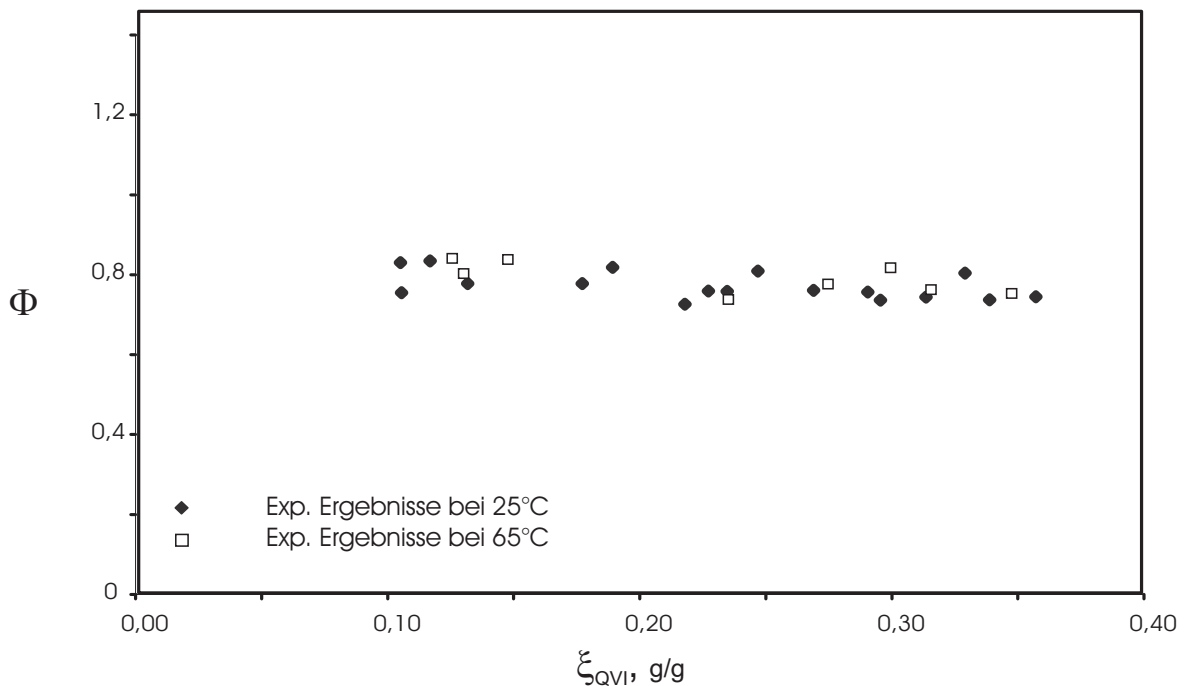


Abbildung 3-5. Temperatureinfluss auf den osmotischen Koeffizienten im System QVI-Wasser bei 25°C und 65°C.

Die Abbildung 3-6 zeigt die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mit den drei QVI-Polymeren bei 25°C in Form des osmotischen Koeffizienten. Dabei wird bei der Berechnung des osmotischen Drucks der „idealen Mischung“ von einer vollständigen Dissoziation der QVI-Gruppe ausgegangen. Der osmotische Koeffizient beträgt im Konzentrationsbereich zwischen etwa 20 und 50 Massen-% PQVI zwischen etwa 0,25 und 0,40. Er ist damit deutlich geringer als bei den Lösungen des Monomeren (vgl. Abbildung 3-5). Die Ergebnisse für die drei untersuchten PQVI-Proben unterscheiden sich kaum, obwohl sich die Molmassen um einen Faktor „zwei“ unterscheiden (Tabelle 2.2). Die starke Abweichung des osmotischen Koeffizienten vom Zahlenwert „eins“ bei vergleichsweise geringer Polymerkonzentration resultiert aus der unvollständigen Dissoziation (bzw. der Gegenionencondensation).

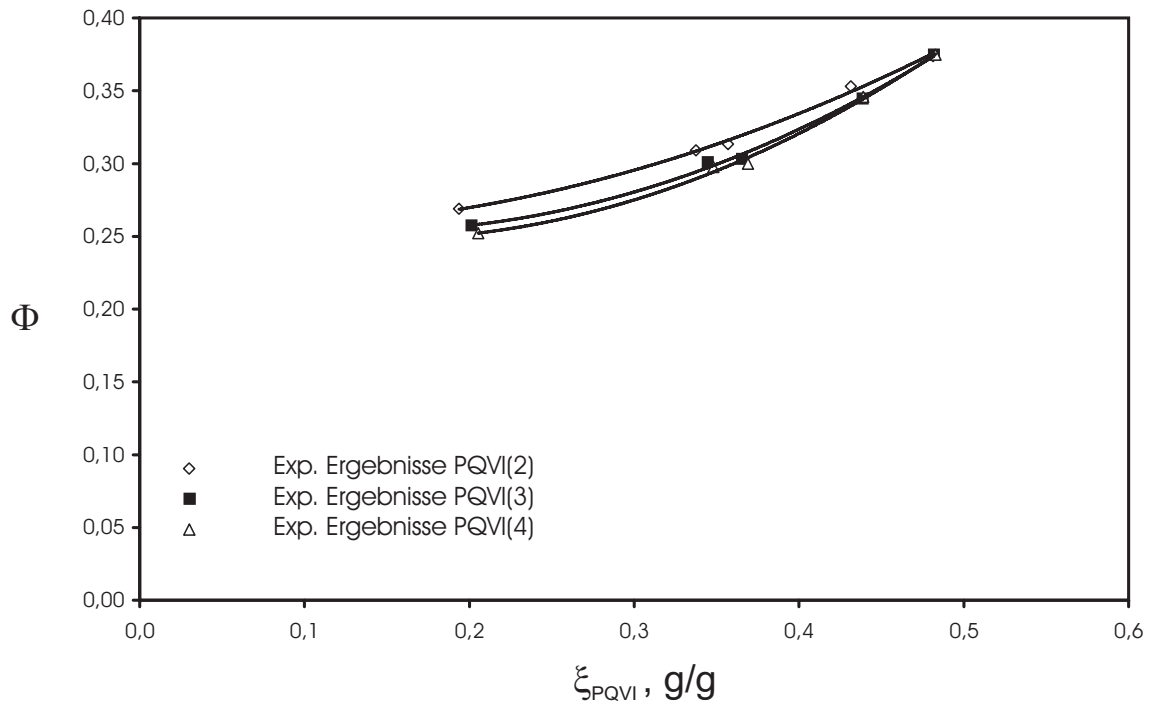


Abbildung 3-6. Einfluss der Molmasse auf den osmotischen Koeffizienten im System PQVI-Wasser bei 25°C

Die Abbildung 3-7 und 3-8 zeigen die experimentellen Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in Lösungen der drei Kopolymere P(VP/QVI)-120, P(VP/QVI)-121 und P(VP/QVI)-126 bei 25°C und 65°C wiederum in einer Auftragung des osmotischen Koeffizienten über dem Massenanteil der Polymere in der Lösung. Dabei wurde wiederum bei der Berechnung des osmotischen Drucks der „idealen Mischung“ von einer vollständigen Dissoziation der QVI-Gruppen ausgegangen. Wie die Abbildung 3-7 zeigt, nimmt mit steigendem Polymergehalt bei allen drei untersuchten Kopolymeren der osmotische Koeffizient zu. Die Molmassen der drei verwendeten Kopolymere unterscheiden sich nicht sehr stark (43000 bis 66000, Tabelle 2.1), jedoch ist das Verhältnis von VP zu QVI in allen drei Kopolymeren unterschiedlich (Tabelle 3.3). Bei festgehaltenem Massenanteil der Polymere nimmt der osmotische Koeffizient mit steigendem QVI-Anteil ab. So liegen alle gemessenen osmotischen Koeffizienten bei P(VP/QVI)-121 mit 5 Massen-% QVI und 95 Massen-% VP über, bei P(VP/QVI)-120 mit 20 Massen-% QVI und 80 Massen-% VP unter dem Zahlenwert „eins“.

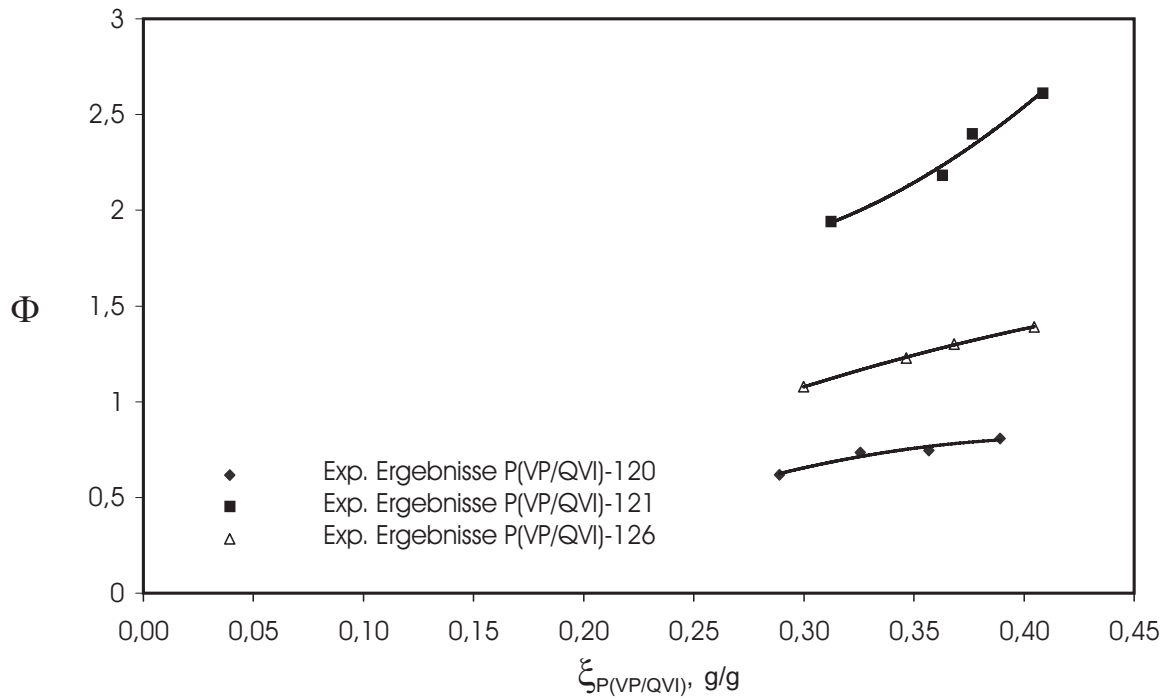


Abbildung 3-7. Einfluss der Art der Monomereinheit auf den osmotischen Koeffizienten im System P(VP/QVI)-Wasser bei 25°C

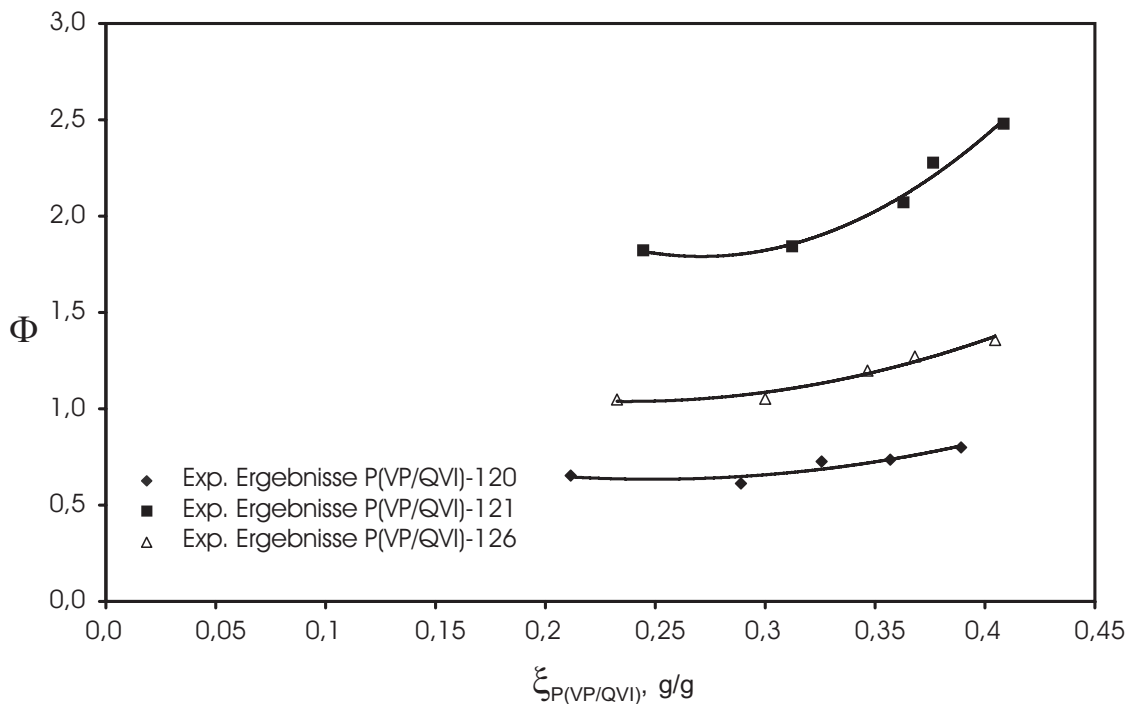


Abbildung 3-8. Einfluss der Art der Monomereinheit auf den osmotischen Koeffizienten im System P(VP/QVI)-Wasser bei 65°C

Die Abbildung 3-9 zeigt als Beispiel für die Ergebnisse der isopiastischen Untersuchungen an wässrigen Lösungen der restlichen in der vorliegenden Arbeit betrachteten nichtflüchtigen Stoffe (Maleinsäure, Sokalan 7 und Sokalan 70) den osmotischen

Koeffizienten von Maleinsäure bei 25°C und 65°C. Für die Berechnung der Aktivität von Wasser in der idealen Mischung wurde Maleinsäure als vollständig dissoziiert angenommen. Die Messwerte überdecken den Konzentrationsbereich von etwa 10 bis 35 Massen-% Maleinsäure. Im Rahmen der Streuung weichen die experimentell bestimmten Zahlenwerte für die Aktivität von Wasser nur wenig von Zahlenwerten für die „ideale Mischung“ ab. Auch ein Einfluss der Temperatur ist kaum zu erkennen.

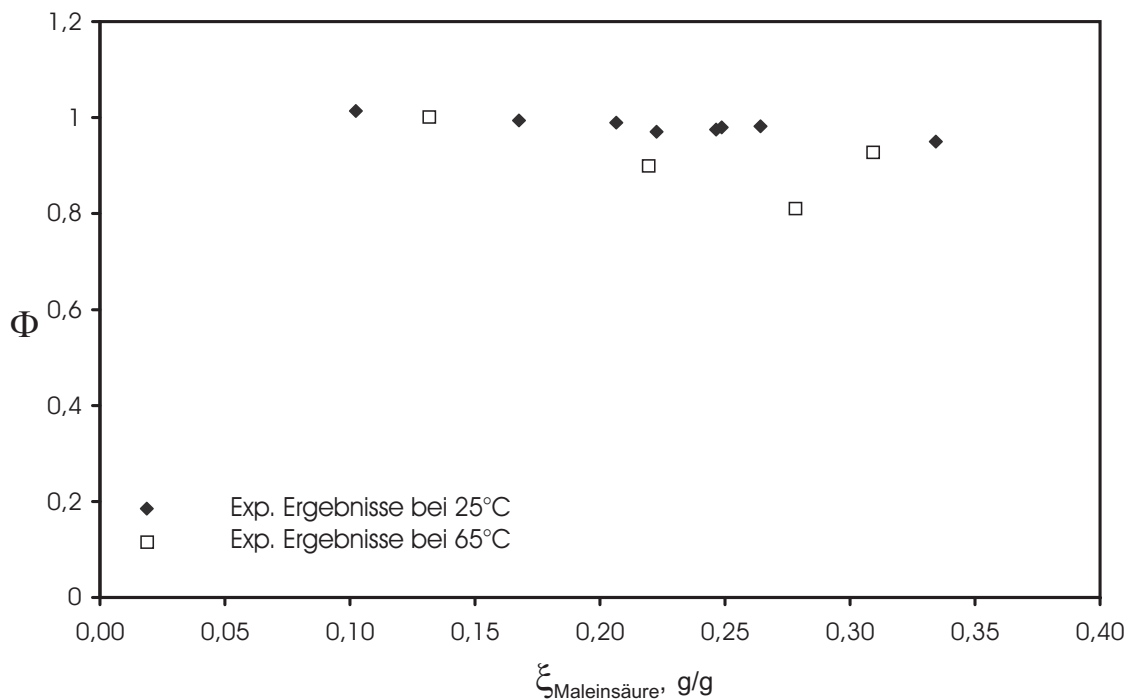


Abbildung 3-9. Temperatureinfluss auf den osmotischen Koeffizienten im System Maleinsäure-Wasser bei 25°C und 65°C.

3.3 Trübungskurven

3.3.1 Phasenverhalten von Polymerlösungen

In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass ein polydisperses Polymer wie ein reiner Stoff behandelt werden kann. Das Phasenverhalten des ternären Systems Polymer-Natriumsulfat-Wasser ist schematisch in der Abbildung 3-10 in einem Gibbsschen Dreiecksdiagramm dargestellt.

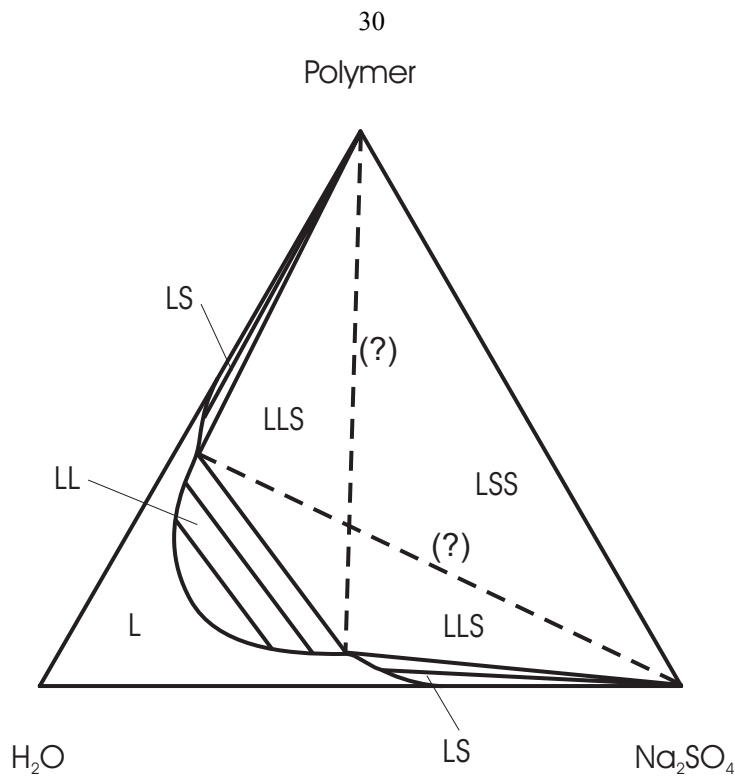


Abbildung 3-10. Phasenverhalten mit einer Flüssig-Flüssig Mischungslücke

Man erkennt ein homogenes, flüssiges Gebiet (L), ein Flüssig-Flüssig-Zweiphasengebiet (LL), zwei Fest-Flüssig-Dreiphasengebiete (LS) und zwei Dreiphasengebiete aus zwei Flüssigphasen und einem Feststoff (LLS) bzw. zwei Feststoffen und einer Flüssigphase (LSS). In der Abbildung 3-10 (sowie in den Abbildung 3-11 und 3-12) sind jeweils zwei Vorschläge für den Verlauf der Trennlinie zwischen den beiden Dreiphasengebieten skizziert, da nicht bekannt ist, welches Verhalten von den untersuchten Systemen in diesem Bereich gezeigt wird.

Die Kurve, welche das Zweiphasengebiet (LL) vom einphasigen Gebiet (L) trennt kann eine starke Ausbuchtung haben (Abbildung 3-11), sie kann aber auch sehr flach verlaufen (Abbildung 3-12). Dann sind Experimente zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht kaum möglich.

Polymer

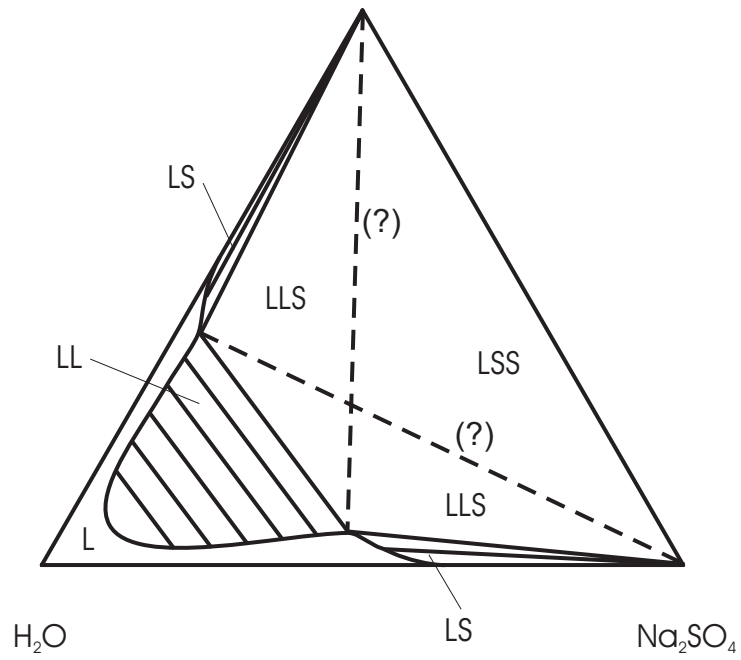


Abbildung 3-11. Phasenverhalten mit großer Flüssig-Flüssig Mischungslücke

Polymer

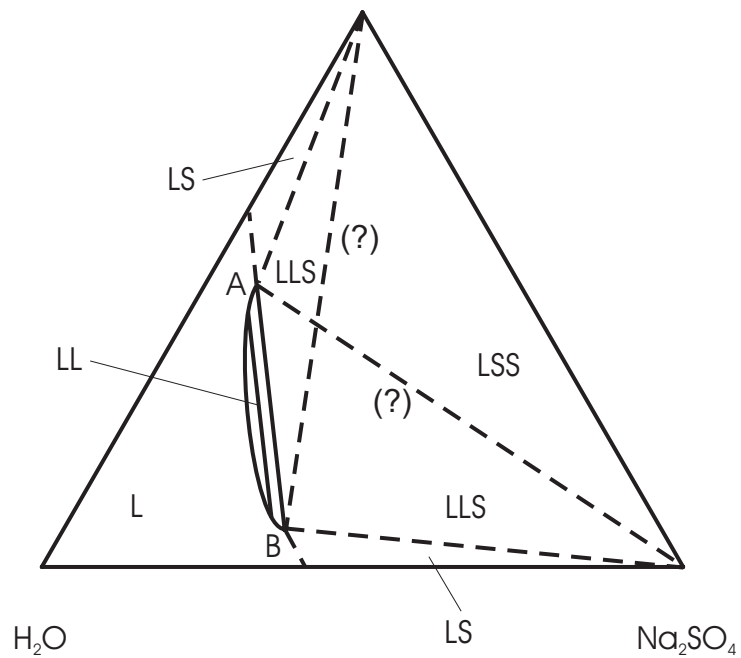


Abbildung 3-12. Phasenverhalten mit kleiner Flüssig-Flüssig Mischungslücke

3.3.2 Experimentelle Vorgehensweise

Bei der Bestimmung der Trübungskurven wurde folgendermaßen vorgegangen: in ein verschließbares, thermostatisiertes Zentrifugenglas wurden ca. 8 g einer wässrigen Lösung eines Polymeren eingewogen. Die Zusammensetzung dieser wässrigen Lösung war aus der Herstellung bekannt, sie ist in der Abbildung 3-13 durch den Punkt A gekennzeichnet.

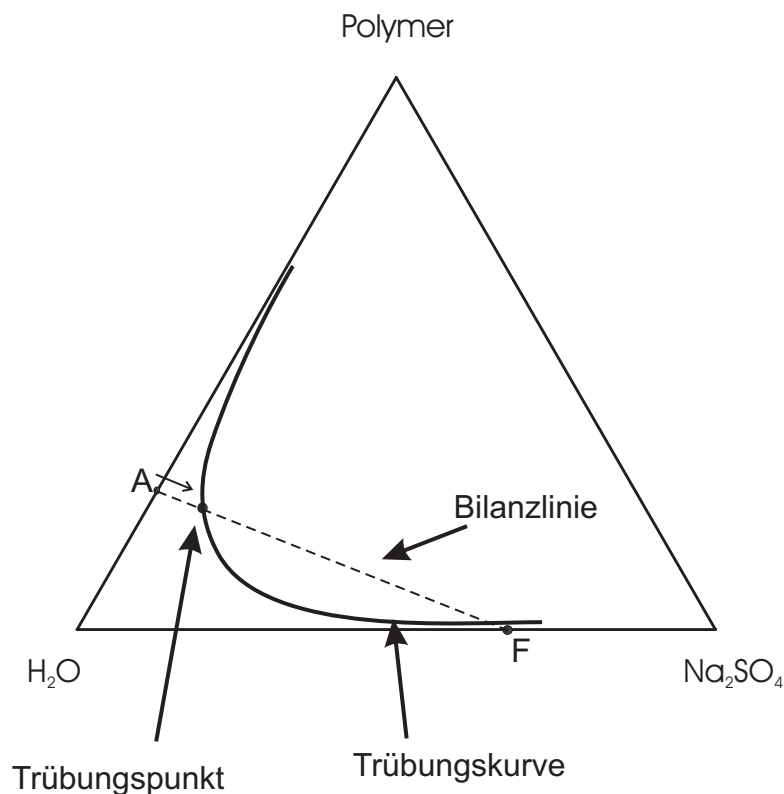


Abbildung 3-13. Schematische Vorgehensweise zur Bestimmung der Trübungskurve

Zu dieser Lösung wurde unter Rühren tropfenweise (mit einer Spritze) eine wässrige Lösung des Salzes zugegeben. Die Salzkonzentration in dieser Lösung war ebenfalls bekannt. Sie wird in der Abbildung 3-13 durch den Punkt F gekennzeichnet. Nach jeder Zugabe wurden die Zentrifugengläser wieder fest verschlossen und zur Minimierung von Verdunstungsverlusten mit Parafilm abgedichtet. Zwischen je zwei Zugaben wurde die Probe in einem Rührbehälter (Abbildung 3-14) thermostatisiert und unter Verwendung eines Magnetrührers gerührt. Durch diese Zugaben änderte sich die Zusammensetzung der Lösung ausgehend von Punkt A entlang der Bilanzlinie AF. Die Trübung wurde visuell festgestellt. Sobald sich im Gleichgewicht eine Trübung einstellte, wurde die weitere Zugabe der zweiten Lösung beendet. Zur Kontrolle wurde die Probe noch zwei Tage im

thermostatisierten Behälter aufbewahrt. War sie nach diesem Zeitraum immer noch trübe, wurde davon ausgegangen, dass der zweiphasige Zustand der Gleichgewichtszustand ist. Wurde sie im Laufe dieser Zeit wieder klar, d. h. einphasig, wurde bis zur erneuten Eintrübung wieder tropfenweise die Salzlösung zugegeben.

Aus den bekannten Massen von Wasser, Salz und Polymer wurde die Zusammensetzung der Lösung (Punkt auf der Trübungskurve) bestimmt. Zur Bestimmung des Verlaufs der Trübungskurve wurde dieses Vorgehen mit unterschiedlichen Ausgangslösungen wiederholt.

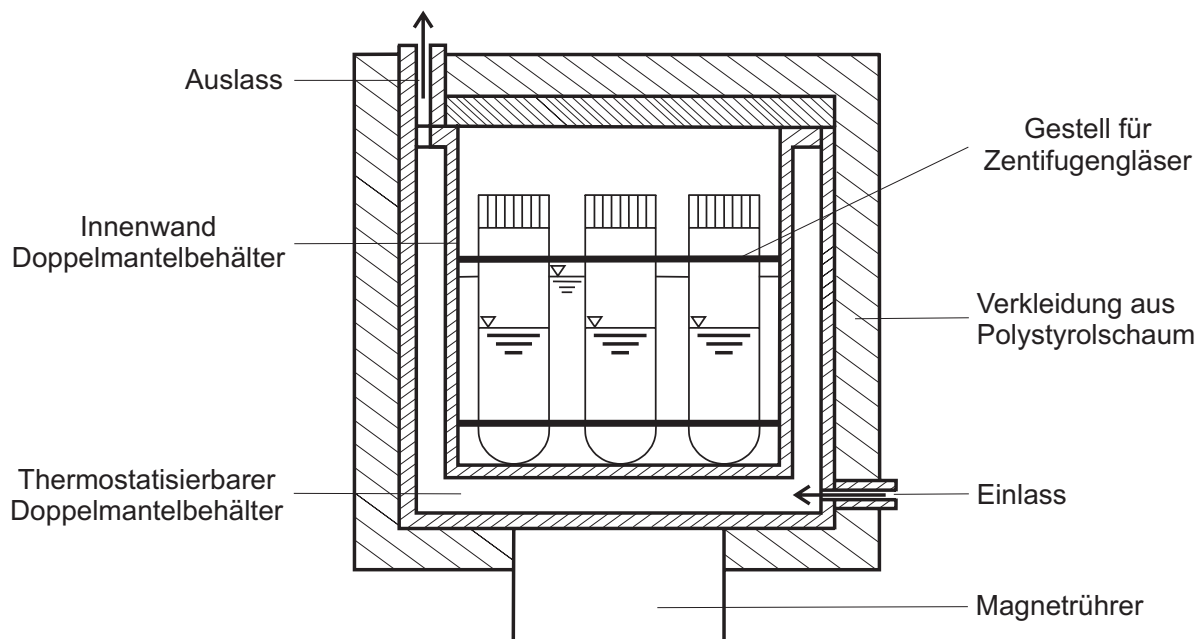


Abbildung 3-14. Doppelmantelbehälter zum Thermostatisieren der Probengläser

Die Messungen wurden durch analoge Untersuchungen ergänzt, bei denen die Punkte A und F in der Abbildung 3-13 vertauscht wurden.

3.3.3 Messgenauigkeit

Bei der Auswertung wird angenommen, dass die Trübungskurve im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten mit der Binodalkurve übereinstimmt.

Zur Abschätzung der experimentellen Unsicherheit kann man annehmen, dass vor der „letzten“ Zugabe eines Tropfens der zweiten wässrigen Lösung die Zusammensetzung der ternären Mischung noch im einphasigen Gebiet liegt und nach dem „letzten“ Tropfen schon im zweiphasigen Gebiet. Der Trübungspunkt wird deshalb aus der Zusammensetzung vor der letzten Zugabe und der durch einen „halben“ Tropfen verursachten Änderung berechnet.

Die experimentelle Unsicherheit wird aus der Hälfte der Menge (und der Zusammensetzung) des letzten Tropfens abgeschätzt.

Bei einer typischen Gesamteinwaage von $m_{\text{ges}} = 5\text{g}$ entspricht dies einem Fehler in der polymerarmen Phase von bis zu 0,07 Massen-% für das Salz und 0,001 Massen-% für das Polymer, bzw. 0,04 Massen-% für das Salz und 0,016 Massen-% für das Polymer in der polymerreichen Phase. Die Unsicherheiten können jedoch, durch das Auftreten metastabiler Zustände bedingt deutlich, größer werden. Aufgrund der Existenz metastabiler Zustände kann die Trübung allerdings – trotz ständigen Rührens – möglicherweise erst weit im metastabilen Bereich zwischen Binodal- und Spinodalkurve auftreten.

3.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Für 21 Systeme Polymer (Monomer)-Natriumsulfat-Wasser wurde der Verlauf der Trübungskurve bei 25°C und 65°C bestimmt. Die Tabelle 3.4 gibt eine Übersicht über die untersuchten Systeme. Die experimentellen Ergebnisse sind im Anhang in den Tabellen A.1.5 und A.1.6 angegeben und in den Abbildungen A.2.1 dargestellt.

Tabelle 3.4. Bestimmung der Trübungskurve: Übersicht über die bei 25°C und 65°C untersuchten Systeme

Polymer / Monomer	25°C	65°C
VP	+	+
PVP 17	+	+
PVP 30	+	+
PVP 90	+	+
VP+PVP 17	+	+
VP+PVP 30	+	+
VP+PVP 90	+	+
QVI	+	+
PQVI (2)	+	+
PQVI (3)	+	+
PQVI (4)	+	+
P(VP/QVI)-120	+	+
P(VP/QVI)-121	+	+
P(VP/QVI)-126	+	+
P(VP/QVI)-239	+	+
P(VP/QVI)-241	+	+
P(VP/QVI)-241	+	+
MS	+	+
ACS	+	+
Sokalan 7	+	+
Sokalan 70	+	+

3.3.4.1 Typische Trübungskurven

Die Abbildung 3-15 zeigt am Beispiel der Ergebnisse für das System VP-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C eine typische Trübungskurve.

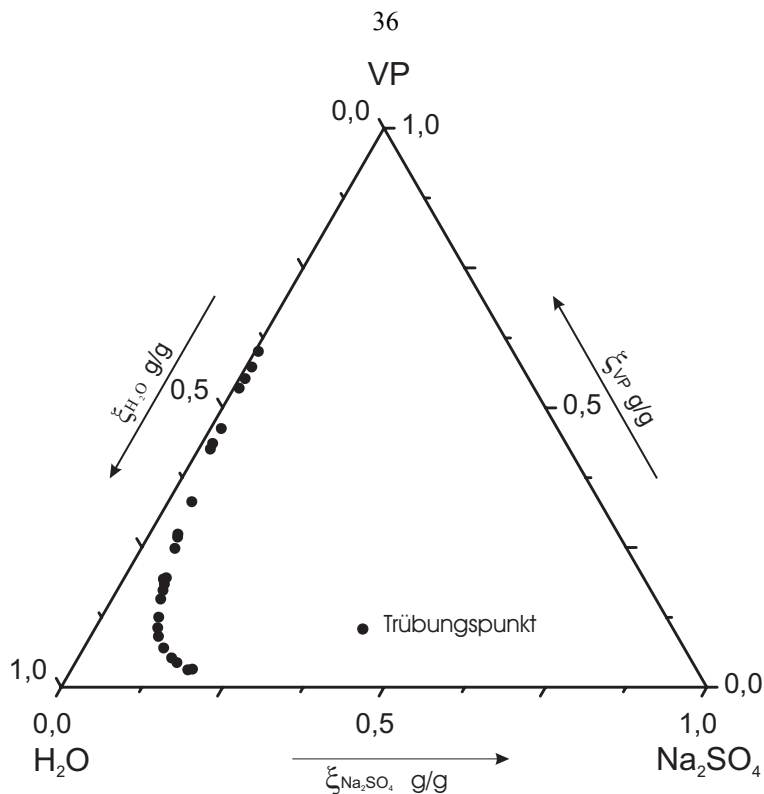


Abbildung 3-15. Trübungskurve des Systems VP- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

Auf der salzreichen Seite sind die experimentellen Untersuchungen durch die Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser bei 25°C (21,8 Massen-%) begrenzt.

Die an Polymeren (Monomeren) angereicherte Phase bildet bei allen untersuchten Systemen die Oberphase, die salzreiche Phase die Unterphase. Experimentell wurde nachgewiesen, dass bei höheren Temperaturen eine Polymerisationsreaktion stattfindet. Um diese Reaktion zu vermeiden, wurde der pH-Wert der Lösung auf $\text{pH} = 9$ gesetzt. Es wurde statt Wasser eine Pufferlösung (eine wässrige Lösung von Natriumtetraborat-decahydrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) mit einer Konzentration von 0,002 g/g) verwendet.

Die Abbildung 3-16 zeigt als Beispiel die Ergebnisse für das System PVP 17- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C . Oberhalb von etwa 35 Massen-% PVP konnten keine Messungen durchgeführt werden, da die hohe Viskosität der Lösung die Einstellung des Phasengleichgewichts zu stark behindert. Der salzreiche Ast der Trübungskurve endet bei der Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser (bei 25°C und 21,8 Massen-%).

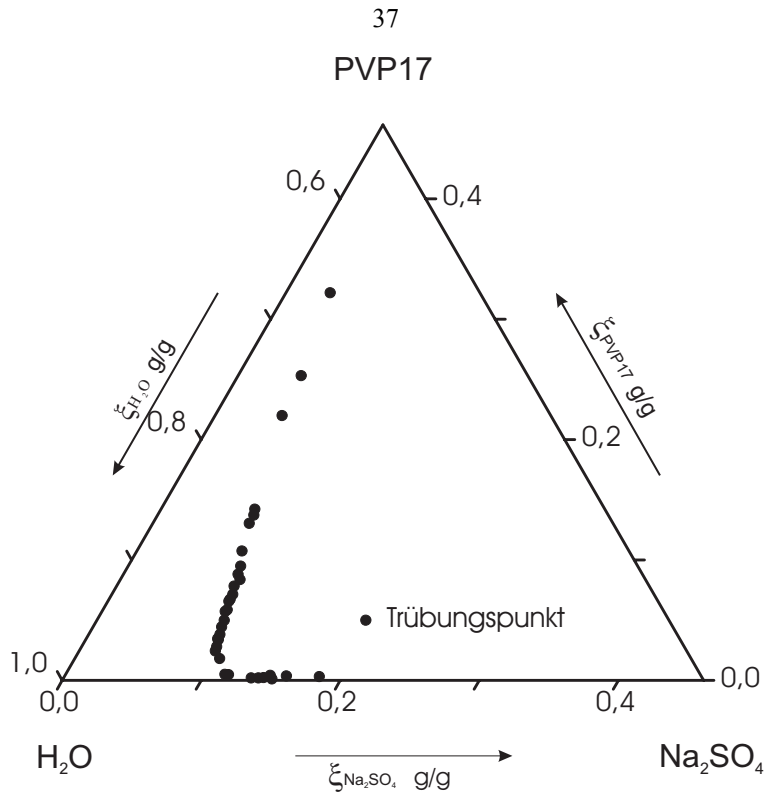


Abbildung 3-16. Trübungskurve des Systems PVP 17-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

In der Abbildung 3-16 ist die Asymmetrie im Verlauf der Trübungskurve auffällig. Während der salzreiche Ast praktisch bis zum Scheitelpunkt der Kurve nahe der das Binärsystem Salz-Wasser darstellenden Seite des Diagramms verläuft, liegt der polymerreiche Kurvenast deutlich von der das Binärsystem Polymer-Wasser kennzeichnenden Dreiecksseite entfernt. D. h. die salzreiche Phase enthält fast kein PVP, während die polymerreiche Phase relativ viel Natriumsulfat enthält.

Einige Systeme zeigen eine Trübungskurve ohne bzw. mit einer schwachen Ausprägung eines Scheitels. Die Abbildung 3-17 und 3-18 zeigen als Beispiele die Ergebnisse für Systeme mit dem ionischen Monomer QVI und dem Polyelektrolyten PQVI(3). Beide Stoffe wurden als wässrige Lösungen mit einem Massenanteil von ca. 45 % geliefert und nicht weiter aufkonzentriert. Die experimentellen Ergebnisse für die Trübungskurve verlaufen deshalb zwischen etwa 45 Massen-% QVI bzw. PQVI und der Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser. Im Vorgriff auf die folgenden Abschnitte soll noch erwähnt werden, dass die Trübungskurve in den Abbildung 3-17 und 3-18 ein einphasiges flüssiges Gebiet von einem fest-flüssig Zweiphasengebiet trennt.

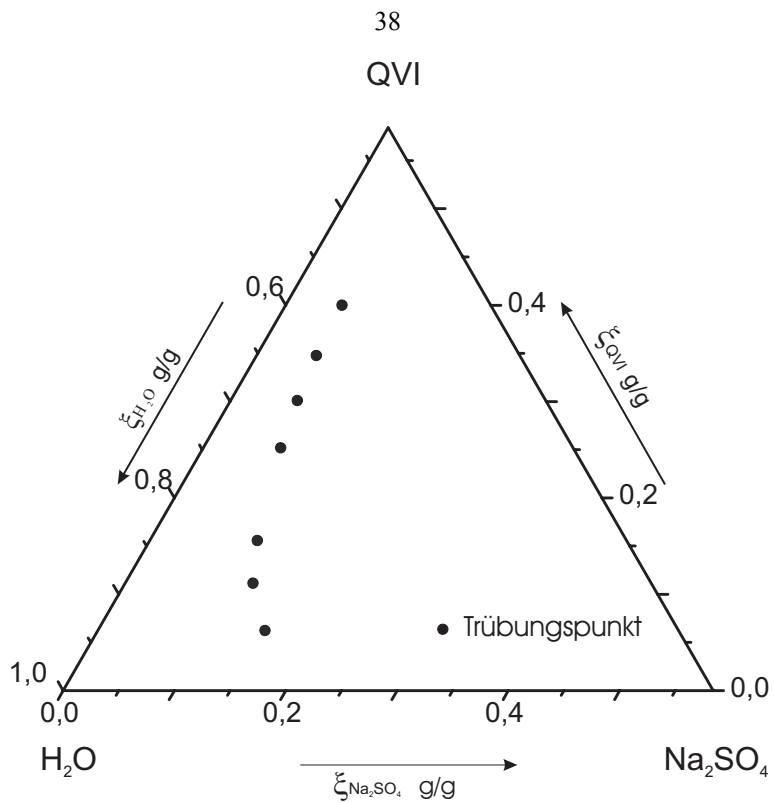


Abbildung 3-17. Trübungskurve des Systems QVI- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

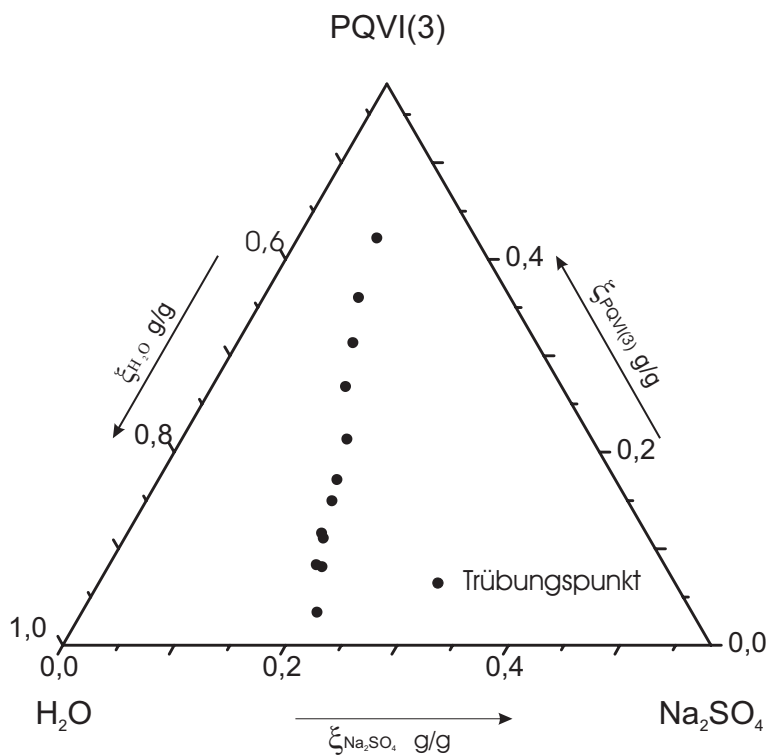


Abbildung 3-18. Trübungskurve des Systems PQVI (3)- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

Mit Kopolymeren aus VP und QVI wurde ein ähnlicher Verlauf der Trübungskurve wie in den analogen Systemen mit neutralen PVP-Polymeren beobachtet. Die Abbildung 3-19 zeigt

als Beispiel die Ergebnisse für das System P(VP/QVI)-239- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C . Das Polymer besteht aus 90 Massen-% VP und 10 Massen-% QVI. Es wurde als wässrige Lösung mit einem Massenanteil von 45 % geliefert und nicht weiter aufkonzentriert.

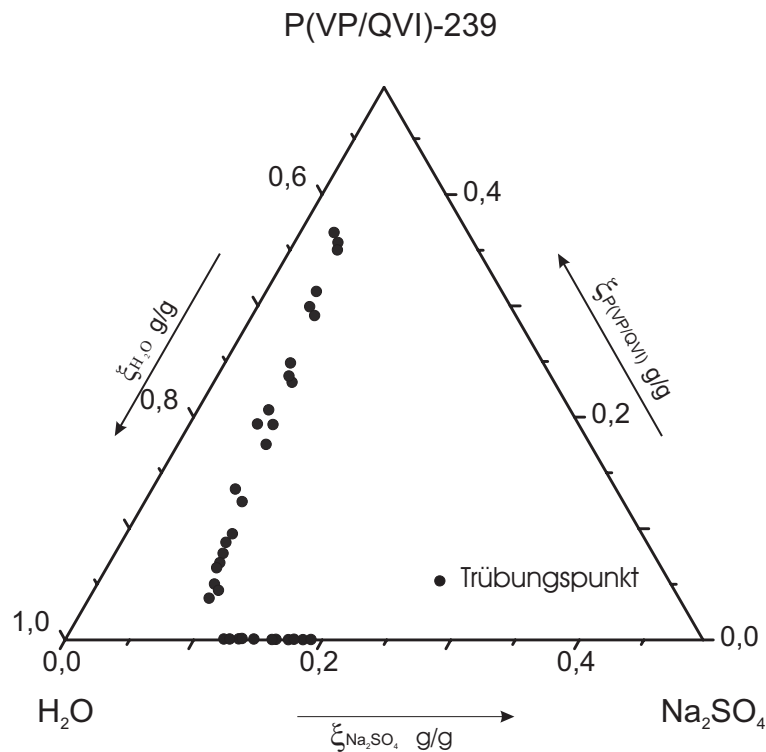


Abbildung 3-19. Trübungskurve des Systems P(VP/QVI)-239- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

In der vorliegenden Arbeit wurde auch für einige quaternäre Systeme Polymer (PVP_{xy})+Monomer(VP)+Natriumsulfat+Wasser der Verlauf der Trübungskurve bei 25°C und 65°C experimentell bestimmt. Die Trübungskurve wurde in analoger Weise wie für die ternären Systeme beschrieben, bestimmt (vgl. Kap. 3.3.2). Die Ausgangslösung war dabei eine ternäre Mischung (Polymer-Monomer-Wasser). Zu dieser Lösung wurde unter Rühren tropfenweise (mit einer Spritze) eine wässrige Lösung des Salzes zugegeben. Die untersuchten Einsatzlösungen enthielten etwa gleiche Maßanteile des Monomeren (VP) und des jeweiligen Polymeren (PVP_{xy}).

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich in einem dreidimensionalen tetraederförmigen Raum darstellen. Zur besseren Visualisierung wurde jedoch die Darstellung in einem Dreiecksdiagramm gewählt, wobei eine Ecke die Summe aus Polymerem und Monomerem repräsentiert.

Die Abbildung 3-20 zeigt als Beispiel die experimentellen Ergebnisse für das System PVP 17-VP-Natriumsulfat-Wasser bei 25°C (leere Kreise).

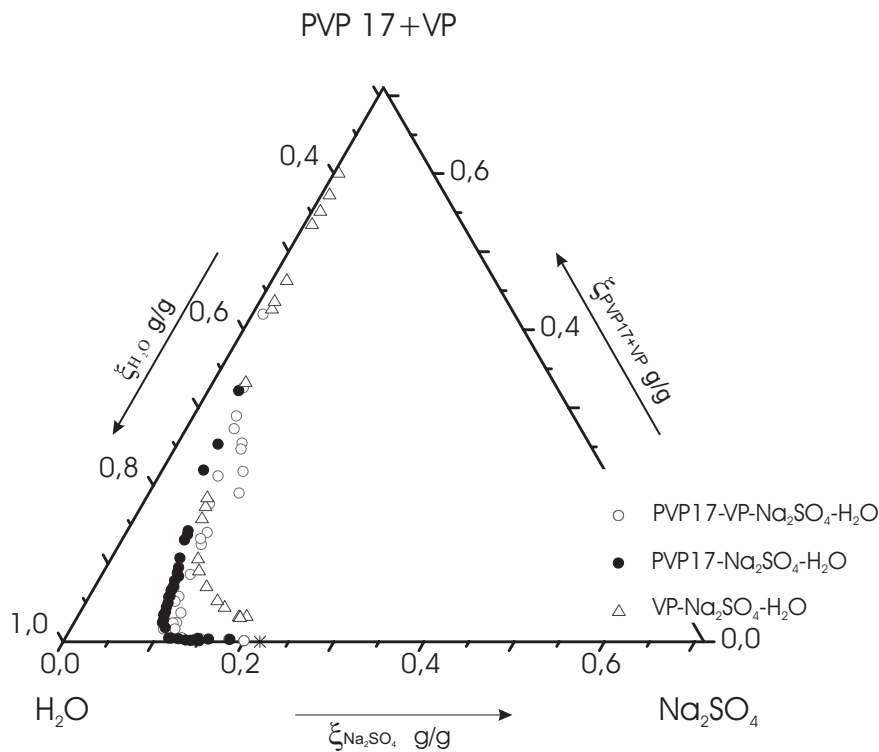


Abbildung 3-20. Trübungskurve des Systems (PVP17+VP+Na₂SO₄+H₂O) bei 25°C in Vergleich zu der Trübungskurve in Systemen (PVP17+Na₂SO₄+H₂O) und (VP+Na₂SO₄+H₂O).

Die leeren Dreiecke markieren die Trübungskurve des ternären Systems VP+Na₂SO₄+H₂O und die schwarzen Kreise markieren die experimentellen Ergebnisse für das ternäre System PVP17+Na₂SO₄+H₂O. Man erkennt, dass der Ersatz eines Teiles des Polymeren durch das Monomere VP den Verlauf die Trübungskurve nur geringfügig verändert.

3.4 Zusammensetzung koexistierender Phasen

3.4.1 Experimentelle Vorgehensweise

Die koexistierenden Phasen aus drei Komponenten wurden auf zwei Komponenten hin analysiert. Ein Teil jeder Phase wurde im Gefriertrockner getrocknet und damit der Wassergehalt (bzw. die Summe aus Wassergehalt und VP-Gehalt) bestimmt. Die getrockneten Proben wurden in einem Tiegel verbrannt und aus den Massenänderungen die Konzentration des Salzes bestimmt. Die Polymermenge wurde aus einer Bilanz berechnet. In Systemen mit VP wurde die VP-Konzentration mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. In der Tabelle 3.5 sind die Analysenmethoden für die ternären Systeme zusammengestellt.

Tabelle 3.5 Schema zur Bestimmung der Zusammensetzung koexistierender Phasen für ternäre Systeme

Polymerreiche bzw. salzreiche Phase	
Komponente	Methode
Wasser	Gefriertrocknung (GT)
Natriumsulfat	Verbrennung des Feststoffs aus der Gefriertrocknung
PVP	aus Bilanz
*VP	Gaschromatographie (GC)

*für VP-haltige Systeme

Die koexistierenden Phasen aus vier Komponenten wurden auf drei Komponenten hin analysiert. Ein Teil jeder Phase wurde mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht, um die Konzentration von VP zu bestimmen. Ein weiterer Teil jeder Phase wurde mit Hilfe der Ionenchromatographie untersucht, um die Konzentration des Salzes zu bestimmen. Der Rest jeder Phase wurde per Gefriertrocknung untersucht und dadurch die Summe der Konzentrationen von Wasser und VP bestimmt. Die getrockneten Proben aus der Gefriertrocknung wurden in einem Tiegel verbrannt und die Konzentration des Salzes bestimmt (zur Kontrolle). Die Polymermenge wurde aus der verbleibenden Restmenge berechnet. In die Tabelle 3.6 sind die Analysemethoden für quaternäre Systeme zusammengestellt.

Tabelle 3.6 Schema zur Bestimmung der Zusammensetzung koexistierender Phasen für quaternäre Systeme

Polymerreiche bzw. salzreiche Phase		
	Komponente	Methode
D	H ₂ O	Gefriertrocknung (GT)
A	Na ₂ SO ₄	Ionenchromatographie (IC)
A1	Na ₂ SO ₄	Verbrennung des Feststoffs nach der Gefriertrocknung (GT+Verbrennung)
B	PVP	aus Bilanz: 1-Natriumsulfatkonzentration (IC)-VP-Konzentration (GC)-Wasserkonzentration (GT)
B1	PVP	aus Bilanz: 1-Natriumsulfatkonzentration (GT+Verbrennung)-VP-Konzentration (GC)-Wasserkonzentration (GT)
C	VP	Gaschromatographie (GC)

Pro System wurden drei bis fünf Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung in verschließbaren Zentrifugengläsern mit Magnetrührstäbchen angesetzt. Die Zusammensetzung der Feedlösungen wurde so gewählt, dass nach der Phasentrennung zwei Phasen möglichst gleichen Volumens anfielen. Nach der Einstellung des Gleichgewichts im thermostatisierten Rührbehälter wurden die trüben Lösungen in einer thermostatisierten Zentrifuge (Fa. Hettich, Typ Rotina 48R mit freischwingendem Rotor, Typ 4393) bei 3500 U/min in die koexistierenden Phasen getrennt. Mit Hilfe einer Spritze mit Kanüle wurden Proben der Phasen entnommen. Diese Proben wurden mit Wasser verdünnt und anschließend analysiert.

3.4.1.1 Bestimmung des Wassergehalts

Für die Bestimmung des Wassergehalts wurden ca. 1 bis 3 g einer Phase in eine Aluminiumschale eingewogen und anschließend mit etwa 20 g Wasser verdünnt. Durch die Verdünnung wird sichergestellt, dass beim Gefriertrocknen ein faseriges, großporiges Produkt ohne Wassereinschlüsse anfällt. Die verdünnten Proben wurden in einem Gefrierschrank bei -18°C eingefroren, anschließend mit flüssigem Stickstoff auf ca. -190°C abgekühlt. Danach wurden die Proben im Kondensatorraum eines Gefriertrockners (Fa. Amsco/Finn-Aqua, Typ Lyovac GT2) bei einem geringen Druck ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) zwei bis drei Tage getrocknet. Die getrockneten Proben wurden entnommen und gewogen. Aus den Massen der getrockneten Probe und der anfangs eingewogenen Lösung wurde der Wasserverlust beim Trocknen und daraus der Wassergehalt der Probe berechnet. Enthält eine im Gefriertrockner behandelte Probe außer Wasser noch andere flüchtige Komponenten (z. B. das Monomer Vinylpyrrolidon), so wird bei der Gefriertrocknung die Summe der Konzentration aller flüchtigen Komponenten bestimmt.

3.4.1.2 Bestimmung des Salzgehalts

Die Salzkonzentration in der salzarmen Phase wurde mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt. Der Begriff „Chromatographie“ ist die allgemeine Bezeichnung für eine Vielzahl von physikalisch-chemischen Trennverfahren, die auf der Verteilung eines Stoffes zwischen einer mobilen (Eluent) und einer stationären Phase (Trennsäule) basiert. Die Klassifizierung der unterschiedlichen Methoden der Chromatographie richtet sich nach dem jeweiligen Aggregatzustand dieser beiden Phasen (vgl. Abbildung 3-21).

Stationäre Phase	Mobile Phase	
	Flüssig	Gasförmig
Fest	LSC	GSC
Flüssig	LLC	GLC

Abbildung 3-21. Einteilung der Chromatographie-Verfahren

Ein Teilgebiet der Liquid Solid Chromatography (LSC) stellt die Ionenchromatographie dar. Diese basiert grundsätzlich auf drei verschiedenen Trennmechanismen, die zugleich die Grundlage für die Nomenklatur bilden:

- Ionenaustausch-Chromatographie (High Performance Ion Chromatography, HPIC)
- Ionenausschluss-Chromatographie (High Performance Ion Exclusion Chromatography, HPIEC)
- Ionenpaar-Chromatographie (Mobile Phase Ion Chromatography, MPIC).

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die Ionenaustausch-Chromatographie verwendet. Sie kann für die Analyse von Anionen bzw. Kationen herangezogen werden und beruht auf einem Ionenaustauschprozess zwischen der mobilen Phase und den an die stationäre Phase gebundenen Austauschgruppen. Die stationäre Phase besteht aus vernetzten Makromolekülen (z.B. aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerizat) dem sogenannten Harz. Das meist hochporöse, kugelförmige Harz trägt eine funktionelle, ionische Gruppe mit einer fixierten Ladung. In der Nähe der funktionellen Gruppe befindet sich das entsprechende Gegenion, so dass die Gruppe nach außen elektrisch neutral ist. Wird das Gegenion der Austauschfunktion gegen das Ion des Analyten ausgetauscht, wird letzteres an die fixierte stationäre Ladung kurzzeitig gebunden und durch den Eluentenfluss wieder von dieser Position verdrängt. Aufgrund der unterschiedlichen Affinitäten zur stationären Phase können die verschiedenen Anionen bzw. Kationen einer Probe getrennt werden. Zur Detektion dieser Komponenten wird ein Leitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Da die Leitfähigkeit von der Temperatur abhängig ist, muss der Detektor thermostatisiert werden. Der Detektor ist deshalb meistens in den Säulenofen integriert. Die

Leitfähigkeit wird anschließend von einem Integrator mit Software-Programm erfasst. Für die qualitative Analyse wird das Zeitintervall vom Injektionsstart bis zum Peakmaximum, die sog. Retentionszeit, verwendet. Jede Ion/Harz Kombination hat eine bestimmte Retentionszeit, die neben der Paarung Ion/Harz auch noch von anderen Faktoren abhängig ist, z. B. der Zusammensetzung des Eluenten. Bei der quantitativen Analyse wird als Messgröße die von einer Ionensorte verursachte Peakfläche ausgewertet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Anionchromatographie eingesetzt. Als Trennsäule wurde ein kommerzielles Produkt (Modell IC-512A mit Vorsäule Modell Shodex IC I-524A, Fa. Phenomenex, Aschaffenburg) verwendet.

Als Eluent wurde eine (vom Trennsäulenhersteller Shodex empfohlene) Lösung von 18,5 g Borsäure, 0,249 g Phthalsäure und 0,171 g Tris(hydroxymethyl)amoniummethan in 1000 ml Chromatographie-Wasser verwendet. Diese Lösung ist nach der Herstellung für ca. 30 Minuten auf einem Heizrührer zu rühren und leicht zu erwärmen, um eine vollständige Lösung/Vermischung der Chemikalien zu erreichen. Vom Reservoir gelangt der Eluent über einen mit einem Metallfilter versehenen Kunststoffschlauch zunächst zu einem Entgaser (Modell ERC-3315, Fa. ERC, Tokio, Japan), der zum Abscheiden von Gasbläschen dient. Eine Pumpe (Modell LP-6A, Fa. Shimadzu, Duisburg) regelt den Eluentenfluss. Sie arbeitet mit einem Druck von ($p_{\min} = 1 \text{ bar}$) $\leq p \leq$ ($p_{\max} = 24 \text{ bar}$). Damit der Mindestdruck nicht unterschritten wird, ist die niedrigste Flussrate des Eluenten 0,8 ml/min (bei dem sich üblicherweise ein Arbeitsdruck von ca. 4 bar einstellt). Die Probe wird mittels eines Autosamplers (Modell SIL-10AD_{VP}, Fa. Shimadzu, Duisburg) in den Eluentenfluss injiziert. Der mit der Probe beladene Eluent durchströmt danach die Trennsäule. Die Trennsäule wird in einem Säulenofen (Modell HIC-6A, Fa. Shimadzu, Duisburg) auf 40°C thermostatisiert. An das Ende der Trennsäule ist eine Kapillare angebaut. Durch diese Querschnittsverengung und den daraus resultierenden höheren Druck wird an der Pumpe die Einstellung eines geringeren Volumenstroms möglich, wodurch eine bessere Peaktrennung erreicht wird (die minimal erreichbare Flussrate beträgt ohne bzw. mit Kapillare 1,3 ml/min bzw. 0,8 ml/min). Anschließend durchströmt der Eluent den ebenfalls im Säulenofen angebrachten Leitfähigkeitsdetektor (Modell CDD-6A, Fa. Shimadzu, Duisburg). Dieser wird mit einer Verstärkung von 10 μScm^{-1} und einer Bandbreite von 512 betrieben. Das Signal des Leitfähigkeitsdetektors wird von einem Integrator (Modell CR-6A, Fa. Shimadzu, Duisburg) erfasst, zu den jeweiligen Flächen mit Retentionszeit verarbeitet und in einer Tabelle ausgegeben.

Da bei der Bestimmung der Salzkonzentration mittels Ionenchromatographie das Injektionsvolumen des Autosamplers nicht exakt konstant ist (insbesondere bei extrem viskosen Flüssigkeiten könnten stark abweichende Peakflächen bei der Analyse ein und derselben Probe auftreten), wurde die vom Injektionsvolumen unabhängige Messmethode des „internen Standards“ gewählt. Dabei wird der zu analysierenden Probe eine Standardsubstanz in bekannter Konzentration zugesetzt. In den folgenden Ausführungen bezeichnet der Index i die Standardsubstanz und der Index j das Anion, dessen Konzentration ermittelt werden soll. Für eine Lösung des Salzes j mit unbekannter Konzentration, der ein anderes Salz (die Standardsubstanz) i mit aus der Einwaage bekannter Konzentration zugesetzt wird, wird das Verhältnis der Peakflächen der beiden Komponenten j und i bestimmt. Wichtig bei diesem Verfahren ist, dass die Zugabe der Komponente i keinen Einfluss auf das von der Komponente j verursachte Signal hat. Die Methode benötigt zur quantitativen Analyse eine Kalibrierung. Bei der Kalibrierung werden Lösungen der Komponenten i und j in Chromatographie-Wasser mit unterschiedlichen, aber bekannten Konzentrationsverhältnissen (c_i/c_j) hergestellt und analysiert. Durch die Wertepaare ($c_i/c_j; A_i/A_j$) wird eine Ausgleichskurve erstellt. Wesentlich dabei ist, dass die Konzentrationen c_i und c_j für die Kalibrierung in der Größenordnung der Konzentrationen bei der Analyse liegen. Da für $c_i \rightarrow 0$ auch $A_i \rightarrow 0$, muss die Kalibrierungskurve durch den Nullpunkt verlaufen. Bei allen Kalibrierungen der vorliegenden Arbeit wurde ein linearer Zusammenhang zwischen A_i/A_j und c_i/c_j festgestellt.

Die Salzkonzentration in einer salzreichen Phase wird mit Hilfe der Gravimetrie bestimmt. Dazu werden Proben aus der Gefriertrocknung verwendet. Diese Proben werden in einem Tiegel in einem Muffelofen bei ca. 800°C verbrannt. Das Salz bleibt als Feststoff übrig. Aus der gravimetrisch bestimmten Salzmenge wird die Salzkonzentration der Probe berechnet.

3.4.1.3 Bestimmung des Gehalts einer organischen Komponente

In ternären Mischungen aus (PVP+Na₂SO₄+H₂O) wird die Konzentration der organischen Komponente als Restgehalt aus den Konzentrationen von Salz und Wasser berechnet. Im Falle von VP (anstelle von PVP) wurde die Konzentration dieses Monomeren mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Die Abbildung 3-22 zeigt ein gaschromatographisches Messsystem. Es besteht im Wesentlichen aus einer Trägergasversorgung, einem

Probenaufgabesystem, einem Säulenofen, einer Trennsäule, einem Detektor und einer Einheit zur Signalauswertung. Im Probenaufgabeteil des Systems (in der Abbildung 3-22 ist als Beispiel eine Mikroliterspritze und eine mit selbstdichtendem Septum versehene Einspritzstelle gezeigt) wird die flüssige Probe in den Trägergasstrom eingebracht und verdampft. Das Trägergas (meist Helium oder Stickstoff) transportiert die gasförmige Probe durch die Trennsäule und den Detektor. In der Trennsäule, die im Säulenofen thermostatisiert wird, befindet sich die stationäre Phase des chromatographischen Systems. Die stationäre Phase besteht üblicherweise aus einer Flüssigkeit, die auf einem porösen Trägermaterial oder der Säulenwand aufgetragen ist. Durch Verteilungsvorgänge zwischen der stationären Phase und dem Trägergas wird die Probe während des Transports durch die Säule aufgetrennt.

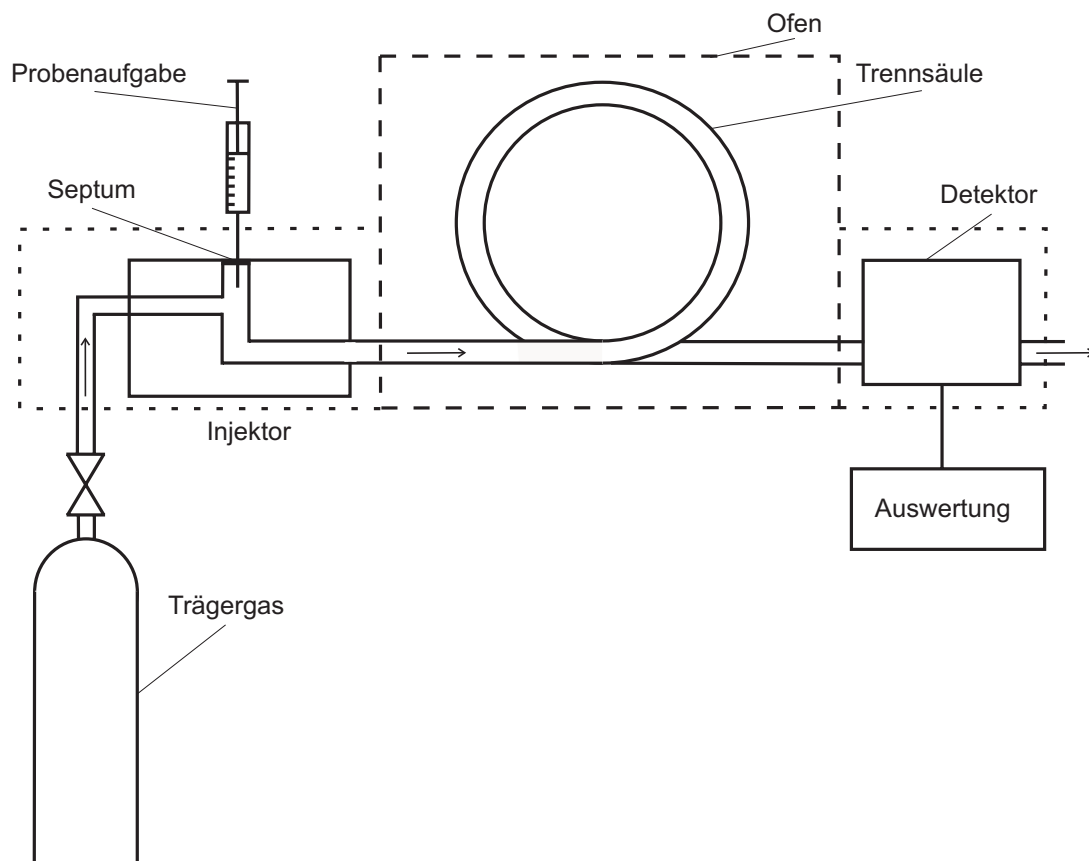


Abbildung 3-22. Schema eines Gaschromatographen

Die gasförmige Probe, die in die Säule eintritt, verlässt die Säule als eine Folge von „Banden“. Im Idealfall besteht eine „Bande“ aus einer reinen Komponente im Trägergasstrom. Je größer die Affinität einer Komponente der Probe zur ortsfesten stationären Phase ist, umso später verlässt sie die Säule. Der Detektor des Systems erzeugt, wenn er unter konstanten Bedingungen von reinem Trägergas durchströmt wird, ein

konstantes Signal. Wenn eine im Trägergas vorhandene Komponente durch den Detektor strömt, ändert sich das Signal, es entsteht ein Peak. Das über der Zeit aufgetragene Detektorsignal bezeichnet man als Chromatogramm. Die Zeit zwischen Probenaufgabe und Detektion eines Peaks bezeichnet man als Retentionszeit. Anhand der Retentionszeit kann ein Peak einer Probenkomponente zugeordnet werden. Die Fläche unter dem Peak einer Komponente ist ein Maß für die detektierte Masse der Komponente. Bei der sogenannten „Internen-Standard-Methode“ wird in eine bekannte Menge der zu analysierenden Lösung ein weiterer, inerte Stoff, der sogenannte „interne Standard“ eingewogen. Als Ergebnis einer gaschromatographischen Analyse wird im Idealfall für jede in der Mischung enthaltene Komponente eine Peakfläche detektiert. Unter der Annahme, dass die für einen Stoff i detektierte Peakfläche A_i proportional der am Detektor vorbeigeströmten Masse m_i ist, werden bei der „Internen-Standard-Methode“ Massenverhältnisse und Flächenverhältnisse für die zu analysierende Komponente i und den internen Standard IS über die Beziehung (3-3) miteinander verknüpft.

$$\frac{m_{IS}}{m_i} = f_i \frac{A_{IS}}{A_i} \quad (3-3)$$

Bei bekanntem Kalibrierfaktor f_i wird der Massenanteil ξ_i der Komponente i in der zu analysierenden Lösung aus den detektierten Peakflächen A_i und A_{IS} , der Masse des eingewogenen internen Standards m_{IS} und der Masse der Probe m_{Pr} berechnet:

$$\xi_i = \frac{A_i m_{IS}}{A_{IS} m_{Pr} f_i} \quad (3-4)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Lösung von N-Methylpyrrolidon in 1,4-Dioxan als interner Standard verwendet. Etwa 1 g der Probe wurden in ca. 5 g der Lösung des internen Standards gelöst. Zur Homogenisierung wurde die Probe ca. 3 Stunden auf 60°C erwärmt. Jede Probe wurde vier Mal analysiert.

3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

3.4.2.1 Übersicht

Für insgesamt 17 Systeme wurde die Zusammensetzung koexistierender Phasen aus einem Polymer (bzw. einem Monomer oder einer Mischung aus einem Monomeren und einem Polymeren), Natriumsulfat und Wasser bei 25°C und 65°C bestimmt. In der Tabelle 3.7 sind die untersuchten Systeme zusammengestellt.

Tabelle 3.7. Experimentelle Untersuchungen zur Zusammensetzung koexistierender Phasen bei 25°C und 65°C.

Polymer (Monomer)	25°C	65°C
VP	+	+
PVP 17	+	+
PVP 30	+	+
PVP 90	+	+
VP+PVP 17	+	+
VP+PVP 30	+	+
VP+PVP 90	+	+
QVI	+	+
PQVI (2)	+	+
PQVI (3)	+	+
PQVI (4)	+	+
P(VP/QVI)-120	+	+
P(VP/QVI)-121	+	+
P(VP/QVI)-126	+	+
P(VP/QVI)-239	+	+
P(VP/QVI)-241	+	+
P(VP/QVI)-241	+	+

+ Zusammensetzung koexistierender Phasen bestimmt

3.4.2.2 Typische Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Anhang A.1.6 in den Tabellen A.41 bis A.57 und im Anhang A.2.1 in die Abbildungen A.2 bis A.42 zusammengestellt.

Die Abbildung 3-23 zeigt anhand des Systems VP-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C ein typisches Beispiel für den Verlauf der Konoden des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts. Die schwarzen Kreise markieren die experimentell bestimmten Trübungspunkte, die schwarzen Quadrate die Feedzusammensetzungen und die leeren Quadrate die Zusammensetzungen der

koexistierenden flüssigen Phase. Die Zusammensetzungen der VP-reichen flüssigen Phasen liegen außerhalb des experimentell bestimmten Bereichs der Trübungskurve. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wurde in diesen Fällen die Trübungskurve extrapoliert. Die Feedpunkte liegen im Rahmen der Messgenauigkeit auf den experimentell bestimmten Konoden.

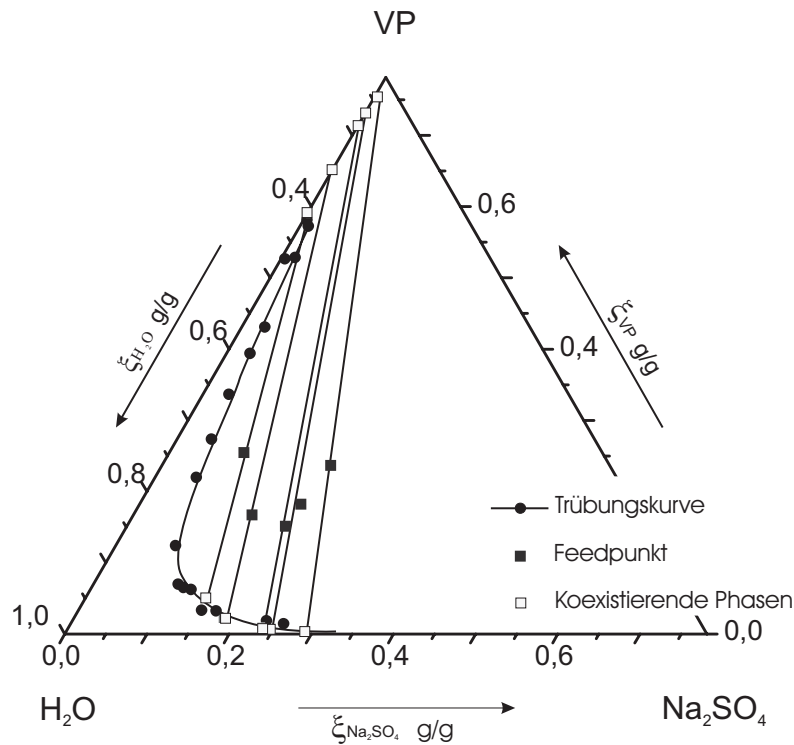


Abbildung 3-23. Phasenverhalten des ternären Systems VP- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

Die Konoden verlaufen fast parallel und sind relativ steil. Die koexistierenden Phasen unterscheiden sich deshalb stark in ihrer Zusammensetzung, d. h. die VP-reiche Phase enthält kaum Salz und wenig Wasser, während die salzreiche Phase nur wenig VP enthält und deutlich mehr Wasser als die VP-reiche Phase. Die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen stimmt gut mit dem Verlauf der Trübungskurve überein. Dies zeigt, dass bei den Experimenten zur Bestimmung der Trübungskurve die Phasengrenzkurve nur geringfügig überschritten wurde.

Die Abbildung 3-24 zeigt die experimentellen Ergebnisse für das System PVP 90- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C . Die schwarzen Kreise markieren die Trübungskurve. Die Quadrate auf der Trübungskurve kennzeichnen die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen, die Quadrate im Innern der Mischungslücke bezeichnen die Feedpunkte. Die Zusammensetzungen der Oberphase liegen außerhalb der gemessenen Trübungskurve. In diesem Fall muss die Trübungskurve extrapoliert werden. Die Konoden verlaufen wiederum

sehr steil, was bedeutet, dass Oberphase und Unterphase sehr verschiedene Wasserkonzentrationen aufweisen.

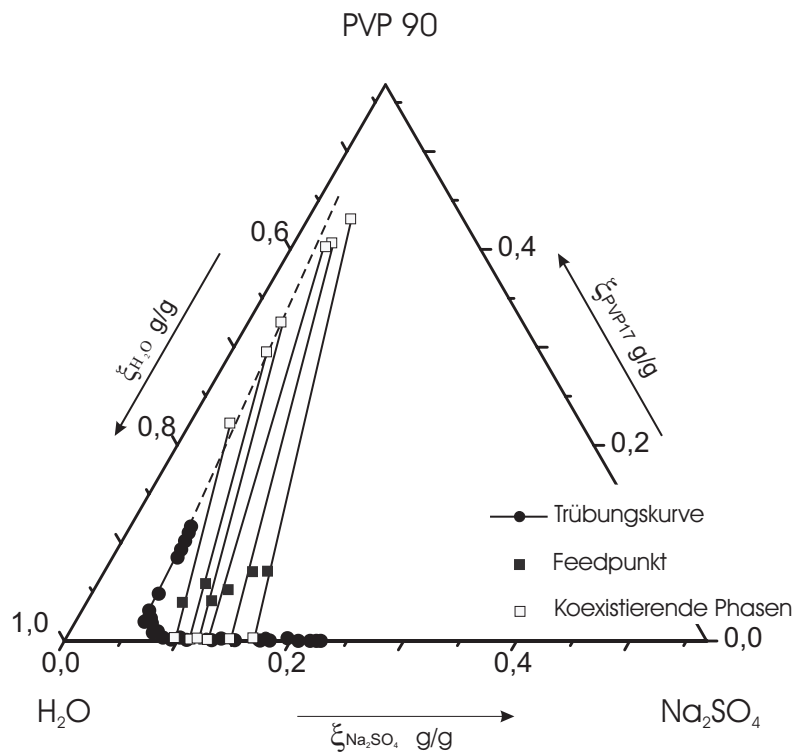


Abbildung 3-24. Phasenverhalten des ternären Systems PVP 90- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

Die Abbildung 3-25 zeigt die experimentellen Ergebnisse für das System QVI- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C . Die leeren Quadrate nahe der Trübungskurve kennzeichnen die analysierten Zusammensetzungen der flüssigen Phasen, die Quadrate in Innern der Mischungslücke bezeichnen die Feedpunkte. Im System mit QVI wurde kein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht, sondern ein Fest-Flüssig-Gleichgewicht festgestellt. Eine flüssige Phase steht dabei im Gleichgewicht mit Natriumsulfatdekahydrat. Bei 65°C ist Natriumsulfatdekahydrat nicht mehr stabil und die obere Phase befindet sich im Gleichgewicht mit festem Natriumsulfat (vgl. Abbildung 3-26).

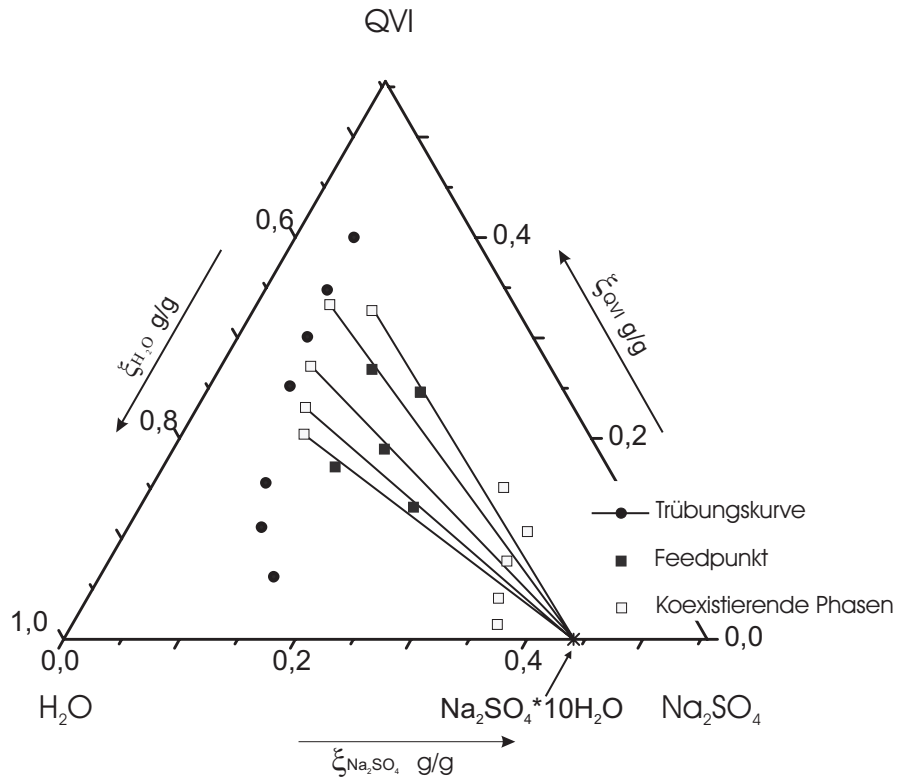


Abbildung 3-25. Phasenverhalten des ternären Systems QVI- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

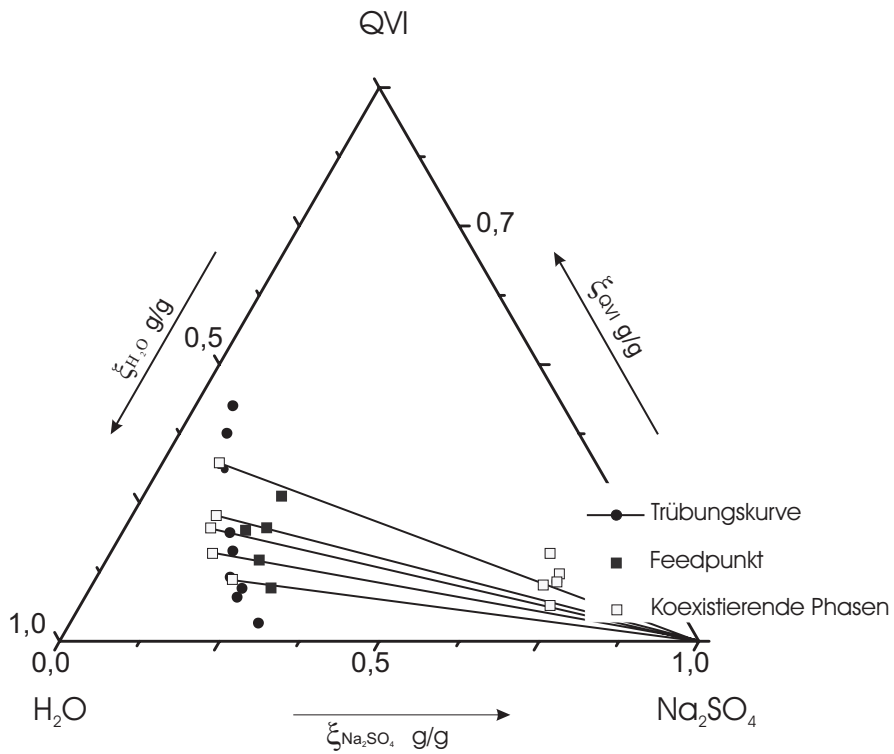


Abbildung 3-26. Phasenverhalten des ternären Systems QVI- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

Die Abbildung 3-27 zeigt die experimentellen Ergebnisse für das Phasengleichgewicht im System PQVI(3)-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C. Die schwarzen Kreise markieren die Trübungskurve. Die leeren Quadrate kennzeichnen die experimentell bestimmten Zustandspunkte der koexistierenden Phasen, die ausgefüllten Quadrate im Inneren der Mischungslücke bezeichnen die Feedpunkte. Die Trübungskurve verläuft sehr steil. Alle Feedpunkte befinden sich im Fest-Flüssig-Flüssig-Gebiet (vgl. Abbildung 3-12), das bedeutet, dass jeder Punkt im Inneren des Gebietes in drei Phasen (zwei flüssige Phasen (A und B in Abb. 3-12) und eine feste Phase) zerfällt. Beim Analysieren der Zusammensetzung der oberen Phase wurde experimentell der Punkt A bestimmt, beim Analysieren der Zusammensetzung der mittleren Phase wurde der Punkt B bestimmt.

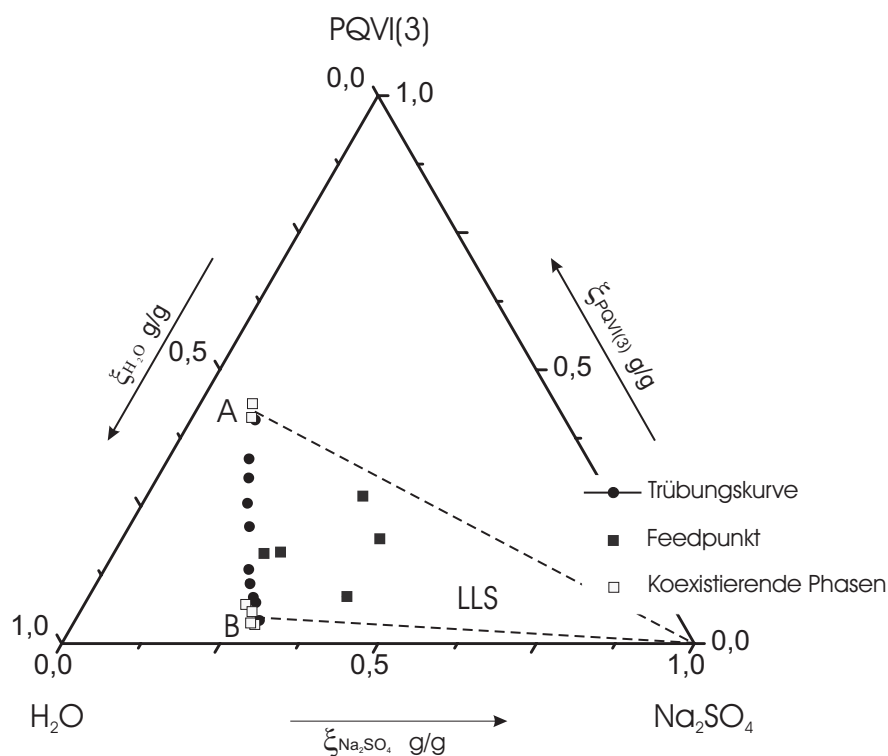


Abbildung 3-27. Phasenverhalten des ternären Systems PQVI(3)-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

Die experimentellen Ergebnisse für das Phasengleichgewicht in Systemen mit Kopolymeren zeigen erwartungsgemäß das Auftreten von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten. Die Abbildung 3-28 zeigt anhand des Systems P(VP/QVI)-239-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C ein typisches Beispiel für den Verlauf der Konoden in einem System mit dem Kopolymeren P(VP/QVI)-239 (das 90 Massen-% VP und 10 Massen-% QVI enthält).

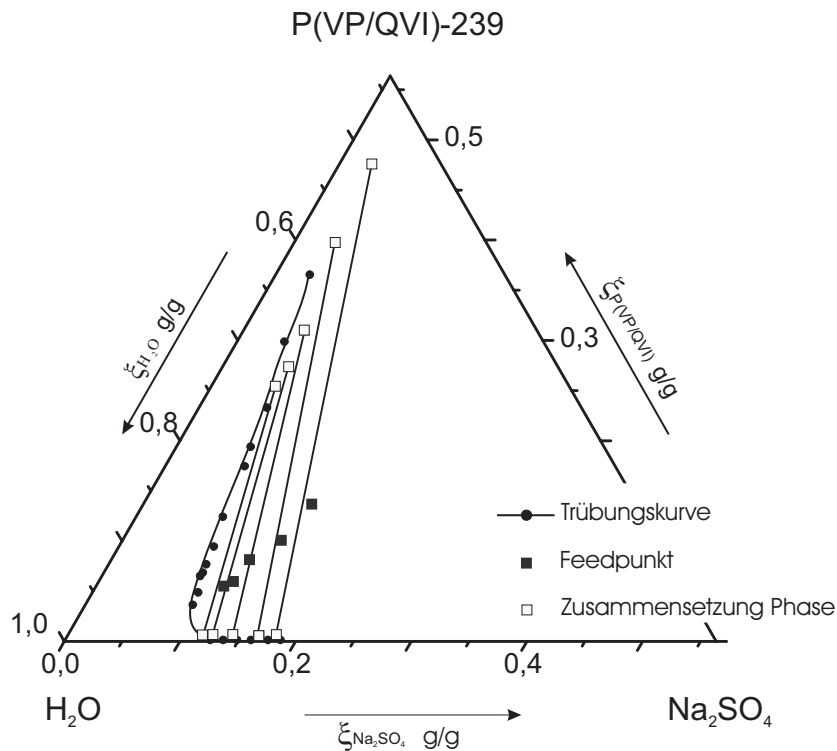


Abbildung 3-28. Phasenverhalten des ternären Systems P(VP/QVI)-239- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

3.5 Einfluss der Molmasse der Polymere auf das Phasenverhalten

3.5.1 Einfluss der Molmasse der neutralen Polymere

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Bestimmung des Einflusses der Molmasse der Polymere auf das Phasengleichgewicht. Erwartungsgemäß wird durch Zunahme der Molmasse des Polymers die Mischungslücke vergrößert. Die Abbildung 3-29 zeigt dazu experimentelle Ergebnisse für drei Systeme PVP xy- Na_2SO_4 - H_2O . Bei PVP 90 handelt es sich um ein Polymer mit einer (massengemittelten) Molmasse von über eine Million, bei PVP 30 beträgt die Molmasse etwa 60000, bei PVP 17 etwa 10000.

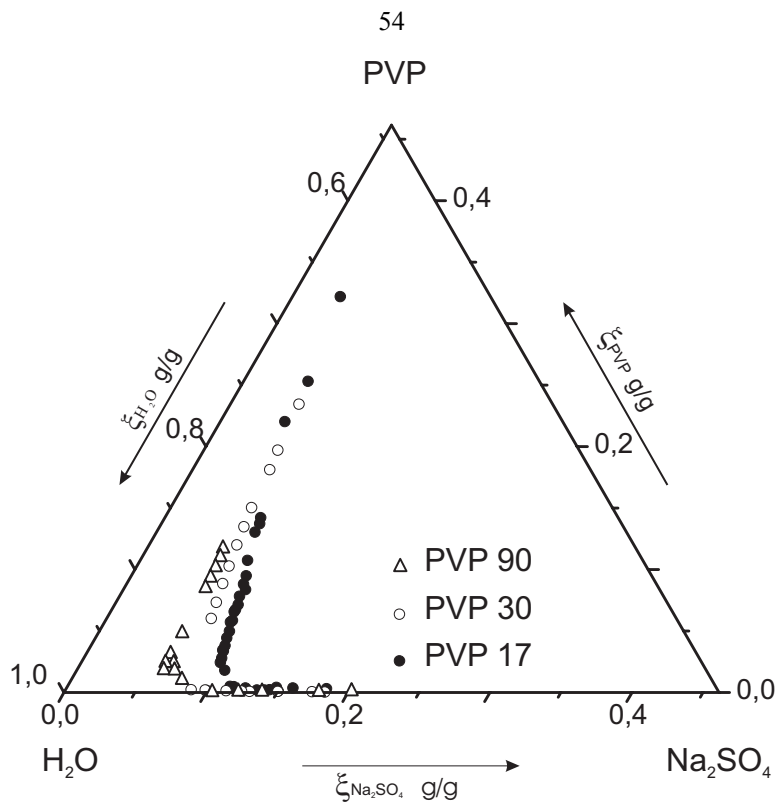


Abbildung 3-29. Trübungskurven der Systeme PVP 17-Na₂SO₄-H₂O, PVP 30-Na₂SO₄-H₂O, PVP 90-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

Mit steigender Molmasse des Polymeren nimmt die Löslichkeit des Polymeren in Wasser ab. Mit fallender Molmasse des Polymeren verschiebt sich die Grenze zum einphasigen flüssigen Gebiet geringfügig nach rechts, d. h. das einphasige Gebiet wird größer. Die Veränderung der Molmasse des ungeladenen Polymeren hat auf die Steigung der Konoden kaum einen Einfluss (vgl. Abbildung 3-30). Der Einfluss die Molmasse ist also insgesamt eher gering.

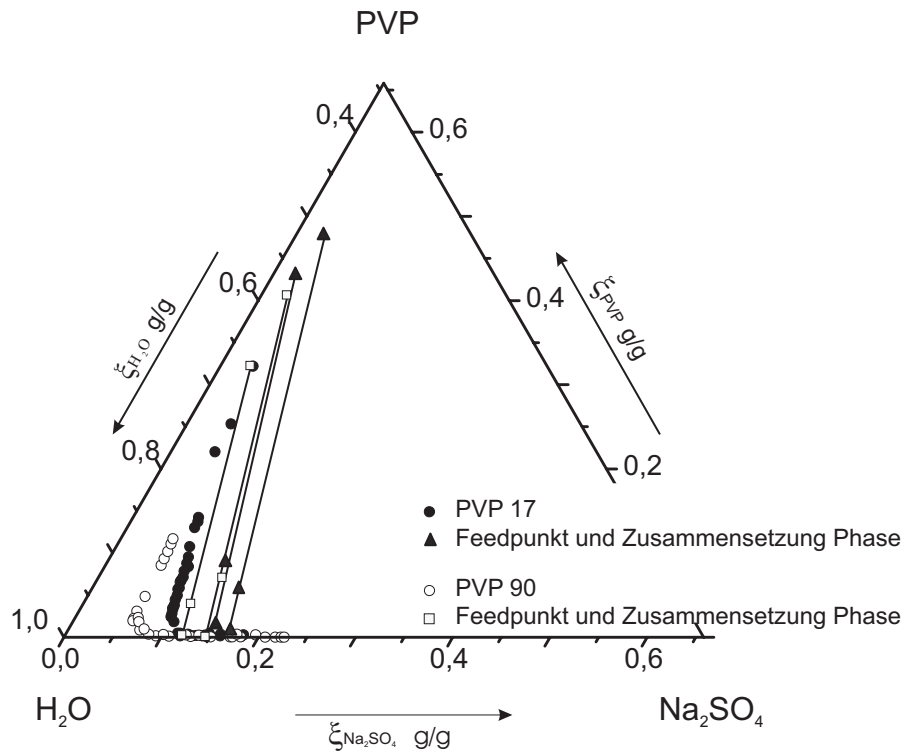


Abbildung 3-30. Einfluss der Molmasse des ungeladenen Polymeren auf die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen in Systemen PVP 17- Na_2SO_4 - H_2O und PVP 90- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

3.5.2 Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten

Verändert man die Molmasse der in der vorliegende Arbeit untersuchten Polyelektrolyte auf der Basis von QVI, so wird in der Regel die Mischungslücke in einem wässrigen Zwei-Phasen-System so gut wie nicht verändert. Die Abbildung 3-31 und die 3-32 zeigen dazu zwei Beispiele (mit PQVI bzw. P(VP/QVI)). Die Vergrößerung der (massengemittelten) Molmasse von ca. 30000 (PQVI(2)) auf ca. 80000 (PQVI(4)) (Abbildung 3-31) und von 180000 (P(VP/QVI)-121) auf 270000 (P(VP/QVI)-242) (Abbildung 3-32) verschiebt die Trübungskurven unmerklich, die Mischungslücke ändert sich (im Rahmen der Messgenauigkeit) nicht.

Die Steigung der Konoden wird ebenfalls nur unwesentlich verändert (vgl. Abbildung 3-33).

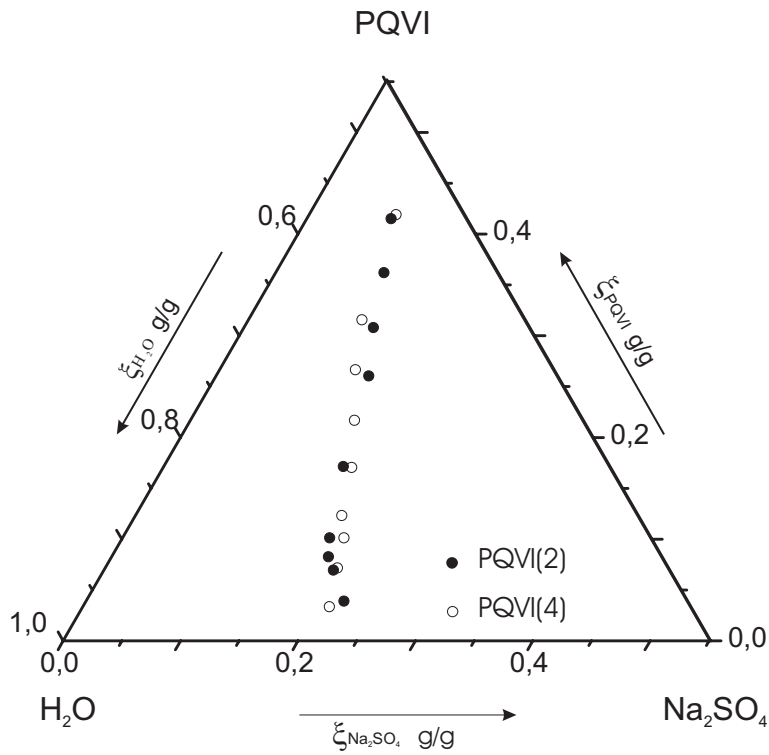


Abbildung 3-31. Einfluss der Molmasse des QVI-Polyelektrolyten auf den Verlauf der Trübungskurve in den Systemen PQVI(2)-Na₂SO₄-H₂O und PQVI(4)-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

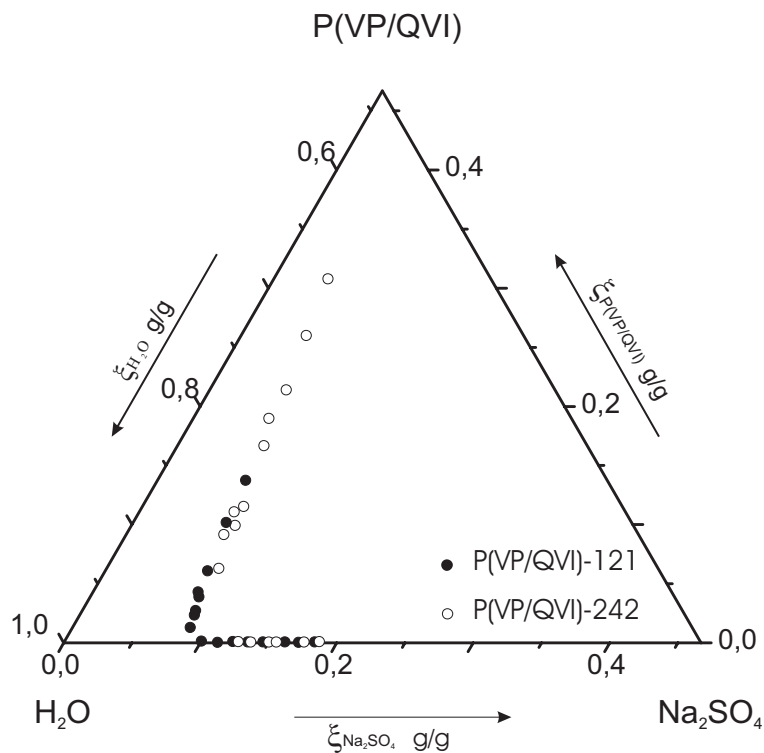


Abbildung 3-32. Einfluss der Molmasse des (VP/QVI)-Polyelektrolyten auf den Verlauf der Trübungskurve in den Systemen P(VP/QVI)-121-Na₂SO₄-H₂O und P(VP/QVI)-242 - Na₂SO₄ - H₂O bei 25°C

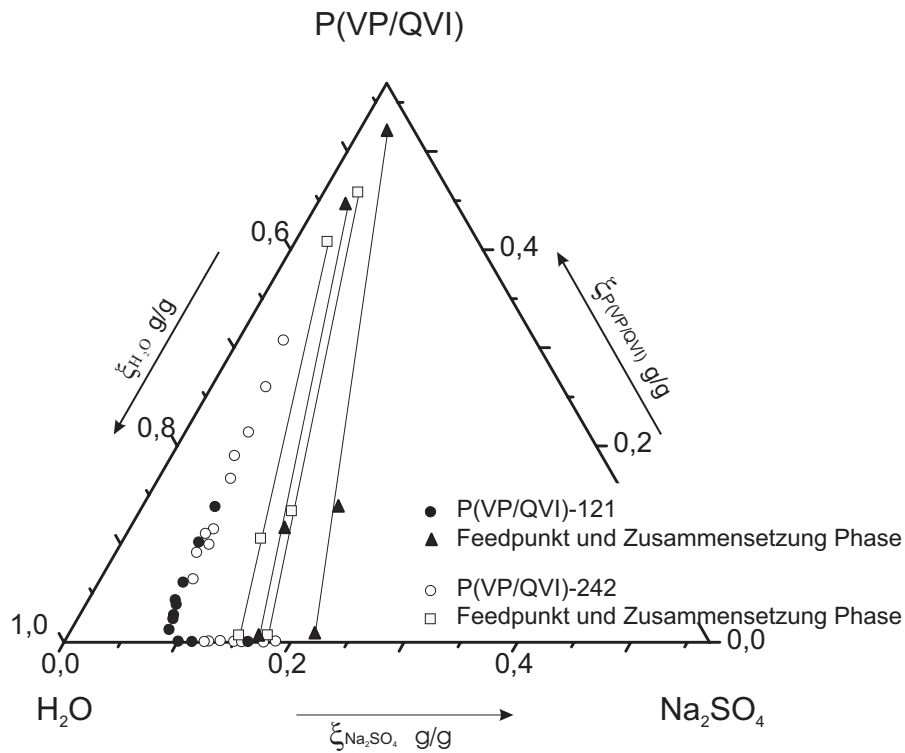


Abbildung 3-33. Einfluss der Molmasse des (VP/QVI)-Polyelektrolyten auf die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen des Systems P(VP/QVI)-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C.

3.6 Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten

In der Abbildung 3-34 ist der Einfluss einer Änderung der Temperatur von 25°C auf 65°C auf den Verlauf der Trübungskurve und somit auf die Ausdehnung der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke des Systems PVP30-Na₂SO₄-H₂O gezeigt. Man erkennt, dass die Erhöhung der Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Trübungskurve hat. Dabei hat eine Erhöhung der Temperatur qualitativ den gleichen Einfluss wie eine Erhöhung der Molmasse des Polymeren: der Scheitelpunkt der Trübungskurve verschiebt sich geringfügig in Richtung der wasserreichen Ecke des Dreiecksdiagramms.

PVP 30

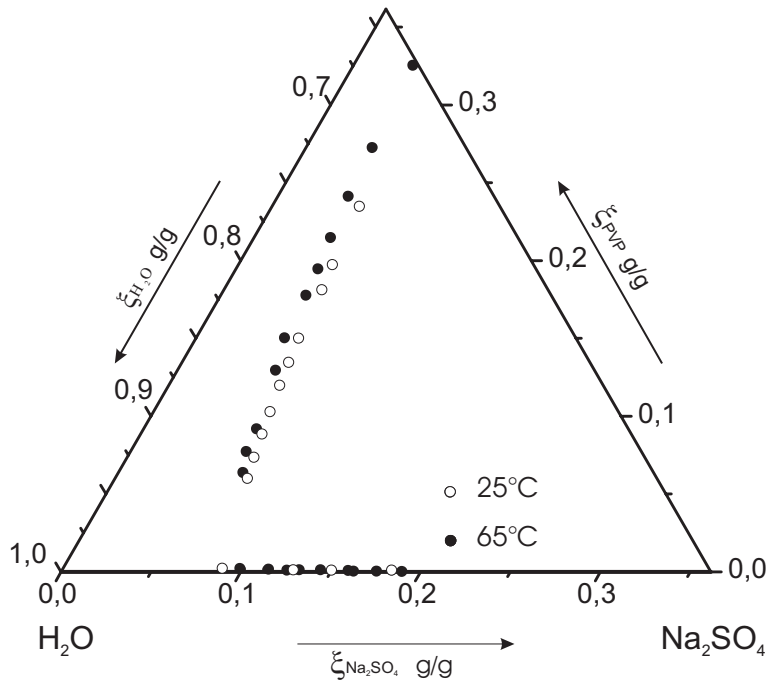


Abbildung 3-34. Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Trübungskurve des Systems PVP30-Na₂SO₄-H₂O

Die Abbildung 3-35 zeigt den Einfluss der Temperatur für Systeme mit dem ionischen Monomer QVI. Die leeren bzw. schwarze Kreise markieren die Trübungskurve bei 25°C bzw. bei 65°C. Die Löslichkeit von Natriumsulfat in Wasser beträgt bei 25°C 21,8 Massen-% und bei 65°C 33 Massen-%. Die Äste der Trübungskurve enden deshalb bei diesen Konzentrationen. Man erkennt, dass der Bereich der einphasigen Flüssigkeit durch eine Temperaturerhöhung deutlich vergrößert wird.

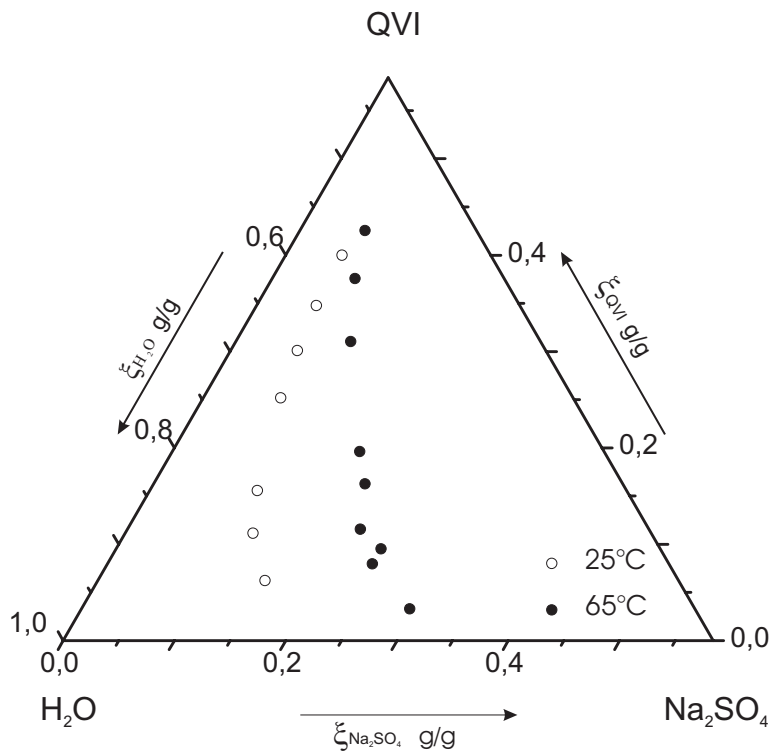


Abbildung 3-35. Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Trübungskurve des Systems QVI- Na_2SO_4 - H_2O

Wie schon zuvor erwähnt, ähnelt das Phasenverhalten in Systemen mit (VP/QVI)-Kopolymeren dem Phasenverhalten der entsprechenden Polymersysteme ohne QVI. Dies gilt auch für den Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten. Die Abbildung 3-36 zeigt dazu als Beispiel die experimentellen Ergebnisse für das System P(VP/QVI)-239 - Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C und 65°C . Es wird eine starke Asymmetrie der Trübungskurve beobachtet und der Einfluss der Temperatur ist vernachlässigbar gering.

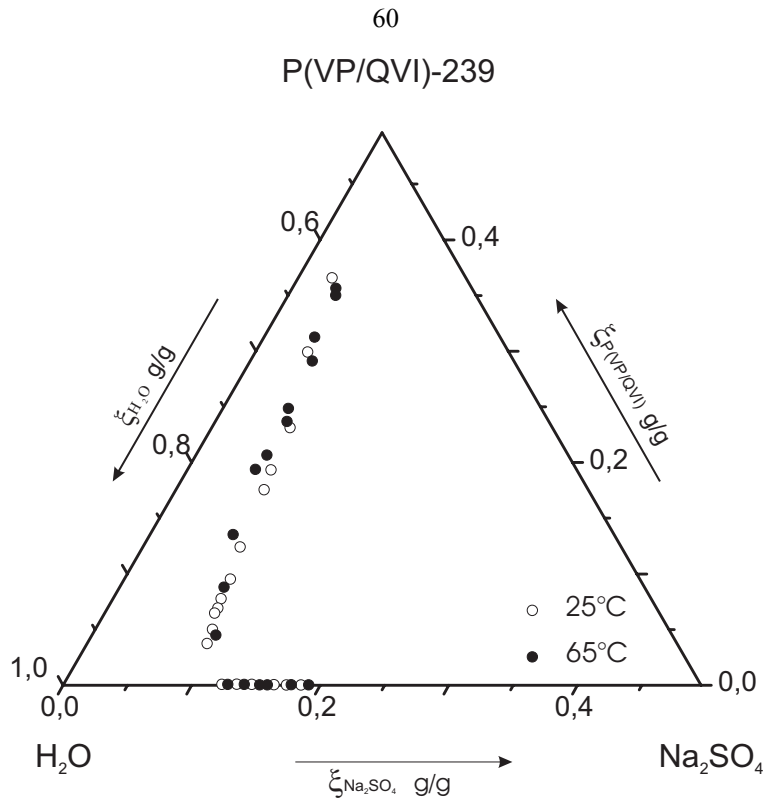


Abbildung 3-36. Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Trübungskurve im System P(VP/QVI)-239 - Na₂SO₄ - H₂O

3.7 Einfluss der Art der Monomereinheit auf das Phasenverhalten

Der Einfluss der Art der Monomereinheit auf das Phasenverhalten wird in die Abbildung 3-37 beispielhaft gezeigt. Die Tabelle 3.8 gibt dazu ergänzend eine Übersicht über die Molmassen und Mengenverhältnisse der Monomeren.

Die Abbildung 3-37 zeigt, dass sowohl mit steigender Molmasse als auch mit steigendem QVI-Gehalt sich der Bereich der einphasigen Flüssigkeit vergrößert.

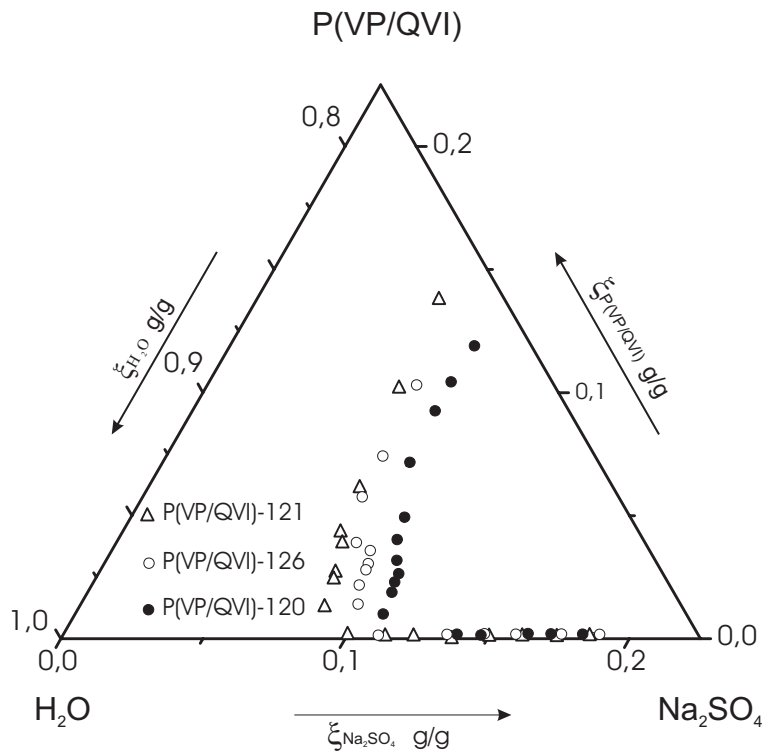


Abbildung 3-37. Einfluss der Art der Monomereinheit auf den Verlauf der Trübungskurven in den Systemen P(VP/QVI)-120 - Na₂SO₄ - H₂O, P(VP/QVI)-121 - Na₂SO₄ - H₂O, P(VP/QVI)-126 - Na₂SO₄ - H₂O bei 25°C.

Tabelle 3.8. Angaben für die Kopolymere.

Copolymer	M _n	M _w	Mengenverhältnis VP/QVI
P(VP/QVI)-121	43000	176000	95/5
P(VP/QVI)-126	51000	178000	90/10
P(VP/QVI)-120	66000	276000	80/20

In der Abbildung 3-38 sind die experimentellen Ergebnisse für die Trübungskurven der Systeme Sokalan 7-Na₂SO₄-H₂O und Sokalan 70-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C gezeigt. Sokalan 7 ist ein mit NaOH neutralisiertes Kopolymer auf Basis von Maleinsäure und Acrylsäure. Sokalan 70 ist ein ähnliches Polymer, jedoch ohne Maleinsäure. Die Kopolymere wurden als wässrige Lösungen (Sokalan 7 mit 42-Massen-% und Sokalan 70 mit 29 Massen-%) geliefert und nicht weiter konzentriert. Die Äste der Trübungskurven enden deshalb bei diesen Konzentrationen.

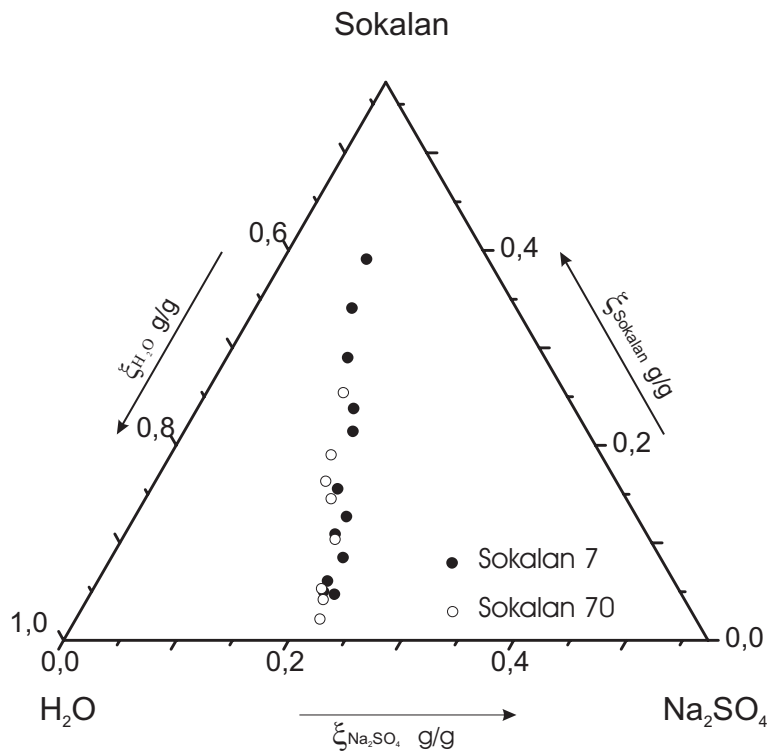


Abbildung 3-38. Trübungskurven des Systems Sokalan 7- Na_2SO_4 - H_2O und Sokalan 70- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung koexistierender Phasen wurden mit diesen Systemen nicht durchgeführt.

3.8 Diskussion der Ergebnisse für die quaternären Systeme

Für 3 Systeme PVPxy-VP-Natriumsulfat-Wasser wurden jeweils 2 bis 5 Feedpunkte gravimetrisch erstellt, die Mischungen ins Gleichgewicht gebracht und die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bestimmt.

Die Qualität der Messergebnisse wurde mit Hilfe von Massenbilanzen für jeweils zwei der vier Komponenten überprüft. Diese Auswertung wird im Folgenden an einem Beispiel erläutert. Aus der gravimetrischen Herstellung ist die Masse der beiden Komponenten ($m_{\text{Komp}1}$ und $m_{\text{Komp}2}$) bekannt. Aus den Analyseergebnissen für die Konzentrationen dieser beiden Komponenten in der Oberphase ($\xi_{\text{Komp}1}^{O.\text{Phase}}$ und $\xi_{\text{Komp}2}^{O.\text{Phase}}$) und in der Unterphase ($\xi_{\text{Komp}1}^{U.\text{Phase}}$ und $\xi_{\text{Komp}2}^{U.\text{Phase}}$) wurden die Massen der Ober- und Unterphase ($m_{O.\text{Phase}}$ und $m_{U.\text{Phase}}$) bestimmt:

$$\begin{aligned} \xi_{Komp.1}^{O.Phase} m_{O.Phase} + \xi_{Komp.1}^{U.Phase} m_{U.Phase} &= m_{Komp.1} \\ \xi_{Komp.2}^{O.Phase} m_{O.Phase} + \xi_{Komp.2}^{U.Phase} m_{U.Phase} &= m_{Komp.2} \end{aligned} \quad (3-5)$$

Die Summe dieser beiden Masse sollte mit dem eingewogenen Feed übereinstimmen. Da die Konzentration aller vier Komponenten bei der Analyse bestimmt wurde und die Konzentration von Natriumsulfat auf zwei Wegen (durch Verbrennung der flüchtigen Bestandteile nach der Gefriertrocknung bzw. durch IC-Analyse) bestimmt wurde (wobei sich jeweils auch unterschiedliche Ergebnisse für die PVP-Konzentration ergeben) gibt es zahlreiche Kombinationen von „Komponente 1“ und „Komponente 2“ für diese Überprüfung. In der Tabelle 3.9 ist eine solche Auswertung beispielhaft dokumentiert. Dabei enthält die Tabelle 3.9 die Ergebnisse einer Analyse der koexistierenden Phasen des Systems PVP17-VP- Natriumsulfat-Wasser bei 25°C und die Tabelle 3.10 den Vergleich der dreizehn verschiedenen Auswertungen (Massenbilanzen).

Tabelle 3.9 Ergebnisse der Analyse der im Flüssig-Flüssig Gleichgewicht koexistierenden Phasen, die den in der Tabelle 3.6 dokumentierten Auswertungen zugrunde liegen

	Na₂SO₄		PVP 17		VP	H₂O
	A, g/g	A1, g/g	B, g/g	B1, g/g	C, g/g	D, g/g
Ob. Phase	0,01522	0,01337	0,25694	0,25508	0,24292	0,48678
Unt. Phase	0,13416	0,12816	0,01493	0,00892	0,04388	0,81303

Tabelle 3.10 Massenbilanzen für das in der Tabelle 3.9 angegebene Beispiel

<i>Komp.1 + Komp.2</i>	$m_{U.Phase}, g$	$m_{O.Phase}, g$	$(m_{O.Phase} + m_{U.Phase}), g$	Masse der Feedlösung, g
A+C	16,6584	3,7832	20,4417	20,1236
A+B	16,6390	3,9689	20,6080	
A+D	16,7532	2,8739	19,6272	
B+C	15,1522	4,0553	19,2075	
B+D	16,0781	4,0015	20,0797	
C+D	16,1543	3,8743	20,0286	
A1+C	15,8438	3,9304	19,7742	
A1+B1	15,7883	4,4192	20,2076	
A1+D	15,7791	4,5010	20,2801	
B1+C	12,5008	4,5343	17,0351	
B1+D	15,8289	4,4178	20,2467	
A+C	16,6584	3,7832	20,4417	
A+D	16,7532	2,8739	19,6272	

Der arithmetische Mittelwert der berechneten Summen aus der Masse der Unterphase und der Oberphase beträgt 20,03 g (mit einer Standardabweichung von 0,95 g), die gravimetrisch bestimmte Masse der Feedlösung 20,12 g. Die Bewertung dieser (typischen) Differenz erfolgt mit Hilfe der experimentell bestimmten Unsicherheiten der Analysenergebnisse. Zur Abschätzung dieser Unsicherheiten wurden zwei quaternäre Mischungen (eine mit hohem Salzgehalt und niedrigen Polymergehalt, die andere mit niedrigen Salzgehalt und hohem Polymergehalt) hergestellt und je dreimal analysiert. Dabei wurde folgende Differenz zwischen Einwaage und Analyse festgestellt:

für Na₂SO₄: ± 0,0005 g/g absolut

für PVP: ± 5 Massen-% (relativ aber nicht weniger als 0,004 g/g absolut)

für VP: ± 3 Massen-% absolut

Die in der Tabelle 3.9 angegebenen Analysenergebnisse für die Konzentrationen von Natriumsulfat, PVP 17 und VP der koexistierenden Phasen wurde mit dieser Unsicherheit versehen und die Massenbilanzen neu erstellt. Die Tabellen 3.11 bis 3.13 enthalten eine

Zusammenstellung der so erhaltenen maximalen und minimalen Zahlenergebnisse für die Konzentration von Na_2SO_4 , PVP 17 und VP in den koexistierenden Phasen.

Tabelle 3.11 Abgeschätzte Bandbreite der Konzentration von Natriumsulfat

	Konzentration von Na_2SO_4 (A)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{max}} / (\text{g} / \text{g})$ (A+)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{min}} / (\text{g} / \text{g})$ (A-)
O.Ph.	0,01337	0,0139	0,0129
U.Ph.	0,13416	0,1347	0,1337

Tabelle 3.12 Abgeschätzte Bandbreite der Konzentration von PVP

	Konzentration von PVP (B)	$\xi_{\text{PVP}, \text{max}} / (\text{g} / \text{g})$ (B+)	$\xi_{\text{PVP}, \text{min}} / (\text{g} / \text{g})$ (B-)
O.Ph.	0,25508	0,26784	0,24233
U.Ph.	0,00892	0,01493	0,00292

Tabelle 3.13 Abgeschätzte Bandbreite der Konzentration von VP

	Konzentration von VP (C)	$\xi_{\text{VP}, \text{max}} / (\text{g} / \text{g})$ (C+)	$\xi_{\text{VP}, \text{min}} / (\text{g} / \text{g})$ (C-)
O.Ph.	0,24292	0,2502	0,2356
U.Ph.	0,04388	0,0452	0,0426

Die Tabellen 3.14 und 3.15 enthalten die Ergebnisse der insgesamt 32 unterschiedlichen Massenbilanzen. Dabei ergab sich ein Mittelwert von 20,76 g bzw. von 19,82 g (Einwaage: 20,12 g) und eine Standardabweichung von 0,41 g bzw. von 0,15 g.

Der Vergleich der aus den Angaben in den Tabellen 3.14 und 3.15 erhaltenen Mittelwerte für die Masse zeigt, dass die Analyseergebnisse für Natriumsulfat, PVP und VP im Rahmen der zuvor angegebenen experimentellen Unsicherheiten zuverlässig sind.

Tabelle 3.14 Massenbilanzen für die Kombination Natriumsulfat (A) –PVP (B)

Oberphase	Unterphase	$m_{U.Phase}, g$	$m_{O.Phase}, g$	$(m_{O.Phase} + m_{U.Phase}), g$	Masse der Feedlösung, g
A+ B+	B+ A+	15,8325	3,8524	19,6849	20,1236
A+ B+	B- A+	15,7905	4,2605	20,0509	
A+ B-	B+ A+	15,7593	4,5632	20,3225	
A+ B-	B- A+	15,7098	5,0441	20,7539	
A- B+	B+ A-	15,9806	3,8441	19,8247	
A- B+	B- A-	15,9414	4,2512	20,1926	
A- B-	B+ A-	15,9115	4,5615	20,4730	
A- B-	B- A-	15,8652	5,0422	20,9075	
A- B+	B+ A+	15,8613	3,8508	19,7120	
A- B+	B- A+	15,8223	4,2585	20,0808	
A- B-	B+ A+	15,7932	4,5628	20,3560	
A- B-	B- A+	15,7473	5,0437	20,7909	
A+ B+	B+ A-	15,9516	3,8457	19,7974	
A+ B+	B- A-	15,9094	4,2532	20,1625	
A+ B-	B+ A-	15,8773	4,5619	20,4392	
A+ B-	B- A-	15,8275	5,0427	20,8701	

Tabelle 3.15 Massenbilanzen für die Kombination Natriumsulfat (A)-VP (C):

Oberphase	Unterphase	$m_{U.Phase}, g$	$m_{O.Phase}, g$	$(m_{O.Phase} + m_{U.Phase}), g$	Masse der Feedlösung, g
A+ C+	B+ A+	15,84485	3,73242	19,5773	20,1236
A+ C+	C- A+	15,82059	3,96794	19,7885	
A+ C-	C+ A+	15,82737	3,90212	19,7295	
A+ C-	C- A+	15,80204	4,14806	19,9501	
A- C+	C+ A-	15,99390	3,70549	19,6994	
A- C+	C- A-	15,97142	3,93901	19,9104	
A- C-	C+ A-	15,97743	3,87659	19,8540	
A- C-	C- A-	15,95394	4,12062	20,0746	
A- C+	C+ A+	15,87305	3,72732	19,6004	
A- C+	C- A+	15,85061	3,96218	19,8128	
A- C-	C+ A+	15,85683	3,89711	19,7539	
A- C-	C- A+	15,83339	4,14240	19,9758	
A+ C+	C+ A-	15,96565	3,71060	19,6762	
A+ C+	C- A-	15,94136	3,94478	19,8861	
A+ C-	C+ A-	15,94791	3,88161	19,8295	
A+ C-	C- A-	15,92252	4,12630	20,0488	

Mit Hilfe gerechneter Massenbilanzen wurde festgestellt, welche der Ergebnisse in Rahmen der Messgenauigkeit liegen und daher als zuverlässig für die Modellierung verwendet werden können (s. Anhang).

4 Modellierung

4.1 VERS-PE-Modell

Zur Korrelation der in der vorliegenden Arbeit ermittelten thermodynamischen Daten wässriger Polyelektrolytlösungen soll der von Lammertz (2004) benutzte Ansatz für die Gibbssche Exzessenergie wässriger Lösungen mit ionischen Teilchen (VERS-PE) verwendet werden. Im Folgenden wird zunächst das VERS-PE-Modell beschrieben und kurz diskutiert bevor auf die vorgenommenen Erweiterungen eingegangen wird. Das VERS-PE-Modell von Lammertz (Modifiziertes VERS-PE-Modell) ist eine Modifikation des VERS-PE-Modells von Grünfelder (2001). Das Modell von Grünfelder basiert auf dem VERS-Modell von Großmann (1994). Der folgende Abschnitt wurde aus der Dissertation von Lammertz (2004) übernommen.

4.2 VERS-Modell von Großmann

Das VERS-PE-Modell von Grünfelder ist eine Modifikation des VERS (Virial Equation with Relative Surface Fractions)-Modells von Großmann. Das Modell basiert auf einem semiempirischen Ansatz für die Gibbssche Exzessenergie G^E . Seine Struktur entspricht der Virialentwicklung für wässrige Lösungen niedermolekularer Elektrolyte von Pitzer.

Dem VERS-Modell liegt eine asymmetrische Normierung der Referenzzustände zugrunde: Für das Lösungsmittel (Wasser) wird der Referenzzustand nach Raoult, für die gelösten Komponenten der Referenzzustand nach Henry gewählt. Als Konzentrationsmaß wird die Molalität \bar{m}_i bzw. der mit der Molalität gebildete, „bezogene“ Kontaktstellenanteil Θ_i / Θ_W verwendet. Die Gibbssche Exzessenergie G^E der Lösung, normiert mit der Molzahl der Wassermoleküle n_W und dem Produkt aus allgemeiner Gaskonstante R und Temperatur T , wird als Summe aus drei Termen gebildet:

$$\frac{G^E}{n_W RT} = -\frac{M_W}{1000} A_\phi \frac{4I_m}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) + \left(\frac{1000}{M_W}\right) \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_i}{\Theta_W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} + \left(\frac{1000}{M_W}\right)^2 \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_i}{\Theta_W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \frac{\Theta_k}{\Theta_W} B_{ijk} \quad (4-1)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung 4-1 ist ein modifizierter Debye-Hückel-Term. Er berücksichtigt die weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen und wurde von Pitzer übernommen. Diese Wechselwirkungen werden von den Eigenschaften des Lösungsmittels und der Ionenstärke I_m ,

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \bar{m}_i z_i^2 \quad (4-2)$$

bestimmt. Dabei ist \bar{m}_i die Molalität der Komponente i , z_i die Ladungszahl eines Teilchens der Sorte i . Summiert wird über alle gelösten Spezies S . A_ϕ ist der Debye-Hückel-Parameter von Wasser ($A_\phi = 0,391466$ bei 298 K und $A_\phi = 0,410287$ bei 323 K). Dem Parameter b wird – wie im Ansatz von Pitzer – der Zahlenwert 1,2 zugeordnet. M_W ist die (dimensionslose) Molmasse von Wasser.

Der zweite bzw. dritte Term auf der rechten Seite berücksichtigen spezifische Wechselwirkungen zwischen zwei bzw. drei Teilchen der gelösten Stoffe. In Analogie zum Ansatz von Pitzer werden die zweiten und dritten osmotischen Virialkoeffizienten A_{ij} und B_{ijk} für Wechselwirkungen zwischen je einem Teilchen der gelösten Stoffe i und j bzw. je einem Teilchen der gelösten Stoffe i , j und k mit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens dieser Wechselwirkungen – unter Verwendung des Quotienten aus dem Oberflächenanteil der jeweiligen Komponenten i , Θ_i , und dem Oberflächenanteil von Wasser, Θ_W – gewichtet.

Der Oberflächenanteil der Komponente i ist der mit dem Konzentrationsmaß Molalität gebildete, relative Anteil der Oberfläche der Komponente i in der Lösung:

$$\Theta_i = \frac{\bar{m}_i Q_i}{\sum_{\text{alle Komp. } j} \bar{m}_j Q_j} \quad (4-3)$$

Q_i ist der Oberflächenparameter der Komponente i .

Zur Vereinfachung der Beschreibung von Wechselwirkungen werden die Polymere in Gruppen (in der Regel in ihre Monomereinheiten) zerlegt und die Virialkoeffizienten A_{ij} und B_{ijk} sowie die Oberflächenparameter Q_i mit einer Gruppenbeitragsmethode berechnet:

$$Q_i = \sum_{\text{alle Gruppen K}} v_K^{(i)} q_K \quad (4-4)$$

$$A_{ij} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} \sum_{\text{alle Gruppen L}} g_K^{(i)} g_L^{(j)} a_{KL} \quad (4-5)$$

$$B_{ijk} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} \sum_{\text{alle Gruppen L}} \sum_{\text{alle Gruppen M}} g_K^{(i)} g_L^{(j)} g_M^{(k)} b_{KLM} \quad (4-6)$$

$v_K^{(i)}$ ist die Anzahl der Gruppen K in einem Molekül i, $g_K^{(i)}$ bezeichnet den relativen Anteil der Oberfläche aller Gruppen K an der Gesamtoberfläche des Moleküls i, q_K ist der Oberflächenparameter der Gruppe K:

$$g_K^{(i)} = \frac{v_K^{(i)} q_K}{Q_i} \quad (4-7)$$

a_{KL} und b_{KLM} sind symmetrische ($a_{KL} = a_{LK}$, $b_{KLM} = b_{KML} = b_{LMK} = \dots$), temperatur- und teilweise auch ionenstärkeabhängige, binäre bzw. ternäre Wechselwirkungsparameter zwischen den jeweiligen Gruppen.

Werden sowohl die ternären Wechselwirkungsparameter als auch die Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter vernachlässigt, so erhält man durch Ableitung von Gleichung 4-1 nach der Molzahl eines gelösten Stoffes i dessen chemisches Exzesspotential. Die Subtraktion des chemischen Potentials im Referenzzustand und die Division durch den Faktor RT liefert für die Aktivität eines gelösten Stoffes:

$$\ln a_i = \ln \bar{m}_i - A_\varphi \left[\frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] + 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right) \frac{Q_i}{Q_W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} \quad (4-8)$$

und für dessen Aktivitätskoeffizienten

$$\ln \gamma_i = -A_\phi \left[\frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] + 2 \left(\frac{1000}{M_w} \right) \frac{Q_i}{Q_w} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_w} A_{ij} \quad (4-9)$$

$$= \ln \gamma_i^{\text{el}} + \ln \gamma_i^{\text{vdW}}$$

Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Beziehung erhält man für die Aktivität von Wasser:

$$\ln a_w = -\frac{M_w}{1000} \left[\sum_{j \neq W} \bar{m}_j - 2A_\phi \frac{I_m^{1,5}}{1 + b\sqrt{I_m}} \right] - \left(\frac{1000}{M_w} \right) \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_w} \frac{\Theta_k}{\Theta_w} A_{ij} \quad (4-10)$$

Das VERS-Modell ist zwar zur Korrelation von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten in Systemen mit ungeladenen Polymeren und niedermolekularen Salzen geeignet, aber wesentliche Aspekte der Behandlung wässriger Polyelektrolytlösungen werden nicht berücksichtigt. So zum Beispiel, dass der Dissoziationsgrad eines Polyelektrolyten in wässriger Lösung entscheidend von der Ladungsdichte des Polyelektrolyten abhängt .

4.3 VERS-PE-Modell von Grünfelder

Ziel der Ableitung des VERS-PE-Modells von Grünfelder (2001) war es, auf der Basis des Standard-VERS-Modells die im Vergleich zum ungeladenen Polymer bei Polyelektrolyten zusätzlich auftretenden Effekte – also die Abspaltung von Gegenionen und die elektrostatischen Wechselwirkungen der daraus resultierenden Ionen – auf eine thermodynamisch konsistente Weise in die Modellierung einzubeziehen. Grünfelder verwendet eine relativ einfache Methode mit einer geringen Anzahl auftretender Spezies und damit einer geringen Anzahl von zur Beschreibung der Phasengleichgewichte notwendigen Parametern. Diese besteht darin, bei der Betrachtung der Dissoziation den Polyelektrolyten gedanklich in seine Monomereinheiten zu zerlegen und das Dissoziationsgleichgewicht auf Monomerbasis zu betrachten. Diese Beschreibung erfordert wiederum Ansätze für das chemische Potential der in dieser Dissoziationsreaktion auftretenden Gruppen, die aus den Beziehungen für das chemische Potential eines gelösten Stoffes (vgl. Gleichung 4-8) des Standard-VERS-Modells abgeleitet werden.

Das chemische Potential eines gelösten Stoffes wird über vier Zwischenschritte, ausgehend vom Referenzzustand entsprechend der Normierung nach Henry (Zustand 1), berechnet:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + \Delta_{12}\mu_i + \Delta_{23}\mu_i + \Delta_{34}\mu_i + \Delta_{45}\mu_i \quad (4-11)$$

1 → 2 Änderung der Konzentration der gelösten Komponente i von der Einheitskonzentration $\bar{m}_i = 1$ auf die wahre Konzentration \bar{m}_i der Lösung unter Vernachlässigung der Dissoziation und unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen identisch mit denen im Referenzzustand sind (d. h. der Zustand 2 entspricht einer idealen Mischung in der Normierung nach Henry):

$$\Delta_{12}\mu_i = RT \ln \bar{m}_i \quad (4-12)$$

2 → 3 Zerschneiden der Polymerkette in ihre Monomerbausteine. Die Änderung des chemischen Potentials setzt sich zusammen aus einem kombinatorischen Beitrag aufgrund der Erhöhung der Teilchenzahl und einem free-volume-Term, der den Beitrag, der durch den Verlust der räumlichen Struktur der Polymerkette aufgrund des Zerschneidens hervorgerufen wird, beschreibt. Der Einfluss (im Vergleich zum Referenzzustand) unterschiedlicher Wechselwirkungen wurde an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt.

$$\Delta_{23}\mu_i = \Delta_{23}\mu_i^{\text{fv+comb}} \quad (4-13)$$

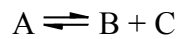
Dieser Term wird zunächst nicht näher spezifiziert.

3 → 4 Dissoziation der Monomereinheiten und Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Gruppen der gelösten Komponenten:

$$\Delta_{34}\mu_i = \mu_{i,4} - \mu_{i,3} \quad (4-14)$$

Das chemische Potential μ_i pro mol der Komponente i ist die Summe der chemischen Potentiale der Gruppen, die durch das Zerschneiden und gegebenenfalls die Dissoziation aus der Polymerkette hervorgegangen sind. Hier werden die undissoziierten Monomereinheiten der Komponente i mit A, die abgespaltenen

Gegenionen mit C und die verbleibenden, entgegengesetzt geladenen Restmonomerbausteine mit B bezeichnet. Legt man als Stöchiometrie



zugrunde, so erhält man für das chemische Potential der Komponente i im Zustand 3 bzw. 4:

$$\mu_{i,3} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} v_{K,3}^{(i)} \mu_{K,3} = v_{\text{mono}}^{(i)} \mu_{A,3} = v_{\text{mono}}^{(i)} \left(\mu_A^{\text{ref}} + RT \ln \left(v_{\text{mono}}^{(i)} \bar{m}_i \right) \right) \quad (4-15)$$

$$\mu_{i,4} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} v_{K,4}^{(i)} \mu_{K,4} = v_A^{(i)} \mu_{A,4} + v_B^{(i)} \mu_{B,4} + v_C^{(i)} \mu_{C,4} \quad (4-16)$$

Mit dem Dissoziationsgrad α_i ,

$$\alpha_i = \frac{v_B^{(i)}}{v_{\text{mono}}^{(i)}} \quad (4-17)$$

und mit

$$v_B^{(i)} = v_{B,4}^{(i)} = v_{C,4}^{(i)} \quad (4-18)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \mu_{i,4} &= v_{\text{mono}}^{(i)} \left((1 - \alpha_i) \mu_{A,4} + \alpha_i \mu_{B,4} + \alpha_i \mu_{C,4} \right) \\ &= v_{\text{mono}}^{(i)} \left(\mu_{A,4} + v_{\text{mono}}^{(i)} \alpha_i \left\{ \mu_{C,4} + \mu_{B,4} - \mu_{A,4} \right\} \right) \end{aligned} \quad (4-19)$$

Im Gleichgewicht verschwindet der Term in der geschweiften Klammer, d. h. die Gleichung 4-19 vereinfacht sich zu

$$\mu_{i,4} = v_{\text{mono}}^{(i)} \mu_{A,4} = v_{\text{mono}}^{(i)} \left(\mu_A^{\text{ref}} + RT \ln(1 - \alpha_i) \bar{m}_i + RT \ln \Gamma_{A,4} \right) \quad (4-20)$$

Das Einsetzen von Gleichung 4-15 und Gleichung 4-20 in Gleichung 4-14 liefert:

$$\Delta_{34}\mu_i = v_{\text{mono}}^{(i)} RT \ln((1 - \alpha_i)\Gamma_{A,4}) \quad (4-21)$$

4 → 5 Zusammensetzen der geladenen und ungeladenen Monomerbausteine zur Polymerkette. Die Gegenionen sind weiterhin frei in der Lösung beweglich. Analog zur Änderung 2 → 3 wird angesetzt:

$$\Delta_{45}\mu_i = \Delta_{45}\mu_i^{\text{fv+comb}} \quad (4-22)$$

In erster Näherung wird angenommen, dass sich die Änderungen des chemischen Potentials beim Zusammenfügen und Zerschneiden der Polymerkette gegenseitig aufheben, d. h.

$$\Delta_{23}\mu_i^{\text{fv+comb}} + \Delta_{45}\mu_i^{\text{fv+comb}} \cong 0 \quad (4-23)$$

Die Gleichung 4-11 vereinfacht sich dann zu

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_i + v_{\text{mono}}^{(i)} RT \ln((1 - \alpha_i)\Gamma_{A,4}) \quad (4-24)$$

Für einen Polyelektrolyten aus $v_{\text{mono}}^{(\text{PE})}$ Monomereinheiten der Spezies A, die gemäß der Stöchiometrie der Reaktion I dissoziieren, erhält man also

$$\mu_{\text{PE}} = \mu_{\text{PE}}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{\text{PE}} + v_{\text{mono}}^{(\text{PE})} RT \ln((1 - \alpha_{\text{PE}})\Gamma_A) \quad (4-25)$$

Der Ansatz für den Aktivitätskoeffizienten Γ_K einer Gruppe K wird so gewählt, dass die Gibbssche Exzessenthalpie einer gelösten Komponente i,

$$\mu_i^{\text{E}} = RT \ln \gamma_i \quad (4-26)$$

im Standard-VERS-Modell und im VERS-PE-Modell übereinstimmt, d. h.

$$\ln \gamma_i^{\text{VERS}} = \ln \gamma_i^{\text{VERS-PE}} \quad (4-27)$$

Wenn die Gibbssche Exzessenthalpie der gelösten Komponente i im VERS-PE-Modell additiv aus den Anteilen der sie bildenden Gruppen zusammengesetzt wird, gilt:

$$\ln \gamma_i^{\text{VERS-PE}} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} v_K^{(i)} \ln \Gamma_K \quad (4-28)$$

Analog zum Standard-VERS-Modell macht man den Ansatz:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{\text{VERS-PE}} &= \ln \gamma_i^{\text{vdW, VERS-PE}} + \ln \gamma_i^{\text{el, VERS-PE}} \\ &= \sum_{\text{alle Gruppen K}} v_K^{(i)} \ln \Gamma_K^{\text{vdW}} + \sum_{\text{alle Gruppen K}} v_K^{(i)} \ln \Gamma_K^{\text{el}} \end{aligned} \quad (4-29)$$

Setzt man die Gleichungen 4-29 und 4-9 in die Gleichung 4-27 ein, erhält man

$$\sum_{\text{alle Gruppen K}} v_K^{(i)} \ln \Gamma_K^{\text{vdW}} = 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right) \frac{Q_i}{Q_W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} \quad (4-30)$$

und hieraus

$$\ln \Gamma_K^{\text{vdW}} = 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_K}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen L}} \frac{\vartheta_L}{\vartheta_W} a_{KL} \quad (4-31)$$

Das Einsetzen der Gleichungen 4-29 und 4-9 in die Gleichung 4-27 liefert außerdem

$$\sum_{\text{alle Gruppen K}} v_K^{(i)} \ln \Gamma_K^{\text{el}} = -A_\varphi \left[\frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] \quad (4-32)$$

Unter Berücksichtigung der in der Reaktionsgleichung I festgelegten Stöchiometrie der Dissoziationsreaktion erhält man daraus für ionische Gruppen K, die durch die Dissoziation von Polyelektrolyt-Molekülen entstehen:

$$\ln \Gamma_K^{\text{el}} = -\frac{1}{2\alpha_{\text{PE}} \nu_{\text{mono}}^{(i)}} A_\phi \left[\frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] \quad (4-33)$$

Ungeladene Gruppen liefern keinen Beitrag zu den elektrostatischen Wechselwirkungen, d. h. für alle ungeladenen Gruppen L gilt:

$$\ln \Gamma_L^{\text{el}} = 0 \quad (4-34)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 4-31 und 4-33 in die Gleichung 4-25 erhält man:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{PE}} &= \mu_{\text{PE}}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{\text{PE}} \\ &+ \nu_{\text{mono}}^{(\text{PE})} RT \left[\ln(1 - \alpha_{\text{PE}}) + 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_A}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\vartheta_K}{\vartheta_W} a_{\text{AK}} \right] \end{aligned} \quad (4-35)$$

bzw.

$$\ln a_{\text{PE}} = \ln \bar{m}_{\text{PE}} + \nu_{\text{mono}}^{(\text{PE})} \left[\ln(1 - \alpha_{\text{PE}}) + 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_A}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\vartheta_K}{\vartheta_W} a_{\text{AK}} \right] \quad (4-36)$$

mit

$$\frac{\vartheta_A}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{\text{PE}} \nu_{\text{mono}}^{(\text{PE})} (1 - \alpha_{\text{PE}}) \frac{q_A}{q_W} \quad (4-37)$$

$$\frac{\vartheta_B}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{\text{PE}} \nu_{\text{mono}}^{(\text{PE})} \alpha_{\text{PE}} \frac{q_B}{q_W} \quad (4-38)$$

$$\frac{g_C}{g_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{PE} v_{\text{mono}}^{(PE)} \alpha_{PE} \frac{q_C}{q_W} \quad (4-39)$$

Das chemische Potential der Komponente hängt außer von deren Reinstoffparametern (z. B. dem Größenparameter seiner Gruppen und der Anzahl der Gruppen pro Kette) und der Konzentration der Komponenten vor allem vom Dissoziationsgrad α_{PE} ab. Dieser wurde von Grünfelder als konzentrationsabhängig angenommen und iterativ aus der Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktion auf Monomerbasis berechnet:

$$K = \frac{\bar{m}_B \bar{m}_C}{\bar{m}_A} \frac{\Gamma_B \Gamma_C}{\Gamma_A} = \frac{\alpha_{PE}^2}{1 - \alpha_{PE}} v_{\text{mono}}^{(PE)} \bar{m}_{PE} \frac{\Gamma_B^{\text{vdW}} \Gamma_C^{\text{vdW}}}{\Gamma_A^{\text{vdW}}} \Gamma_B^{\text{el}} \Gamma_C^{\text{el}} \quad (4-40)$$

Die Ionenstärke I_m hat Grünfelder auf Monomerbasis berechnet, also in dem Zustand, in dem der Polyelektrolyt in seine Monomerbausteine zerschnitten ist:

$$I_m = \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{1}{2} \bar{m}_K z_K^2 \quad (4-41)$$

Das chemische Potential und die Aktivität von Wasser werden mit der Gibbs-Duhem-Beziehung aus dem Ansatz für die gelöste Komponente (Gleichungen 4-35) berechnet:

$$\mu_W = \mu_W^{\text{ref}} - \left(\frac{M_W}{1000} \right) RT (\bar{m}_{PE}) - \left(\frac{M_W}{1000} \right) RT \int_{\bar{m}_{PE}=0}^{\bar{m}_{PE}} \bar{m}_{PE} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{PE}}{\partial \bar{m}_{PE}} \right) d\bar{m}_{PE} \quad (4-42)$$

Das Integral in der Gleichung 4-42 muss in der Regel numerisch gelöst werden. Dazu hat Grünfelder den Integrationsbereich in der Regel in 500 Intervalle zerlegt und den Beitrag eines Intervalls zum Integral durch das Produkt aus dem Integranden und der Intervallbreite berechnet.

4.3.1 Anwendung auf Systeme Polyelektrolyt /Wasser

Das VERS-PE-Modell von Grünfelder benötigt für ein System Polyelektrolyt / Wasser die Anzahl und Art der Segmentgruppen pro Polymerkette, die Oberflächenparameter aller Gruppen sowie Parameter für die Wechselwirkungen aller gelösten Spezies miteinander. Außerdem muss die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion der Polyelektrolyt-Monomereinheiten bekannt sein. Da als Segmente die jeweiligen Monomereinheiten gewählt werden, wobei die Monomereinheit des Polyelektrolyten in ein Gegenion und eine geladene Restmonomereinheit zerfallen kann, treten drei gelöste Spezies auf, d. h. man benötigt neben dem Polymerisationsgrad der Polymere vier Oberflächenparameter (für das ungeladene Monomer, das geladene Monomer, das Gegenion und das Lösungsmittel Wasser), sechs Wechselwirkungsparameter und die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion des Monomeren. Eine so große Anzahl von Wechselwirkungsparametern kann in der Regel nicht sinnvoll an die sehr begrenzte Basis experimenteller Daten angepasst werden. Deshalb hat Grünfelder zur Verringerung der Anzahl der Parameter folgende Vereinfachungen getroffen:

- Spezifische (d. h. nicht-elektrostatische) Wechselwirkungen zwischen Gegenionen und neutralen Gruppen werden vernachlässigt.
- Spezifische Wechselwirkungen zwischen gleichnamig geladenen Gruppen werden vernachlässigt.
- Es wird nicht zwischen Parametern für Wechselwirkungen zwischen dissoziierten und undissoziierten Gruppen des Polyelektrolyten unterschieden.

Somit bleiben zwei Parameter für die Anpassung übrig: ein binärer Wechselwirkungsparameter $a_{PE,PE}$ und die Gleichgewichtskonstante K .

4.4 Modifizierung des VERS-PE-Modells durch Lammertz

4.4.1 Vorbemerkungen

Das VERS-PE-Modell von Grünfelder vernachlässigt zwei wesentliche Phänomene, die in wässrigen Polyelektrolytlösungen auftreten. Zum einen dissoziieren Polyelektrolyte im Gegensatz zu niedermolekularen Substanzen in unendlich verdünnten Lösungen nicht vollständig, d. h. ein maximaler Dissoziationsgrad, der von der Art des Polyelektrolyten,

dem Lösungsmittel und der Temperatur der Lösung abhängt, kann nicht überschritten werden. Dieses als Gegenionen Kondensation bezeichnete Phänomen wird im Anhang C genauer erläutert. Zum anderen muss bei der Herleitung des Ausdrucks für das chemische Potential des Polyelektrolyten berücksichtigt werden, dass eine Polymerkette, die keine Ladungen trägt, i. d. R. geknäuelte in einer Lösung vorliegt, während eine Polymerkette, die eine Nettoladung trägt, in gestreckter Form in der Lösung vorliegt, da sich die einzelnen Ladungen gegenseitig abstoßen. Deshalb wird in dem Ausdruck für das chemische Potential des Polyelektrolyten der Übergang von einer geknäuelten (globularen) zu einer gestreckten Molekülform in Form eines kombinatorischen Beitrags zum Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nur wässrige Polyelektrolytlösungen untersucht wurden, sondern auch wässrige Lösungen, die zusätzlich ein niedermolekulares Salz enthalten, muss das chemische Potential des gelösten Salzes bei der Ableitung der Aktivität von Wasser mit berücksichtigt werden.

4.4.1.1 Herleitung

Das chemische Potential des gelösten Polyelektrolyten wird in sechs Schritten, ausgehend vom Referenzzustand entsprechend der Normierung nach Henry (Zustand 1), berechnet:

$$\mu_{PE} = \mu_{PE}^{ref} + \Delta_{12}\mu_{PE} + \Delta_{23}\mu_{PE} + \Delta_{34}\mu_{PE} + \Delta_{45}\mu_{PE} + \Delta_{56}\mu_{PE} + \Delta_{67}\mu_{PE} \quad (4-43)$$

1 → 2 Analog zum Schritt 1 → 2 im Modell von Grünfelder

$$\Delta_{12}\mu_{PE} = RT \ln \bar{m}_{PE} \quad (4-44)$$

2 → 3 Berücksichtigung des Übergangs von einer globularen Molekülform zu einer gestreckten Molekülform. In erster Näherung geht man davon aus, dass sich das noch ungeladene Polymer wie ein Polymer in einem Theta-Lösungsmittel verhält, d. h. es liegt als „unperturbed chain“ vor.

Der Volumenparameter eines Polyelektrolytmoleküls ist in gestreckter Form bzw. globularer Form identisch und setzt sich aus dem Volumenparameter einer Monomereinheit und der Anzahl der Monomereinheiten pro Molekül zusammen.

$$R_{GS} = R_{GL} = R_{PE} = r_G v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \quad (4-45)$$

Für den Oberflächenparameter eines gestreckten Polyelektrolytmoleküls Q_{GS} gilt:

$$Q_{GS} = q_G v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \quad (4-46)$$

Die Oberfläche eines globularen Polyelektrolytmoleküls ist auf Grund der komprimierten Form geringer als die Oberfläche des gestreckten Moleküls. In Analogie zur Definition des Kettenendabstandes wird für den Durchmesser des globularen Moleküls d_{GL} :

$$d_{GL} = L (v_{\text{mono}}^{\text{PE}})^b \quad (4-47)$$

angenommen. Dabei steht L für den Abstand einer C – C Bindung und b ist ein anpassbarer Parameter. Unter Verwendung der Bedingung, dass für $v_{\text{mono}}^{\text{PE}} = 1$ die Oberflächenparameter Q_{GL} (eines globularen Moleküls) und Q_{GS} (eines gestreckten Moleküls) identisch sein müssen, ergibt sich folgender Ausdruck für den Oberflächenparameter eines globularen Polyelektrolytmoleküls:

$$Q_{GL} = q_G (v_{\text{mono}}^{\text{PE}})^{2b} \quad (4-48)$$

Für den kombinatorischen Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten eines gestreckten Polyelektrolytmoleküls gilt nach UNIQUAC

$$\gamma_{\text{PE,W,GS}}^{\text{comb}} = \frac{z}{2} \left[Q_{GS} \ln \left(\frac{\theta_{\text{PE,GS}}}{\phi_{\text{PE}}} \right) + \phi_{\text{PE}} (R_{\text{PE}} - Q_{GS}) \right] - \phi_{\text{PE}} (R_{\text{PE}} - 1) \quad (4-49)$$

und analog gilt für den kombinatorischen Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten eines globularen Polyelektrolytmoleküls

$$\gamma_{PE,W,GL}^{comb} = \frac{z}{2} \left[Q_{GL} \ln \left(\frac{\theta_{PE,GL}}{\phi_{PE}} \right) + \phi_{PE} (R_{PE} - Q_{GL}) \right] - \phi_{PE} (R_{PE} - 1) \quad (4-50)$$

Dabei sind $\theta_{PE,GS}$ und $\theta_{PE,GL}$ die Oberflächenanteile:

$$\theta_{PE,GS} = \frac{x_{PE} Q_{GS}}{x_W Q_W + x_{PE} Q_{GS}} \quad (4-51)$$

$$\theta_{PE,GL} = \frac{x_{PE} Q_{GL}}{x_W Q_W + x_{PE} Q_{GL}} \quad (4-52)$$

ϕ_{PE} ist Volumenanteil des Polyelektrolyten:

$$\phi_{PE} = \frac{x_{PE} R_{PE}}{x_W R_W + x_{PE} R_{PE}} \quad (4-53)$$

Da die Gestalt eines Polyelektrolytmoleküls auch vom Dissoziationsgrad abhängt, wird dieser im Ausdruck für die Änderung des chemischen Potentials auf Grund des Übergangs von einer globularen auf eine gestreckte Form

$$\Delta_{23}\mu_{PE} = RT\alpha_{PE}^* \ln \left(\frac{\gamma_{PE,W,GS}^{comb}}{\gamma_{PE,W,GL}^{comb}} \right) \quad (4-54)$$

mit berücksichtigt.

3 → 4 Zerschneiden der Polymerkette in ihre Monomerbausteine. (Entspricht der Änderung von 2 → 3 im Modell von Grünfelder)

$$\Delta_{34}\mu_{PE} = \Delta_{34}\mu_{PE}^{fv+comb} \quad (4-55)$$

4 → 5 Aufteilen der Monomereinheiten (Gruppe A) des gelösten Polyelektrolyten in zwei Gruppen und Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Gruppen:

$$\Delta_{45}\mu_{PE} = \mu_{PE,5} - \mu_{PE,4} \quad (4-56)$$

Das molare chemische Potential μ_{PE} des Polyelektrolyten in den Zuständen 4 und 5 ist jeweils die Summe der molaren chemischen Potentiale der Gruppen, die durch das Zerschneiden aus der Polymerkette hervorgegangen sind. Im Zustandspunkt 4 liegen nur die undissoziierten Monomergruppen A des Polyelektrolyten in idealer Verdünnung vor. Da ein Mol des Polyelektrolyten aus $v_{\text{mono}}^{\text{PE}}$ Molen der Gruppe A besteht und

$$\bar{m}_A = v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \bar{m}_{PE} \quad (4-57)$$

gilt, ergibt sich:

$$\mu_{PE,4} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} v_{K,4}^{\text{PE}} \mu_{K,4} = v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \mu_{A,4} = v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \left(\mu_A^{\text{ref}} + RT \ln \left(v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \bar{m}_{PE} \right) \right) \quad (4-58)$$

Im Zustandspunkt 5 werden die Monomergruppen A in zwei Teile aufgespalten.

$$v_{\text{mono}}^{\text{PE}} = v_C^{\text{PE}} + v_D^{\text{PE}} \quad (4-59)$$

$$\mu_{PE,5} = v_C^{\text{PE}} \mu_{C,5} + v_D^{\text{PE}} \mu_{D,5} \quad (4-60)$$

Ein Teil $\bar{m}_{PE} v_C^{\text{PE}}$ (diese Gruppen werden mit dem Index C gekennzeichnet) wird (entsprechend der Gegenionencondensationstheorie) als nicht dissoziiierbar angenommen. Der andere Teil $\bar{m}_{PE} v_D^{\text{PE}}$ (diese Gruppen werden mit dem Index D gekennzeichnet) wird als dissoziiierbar angenommen. Dabei wird davon ausgegangen dass, wenn der Polyelektrolyt in Wasser unendlich verdünnt vorliegt, alle Gruppen D vollständig dissoziiert sind. Der Anteil k der nicht dissoziierbaren Gruppen

$$k = \frac{v_C^{\text{PE}}}{v_{\text{mono}}^{\text{PE}}} \quad (4-61)$$

wird aus den Ergebnissen der isopiestic Messungen durch Extrapolation des osmotischen Koeffizienten auf $\bar{m}_{\text{PE}} \rightarrow 0$ bestimmt (siehe Anhang B.2). Mit

$$v_D^{\text{PE}} = (1-k) v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \quad (4-62)$$

folgt

$$\begin{aligned} \mu_{\text{PE},5} = & v_{\text{mono}}^{\text{PE}} k \left(\mu_C^{\text{ref}} + RT \ln \left(v_{\text{mono}}^{\text{PE}} k \bar{m}_{\text{PE}} \Gamma_{5,C} \right) \right) \\ & + v_{\text{mono}}^{\text{PE}} (1-k) \left(\mu_D^{\text{ref}} + RT \ln \left(v_{\text{mono}}^{\text{PE}} (1-k) \bar{m}_{\text{PE}} \Gamma_{5,D} \right) \right) \end{aligned} \quad (4-63)$$

Dabei stehen $\Gamma_{5,C}$ und $\Gamma_{5,D}$ für die Aktivitätskoeffizienten der Gruppe C und D (beide undissoziiert). Da die Gruppen C und D aus Gruppen der Sorte A bestehen, gilt:

$$\mu_A^{\text{ref}} = \mu_C^{\text{ref}} = \mu_D^{\text{ref}} \quad (4-64)$$

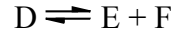
und

$$\Gamma_A = \Gamma_C = \Gamma_D \quad (4-65)$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta_{45} \mu_{\text{PE}} = & RT v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \left[k \ln \left(k \Gamma_{5,A} \right) + (1-k) \ln \left((1-k) \Gamma_{5,A} \right) \right] \\ = & RT v_{\text{mono}}^{\text{PE}} \ln \left(k^k (1-k)^{1-k} \Gamma_{5,A} \right) \end{aligned} \quad (4-66)$$

5 → 6 Teilweise Dissoziation der dissoziierbaren Monomereinheiten (d. h. der Gruppen D). Im Folgenden werden die abgespaltenen Gegenionen mit E und die verbleibenden entgegengesetzt geladenen Restmonomerbausteine mit F bezeichnet. Legt man als Stöchiometrie



zugrunde, so erhält man für das chemische Potential des Polyelektrolyten im Zustand 6:

$$\mu_{PE,6} = v_C^{PE} \mu_{C,6} + v_D^{PE} \mu_D + v_{E,6}^{PE} \mu_{E,6} + v_{F,6}^{PE} \mu_{F,6} \quad (4-67)$$

Mit dem Dissoziationsgrad bezogen auf die Monomergruppen α_{PE} und dem Dissoziationsgrad bezogen auf die dissoziierbaren Gruppen α_{PE}^*

$$\alpha_{PE} = \frac{v_E^{PE}}{v_{mono}^{PE}} = \alpha_{PE}^* (1 - k) \quad (4-68)$$

und mit

$$v_E^{PE} = v_{E,6}^{PE} = v_{F,6}^{PE} \quad (4-69)$$

folgt

$$\begin{aligned} \mu_{PE,6} &= v_{mono}^{PE} \left[k \mu_{C,6} + (1 - k) \left[(1 - \alpha_{PE}^*) \mu_{D,6} + \alpha_{PE}^* \mu_{E,6} + \alpha_{PE}^* \mu_{F,6} \right] \right] \quad (4-70) \\ &= v_{mono}^{PE} \left[k \mu_{C,6} + (1 - k) \left[\mu_{D,6} + \alpha_{PE}^* \{ \mu_{E,6} + \mu_{F,6} - \mu_{D,6} \} \right] \right] \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht verschwindet der Term in der geschweiften Klammer, d. h. man erhält für $\mu_{PE,6}$

$$\begin{aligned} \mu_{PE,6} = v_{\text{mono}}^{\text{PE}} & \left[k \left(\mu_{\text{C}}^{\text{ref}} + RT \ln \left(v_{\text{mono}}^{\text{PE}} k \bar{m}_{\text{PE}} \Gamma_{\text{C},6} \right) \right) \right. \\ & \left. + (1-k) \left(\mu_{\text{D}}^{\text{ref}} + RT \ln \left(v_{\text{mono}}^{\text{PE}} (1-k) (1-\alpha_{\text{PE}}^*) \bar{m}_{\text{PE}} \Gamma_{\text{D},6} \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (4-71)$$

Für die Änderung des chemischen Potentials auf Grund der teilweisen Dissoziation folgt somit

$$\Delta_{56} \mu_{\text{PE}} = RT v_{\text{mono}}^{\text{PE}} (1-k) \ln(1-\alpha_{\text{PE}}^*) \quad (4-72)$$

6 → 7 Zusammensetzen der geladenen und ungeladenen Monomerbausteine zur Polymerkette. Die Gegenionen sind weiterhin frei in der Lösung beweglich. Analog zur Änderung 3 → 4 wird angesetzt:

$$\Delta_{67} \mu_{\text{PE}} = \Delta_{67} \mu_{\text{PE}}^{\text{fv+comb}} \quad (4-73)$$

Es wird angenommen, dass sich die Änderungen des chemischen Potentials beim Zusammenfügen und Zerschneiden der Polymerkette gegenseitig aufheben, d. h.

$$\Delta_{34} \mu_{\text{PE}}^{\text{fv+comb}} + \Delta_{67} \mu_{\text{PE}}^{\text{fv+comb}} \cong 0 \quad (4-74)$$

Für einen Polyelektrolyten aus $v_{\text{mono}}^{\text{PE}}$ Monomereinheiten der Spezies A, die gemäß der Stöchiometrie der Reaktion II dissoziieren, erhält man demnach

$$\begin{aligned} \mu_{\text{PE}} = \mu_{\text{PE}}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{\text{PE}} + v_{\text{mono}}^{\text{PE}} RT & \left[k \ln(k \Gamma_{\text{A}}) + (1-k) \ln \left((1-k) (1-\alpha_{\text{PE}}^*) \Gamma_{\text{A}} \right) \right] \\ + RT \alpha_{\text{PE}}^* \ln & \left(\frac{\gamma_{\text{PE,W,GS}}^{\text{comb}}}{\gamma_{\text{PE,W,GL}}^{\text{comb}}} \right) \end{aligned} \quad (4-75)$$

Wie im VERS-PE-Modell ist $\Gamma_A = \Gamma_A^{\text{el}} \Gamma_A^{\text{vdW}}$. Der Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten der Gruppen des Polyelektrolyten auf Grund von nicht-spezifischen (elektrostatischen) Wechselwirkungen, Γ_A^{el} , wird vom VERS-PE-Modell übernommen:

$$\ln \Gamma_A^{\text{el}} = -\frac{1}{2\alpha_{\text{PE}}^* v_{\text{mono}}^{\text{PE}}} A_{\varphi} \left[\frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] \quad (4-76)$$

Auch der aus den spezifischen Wechselwirkungen resultierende Beitrag zum Aktivitätskoeffizient, Γ_A^{vdW} , wird vom VERS-PE-Modell übernommen.

$$\ln \Gamma_A^{\text{vdW}} = 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_A}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen L}} \frac{\vartheta_L}{\vartheta_W} a_{AL} \quad (4-77)$$

mit

$$\frac{\vartheta_C}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{\text{PE}} v_{\text{mono}}^{\text{PE}} k \frac{q_C}{q_W} \quad (4-78)$$

$$\frac{\vartheta_D}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{\text{PE}} v_{\text{mono}}^{\text{PE}} (1 - k) (1 - \alpha_{\text{PE}}^*) \frac{q_D}{q_W} \quad (4-79)$$

$$\frac{\vartheta_E}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{\text{PE}} v_{\text{mono}}^{\text{PE}} (1 - k) \alpha_{\text{PE}}^* \frac{q_E}{q_W} \quad (4-80)$$

$$\frac{\vartheta_F}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{\text{PE}} v_{\text{mono}}^{\text{PE}} (1 - k) \alpha_{\text{PE}}^* \frac{q_F}{q_W} \quad (4-81)$$

$$\frac{\vartheta_X}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{\text{MX}} \frac{q_X}{q_W} \quad (4-82)$$

$$\frac{\vartheta_M}{\vartheta_W} = \left(\frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{MX} \frac{q_M}{q_W} \quad (4-83)$$

Das chemische Potential des Polyelektrolyten hängt in diesem Ansatz außer von den Reinstoffparametern (wie z. B. den Größenparametern der Gruppen und der Anzahl der Gruppen pro Kette) und der Konzentration der Komponenten auch vom Anteil $(1-k)$ der dissoziierbaren Polymersegmente und vom Dissoziationsgrad α_{PE}^* der noch verbleibenden dissoziierbaren Gruppen ab. Dieser ist konzentrationsabhängig. Er wird iterativ aus der Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktion auf Monomerbasis berechnet:

$$K = \frac{\bar{m}_E \bar{m}_F}{\bar{m}_D} \frac{\Gamma_E \Gamma_F}{\Gamma_D} = \frac{(\alpha_{PE}^*)^2}{1 - \alpha_{PE}^*} v_{\text{mono}}^{PE} (1-k) \bar{m}_{PE} \frac{\Gamma_E^{vdW} \Gamma_F^{vdW}}{\Gamma_D^{vdW}} \Gamma_E^{el} \Gamma_F^{el} \quad (4-84)$$

Die Ionenstärke I_m im Ansatz für den Gruppenaktivitätskoeffizienten für elektrostatische Wechselwirkungen wird auf Monomerbasis berechnet. D. h. in dem Zustand, in dem der Polyelektrolyt in die Monomerbausteine zerschnitten und die Gruppen dissoziiert sind.

$$I_m = \sum_{\text{alle Gruppen } K} \frac{1}{2} \bar{m}_K z_K^2 \quad (4-85)$$

Das chemische Potential eines gelösten niedermolekularen Salzes MX vom Typ 1:1 setzt sich zusammen aus den chemischen Potentialen der gelösten Kationen M^+ und Anionen X^- .

$$\mu_{MX} = \mu_{M^+} + \mu_{X^-} = \mu_{M^+}^{\text{ref}} + \mu_{X^-}^{\text{ref}} + RT \ln(\bar{m}_{M^+} \bar{m}_{X^-}) + RT \ln(\Gamma_{M^+} \Gamma_{X^-}) \quad (4-86)$$

Für den Beitrag der spezifischen Wechselwirkungen zum Aktivitätskoeffizienten wird der gleiche Ansatz wie bei Polyelektrolyten verwendet. Allerdings wird die Ionenstärkeabhängigkeit des binären Wechselwirkungsparameters berücksichtigt. Der Parameter α wird von Pitzer übernommen: $\alpha = 2,0$.

$$\ln \Gamma_K^{\text{vdW}} = 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_K}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen L}} \frac{g_L}{g_W} \left(a_{KL}^{(0)} + a_{KL}^{(1)} \exp\{-\alpha \sqrt{I_{m,MX}}\} \right) \quad (4-87)$$

Die Aktivität von Wasser wird mit der Gibbs-Duhem-Beziehung aus den Ansätzen für die gelösten Komponenten (Gleichungen 4-75 und 4-86) berechnet (s. Anhang B.1):

$$\ln a_W = -\frac{M_W}{1000} [\bar{m}_{PE} + 2\bar{m}_{MX}] + \frac{M_W}{1000} \left[2A_\phi \frac{I_{m,MX}^{1,5}}{1 + b\sqrt{I_{m,MX}}} \right] \quad (4-88)$$

$$- \left(\frac{1000}{M_W} \right) \sum_{j=M,X} \sum_{k \neq C,W} \frac{g_j}{g_W} \frac{g_k}{g_W} a_{ij} - \frac{M_W}{1000} \int_{\bar{m}_{PE}=0}^{\bar{m}_{PE}} \bar{m}_{PE} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{PE}}{\partial \bar{m}_{PE}} \right) d\bar{m}_{PE}$$

Das Integral in der Gleichung 4-88 wird numerisch gelöst. Dazu wird der Integrationsbereich in eine große Zahl von Intervallen (in der Regel 500) zerlegt und der Beitrag eines Intervalls zum Integral durch das Produkt aus Integrand und Intervallbreite berechnet.

In den weiterführenden Arbeiten wird z. Zt. das VERS-Modell von Großmann (1994) für die Modellierung des Phasengleichgewichtes folgender Systeme verwendet: PVP-Wasser, PVP-Natriumsulfat-Wasser, QVI-Wasser und QVI-Natriumsulfat-Wasser und das von Lammertz (2004) modifizierte VERS-PE-Modell für die Modellierung des Phasengleichgewichtes in den Systemen: PQVI-Wasser, PQVI-Natriumsulfat-Wasser, P(VP/QVI)-Wasser und P(VP/QVI)-Natriumsulfat-Wasser (Ninni (2007)).

5 Zusammenfassung

Wässrige Lösungen sowohl neutraler als auch ionischer Polymerer gewinnen ein zunehmendes Interesse in vielen Bereichen. Für den Einsatz solcher Systeme muss deren Phasenverhalten bekannt sein. Dies resultiert z.B. auch daraus, dass solche Lösungen in Anwesenheit von Salzen sogenannte „Wässrige Zwei-Phasen-Systeme“ bilden können. D.h. die wässrige Lösung zerfällt – obwohl sie nur hydrophile Komponenten enthält – in zwei, jeweils wasserreiche Phasen (mit Wassergehalten i.d.R. um etwa 50 bis 70 Massenprozent). Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Phasengleichgewicht solcher Systeme. Als Bausteine der Polymere werden dabei sowohl die neutrale organischen Komponente Vinylpyrrolidon (VP) als auch ein ionisches Monomer auf Basis von Imidazolium (3-Methyl-1-vinyl-1H-Imidazoliummethylsulfat - QVI), als niedrigmolekularer Elektrolyt ausschließlich Natriumsulfat verwendet. Darüber hinaus wurden einige (wenige) Untersuchungen mit Polymeren auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure durchgeführt. Die Auswahl der Verbindungen erfolgte aufgrund der potentiellen Bedeutung solcher Systeme für neue Anwendungen. Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, das Phasenverhalten einer Reihe technisch interessierender Systeme in experimentellen Untersuchungen bei 25 und 65°C zu bestimmen und damit eine Datenbasis für theoretische Arbeiten zu liefern, die im Anschluss an diese Untersuchungen im Zusammenhang mit der Entwicklung von Modellen zur Korrelation bzw. Vorhersage solcher Phasengleichgewichte vorgesehen sind. Die Grenze zwischen einem einphasigen, flüssigen Bereich und Zwei- bzw. Drei-Phasen-Gebieten wurde durch visuelle Bestimmung der Trübung bei der Titration einer wässrigen Lösung (entweder des Polymeren oder des Salzes) bestimmt. Die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wurde in Phasengleichgewichtsexperimenten bestimmt, bei denen Proben der koexistierenden Phasen analysiert wurden. Dazu wurden mehrere Analysemethoden entwickelt/erprobt (z. B. die Gefriertrocknung, die thermische (gravimetrische) Analyse, die Gaschromatographie und die Ionenchromatographie). Insgesamt wurden für 42 Systeme der Verlauf der Trübungskurve und für 34 Systeme das Phasengleichgewicht bestimmt. Dabei handelte es sich überwiegend um ternäre Systeme aus einem Polymeren (auf Basis von VP und/bzw. QVI), Natriumsulfat und Wasser, teilweise auch um quaternäre Systeme aus den zuvor erwähnten Komponenten und einem der Monomeren (VP bzw. QVI). Dabei zeigte die Mehrzahl der untersuchten Systeme eine flüssig-flüssig Entmischung, teilweise jedoch auch nur die häufiger anzutreffenden Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte (z.B. Ausfall eines Salzes als Feststoff). Die experimentellen

Untersuchungen wurden insbesondere bei hohen Polymerkonzentrationen durch die Zähigkeit der wässrigen Lösungen erschwert. Die sehr umfangreichen experimentellen Arbeiten mit VP-, QVI- und VP/QVI-Polymeren wurden durch einige Untersuchungen mit neutralisierten Polymeren auf Basis von Acryl- und Maleinsäure ergänzt. Neben den Untersuchungen zum Phasengleichgewicht in ternären und quaternären Systemen wurden im Hinblick auf die in weiterführenden Arbeiten geplanten Modellierungsarbeiten auch experimentelle Untersuchungen an binären Subsystemen durchgeführt. Dabei handelte es sich ausschließlich um sogenannte isopiestic Messungen an wässrigen Lösungen der Polymere bzw. der Monomere. In solchen Untersuchungen wird der Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eines in Wasser gelösten Stoffes auf den Dampfdruck der Lösung bestimmt. Der dabei quantitativ bestimmte Einfluss von Art und Menge des Polymeren auf den Dampfdruck des Lösungsmittels soll in weiterführenden Arbeiten zur Bestimmung von Parametern thermodynamischer Modelle zur Beschreibung der Gibbsschen Exzessenergie wässriger Polymerlösungen verwendet werden. Da die thermodynamischen Eigenschaften wässriger Lösungen von Natriumsulfat gut bekannt sind, müssen dann bei der Parametrierung solcher thermodynamischer Modelle (mit denen die Phasengleichgewichte korreliert/vorhergesagt werden sollen) nur Parameter für die Wechselwirkungen zwischen dem jeweiligen Polymeren und dem Salz (vor dem Hintergrund eines von dem Lösungsmittel bereitgestellten Kraftfeldes) an die Phasengleichgewichtsdaten angepasst werden.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Flüssig-Flüssig bzw. Fest-Flüssig-Phasengleichgewicht lassen sich folgendermaßen charakterisieren: In fast allen Systemen mit Polymeren auf Basis von Vinylpyrrolidon wurden Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte mit einer salzreichen, nahezu polymerfreien wässrigen Phase und einer polymerreichen wässrigen auch salzhaltigen flüssigen Phase gefunden. D. h. in einem Gibbsschen Dreiecksdiagramm, in dem die Zusammensetzung einer ternären Mischung (mit Hilfe des Konzentrationsmaßes „Massenanteil“ ausgedrückt) durch einen Punkt dargestellt wird zeigt die Phasengrenze zwischen dem einphasigen und dem mehrphasigen Gebiet eine starke Asymmetrie. Der Wassergehalt der polymerreichen Phase ist dabei häufig deutlich geringer als der Wassergehalt der salzreichen Phase. In Systemen mit (Natriumsulfat und) Polymeren auf Basis des Imidazoliumsalzes QVI wurden dagegen überwiegend Fest-Flüssig-Gleichgewichte beobachtet. Der Verlauf der experimentell bestimmten Trübungskurve stimmt in den meisten Fällen gut mit dem Verlauf der Phasengrenzkurve überein. Dieser Befund war nicht unbedingt zu erwarten, da insbesondere in wässrigen Lösungen von

Polyelektrolyten häufig metastabile einphasige Zustände beobachtet werden. Die anzahlgemittelte Molmasse der Polymere VP- (QVI-) lag zwischen etwa 4000 (13000) und 140000 (30000), die massengemittelte Molmasse zwischen etwa 10 000 (30000) und etwa $1,1 \cdot 10^6$ (300000). Detailliertere Aussagen zur Polydispersität der verwendeten Polymerfraktionen stehen leider nicht zur Verfügung, was u. a. darauf zurückzuführen ist, dass es sich bei den QVI-haltigen Polymeren um neu entwickelte Verbindungen handelt, die kommerziell nicht erhältlich sind. Es zeigte sich, dass die Molmasse der verwendeten Polymere nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Ausdehnung des einphasigen flüssigen Gebietes hat. I. d. R. nimmt mit steigender Molmasse die Ausdehnung der Mischungslücke zu. Auch der Temperatureinfluss auf die beobachteten Phasengleichgewichte ist relativ gering. Dies war im Fall der Polymere auf Basis von Vinylpyrrolidon aus früheren Untersuchungen an wässrigen, salzfreien Lösungen dieser Polymere zu erwarten.

Wie schon erwähnt, sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang mit dem Einsatz solcher polymer- und salzhaltigen Systeme in verschiedenen Bereichen von Interesse. Sie bilden aber auch die Datenbasis für anstehende theoretische Arbeiten, die sich mit der Entwicklung thermodynamischer Modelle zur Beschreibung von Phasengleichgewichten salz- und polymerhaltiger, wässriger Systeme beschäftigen werden.

6 Literatur

D. S. Abrams, J. M. Prausnitz: Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly of Completely Miscible Systems; *AIChE Journal*, Vol. 21, No. 1, (1975), 116-128

P. Albertsson: Particle Fractionation in Liquid Two-Phase Systems; *Biochim. Biophys. Acta*, 27, (1958), 378-395

P. Albertsson: Separation of particles and macromolecules by phase partition; *Endeavour*, New Series 1, 2, (1977), 69-74

P. Albertsson: Partition between Polymer Phases; *J. of Chromat.*, 159, (1978), 111-122.

P. Albertsson: Separation of Cells and Subcellular Elements; p 17, Pergamon Press Oxford, (1979)

P. Albertsson: Methods of Biochemical Analysis of Cell Organelles and Membrane Vesicles; Vol. 28, John Wiley and Sons New York (1982)

D. G. Archer, R. W. Carter: Thermodynamic Properties of the NaCl + H₂O System. 4. Heat Capacities of H₂O and NaCl(aq) in Cold-Stable and Supercooled States; *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 8563-8584.

A. Bondi: Van der Waals Volumes and Radii; *J. Phys. Chem.*, 68(3), (1964), 444-451

J. Brenneisen: Zur Verteilung von Proteinen auf wässrige Zwei-Phasen-Systeme. Dissertation, Universität Kaiserslautern (2001)

E. A. Berkturov, R. E. Khamzamalina: Solutions Properties of Water-Soluble Nonionic Polymers; *JMS-Rev. Macromol. Chem.-Phys.* C27, 2 (1987), 252-312

A. Busch, G. G. Grau, W. Kast, A. Klemenc, W. Kohl, C. Kux, G. Meyerhoff, A. Neckel, E. Ruhtz, K. L. Schäfer, S. Valentiner: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen; 2. Teil; Bandteil a; Gleichgewichte Dampf-Kondensat und osmotische Phänomene; Berlin , (1960)

K. D. Cole, S. M. Snyder, D. C. Szlag: Phase Compositions, Viscosities, and Densities for Aqueous Two-Phase Systems Composed of Polyethylene Glycole and Various Salts at 25°C; J. Chem. Eng. Data, 37, (1992), 268-274

E. Edmond, A. G. Ogston: An Approach to the Study of Phase Separation in Ternary Aqueous Systems; Biochem. J. 109, (1968), 569-576

N. Fedicheva, L. Ninni, G. Maurer: Aqueous two-phase systems of poly(vinyl pyrrolidone) and sodium sulphate: experimental results and correlation/prediction, J. Chem. Eng. Data, 2007 (in Vorbereitung)

C. A. Finch: Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers; Plenum Press, New York , (1983)

C. Grossmann: Untersuchungen zur Verteilung von Aminosäuren und Peptiden auf wässrige Zwei-Phasen-Systeme; Dissertation, Universität Kaiserslautern (1994)

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

C. Grossmann, R. Tintinger, J. Zhu, G. Maurer: Aqueous two-phase systems of poly(ethylene glycol) and dextran – experimental results and modelling of thermodynamic properties; Fluid Phase Equilibria 106, (1995), 111-138

C. Grossmann, R. Tintinger, J. Zhu, G. Maurer: Aqueous two-phase systems of Poly(ethylene glycol) and Di-Potassium Hydrogen Phosphate with and without Partitioning Biomolecules – Experimental Results and Modeling of Thermodynamic Properties, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 99/5, (1995), 700-712

T. Grünfelder, G. Maurer: Experimental and Theoretical Investigation on the Precipitation of Polyelectrolytes from Aqueous Solutions by Neutral Polymers in "Thermodynamic Properties of Complex Fluid Mixtures", Research Report, G. Maurer (ed.), Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004, ISBN 3-527-27770-6, 323-344

T. Grünfelder: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser; Dissertation, Universität Kaiserslautern ,(2001)

V. I. Harismiadis, I. Szleifer: Second virial coefficients of chain molecules: A Monte Carlo study; Molecular Physics 81 (1994), 851-866

H. Hasse, H.-P. Kany, R. Tintinger, G. Maurer: Osmotic virial coefficients of aqueous poly(ethylene glycol) from laserlight scattering and isopiestic measurements; Macromolecules 28 (1995) 3540-3552

P. Janker: Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit einiger Salze in wässrigen Lösungen organischer Lösungsmittel; Studienarbeit, Universität Kaiserslautern, (2003)

H.-P. Kany: Thermodynamische Eigenschaften wässriger Polymer-Lösungen; Dissertation, Universität Kaiserslautern, (1998)

H.-P. Kany, H. Hasse, G. Maurer: Thermodynamic Properties of Aqueous Poly(vinylpyrrolidone) Solutions from Laser-Light-Scattering, Membrane Osmometry, and Isopiestic Measurements; J. Chem. Eng. Data, 48, (2003), 689-698

G. S. Kell: Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale; J. of Chem. Eng. Data, Vol. 20, No. 1, (1975)

O. Kratzky, H. Leopold, H. Stabinger: Dichtungsmessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10-6 g cm-3 bei 0.6 cm3 Präparatvolumen; Z. angew. Phys. 27, (1969), 273-277

I. Kirk, D. F. Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology; Vol 20, Seite 207-230, John Wiley and Sons New York, 3rd Edition, (1982)

M.-R. Kula: Applied Biochemistry and Bioengineering; Vol. 2, Academic Press, New York, (1979)

M.-R. Kula: Comprehensive Biotechnology; Vol. 2, 451-471, Pergamon Press New York, (1985)

M.-R. Kula, K. H. Kroner, H. Hustedt: Purification of Enzymes by Liquid-Liquid Extraction; Adv. Biochem. Eng. 24, (1982), 73-118

M.-R. Kula, K. H. Kroner, H. Hustedt, S. Grandja, W. Stach: Separation of Enzymes; US Pat. 4144130, Ger. Pat. 2639129, (1979)

M. Kurata: Thermodynamics of Polymer Solutions; Harwood Academic Publishers, Chur, Switzerland (1982)

S. Lammertz: Thermodynamische Eigenschaften wässriger Polyelektrolytlösungen; Dissertation, Universität Kaiserslautern, (2004)

G. S. Manning: Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions 8. Mixtures of Counterions, Species Selectivity and Valence Selectivity; J. of Phys. Chem. 88, (1984), 6654-6661

G. S. Manning: Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties; J. Phys. Chem., 51/3, (1969), 924-933

G. S. Manning: The Molecular Theory of Polyelectrolyte Solutions with Applications to the Electrostatic Properties of Polynucleotide; Quart. Rev. Biophysics, 11/2, (1978), 179-246

W. G. McMillan Jr., J. E. Mayer: The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems; J. Chem. Phys. 13, (1945), 267-305

Y. L. Meltzer: Water-Soluble Polymers Recent Developments; Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, (1979)

P. Molyneux: Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior; Vol. I, CRC Press, INC., Boca Raton, Florida, USA, (1984)

G. Oster, E. H. Immergut: Ultraviolet and Infrared Spectral Studies of Polyvinylpyrrolidone; Journal of the American Chemical Society, 76 (5), (1954), 1393-1396

G. Oster: Spectral Studies of Polyvinylpyrrolidone (PVP); Journal of Polymer Science; Vol. IX, No 6, (1952), 553-556

K. S. Pitzer: Thermodynamics of Electrolyte Solutions, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2nd Edition, (1991)

J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo: Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria; Prentice Hall Inc. New Jersey 2nd Edition, (1986)

R. Sadeghi: Measurement and correlation of phase equilibria for several PVP+salt aqueous two-phase systems at 303.15 K; Fluid Phase Equilibria; 237, (2005), 40-47

L. J. Saidel: Ultraviolet Absorption Spectra of peptides. III. N,N-Dialkylamides Including Polyvinylpyrrolidone; Journal of the American chemical society; Vol. 77, (1955), 3892-3895

J. Thiel: Thermodynamische Eigenschaften wässriger Gele. Dissertation, Universität Kaiserslautern, (1995)

R. Tintinger: Thermodynamische Eigenschaften ausgewählten wässriger Zwei-Phasen-Systeme; Dissertation, Universität Kaiserslautern, (1995)

E. W. Washburn: International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology; Volume III, New York and London, (1928)

A. Yethiraj, K. G. Honnell, C. K. Hall: Monte Carlo Calculation of the Osmotic Second Virial Coefficient of Off-Lattice Athermal Polymers; *Macromolecules* 25, (1992), 3979-3983

M. T. Zafarani-Moattar, R. Sadeghi: Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of the aqueous two-phase system polyvinylpyrrolidone-sodiumdihydrogen phosphate; *Fluid Phase Equilibria* 203, (2002), 177-191

A Anhang. Experimentelle Ergebnisse

A.1 Tabellen mit Messwerten

A.1.1 Wasseraktivitäten

Tabelle A.1 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von PVP 17 und PVP 30 aus isopiastischen Messungen bei 65°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	PVP 17	PVP 30
0,9789	0,4873	0,4964
0,9764	0,5000	0,5146
0,9705	0,5289	0,5402
0,9808	0,4752	0,4990
0,9797	0,4845	0,5029
0,9720	0,5276	0,5454
0,9664	0,5478	0,5668
0,9811	0,4735	0,4854
0,9815	0,4677	0,4869
0,9789	0,4852	0,5019
0,9781	0,4903	0,5043
0,9840	0,4486	0,4616
0,9875	0,4209	0,4388
0,9916	0,3738	0,3927
0,9941	0,3257	0,3524

Tabelle A.2 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von QVI aus isopiastischen Messungen bei 25°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,9405	0,3388
0,9511	0,2954
0,9677	0,2179
0,9350	0,3572
0,9463	0,3136
0,9629	0,2347
0,9810	0,1317
0,9822	0,1169
0,9510	0,2904
0,9857	0,1055
0,9732	0,1772
0,9644	0,2272
0,9556	0,2690
0,9843	0,1050
0,9380	0,3291
0,9578	0,2469
0,9695	0,1893
0,9287	0,3584

Tabelle A.3 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von QVI aus isopiastischen Messungen bei 65°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,9365	0,3482
0,9446	0,3155
0,9638	0,2353
0,9807	0,1303
0,9533	0,2749
0,9449	0,2997
0,9806	0,1257
0,9767	0,1476

Tabelle A.4 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von PQVI(2) aus isopiestic Messungen bei 25°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	PQVI(2)	PQVI(3)	PQVI(4)
0,9715	0,4814	0,4820	0,4829
0,9779	0,4315	0,4388	0,4389
0,9870	0,3376	0,3448	0,3481
0,9946	0,1937	0,2014	0,2054
0,9856	0,3568	0,3655	0,3689

Tabelle A.5 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von PQVI(2), PQVI(3) und PQVI(4) aus isopiestic Messungen bei 65°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	PQVI(2)	PQVI(3)	PQVI(4)
0,9706	0,4715	0,4784	0,4850
0,9766	0,4309	0,4355	0,4389
0,9867	0,3322	0,3401	0,3378
0,9942	0,2007	0,2006	0,1970
0,9799	0,4052	0,4137	0,4110

Tabelle A.6 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von P(VP/QVI)-120, P(VP/QVI)-121, P(VP/QVI)-126, P(VP/QVI)-239, P(VP/QVI)-240 und P(VP/QVI)-242 aus isopiestic Messungen bei 25°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					
	P(VP/QVI)-120	P(VP/QVI)-121	P(VP/QVI)-126	P(VP/QVI)-239	P(VP/QVI)-240	P(VP/QVI)-242
0,9975	0,1351	0,1620	0,1528	-	-	-
0,9969	-	-	-	0,1552	0,1368	0,1731
0,9953	-	-	-	0,1948	0,1753	0,2113
0,9928	0,2599	0,2761	0,2716	-	-	-
0,9923	0,2459	0,2683	0,2635	-	-	-
0,9899	0,3195	0,3218	0,3249	-	-	-
0,9897	0,3007	0,3117	0,3102	-	-	-
0,9886	-	-	-	0,3004	0,3021	0,3242
0,9884	0,3371	0,3281	0,3257	-	-	-
0,9882	-	-	-	0,3144	0,2981	0,3289
0,9880	0,3284	0,3442	0,3459	-	-	-
0,9854	0,3724	0,3669	0,3731	-	-	-
0,9850	0,3761	0,3676	0,3751	-	-	-
0,9819	-	-	-	0,3712	0,3629	0,3839
0,9791	-	-	-	0,3816	0,3686	0,3937
0,9718	-	-	-	0,4263	0,4185	0,4391

Tabelle A.7 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von P(VP/QVI)-120, P(VP/QVI)-121, P(VP/QVI)-126, P(VP/QVI)-239, P(VP/QVI)-240 und P(VP/QVI)-242 aus isopiestic Messungen bei 65°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					
	P(VP/QVI)-120	P(VP/QVI)-121	P(VP/QVI)-126	P(VP/QVI)-239	P(VP/QVI)-240	P(VP/QVI)-242
0,9973	0,1390	0,1815	0,1620	-	-	-
0,9967	-	-	-	0,1527	0,1327	0,1804
0,9953	-	-	-	0,1997	0,1726	0,2255
0,9952	0,2116	0,2445	0,2326	-	-	-
0,9933	0,2890	0,3124	0,2999	-	-	-
0,9905	0,3256	0,36308	0,3466	-	-	-
0,9890	0,3568	0,3766	0,3682	-	-	-
0,9887	-	-	-	0,3174	0,3067	0,3471
0,9863	0,3891	0,4085	0,4045	-	-	-
0,9828	-	-	-	0,3762	0,3567	-
0,9798	-	-	-	0,3973	0,3799	0,4268
0,9728	-	-	-	0,4537	0,4332	0,4975

Tabelle A.8 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von Maleinsäure aus isopiestic Messungen bei 25°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,9608	0,2066
0,9517	0,2464
0,9468	0,2642
0,9822	0,1023
0,9509	0,2487
0,9578	0,2226
0,9694	0,1676
0,9286	0,3343

Tabelle A.9 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von Maleinsäure aus isopiestic Messungen bei 65°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,9527	0,2783
0,9376	0,3094
0,9615	0,2195
0,9767	0,1317

Tabelle A.10 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von Sokalan 7 und Sokalan 70 aus isopiestic Messungen bei 25°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	Sokalan 7	Sokalan 70
0,9661	0,3678	0,3352
0,9737	0,3345	0,2881
0,9835	0,2712	0,2128
0,9920	0,1561	0,1173
0,9766	0,3176	0,2646

Tabelle A.11 Experimentelle Ergebnisse für die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen von Sokalan 7 und Sokalan 70 aus isopiestic Messungen bei 65°C

a_w	$\xi / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	Sokalan 7	Sokalan 70
0,9659	0,3693	0,3269
0,9717	0,3369	0,2880
0,9823	0,2645	0,2144
0,9919	0,1495	0,1177
0,9763	0,3116	0,2606

A.1.2 Dichtemessungen

Zur Berechnung der Konzentration eines Polymeren ist die Kenntnis der spezifischen Dichte erforderlich.

$$c_s = \frac{m_s}{V} = \rho \cdot \xi_s \quad (0-1)$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die spezifische Dichte wässriger Polymer-Lösungen bei 25°C und 65°C bestimmt. Die Dichtemessungen wurden mit einem nach dem Biegeschwingerprinzip arbeitenden Dichtemessgerät (Typ DMA60, Fa. Heraeus-Parr, Graz, Österreich) durchgeführt. Die Messsubstanz wird in ein (an den offenen Enden eingespanntes), thermostatisiertes U-Rohr geführt, welches, elektronisch angeregt, mit seiner Eigenfrequenz schwingt. Zwischen der Dichte ρ der untersuchten Lösung und der Schwingungsdauer p besteht ein linearer Zusammenhang (Kratzky et al. (1969)):

$$\rho = Ap^2 - B \quad (0-2)$$

Die Konstanten A und B werden durch Kalibrierung mit zwei reinen Stoffen, deren Dichten aus der Literatur bekannt sind, ermittelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden HPLC-Wasser und Tetrachlorkohlenstoff zur Kalibrierung verwendet, da die Dichten der untersuchten Polymer-Lösungen zwischen den spezifischen Dichten dieser beiden Substanzen liegen. Die Dichten der untersuchten wässrigen Polymer-Lösungen sind in die Tabellen A.13 zusammengestellt.

Tabelle A.12 Dichten der zur Kalibrierung des Dichtmessgerätes verwendeten Reinstoffe

	$\rho, (g\ cm^{-3})\ 25^\circ C$	$\rho, (g\ cm^{-3})\ 65^\circ C$
Wasser	0,99705	0,98055
Tetrachlorkohlenstoff	1,58520	1,50048

A.1.3 Dichten

Tabelle A.13 Spezifische Dichte wässriger PVP-Lösungen

PVP 17		PVP 30	
$\xi / (\text{g g}^{-1})$	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$
0,4873	1,1147	0,4964	1,1193
0,5000	1,1178	0,5146	1,1238
0,5289	1,1248	0,5402	1,1302
0,4752	1,1117	0,4990	1,1200
0,4845	1,1140	0,5029	1,1210
0,5276	1,1244	0,5454	1,1315
0,5478	1,1293	0,5668	1,1367
0,4735	1,1113	0,4854	1,1167
0,4677	1,1099	0,4869	1,1170
0,4852	1,1142	0,5019	1,1207
0,4903	1,1154	0,5043	1,1213
0,4486	1,1053	0,4616	1,1108
0,4209	1,0986	0,4388	1,1051
0,3738	1,0871	0,3927	1,0938
0,3257	1,0755	0,3524	1,0838

Tabelle A.14 Spezifische Dichte wässriger QVI-Lösungen

25°C		65°C	
$\xi / (\text{g g}^{-1})$	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$
0,3388	1,0870	0,3482	1,0683
0,2954	1,0743	0,3155	1,0588
0,2179	1,0524	0,2353	1,0369
0,3572	1,0925	0,1303	1,0108
0,3136	1,0796	0,2749	1,0475
0,2347	1,0570	0,2997	1,0544
0,1317	1,0295	0,1257	1,0097
0,1169	1,0257	0,1476	1,0149
0,2904	1,0728		
0,1055	1,0228		
0,1772	1,0414		
0,2272	1,0550		
0,2690	1,0667		
0,1050	1,0227		
0,3291	1,0841		
0,2469	1,0604		

Tabelle A.15 Spezifische Dichte wässriger PQVI-Lösungen

	25°C		65°C	
	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	$\rho / (\text{g cm}^{-3})$
PQVI(2)	0,4814	1,1705	0,4715	1,1480
	0,4315	1,1500	0,4309	1,1314
	0,3376	1,1132	0,3322	1,0929
	0,1937	1,0609	0,2007	1,0463
	0,3568	1,1206	0,4052	1,1211
PQVI(3)	0,4820	1,1730	0,4784	1,3223
	0,4388	1,1545	0,4355	1,3201
	0,3448	1,1164	0,3401	1,3161
	0,2014	1,0634	0,2006	1,3119
	0,3655	1,1246	0,4137	1,3191
PQVI(4)	0,4829	1,1742	0,4850	1,1105
	0,4389	1,1553	0,4389	1,0986
	0,3481	1,1183	0,3378	1,0724
	0,2054	1,0650	0,1970	1,0360
	0,3689	1,1266	0,4110	1,0914

A.1.4 Osmotische Koeffizienten

Tabelle A.16 Osmotische Koeffizienten Φ wässriger PVP-Lösungen bei 65°C

PVP 17		PVP 30	
$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ
0,4873	4,8457	0,4964	21,3707
0,5000	5,1412	0,5146	22,1798
0,5289	5,7494	0,5402	25,1198
0,4752	4,6293	0,4990	19,2407
0,4845	4,7046	0,5029	19,9893
0,5276	5,4875	0,5454	23,3569
0,5478	6,0927	0,5668	25,7939
0,4735	4,5779	0,4854	19,9508
0,4677	4,5919	0,4869	19,4399
0,4852	4,8831	0,5019	20,8842
0,4903	4,9671	0,5043	21,4813
0,4486	4,2659	0,4616	18,5125
0,4209	3,7324	0,4388	15,8651
0,3738	3,0647	0,3927	12,9353
0,3257	2,6217	0,3524	10,6436

Tabelle A.17 Osmotische Koeffizienten Φ wässriger QVI-Lösungen

25°C		65°C	
$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ
0,3388	0,7379	0,3482	0,7578
0,2954	0,7369	0,3155	0,7620
0,2179	0,7261	0,2353	0,7389
0,3572	0,7456	0,1303	0,8030
0,3136	0,7448	0,2749	0,7770
0,2347	0,7589	0,2997	0,8168
0,1317	0,7784	0,1257	0,8401
0,1169	0,8351	0,1476	0,8382
0,2904	0,7575		
0,1055	0,7554		
0,1772	0,7779		
0,2272	0,7594		
0,2690	0,7614		
0,1050	0,8307		
0,3291	0,8046		
0,2469	0,8102		

Tabelle A.18 Osmotische Koeffizienten Φ wässriger PQVI-Lösungen

	25°C		65°C	
	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ
PQVI(2)	0,4814	0,3738	0,4715	0,4158
	0,4315	0,3531	0,4309	0,3875
	0,3376	0,3090	0,3322	0,3334
	0,1937	0,2688	0,2007	0,2858
	0,3568	0,3133	0,4052	0,3710
PQVI(3)	0,4820	0,3748	0,4784	0,3934
	0,4388	0,3447	0,4355	0,3699
	0,3448	0,3008	0,3401	0,3131
	0,2014	0,2574	0,2006	0,2783
	0,3655	0,3032	0,4137	0,3483
PQVI(4)	0,4829	0,3748	0,4850	0,3845
	0,4389	0,3457	0,4389	0,3661
	0,3481	0,2975	0,3378	0,3173
	0,2054	0,2521	0,1970	0,2856
	0,3689	0,2999	0,4110	0,3535

Tabelle A.19 Osmotische Koeffizienten Φ wässriger P(VP/QVI)-Lösungen

	25°C		65°C	
	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ	$\xi / (\text{g g}^{-1})$	Φ
P(VP/QVI)-120	0,3761	0,9269	0,3891	0,7990
	0,2459	0,8836	0,3568	0,7365
	0,3007	0,8912	0,2890	0,6122
	0,3371	0,8511	0,3256	0,7264
	0,3724	0,9157	0,2116	0,6531
	0,3284	0,9149		
	0,2599	0,7605		
	0,1211	0,8012		
	0,3195	0,8012		
P(VP/QVI)-121	0,3676	3,2345	0,4086	2,4785
	0,2683	2,6436	0,3766	2,2764
	0,3117	2,8465	0,3124	1,8426
	0,3281	2,9824	0,3630	2,0712
	0,3669	3,1541	0,2445	1,8216
	0,3442	2,8684		
	0,2761	2,3563		
	0,1394	2,2922		
	0,3218	2,6675		
P(VP/QVI)-126	0,3751	1,6869	0,4045	1,3578
	0,2635	1,4600	0,3682	1,2711
	0,3102	1,5450	0,2999	1,0525
	0,3257	1,6246	0,3466	1,1988
	0,3731	1,6545	0,2326	1,0479
	0,3459	1,5337		
	0,2716	1,2981		
	0,1336	1,2971		
	0,3249	1,4165		
P(VP/QVI)-239	0,1997	1,2389	0,1997	1,2429
	0,3174	1,6337	0,3174	1,6390
	0,4537	2,2213	0,4537	2,2284
	0,3973	2,0689	0,3973	2,0756

	0,3761	1,9201	0,3761	1,9263
	0,1527	1,2059	0,1527	1,2098
P(VP/QVI)-241	0,1729	0,8154	0,1729	1,4838
	0,3067	0,9465	0,3067	1,7224
	0,4332	1,3309	0,4332	2,4219
	0,3799	1,2272	0,3799	2,2333
	0,3567	1,1512	0,3567	2,0949
	0,1327	0,7827	0,1327	1,4244
	P(VP/QVI)-242	0,2254	1,9801	0,2254
0,3471		2,6646	0,3471	1,7224
0,4975		3,4747	0,4975	2,4219
0,4268		3,4148	0,4268	2,2333
0,1804		1,8412	0,1804	1,4244

A.1.5 Trübungskurven

In den folgenden Tabellen sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Messwerte zusammengestellt.

Tabelle A.20 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-VP-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$
0,0887	0,1250	0,0399	0,3755
0,0756	0,1586	0,0326	0,4065
0,0760	0,1578	0,0223	0,4481
0,0684	0,1817	0,0168	0,4829
0,0617	0,1931	0,0118	0,5179
0,0656	0,1954	0,0109	0,5475
0,0526	0,2479	0,0085	0,5608
0,0467	0,2681	0,0210	0,4543
0,0444	0,2737	0,0076	0,5712
0,0715	0,1728	0,0822	0,3169
0,0755	0,1575	0,1002	0,2779
0,1055	0,0906	0,1229	0,2445
0,0186	0,4259	0,1395	0,2122
0,0167	0,4627	0,1708	0,1796
0,0367	0,3317	0,1594	0,1570
0,0168	0,4357	0,1918	0,1273
0,0091	0,5724	0,2258	0,0946
0,0088	0,5347	0,1469	0,1820
0,0093	0,5516	0,2397	0,0649
0,0056	0,6002	0,2700	0,0408
0,0677	0,1842	0,2553	0,0557
0,0967	0,1058	0,2840	0,0217
0,1240	0,0701	0,0399	0,3755
0,1575	0,0436		
0,1792	0,0315		

0,1875	0,0322		
0,1809	0,0307		
0,1451	0,0520		
0,0887	0,1250		

Tabelle A.21 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PVP17-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP17} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP17} / (g \cdot g^{-1})$
0,1042	0,0182	0,1011	0,0036
0,1175	0,0048	0,1001	0,0035
0,1439	0,0022	0,1392	0,0012
0,1504	0,0012	0,1573	0,0015
0,1349	0,0020	0,1498	0,0011
0,1262	0,0036	0,1205	0,0024
0,1404	0,0018	0,1676	0,0012
0,1835	0,0029	0,1886	0,0007
0,0955	0,0336	0,0891	0,0276
0,1161	0,0129	0,0854	0,0532
0,1583	0,0012	0,0749	0,0814
0,1781	0,0024	0,0762	0,0932
0,0339	0,3218	0,0715	0,1104
0,0457	0,2201	0,0688	0,1329
0,0455	0,2531	0,0630	0,1567
0,0872	0,0673	0,0532	0,1917
0,0827	0,0878	0,0503	0,2241
0,0809	0,0949	0,0439	0,2617
0,0758	0,1074	0,0331	0,3131
0,0696	0,1302	0,0314	0,3456
0,0694	0,1371	0,0752	0,0618
0,0676	0,1421	0,0751	0,0724
0,0982	0,0242	0,0752	0,0972
0,0973	0,0279	0,0707	0,1243
0,0948	0,0343	0,0731	0,0858
0,0947	0,0379	0,0742	0,1086
0,0927	0,0444	0,0663	0,1437
0,0918	0,0497	0,0598	0,1657
0,0871	0,0655	0,0601	0,1718
0,0871	0,0712	0,0536	0,1922
0,0888	0,0570	0,0473	0,2298

0,0895	0,0584	0,0428	0,2676
0,0863	0,0836	0,1011	0,0036
0,0846	0,0782		
0,0863	0,0722		
0,0837	0,0791		
0,0821	0,0869		
0,0805	0,0861		
0,1042	0,0182		
0,1175	0,0048		

Tabelle A.22 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PVP30-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP30} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP30} / (g \cdot g^{-1})$
0,1303	0,0009	0,1439	0,0012
0,1503	0,0007	0,1595	0,0008
0,0886	0,0021	0,0985	0,0022
0,0999	0,0015	0,1147	0,0018
0,1135	0,0013	0,0899	0,0026
0,1746	0,0004	0,1251	0,0012
0,1837	0,0003	0,1319	0,0012
0,0986	0,0019	0,1625	0,0005
0,1247	0,0012	0,1753	0,0004
0,0737	0,0601	0,1895	0,0003
0,0707	0,0733	0,0694	0,0637
0,0677	0,0885	0,0645	0,0772
0,0649	0,1029	0,0630	0,0918
0,0619	0,1199	0,0492	0,1503
0,0571	0,1502	0,0427	0,2147
0,0594	0,1347	0,0547	0,1296
0,0545	0,1810	0,0474	0,1778
0,0485	0,2344	0,0456	0,1946
0,0523	0,1970	0,0369	0,2725
		0,0392	0,2414
		0,0331	0,3254

Tabelle A.23 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PVP90-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP90} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP90} / (g \cdot g^{-1})$
0,094030	0,001490	0,115036	0,000155
0,181730	0,000377	0,157006	0,000109
0,107760	0,001040	0,173484	0,000093
0,130260	0,000747	0,199396	0,000071
0,150770	0,000543	0,217919	0,000053
0,170720	0,000462	0,236589	0,000032
0,217590	0,000040	0,053791	0,036330
0,223250	0,000035	0,054986	0,042114
0,173160	0,000380	0,053021	0,050035
0,207080	0,000091	0,052065	0,059680
0,226850	0,000026	0,050085	0,073819
0,085650	0,003450	0,047995	0,086580
0,074130	0,008430	0,058550	0,041308
0,101010	0,003210	0,051148	0,059873
0,196110	0,002770	0,045719	0,094019
0,176400	0,003690	0,045602	0,100657
0,137940	0,002210	0,042755	0,123120
0,124600	0,002800	0,044138	0,111774
0,059520	0,048200	0,042681	0,132406
0,059850	0,030800	0,042530	0,124659
0,061070	0,022200	0,063580	0,014045
0,061480	0,019500	0,046886	0,099800
0,065070	0,023200		
0,068280	0,018300		
0,077770	0,009800		
0,057550	0,085200		
0,056770	0,093300		
0,056070	0,101800		
0,055000	0,110500		
0,053850	0,116800		

Tabelle A.24 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-QVI-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{QVI} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{QVI} / (g \cdot g^{-1})$
0,0507	0,3999	0,0588	0,4253
0,0538	0,3475	0,0745	0,3755
0,0602	0,3008	0,1033	0,3103
0,0696	0,2519	0,1686	0,1961
0,0969	0,1555	0,1900	0,1627
0,1150	0,1115	0,2383	0,0951
0,1503	0,0622	0,2093	0,1157
		0,2381	0,0794
		0,2952	0,0327

Tabelle A.25 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PQVI(2)-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PQVI(2)} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PQVI(2)} / (g \cdot g^{-1})$
0,0924	0,3620	0,0916	0,4067
0,1102	0,3080	0,1154	0,3532
0,1302	0,2601	0,1484	0,2884
0,1530	0,1716	0,1697	0,2484
0,1765	0,1011	0,1843	0,2061
0,1967	0,0701	0,2187	0,1401
0,1850	0,0827	0,2548	0,0934
0,2201	0,0385	0,2406	0,1104
		0,2690	0,0763

Tabelle A.26 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PQVI(3)-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PQVI(3)} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PQVI(3)} / (g \cdot g^{-1})$
0,0710	0,4220	0,1022	0,4078
0,0852	0,3604	0,1279	0,3367
0,1037	0,3134	0,1449	0,3019
0,1197	0,2681	0,1659	0,2557
0,1482	0,2137	0,1904	0,2134
0,1602	0,1717	0,2285	0,1351
0,1686	0,1463	0,2434	0,1087
0,1785	0,1110	0,2699	0,0745
0,1920	0,0814	0,2410	0,1112
0,1744	0,1160	0,2613	0,0840
0,1861	0,0833		

Tabelle A.27 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PQVI(4)-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PQVI(4)} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PQVI(4)} / (g \cdot g^{-1})$
0,0738	0,4190	0,0985	0,4078
0,0966	0,3158	0,1221	0,3574
0,1156	0,2664	0,1914	0,2037
0,1399	0,2168	0,1985	0,1664
0,1606	0,1704	0,2337	0,1252
0,1886	0,1013	0,2674	0,0569
0,1980	0,0715	0,0765	0,4178
0,1758	0,1231	0,1562	0,2539

Tabelle A.28 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-P(VP/QVI)-120-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-120} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-120} / (g \cdot g^{-1})$
0,0852	0,1042	0,0710	0,1223
0,0855	0,0925	0,0720	0,1055
0,0785	0,0850	0,0827	0,0746
0,0870	0,0714	0,0903	0,0534
0,0962	0,0494	0,0950	0,0338
0,0983	0,0402	0,1109	0,0198
0,1058	0,0262	0,0916	0,0354
0,1071	0,0188	0,0954	0,0253
0,1024	0,0318	0,1134	0,0098
0,1061	0,0228	0,1379	0,0004
0,1084	0,0098	0,1491	0,0005
0,1345	0,0025	0,1622	0,0005
0,1725	0,0014	0,1753	0,0006
0,1838	0,0014		
0,1375	0,0018		
0,1483	0,0012		
0,1617	0,0012		

Tabelle A.29 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-P(VP/QVI)-121-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-121} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-121} / (g \cdot g^{-1})$
0,0642	0,1378	0,0536	0,1509
0,0683	0,1017	0,0610	0,1094
0,0747	0,0611	0,0644	0,0834
0,0798	0,0387	0,0692	0,0484
0,0837	0,0247	0,0744	0,0366
0,0770	0,0430	0,0770	0,0266
0,0832	0,0267	0,0716	0,0417
0,0865	0,0127	0,0797	0,0135
0,1004	0,0010	0,1278	0,0008
0,1126	0,0009	0,1399	0,0008
0,1236	0,0010	0,1491	0,0007
0,1367	0,0010	0,1619	0,0007
0,1493	0,0010	0,1712	0,0007
0,1616	0,0011		
0,1741	0,0011		

Tabelle A.30 Messwerte für die Trübungskurve des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-P(VP/QVI)-126-H}_2\text{O}$

25°C		65°C	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,1121	0,00138	0,0612	0,133296
0,1356	0,00140	0,0639	0,112514
0,1469	0,00140	0,0686	0,085262
0,1596	0,00141	0,0743	0,061466
0,1750	0,00135	0,0771	0,045963
0,1889	0,00137	0,0840	0,035993
0,0728	0,12366	0,0864	0,027496
0,0740	0,10217	0,0787	0,047774
0,0765	0,07345	0,0933	0,026061
0,0775	0,05721	0,0956	0,016503
0,0846	0,03861	0,1243	0,000561
0,0929	0,03026	0,1386	0,000503
0,0942	0,02142	0,1501	0,000616
0,0913	0,03514	0,1649	0,000602
0,0931	0,02777	0,1733	0,000606

Tabelle A.31 Messwerte für die Trübungskurve des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-P(VP/QVI)-239-H}_2\text{O}$

25°C		65°C	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,0299	0,3653	0,0341	0,356381
0,0412	0,2986	0,0483	0,291341
0,0590	0,2329	0,0511	0,248628
0,0644	0,1939	0,0552	0,206562
0,0687	0,1745	0,0531	0,193642
0,0753	0,1240	0,0647	0,135258
0,0821	0,0945	0,0817	0,087729
0,0858	0,0683	0,1116	0,039969
0,0916	0,0487	0,0369	0,350197
0,0843	0,0769	0,0561	0,236594
0,0852	0,0650	0,0394	0,312692
0,0930	0,0365	0,0962	0,045029
0,1256	0,0015	0,0690	0,091219
0,1367	0,0015	0,0947	0,036938
0,1488	0,0014	0,0839	0,043667
0,1609	0,0013	0,1269	0,000986
0,1757	0,0014	0,1375	0,000767
		0,1511	0,000619
		0,1602	0,000442
		0,1777	0,000381
		0,1905	0,000088
		0,1236	0,001010

Tabelle A.32 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-P(VP/QVI)-241-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-241} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-241} / (g \cdot g^{-1})$
0,0538	0,2749	0,0464	0,3586
0,0679	0,2255	0,0505	0,3189
0,0713	0,1874	0,0572	0,2715
0,0787	0,1527	0,0576	0,2368
0,0830	0,1357	0,0652	0,2113
0,0860	0,0958	0,0693	0,1568
0,0917	0,0793	0,0743	0,1279
0,1000	0,0609	0,0747	0,0980
0,0993	0,0424	0,0749	0,1150
0,0851	0,1105	0,0790	0,0702
0,0875	0,0872	0,0763	0,0794
0,1021	0,0378	0,0839	0,0394
0,0577	0,2675	0,0822	0,0457
0,0706	0,2211	0,0785	0,0773
0,0709	0,1875	0,0778	0,0948
0,1037	0,0327	0,0854	0,0361
0,0875	0,0758	0,0496	0,3021
0,0820	0,1400	0,0530	0,2712
0,0841	0,1093	0,0577	0,2321
0,0906	0,0930	0,0628	0,2075
0,0924	0,0860	0,0714	0,1520
0,0919	0,0898	0,0684	0,1368
0,0970	0,0450	0,0772	0,0601
0,0955	0,0606	0,0820	0,0398
0,1065	0,0386	0,0768	0,1058
0,1229	0,0016	0,0753	0,0905
0,1370	0,0014	0,1287	0,0019
0,1523	0,0010	0,1368	0,0014
0,1604	0,0009	0,1472	0,0008
0,1755	0,0009	0,1616	0,0009
		0,1749	0,0007

		0,1891	0,0007
		0,1369	0,0014
		0,1497	0,0005
		0,1406	0,0011
		0,1524	0,0009
		0,1596	0,0006
		0,1682	0,0006
		0,1824	0,0005
		0,1888	0,0008

Tabelle A.33 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-P(VP/QVI)-242-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-242} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{P(VP/QVI)-242} / (g \cdot g^{-1})$
0,0394	0,3080	0,0376	0,3691
0,0480	0,2600	0,0405	0,3344
0,0559	0,2141	0,0424	0,2831
0,0553	0,1901	0,0488	0,2346
0,0634	0,1668	0,0530	0,2215
0,0696	0,1106	0,0577	0,1636
0,0715	0,0918	0,0562	0,1342
0,0806	0,0971	0,0608	0,0990
0,0739	0,1154	0,0641	0,1119
0,0860	0,0826	0,0861	0,0694
0,0859	0,0596	0,0651	0,0845
0,1267	0,0016	0,0769	0,0472
0,1367	0,0012	0,1267	0,0013
0,1500	0,0012	0,1372	0,0013
0,1556	0,0011	0,1557	0,0011
0,1759	0,0008	0,1616	0,0010
0,1863	0,0009	0,1840	0,0010

Tabelle A.34 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-Acrylsäure-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Acrylsäure} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Acrylsäure} / (g \cdot g^{-1})$
0,0212	0,9788	0,0205	0,9795
0,0201	0,8902	0,0238	0,8866
0,0297	0,8036	0,0237	0,8087
0,0305	0,7458	0,0262	0,7433
0,0426	0,6762	0,0332	0,6883
0,0610	0,6240	0,0347	0,6419
0,0503	0,5943	0,0405	0,5995
0,0483	0,5641	0,0430	0,6875
0,0695	0,5378	0,0565	0,5224
0,0902	0,4791	0,0774	0,4703
0,0862	0,4566	0,0756	0,4624
0,1197	0,4217	0,1049	0,4277
0,1148	0,4016	0,0958	0,3763
0,1363	0,3596	0,1116	0,3705
0,1305	0,3558	0,1158	0,3332
0,1551	0,2594	0,1404	0,2672
0,1554	0,1947	0,1817	0,1895
0,1616	0,1822	0,1948	0,1752
0,2322	0,1128	0,2310	0,1112
0,2352	0,0660	0,2604	0,0549

Tabelle A.35 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-Maleinsäure-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Maleinsäure} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Maleinsäure} / (g \cdot g^{-1})$
0,0402	0,3160	0,2063	0,2632
0,0393	0,2206	0,2153	0,2008
0,0421	0,1424	0,2364	0,1678
0,0477	0,0986	0,2228	0,1547
0,0602	0,0609	0,2456	0,1057
0,0637	0,0313	0,2721	0,0736
0,0387	0,3062	0,2949	0,0432
0,0398	0,3806	0,3055	0,0238
0,0490	0,1116	0,2005	0,2762
0,1085	0,0176	0,1908	0,3236
0,0560	0,0722	0,2506	0,0883
0,0551	0,0870	0,3144	0,0195
0,0533	0,1039		
0,0400	0,2882		
0,0380	0,3390		
0,0375	0,3770		

Tabelle A.36 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-Sokalan 7-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Sokalan7} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Sokalan7} / (g \cdot g^{-1})$
0,0738	0,3908	0,1167	0,3727
0,0859	0,3407	0,1186	0,3365
0,1077	0,2899	0,1816	0,2641
0,1389	0,2377	0,2121	0,2235
0,1577	0,2148	0,2225	0,1986
0,1617	0,1554	0,2575	0,1382
0,1923	0,1269	0,2558	0,1184
0,1869	0,1087	0,2609	0,1018
0,2062	0,0498	0,2816	0,0459
0,2061	0,0847	0,2860	0,0831
0,2172	0,0471	0,2992	0,0314
0,2042	0,0606	0,2829	0,0598

Tabelle A.37 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-Sokalan 70-H₂O

25°C		65°C	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Sokalan70} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Sokalan70} / (g \cdot g^{-1})$
0,1218	0,2539	0,1821	0,2365
0,1427	0,1904	0,2078	0,2038
0,1471	0,1632	0,2194	0,1695
0,1652	0,1450	0,2253	0,1492
0,1896	0,1035	0,2311	0,1335
0,2028	0,0527	0,2615	0,0990
0,2170	0,0217	0,2670	0,0801
0,2099	0,0418	0,2742	0,0652
		0,2311	0,1335
		0,2615	0,0990
		0,2670	0,0801
		0,2742	0,0652
		0,2311	0,1335
		0,2615	0,0990
		0,2670	0,0801
		0,2742	0,0652
		0,3020	0,0331
		0,2946	0,0448
		0,3037	0,0186
		0,3087	0,0362

Tabelle A.38 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PVP17-VP-H₂O

25°C			65°C		
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP17} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP17} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$
0,0983	0,0423	0,0440	0,0707	0,0597	0,0721
0,0897	0,0916	0,0484	0,0585	0,1281	0,0675
0,0533	0,1853	0,0878	0,0284	0,2295	0,0985
0,0121	0,3347	0,0849	0,0239	0,3119	0,0865
0,0911	0,0667	0,0576	0,0822	0,0225	0,0445
0,0658	0,1469	0,0654	0,0793	0,0236	0,0527
0,0371	0,2516	0,0741	0,0697	0,0409	0,0907
0,0864	0,0828	0,0494	0,0531	0,1297	0,0956
0,0740	0,1202	0,0568	0,0839	0,0193	0,0234
0,0476	0,2124	0,0770	0,0891	0,0096	0,0186
0,0888	0,0226	0,0463	0,0880	0,0089	0,0310
0,0995	0,0229	0,0353	0,1011	0,0073	0,0113
0,0982	0,0233	0,0287	0,1273	0,0021	0,0022
0,1124	0,0168	0,0201	0,1455	0,0012	0,0012
0,1137	0,0088	0,0155	0,1815	0,0013	0,0013
0,1086	0,0087	0,0147	0,1670	0,0014	0,0014
0,1032	0,0054	0,0112	0,1959	0,0015	0,0016
0,1100	0,0066	0,0175	0,2201	0,0014	0,0014
0,1160	0,0069	0,0096	0,1225	0,0018	0,0019
0,0715	0,0105	0,2440			
0,1001	0,0024	0,1879			
0,0739	0,0200	0,2268			
0,0904	0,0013	0,2172			

Tabelle A.39 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PVP30-VP-H₂O

25°C			65°C		
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP30} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP30} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$
0,0794	0,0517	0,0521	0,0442	0,0721	0,0710
0,0711	0,0843	0,0554	0,0434	0,1429	0,0740
0,0646	0,1135	0,0778	0,0409	0,2166	0,0736
0,0586	0,1498	0,0612	0,0628	0,0261	0,0555
0,0462	0,2050	0,0771	0,0611	0,0270	0,0538
0,0341	0,2598	0,0781	0,0444	0,0438	0,0864
0,0614	0,1288	0,0630	0,0409	0,1324	0,0922
0,0291	0,3075	0,0774	0,0631	0,0197	0,0196
0,0824	0,0402	0,0535	0,0695	0,0088	0,0144
0,0761	0,0634	0,0543	0,0718	0,0091	0,0148
0,0407	0,2277	0,0713	0,0759	0,0085	0,0095
0,0681	0,0389	0,0636	0,1246	0,0052	0,0053
0,0774	0,0305	0,0452	0,1436	0,0043	0,0043
0,0807	0,0284	0,0429	0,1833	0,0041	0,0041
0,0869	0,0212	0,0386	0,1634	0,0041	0,0041
0,0942	0,0122	0,0320	0,1928	0,0034	0,0034
0,0899	0,0061	0,0328	0,2144	0,0034	0,0034
0,0901	0,0074	0,0243	0,2335	0,0030	0,0030
0,0937	0,0067	0,0233	0,1169	0,0060	0,0060
0,0903	0,0082	0,0147			
0,0471	0,0188	0,3259			
0,0534	0,0082	0,2977			
0,0573	0,0026	0,2702			

Tabelle A.40 Messwerte für die Trübungskurve des Systems Na₂SO₄-PVP90-VP-H₂O

25°C			65°C		
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP90} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{PVP90} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$
0,0795	0,0085	0,0555	0,0420	0,0718	0,0793
0,0788	0,0157	0,0630	0,0312	0,1517	0,0757
0,0760	0,0271	0,0553	0,0201	0,2431	0,0905
0,0736	0,0332	0,0562	0,0198	0,3178	0,1022
0,0744	0,0328	0,0465	0,0645	0,0261	0,0516
0,0724	0,0397	0,0571	0,0535	0,0244	0,0424
0,0703	0,0505	0,0576	0,0511	0,0480	0,0866
0,0656	0,0617	0,0745	0,0390	0,1290	0,0943
0,0654	0,0713	0,0632	0,0687	0,0200	0,0223
0,0677	0,0735	0,0594	0,0697	0,0086	0,0320
0,0680	0,0816	0,0601	0,0659	0,0085	0,0257
0,0754	0,0424	0,0549	0,0736	0,0070	0,0114
0,0814	0,0097	0,0561	0,1289	0,00203	0,00196
0,0820	0,0088	0,0479	0,1510	0,00080	0,00082
0,0821	0,0091	0,0484	0,1917	0,00017	0,00016
0,0835	0,0097	0,0381	0,1674	0,00071	0,00069
0,0958	0,0050	0,0203	0,1958	0,00032	0,00033
0,0763	0,0042	0,0315	0,2193	0,00018	0,00017
0,0759	0,0045	0,0175	0,2221	0,00017	0,00017
0,0804	0,0042	0,0155	0,2435	0,00024	0,00025
0,0799	0,0027	0,0106			
0,1250	0,0014	0,0013			
0,1480	0,0010	0,0010			
0,1812	0,0008	0,0008			
0,2103	0,0008	0,0008			

A.1.6 Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen

Tabelle A.41 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems Na₂SO₄-VP-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$
0,1228	0,0982	0,0635	0,2234	0,1313	0,0590
0,1634	0,1588	0,0014	0,5993	0,2017	0,0335
0,1090	0,1748	0,0103	0,3834	0,1456	0,0504
0,0602	0,3247	0,0142	0,4032	0,1492	0,0477
0,1618	0,1739	0,0106	0,6117	0,2313	0,0335
0,0990	0,2647	0,0071	0,4961	0,1835	0,0250
0,1273	0,1923	0,0025	0,5880	0,1785	0,0241
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{Na_2SO_4} / (g \cdot g^{-1})$	$\xi_{VP} / (g \cdot g^{-1})$
0,1449	0,1662	2,22E-06	0,6519	0,1818	0,0206
0,2059	0,2357	6,10E-06	0,7548	0,2860	0,0032
0,1940	0,1507	4,20E-05	0,7162	0,2339	0,0107
0,1974	0,1824	5,56E-05	0,7305	0,2410	0,0069
0,0849	0,2565	4,95E-04	0,5880	0,1468	0,0509

Tabelle A.42 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
Na₂SO₄-PVP17-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP17} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP17} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP17} /$ (g · g ⁻¹)
0,1228	0,0884	0,0633	0,2815	0,1514	0,0141
0,1308	0,0560	0,0684	0,2672	0,1420	0,0144
0,0892	0,1147	0,0336	0,3181	0,1284	0,0116
0,1422	0,0882	0,0239	0,3781	0,1717	0,0078
0,1071	0,0644	0,0679	0,1552	0,1250	0,0111
0,1222	0,0884	0,0192	0,4308	0,1459	0,0156
0,1222	0,0884	0,0192	0,4308	0,1459	0,0156
0,1468	0,0601	0,0287	0,4764	0,1634	0,0102
0,1468	0,0601	0,0287	0,4764	0,1634	0,0102
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP17} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP17} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP17} /$ (g · g ⁻¹)
0,1357	0,0768	0,0325	0,3942	0,1524	0,0068
0,1303	0,0820	0,0301	0,4172	0,1529	0,0073
0,1231	0,0632	0,0405	0,3748	0,1383	0,0101
0,1716	0,0724	0,0105	0,5476	0,1959	0,0051
0,1085	0,0958	0,0336	0,4035	0,1351	0,0130
0,1030	0,1012	0,0193	0,4547	0,16384	0,006
0,1025	0,0997	0,0254	0,4325	0,1222	0,0338
0,1025	0,0997	0,0254	0,4325	0,1222	0,0338

Tabelle A.43 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
Na₂SO₄-PVP30-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP30} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP30} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP30} /$ (g · g ⁻¹)
0,1061	0,0500	0,0283	0,3489	0,1018	0,0058
0,0978	0,0500	0,0975	0,0078	0,0469	0,2751
0,0894	0,0546	0,0990	0,0128	0,0318	0,2936
0,1189	0,0408	0,0794	0,1861	0,1224	0,0038
0,1463	0,0522	0,0223	0,4186	0,1609	0,0025
0,1204	0,0614	0,0322	0,3603	0,1352	0,0044
0,1526	0,0642	0,0443	0,4087	0,1615	0,0031
0,1033	0,0487	0,0372	0,3504	0,1143	0,0102
0,1197	0,0419	0,0344	0,3973	0,1293	0,0054
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP30} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP30} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP30} /$ (g · g ⁻¹)
0,1168	0,0395	0,0349	0,3784	0,1262	0,0060
0,0989	0,0494	0,1031	0,0083	0,0325	0,3247
0,1185	0,0559	0,0146	0,4547	0,1325	0,0052
0,0998	0,0505	0,0285	0,3680	0,1071	0,0055

Tabelle A.44 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
Na₂SO₄-PVP90-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP90} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP90} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP90} /$ (g · g ⁻¹)
0,0942	0,0572	0,1097	0,0016	0,0312	0,2954
0,0824	0,0398	0,0892	0,0025	0,0355	0,2222
0,1124	0,0396	0,0286	0,3258	0,1231	0,0013
0,1232	0,0514	0,0292	0,4060	0,1223	0,0012
0,1347	0,0701	0,0289	0,4075	0,1449	0,0013
0,1607	0,0617	0,0379	0,4309	0,1653	0,0012
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP90} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP90} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PVP90} /$ (g · g ⁻¹)
0,0599	0,0724	0,0752	0,0070	0,0392	0,2071
0,0642	0,0529	0,0813	0,0038	0,0423	0,2041
0,1081	0,0392	0,1146	0,0012	0,051	0,288
0,0513	0,0547	0,0588	0,0166	0,0513	0,0760
0,1106	0,0452	0,1155	0,0017	0,0482	0,5267
0,1153	0,0470	0,1265	0,0046	0,0196	0,5163
0,1153	0,0470	0,1265	0,0046	0,0196	0,5163

Tabelle A.45 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
Na₂SO₄-QVI-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{QVI} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{QVI} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{QVI} /$ (g · g ⁻¹)
0,1847	0,2464	0,1058	0,3228	0,3044	0,1511
0,2362	0,1311	0,0935	0,2304	0,3548	0,0406
0,1510	0,1657	0,1060	0,2040	0,3675	0,0146
0,1319	0,2682	0,0633	0,3333	0,3472	0,1068
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{QVI} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{QVI} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{QVI} /$ (g · g ⁻¹)
0,2400	0,1466	0,1607	0,1583	0,7076	0,1013
0,2219	0,2042	0,1332	0,2247	0,7219	0,1193
0,2172	0,2623	0,0888	0,3216	0,6882	0,1584
0,2817	0,0985	0,2133	0,1125	0,7345	0,0657
0,1914	0,2010	0,1337	0,2048	0,7243	0,1073

Tabelle A.46 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
Na₂SO₄-PQVI(2)-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(2)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(2)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(2)} /$ (g · g ⁻¹)
0,1782	0,1970	0,1201	0,2569	0,3545	0,0701
0,2160	0,1288	0,1457	0,1807	0,3783	0,0367
0,2596	0,1973	0,0728	0,3780	-	-
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Mittelphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(2)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(2)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(2)} /$ (g · g ⁻¹)
0,2403	0,1926	0,0969	0,3998	0,2823	0,0441
0,1986	0,2178	0,0977	0,4163	0,2812	0,0405
0,2635	0,0508	-	-	0,4084	0,1788
0,2691	0,0645	-	-	0,3956	0,0848

Tabelle A.47 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
Na₂SO₄-PQVI(3)-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Mittelphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(3)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(3)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(3)} /$ (g · g ⁻¹)
0,2294	0,1898	-	-	0,1029	0,2806
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Mittelphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(3)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(3)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(3)} /$ (g · g ⁻¹)
0,2625	0,1677	0,0977	0,4049	0,284	0,0366
0,2378	0,163	0,0821	0,438	0,2893	0,0334
0,2291	0,0922	-	-	0,3421	0,2677
0,2641	0,0652	-	-	0,4063	0,1911
0,2725	0,0567	-	-	0,4072	0,0861

Tabelle A.48 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
Na₂SO₄-PQVI(4)-H₂O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Mittelphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(4)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(4)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(4)} /$ (g · g ⁻¹)
0,2517	0,1610	-	-	0,0918	0,3159
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Mittelphase	
$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(4)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(4)} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{Na_2SO_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{PQVI(4)} /$ (g · g ⁻¹)
0,2137	0,1812	0,0988	0,4395	0,2902	0,0288
0,2425	0,1973	0,0909	0,4358	0,2926	0,0314
0,2829	0,0490	-	-	0,4026	0,1274
0,2729	0,0386	-	-	0,3503	0,0801

Tabelle A.49 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 Na_2SO_4 - P(VP/QVI)-120 - H_2O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-120}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-120}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-120}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,2619	0,0900	0,0749	0,5119	0,2938	0,0087
0,1916	0,1521	0,0368	0,4635	0,2562	0,0130
0,1295	0,0697	0,0584	0,3070	0,1390	0,0115
0,1776	0,0845	0,0426	0,4425	0,1929	0,0051
0,1055	0,1266	0,0570	0,2715	0,1301	0,0097
0,1348	0,1285	0,0452	0,3713	0,1721	0,0072
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-120}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-120}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-120}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1738	0,0444	0,0746	0,3849	0,1882	0,0050
0,1313	0,0729	0,0823	0,2364	0,1423	0,0061
0,1084	0,0685	0,0894	0,1378	0,1139	0,0153
0,1214	0,0560	0,0866	0,1860	0,1254	0,0140
0,1446	0,0824	0,0647	0,3116	0,1547	0,0067

Tabelle A.50 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 Na_2SO_4 -P(VP/QVI)-121 - H_2O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-121}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-121}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-121}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1937	0,1324	0,0290	0,5108	0,2454	0,0129
0,1934	0,1028	0,0277	0,5087	0,2186	0,0104
0,2067	0,1447	0,0413	0,5016	0,2699	0,0138
0,1780	0,0981	0,0234	0,5108	0,2070	0,0045
0,1743	0,1362	0,0249	0,5196	0,2170	0,0080
0,1093	0,0584	0,0409	0,3172	0,1095	0,0059
0,1167	0,0861	0,0316	0,3757	0,1355	0,0042
0,1374	0,1145	0,0257	0,4451	0,1690	0,0047
0,1170	0,0586	0,0484	0,2979	0,1213	0,0046
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-121}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-121}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-121}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,0916	0,0510	0,0951	0,0043	0,0422	0,3068
0,1062	0,0525	0,1178	0,0040	0,0496	0,3180
0,1213	0,0581	0,0457	0,3442	0,1255	0,0035
0,1329	0,0687	0,0482	0,3553	0,1453	0,0036
0,1563	0,0789	0,0339	0,4665	0,1735	0,0037

Tabelle A.51 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 Na_2SO_4 - P(VP/QVI)- 126- H_2O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1563	0,0834	0,0313	0,4436	0,1792	0,0043
0,1183	0,1207	0,0368	0,3713	0,1395	0,0058
0,1366	0,1203	0,0336	0,4041	0,1701	0,0060
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-126}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1016	0,0793	0,0688	0,2368	0,1165	0,0069
0,1042	0,0668	0,0672	0,2592	0,1128	0,0045
0,1262	0,0493	0,0634	0,3031	0,1231	0,0036
0,1400	0,0683	0,0516	0,3585	0,1535	0,0052
0,1456	0,0847	0,0470	0,4035	0,1624	0,0047

Tabelle A.52 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 Na_2SO_4 - P(VP/QVI)- 239- H_2O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1194	0,0810	0,0528	0,3097	0,1423	0,0066
0,1455	0,1371	0,0278	0,4763	0,1794	0,0080
0,1377	0,1008	0,0352	0,3971	0,1638	0,0067
0,1139	0,0547	0,0559	0,2538	0,1171	0,0059
0,1068	0,0606	0,0611	0,2322	0,1034	0,0085
0,1166	0,0598	0,0568	0,2734	0,1249	0,0072
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-239}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1969	0,1513	0,0257	0,6234	0,2358	0,0075
0,1121	0,0773	0,0660	0,2621	0,1335	0,0085
0,1760	0,0817	0,0330	0,4874	0,1979	0,0052
0,1505	0,1330	0,0390	0,4964	0,1992	0,0089
0,1278	0,1092	0,0463	0,4092	0,1484	0,0067

Tabelle A.53 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 Na_2SO_4 - P(VP/QVI)- 241- H_2O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-241}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-241}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-241}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1277	0,0744	0,0797	0,2166	0,1472	0,0084
0,1463	0,0853	0,0545	0,3542	0,1723	0,0077
0,1682	0,0680	0,0551	0,4009	0,1842	0,0078
0,1151	0,0473	0,0900	0,1271	0,1220	0,0118
0,1192	0,0457	0,0805	0,1677	0,1291	0,0139
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-241}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-241}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ ($g \cdot g^{-1}$)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-241}} /$ ($g \cdot g^{-1}$)
0,1287	0,0526	0,0779	0,2283	0,1366	0,0113
0,1236	0,0910	0,0737	0,2749	0,1518	0,0129
0,1436	0,0557	0,0646	0,3188	0,1561	0,0062
0,1613	0,0620	0,0531	0,3798	0,1756	0,0097
0,1684	0,0825	0,0575	0,4027	0,1925	0,0062

Tabelle A.54 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 Na_2SO_4 - P(VP/QVI)- 242- H_2O

25°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-242}} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-242}} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-242}} /$ (g · g ⁻¹)
0,1203	0,1061	0,0278	0,4080	0,1515	0,0065
0,1300	0,1345	0,0252	0,4594	0,1631	0,0067
0,1505	0,0977	0,0252	0,4843	0,1719	0,0050
0,1003	0,0908	0,0433	0,2904	0,1167	0,0074
65°C					
Feedpunkt		Oberphase		Unterphase	
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-242}} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-242}} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4} /$ (g · g ⁻¹)	$\xi_{\text{P(VP/QVI)-242}} /$ (g · g ⁻¹)
0,1730	0,0719	0,0366	0,4858	0,1929	0,0040
0,0971	0,0541	0,1052	0,0051	0,0465	0,2558
0,1158	0,0620	0,0349	0,3664	0,1190	0,0039
0,1171	0,0802	0,0357	0,4029	0,1345	0,0047
0,1048	0,1515	0,0296	0,4485	0,1509	0,0047
0,1534	0,0907	0,0305	0,4893	0,1817	0,0049

Tabelle A.55 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-PVP17-VP-H}_2\text{O}$

Feedpunkt			Oberphase						Unterphase								
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (g·g ⁻¹)	ξ_{PVP17} (g·g ⁻¹)	ξ_{VP} (g·g ⁻¹)	A	AI	B	BI	C	A	AI	B	BI	C	A	AI	B	BI	C
0,1795	0,0491	0,0539	0,0075	0,0431	0,3067	0,2711	0,2193	0,2190	0,2017	-	0,0046	0,0168	0,0075	0,0431	0,3067	0,2711	0,2193
0,1178	0,0592	0,0681	0,0200	0,0254	0,3408	0,3354	0,1883	0,1533	0,1457	0,0009	0,0085	0,0399	0,0200	0,0254	0,3408	0,3354	0,1883
0,1086	0,0630	0,0820	0,0134	0,0152	0,2569	0,2551	0,2429	0,1282	0,1342	0,0149	0,0089	0,0439	0,0134	0,0152	0,2569	0,2551	0,2429

Tabelle A.56 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-PVP30-VP-H}_2\text{O}$

Feedpunkt			Oberphase					Unterphase				
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	ξ_{PVP30} ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	ξ_{VP} ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	A	A1	B	B1	C	A	A1	B	B1	C
0,1242	0,0429	0,0426	0,0190	0,0442	0,2981	0,2730	0,2415	0,1890	0,1412	0,0419	0,0059	0,0141
0,1563	0,0354	0,0369	0,0131	0,1011	0,2555	0,1676	0,1585	0,1751	0,1747	0,0043	0,0047	0,0208
0,1191	0,0614	0,0473	0,0144	0,0151	0,3515	0,3509	0,1472	0,1262	0,1293	0,0091	0,0060	0,0320
0,1157	0,0442	0,0391	0,0213	0,0255	0,3179	0,3137	0,0990	0,1171	0,1271	0,0173	0,0073	0,0274
0,1606	0,0354	0,0356	0,0127	0,0191	0,3511	0,3447	0,1950	0,1805	0,1725	0,0016	0,0064	0,0221
0,1482	0,0303	0,0319	0,0177	0,0252	0,3927	0,3852	0,1256	0,1682	0,1623	0,0017	0,0077	0,0210

Tabelle A.57 Messwerte für die Zusammensetzung koexistierender Phasen des Systems
 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-PVP90-VP-H}_2\text{O}$

Feedpunkt			Oberphase					Unterphase				
$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (g·g ⁻¹)	ξ_{PVP90} (g·g ⁻¹)	ξ_{VP} (g·g ⁻¹)	A	A1	B	B1	C	A	A1	B	B1	C
0,1207	0,0184	0,0186	0,0242	0,0327	0,3063	0,2978	0,1160	0,1360	0,1364	0,0035	0,0031	0,0295
0,1218	0,0354	0,0402	0,0327	0,0203	0,3265	0,3309	0,1688	0,1768	0,1624	-0,0109	0,0035	0,0237

A.2 Grafische Darstellung der Messwerte

Zur besseren Anschaulichkeit sind die im Kapitel 4.1 aufgelisteten Messwerte in diesem Abschnitt in Dreiecksdiagramme (in Konzentrationsmaß „Maßanteil“) eingetragen. Die Kreise bezeichnen die gemessenen Trübungspunkte, die leeren Quadrate auf der Trübungskurve kennzeichnen die Zusammensetzung koexistierender Phasen, die ausgefüllten Quadrate im Innern der Mischungslücke bezeichnen die eingewogenen Feedpunkte.

A.2.1 Trübungskurven und Zusammensetzungen koexistierender Phasen

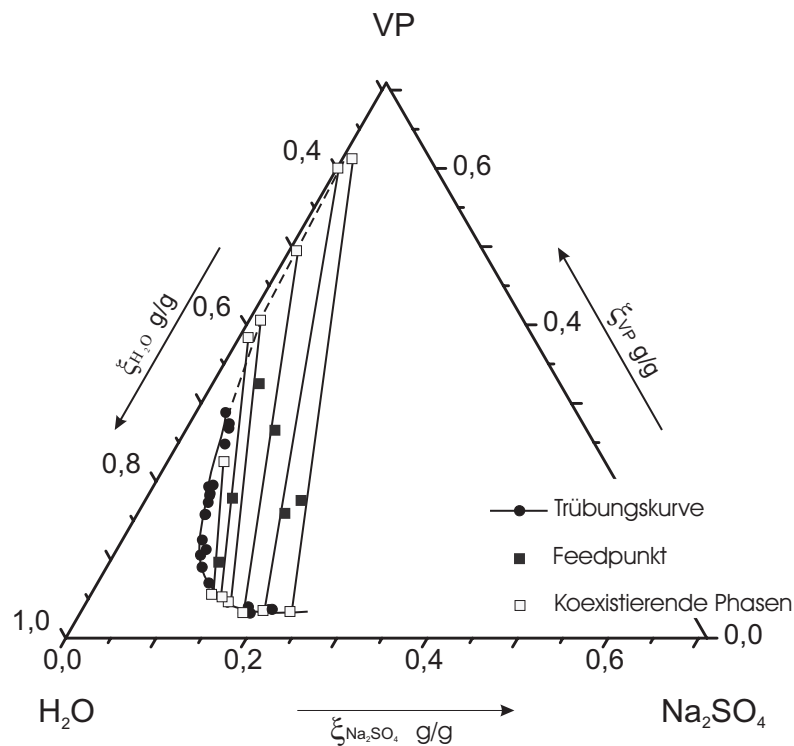


Abbildung A-1. System VP- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

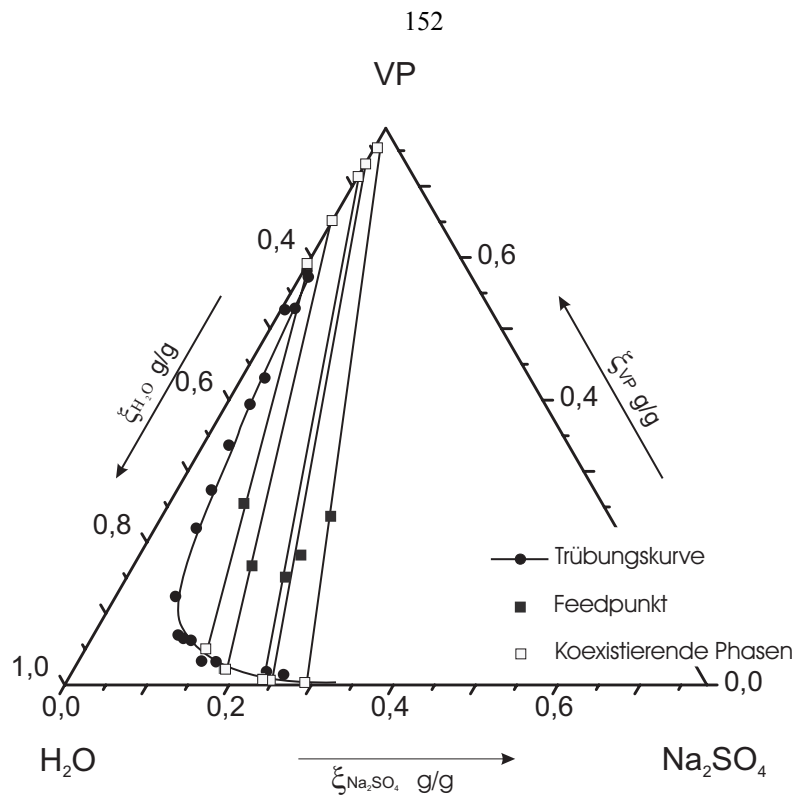


Abbildung A-2. System VP- Na_2SO_4 - H_2O , 65°C

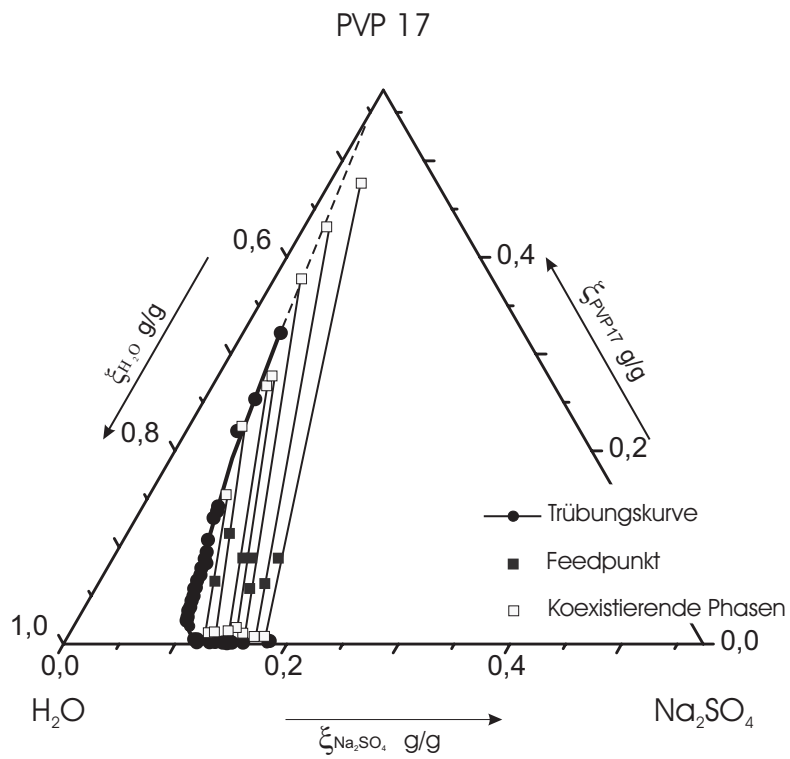


Abbildung A-3. System PVP 17- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

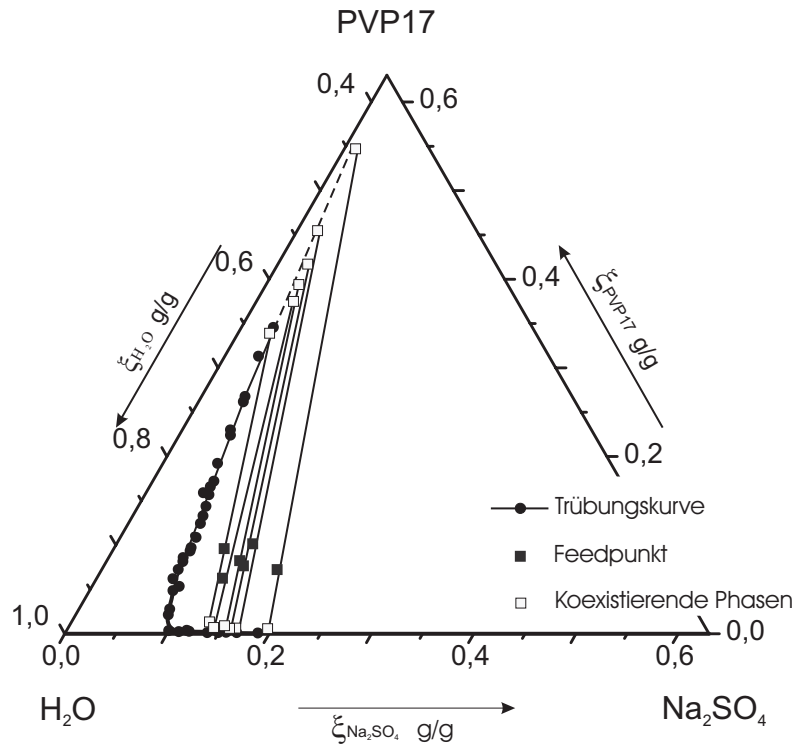


Abbildung A-4. System PVP 17- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

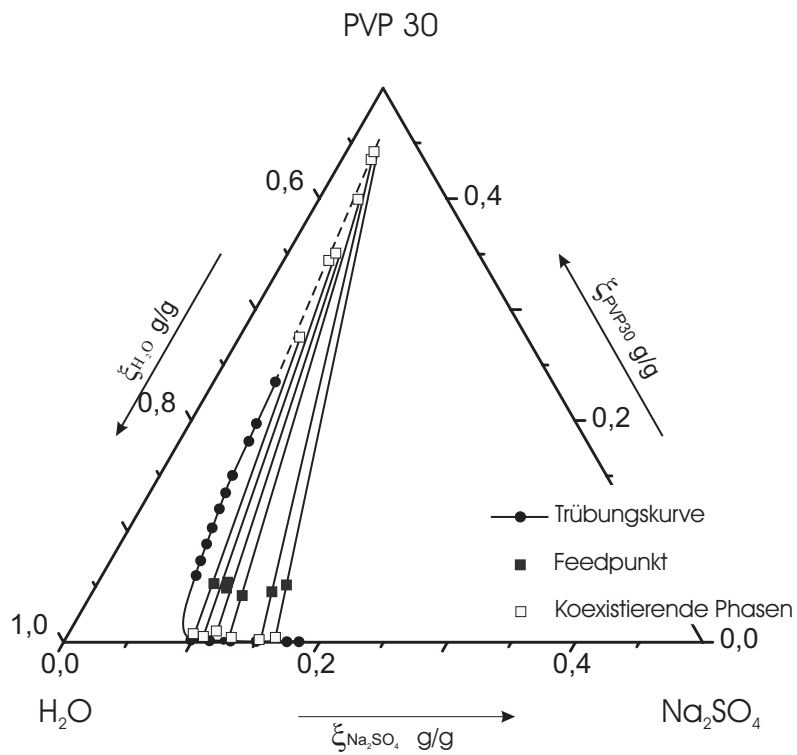


Abbildung A-5. System PVP 30- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

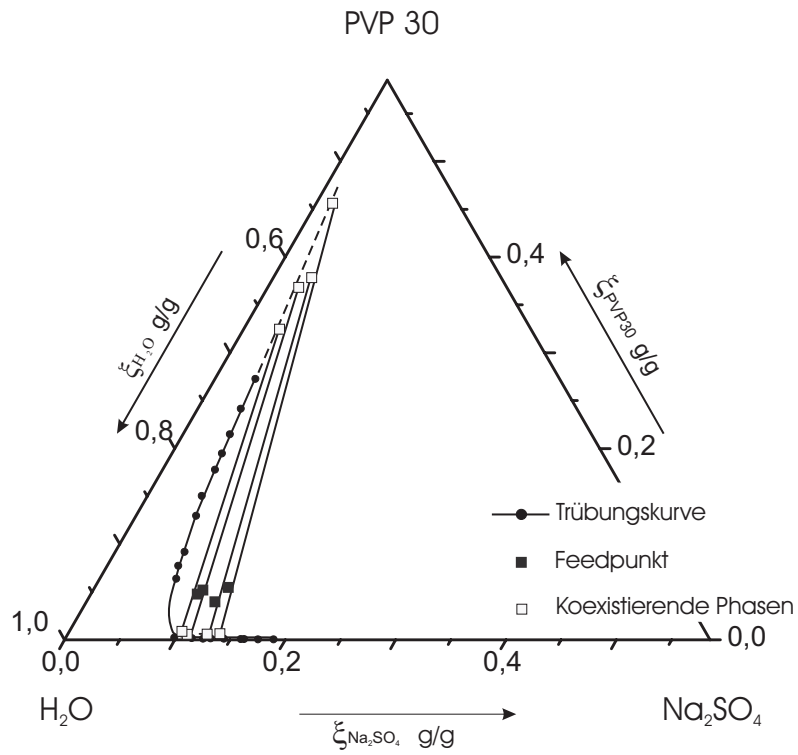


Abbildung A-6. System PVP 30-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

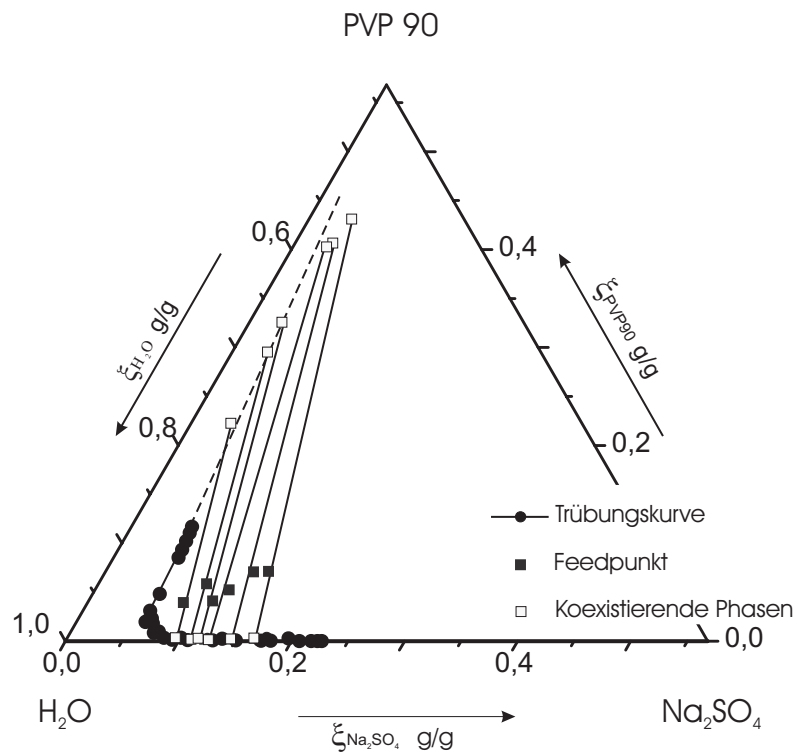


Abbildung A-7. System PVP 90-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

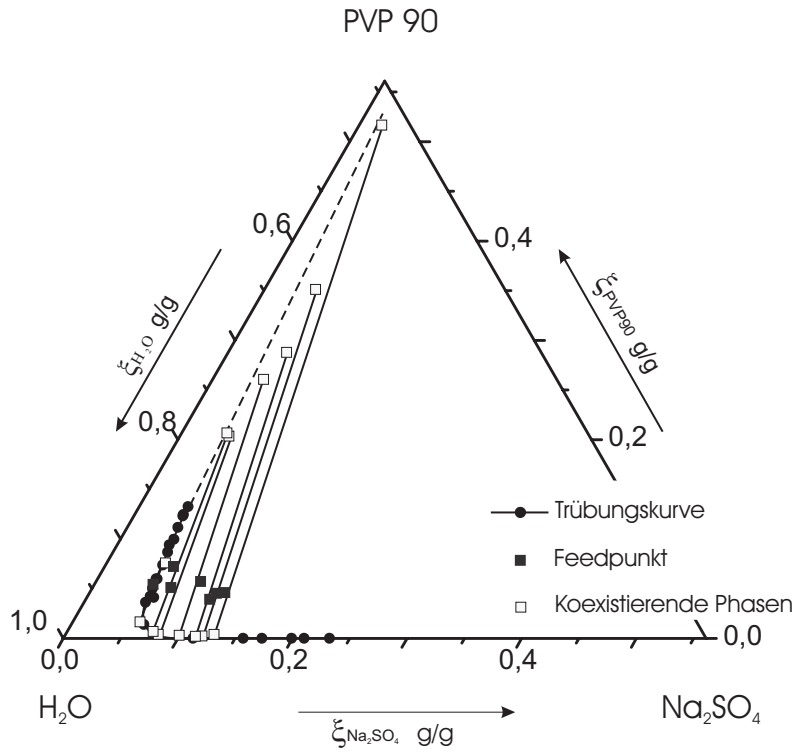


Abbildung A-8. System PVP 90-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

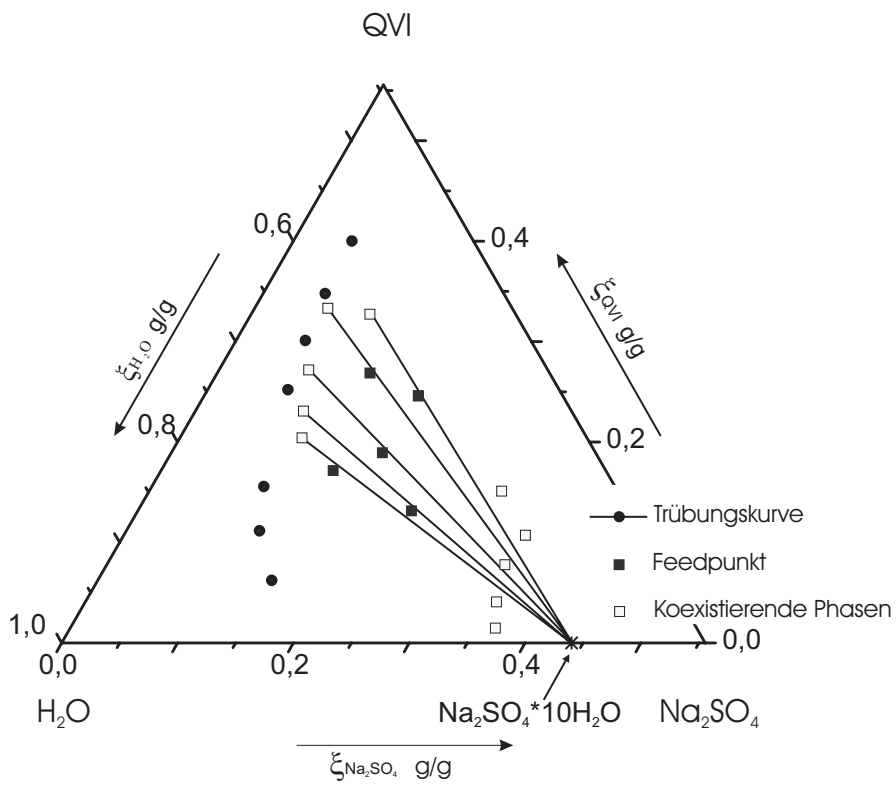


Abbildung A-9. System QVI-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

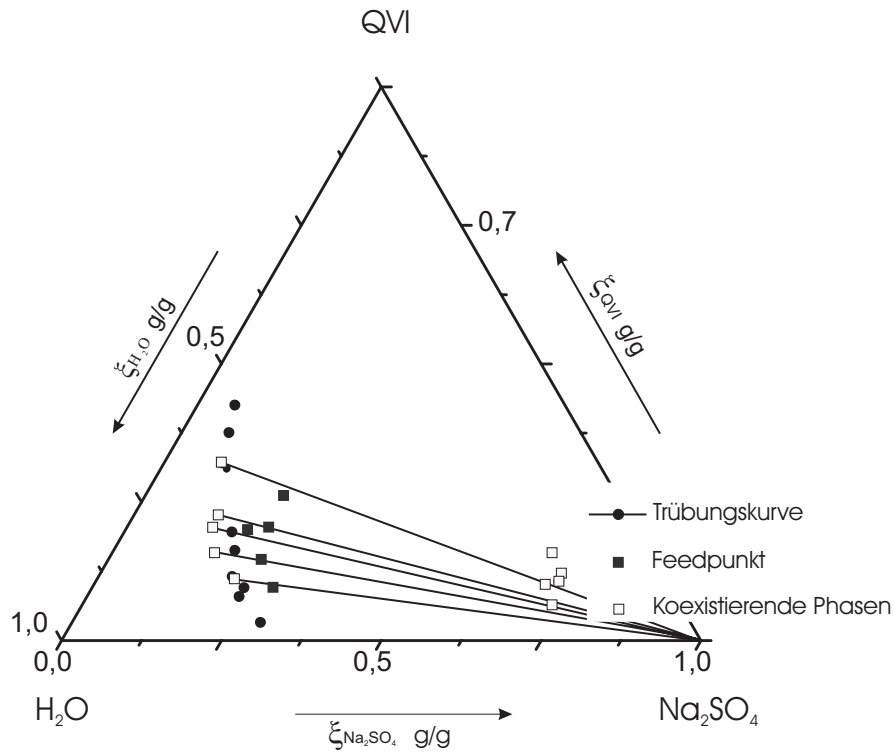


Abbildung A-10. System QVI- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

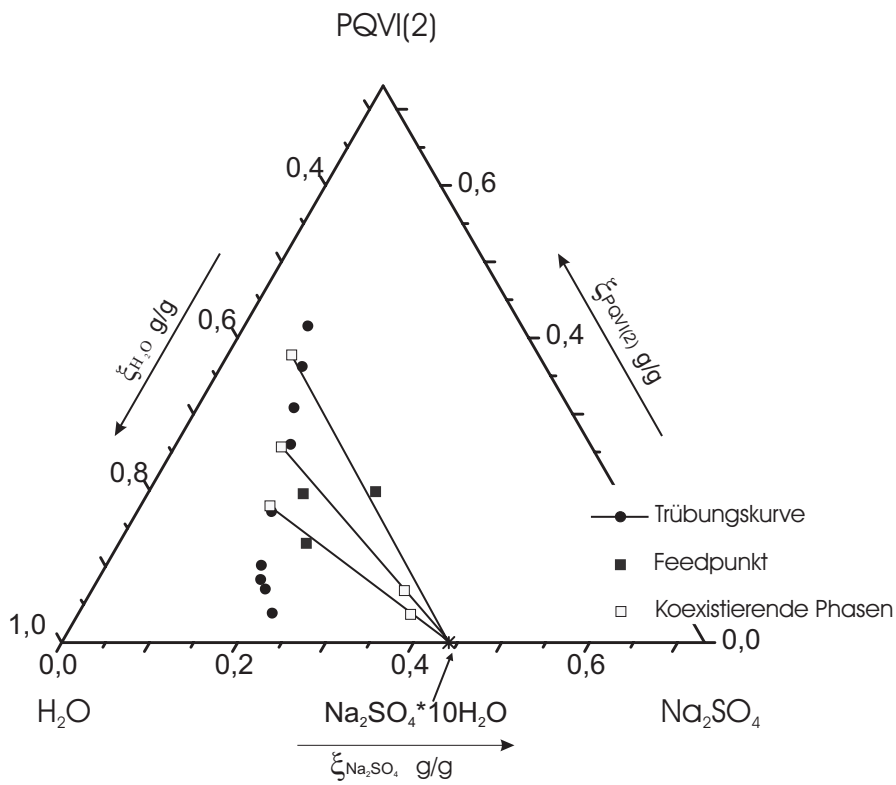


Abbildung A-11. System PQVI(2)- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

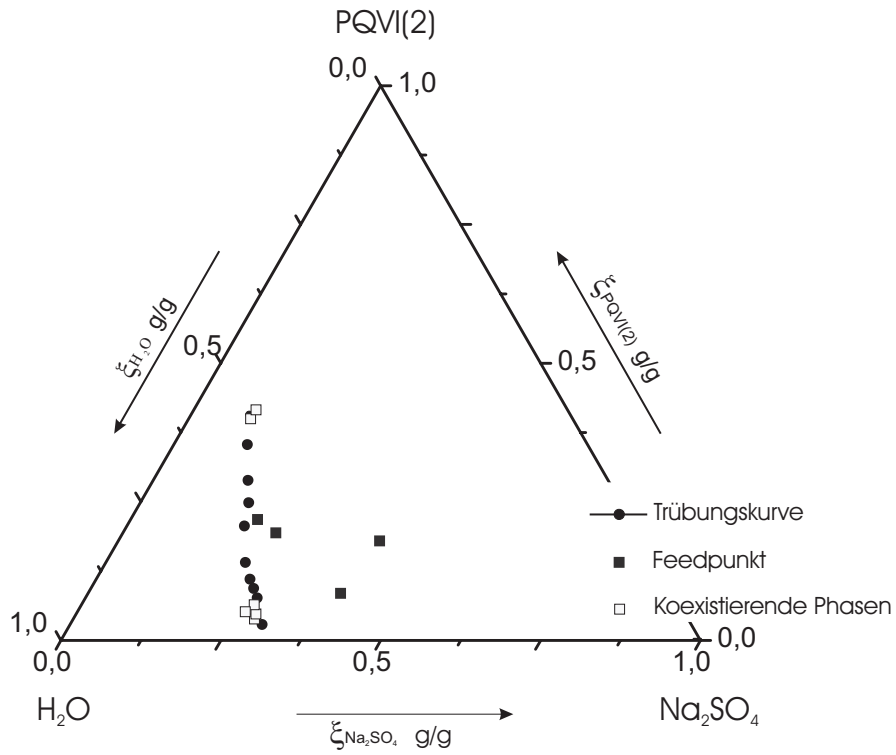


Abbildung A-12. System PQVI(2)-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

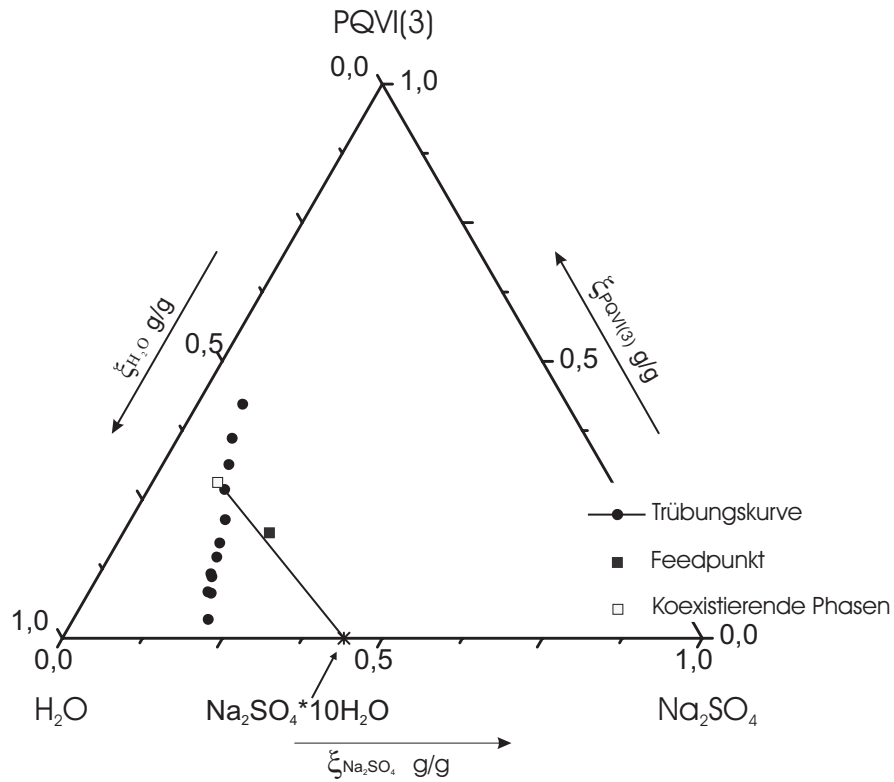
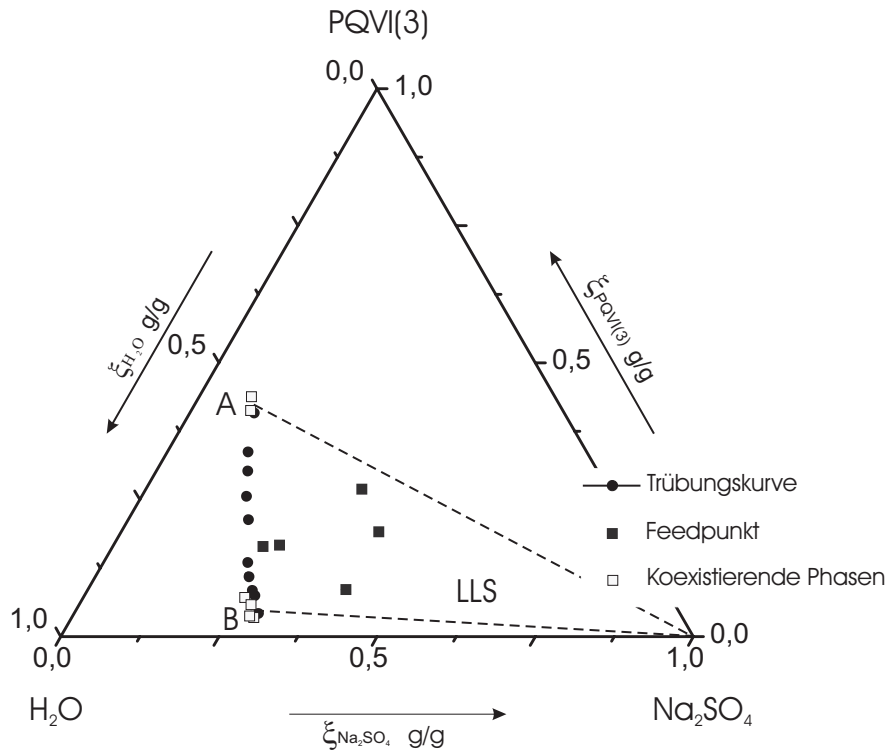
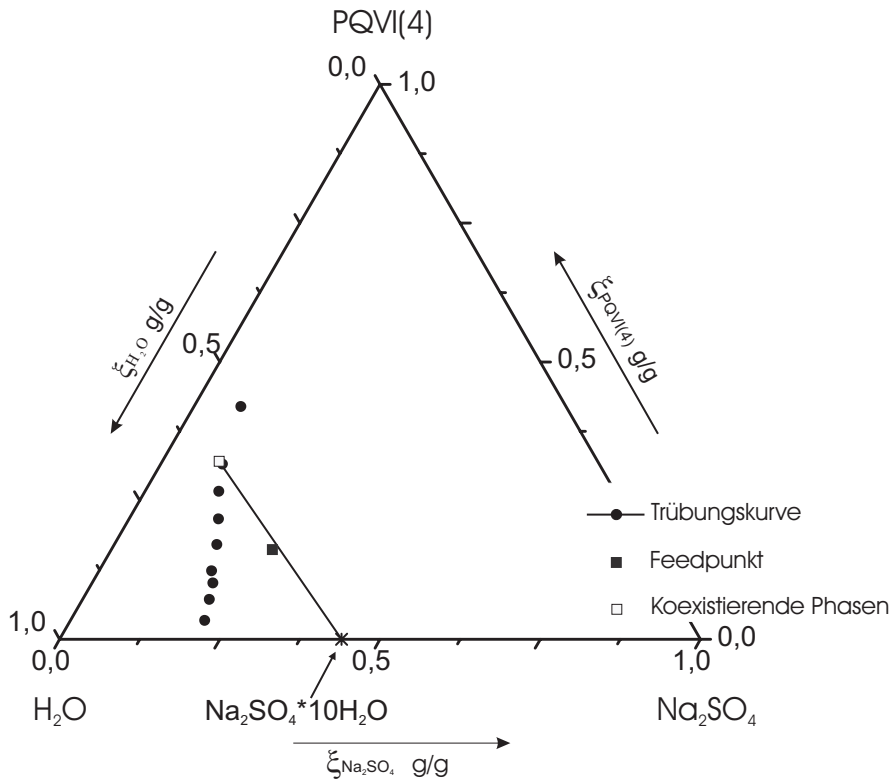


Abbildung A-13. System PQVI(3)-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

Abbildung A-14. System PQVI(3)-Na₂SO₄-H₂O bei 65°CAbbildung A-15. System PQVI(4)-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

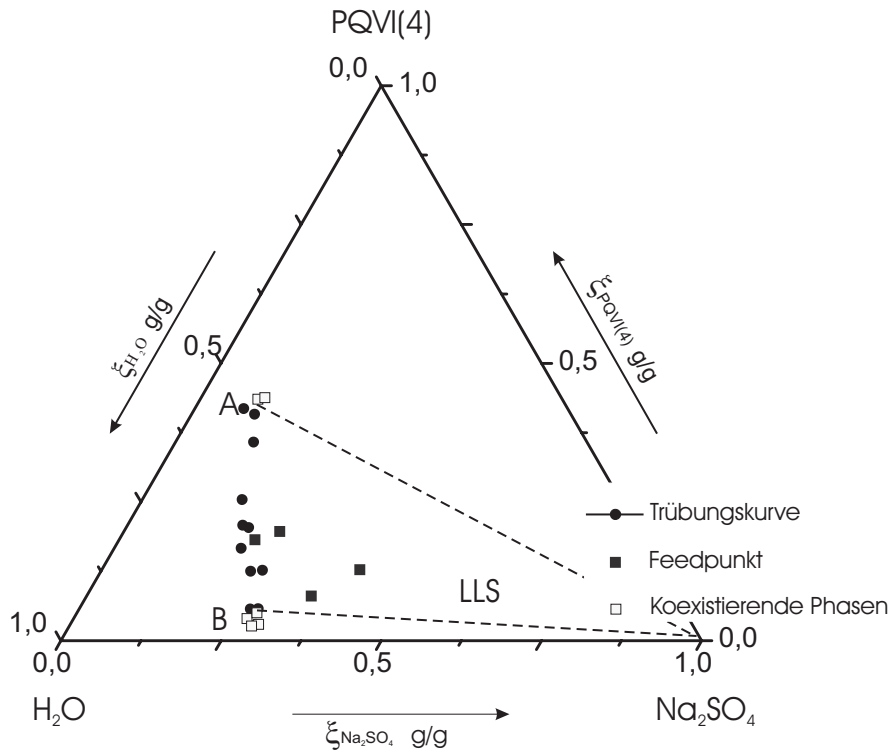


Abbildung A-16. System PQVI(4)-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

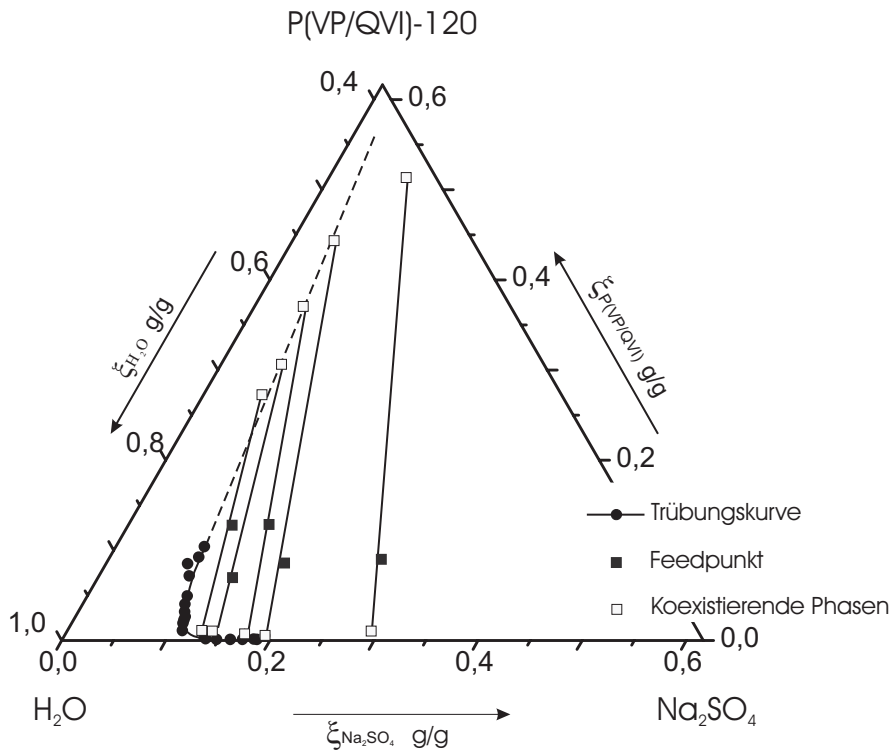


Abbildung A-17. System P(VP/QVI)-120-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

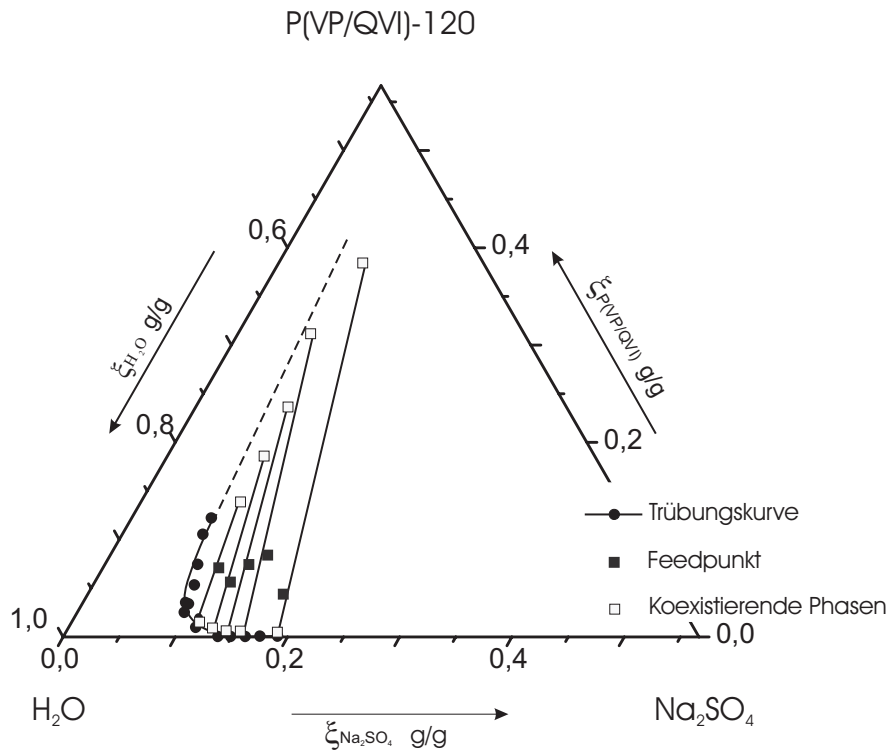


Abbildung A-18. System P(VP/QVI)-120- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

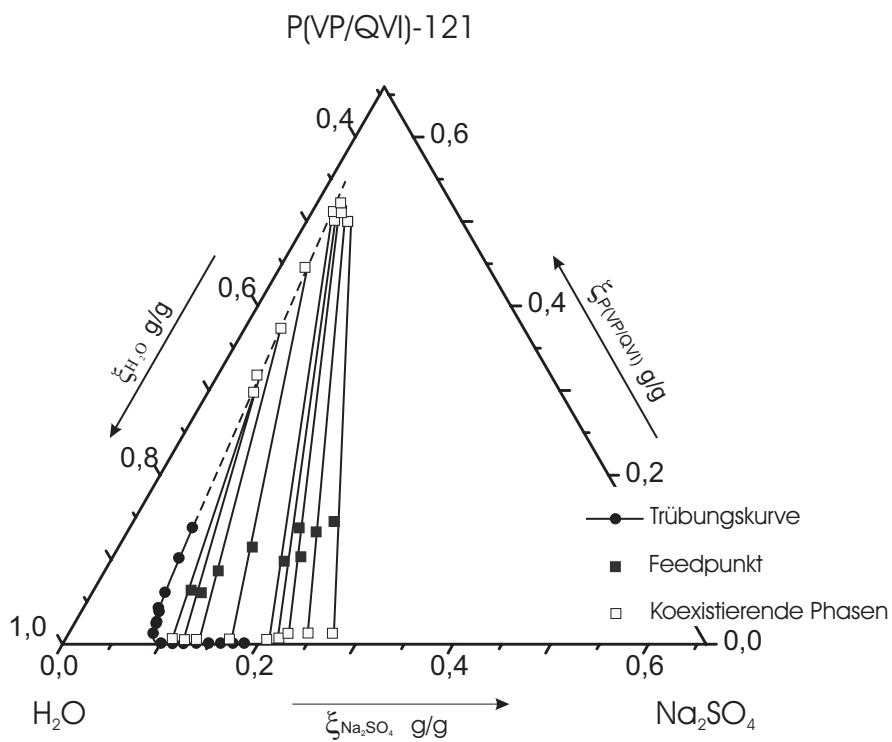


Abbildung A-19. System P(VP/QVI)-121- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

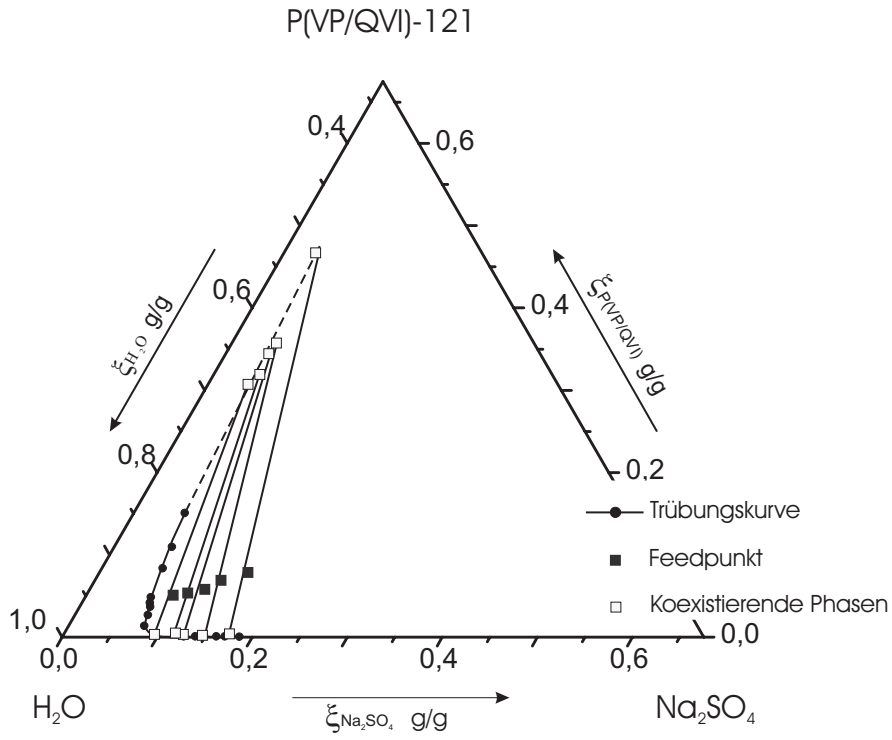


Abbildung A-20. System P(VP/QVI)-121-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

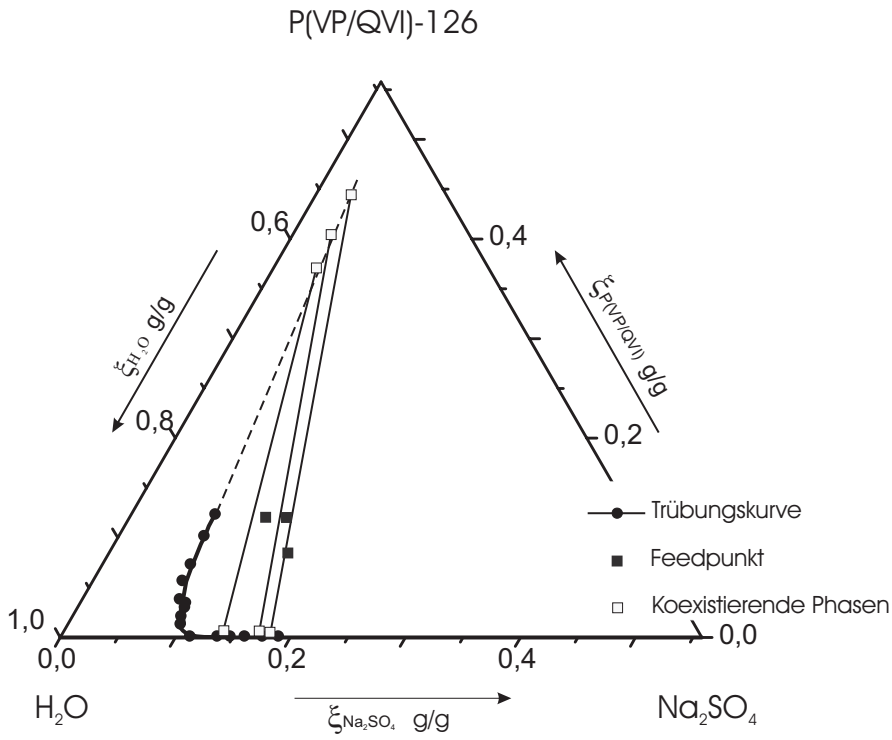


Abbildung A-21. System P(VP/QVI)-126-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

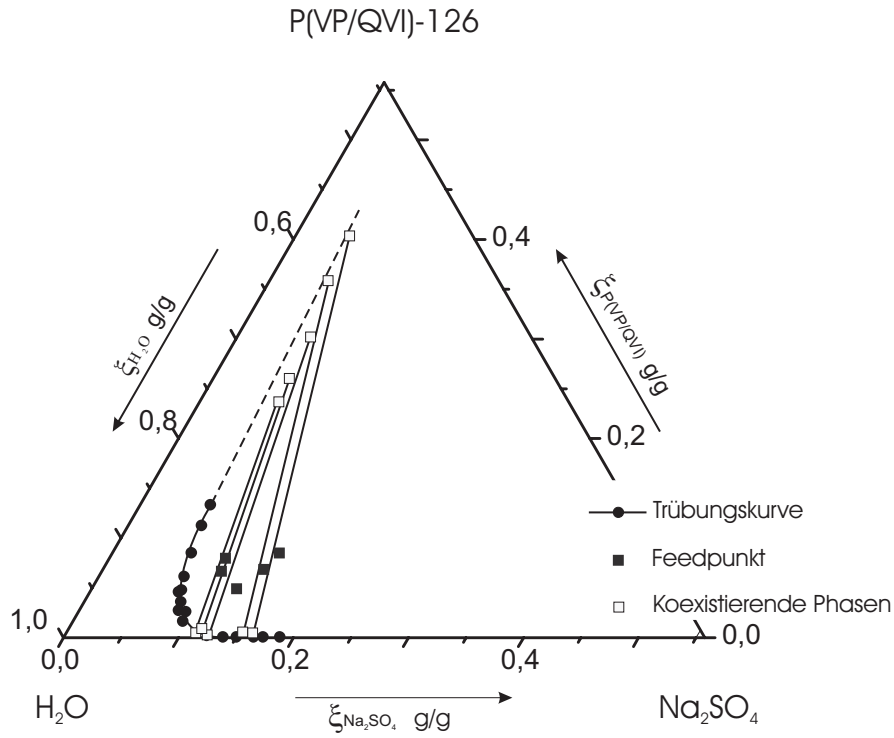


Abbildung A-22. System P(VP/QVI)-126-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

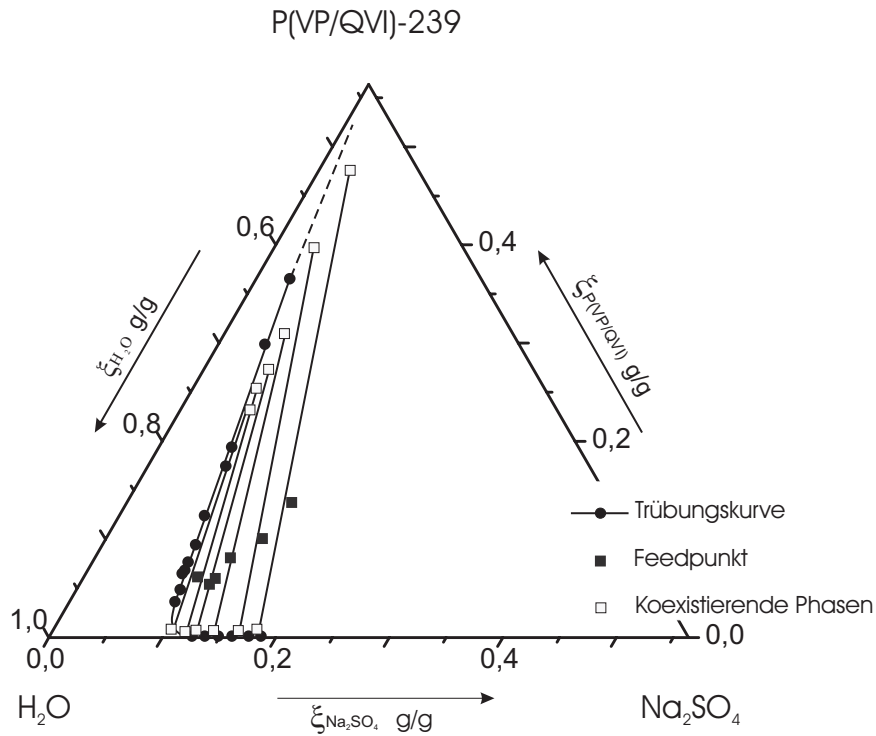


Abbildung A-23. System P(VP/QVI)-239-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

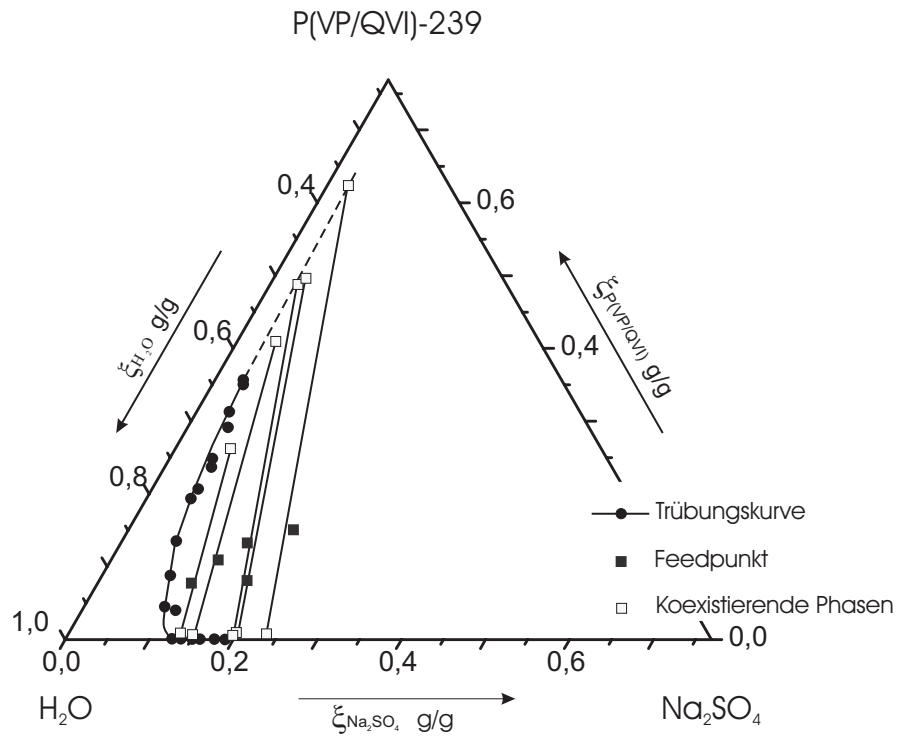


Abbildung A-24. System P(VP/QVI)-239-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

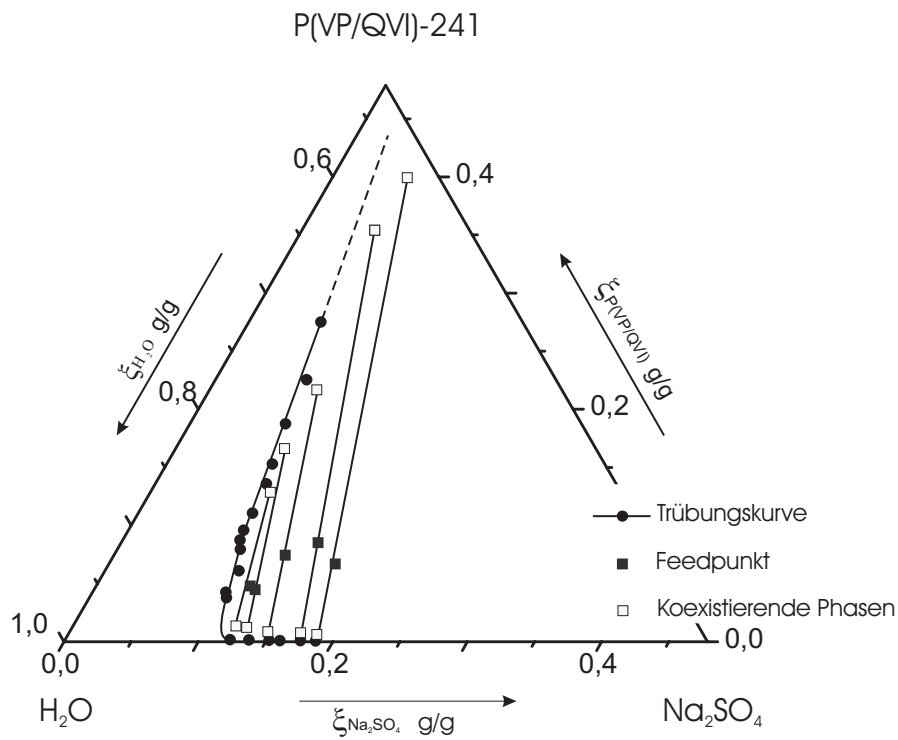


Abbildung A-25. System P(VP/QVI)-241-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

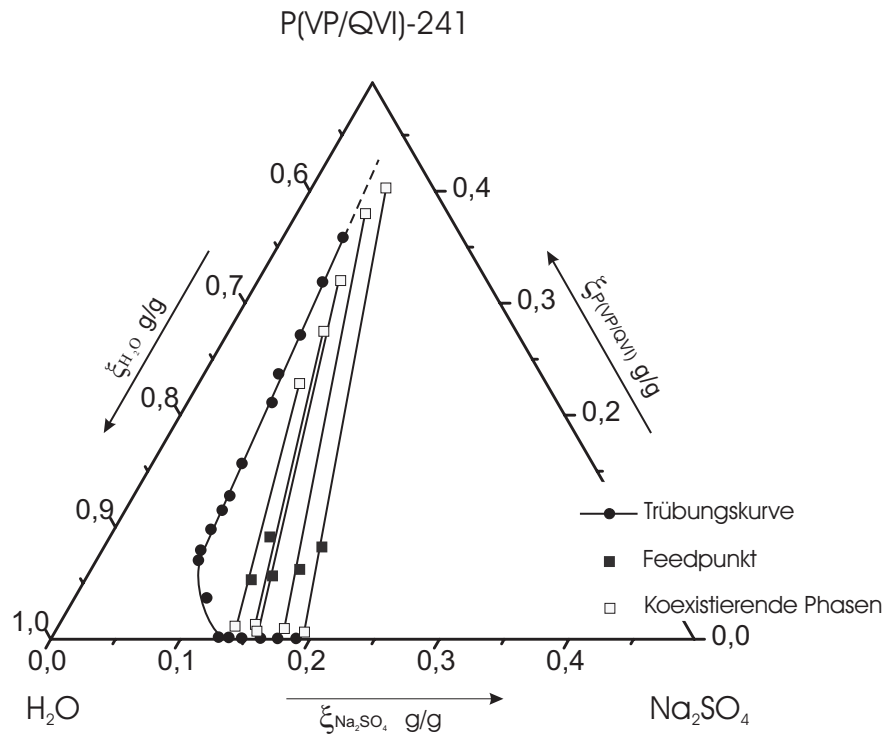


Abbildung A-26. System P(VP/QVI)-241-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C

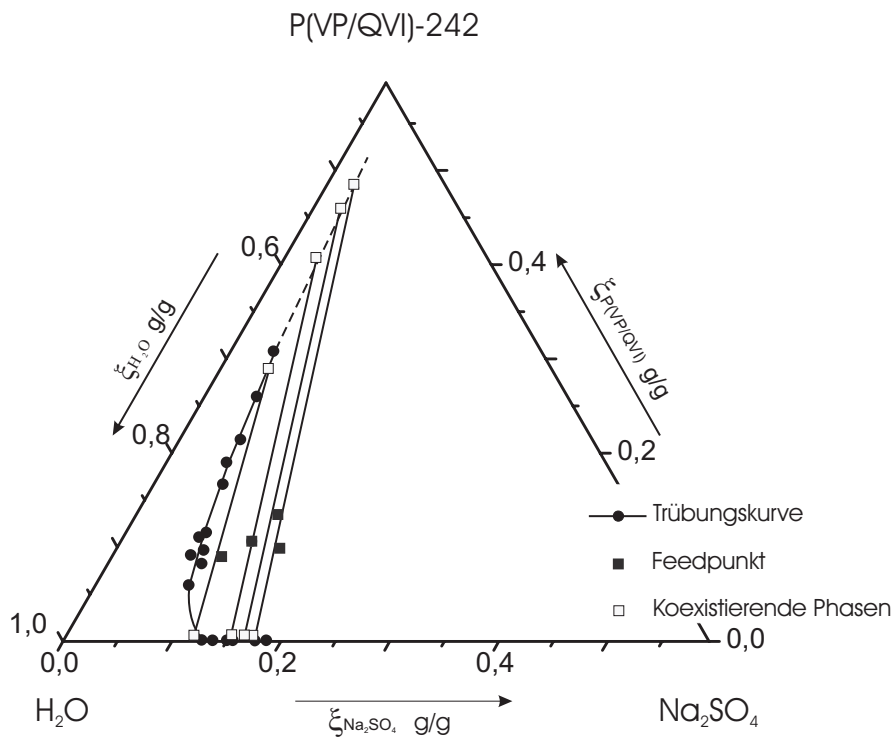


Abbildung A-27. System P(VP/QVI)-242-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C

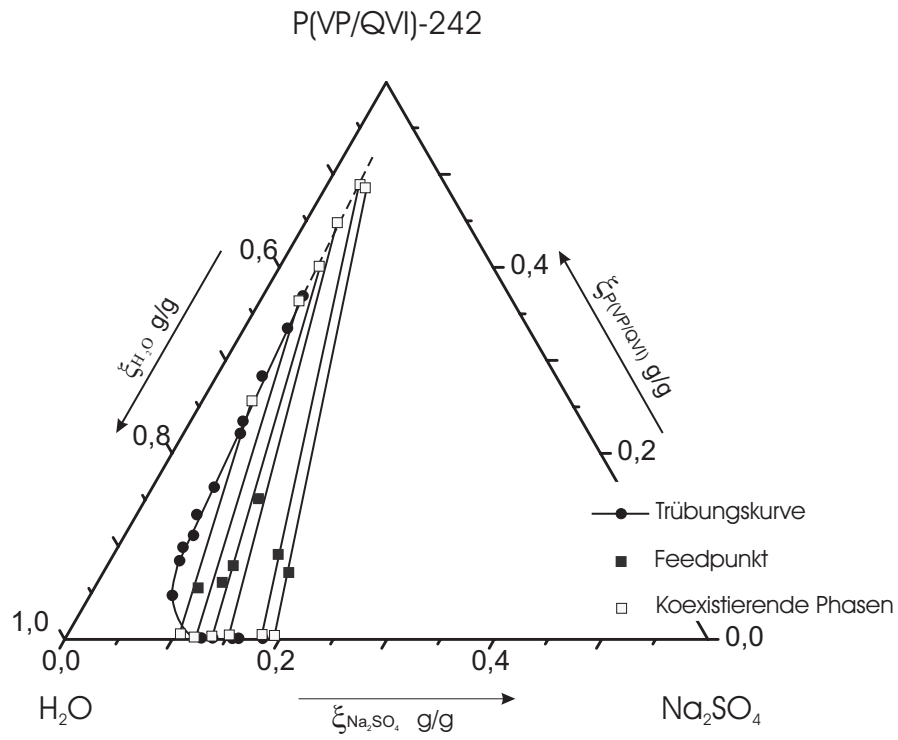


Abbildung A-28. System P(VP/QVI)-242- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

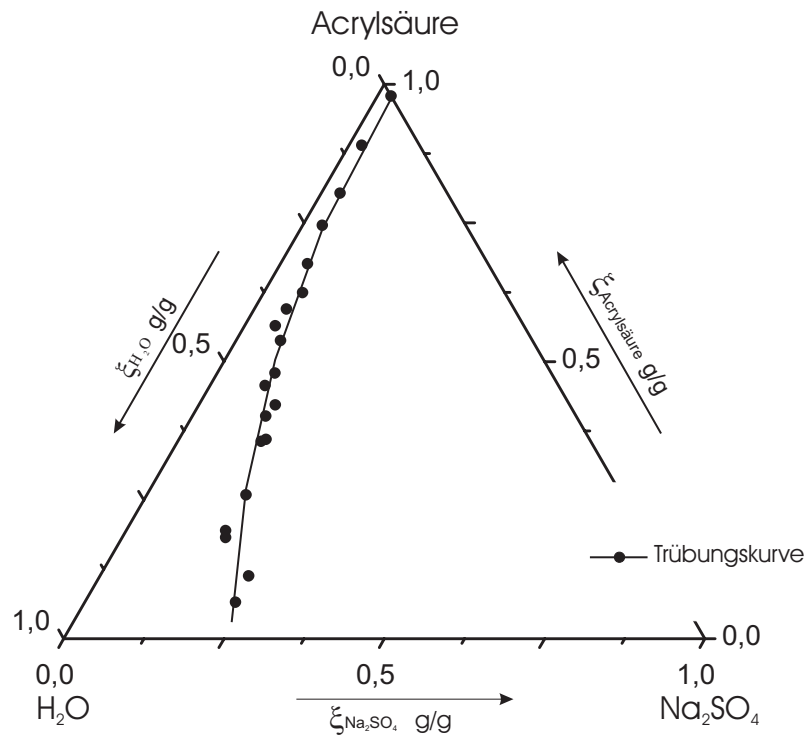


Abbildung A-29. System Acrylsäure- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

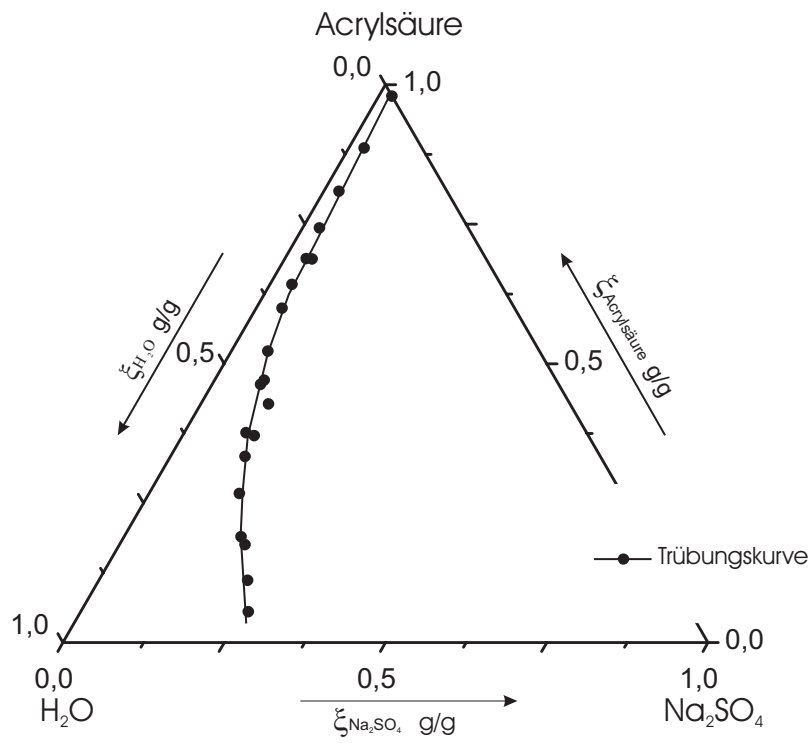


Abbildung A-30. System Acrylsäure- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

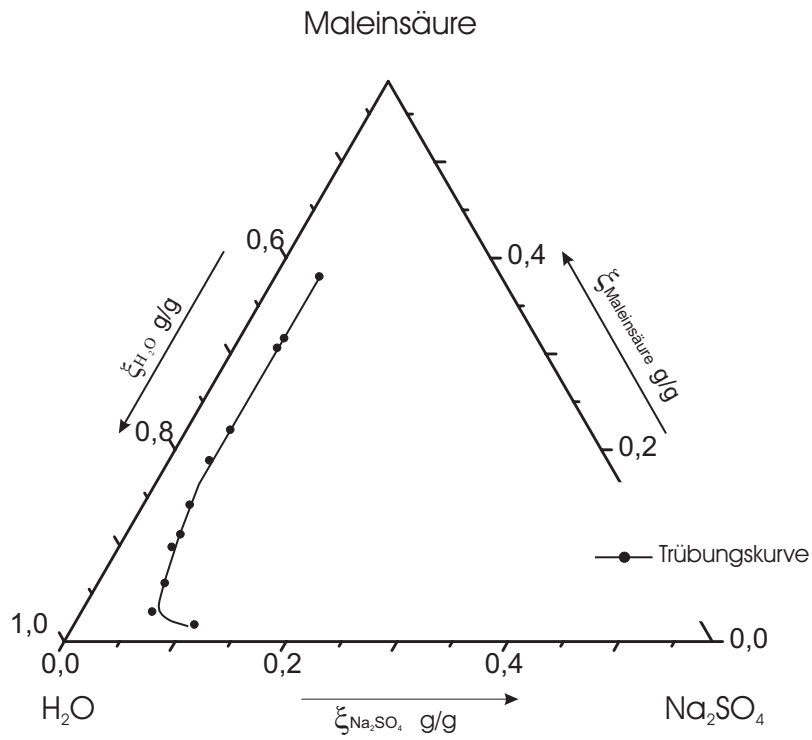


Abbildung A-31. System Maleinsäure- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

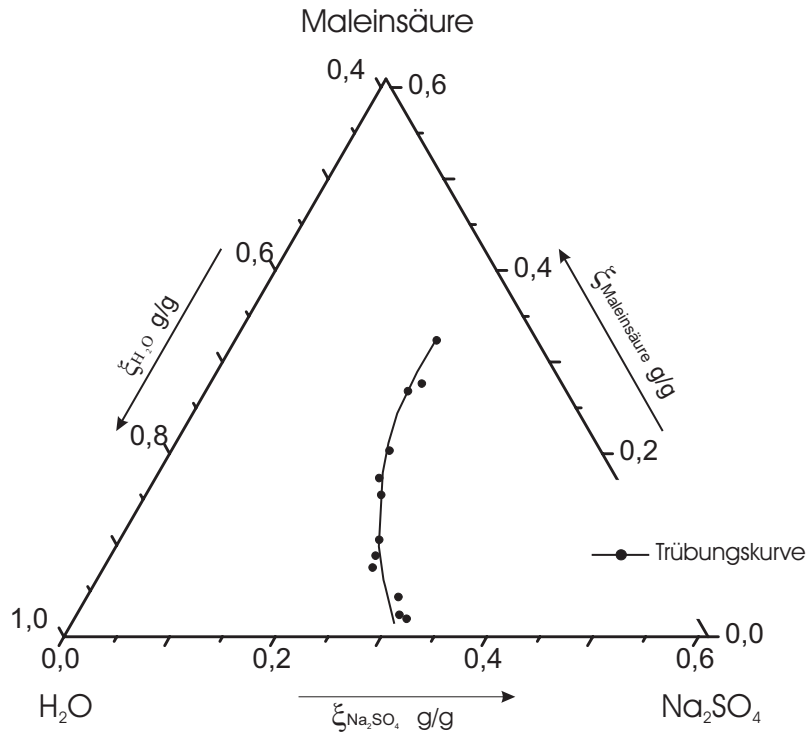


Abbildung A-32. System Maleinsäure- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

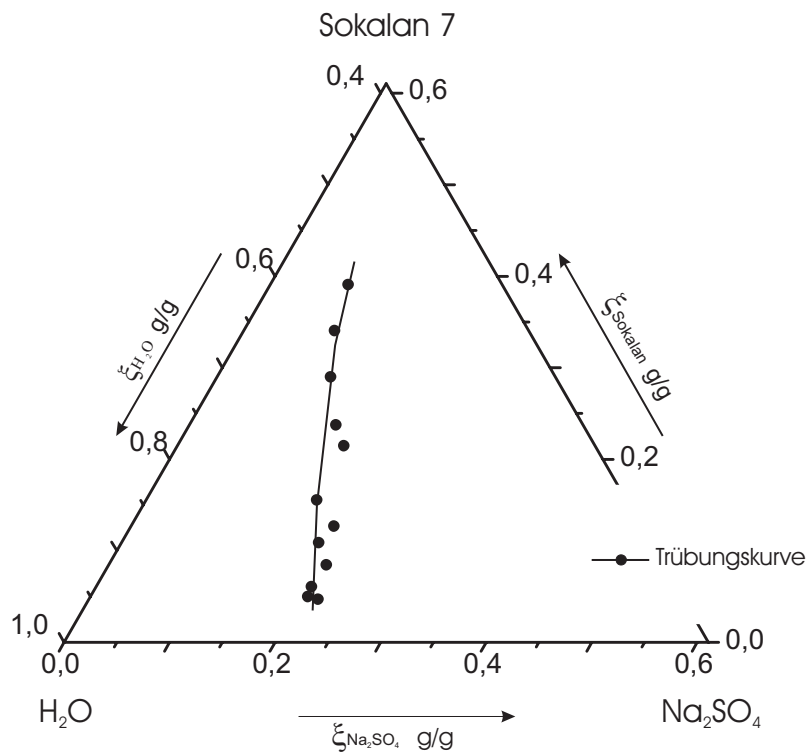


Abbildung A-33. System Sokalan 7- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

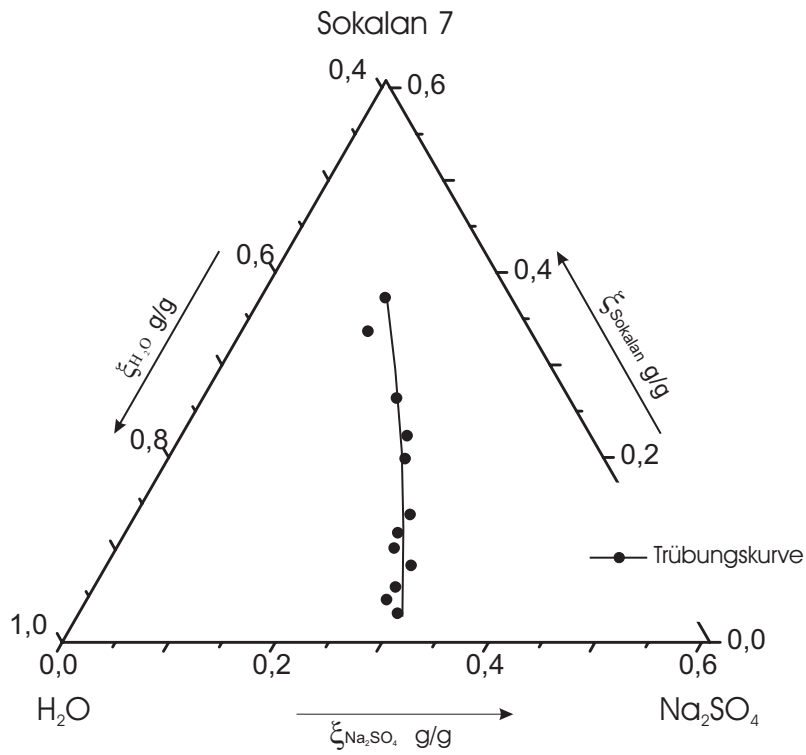


Abbildung A-34. System Sokalan 7- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

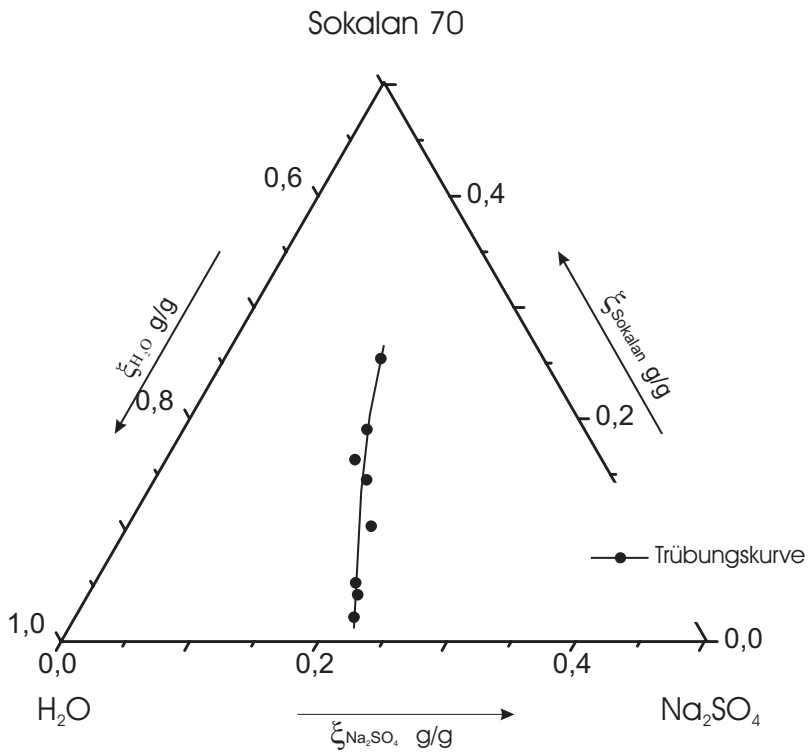


Abbildung A-35. System Sokalan 70- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C

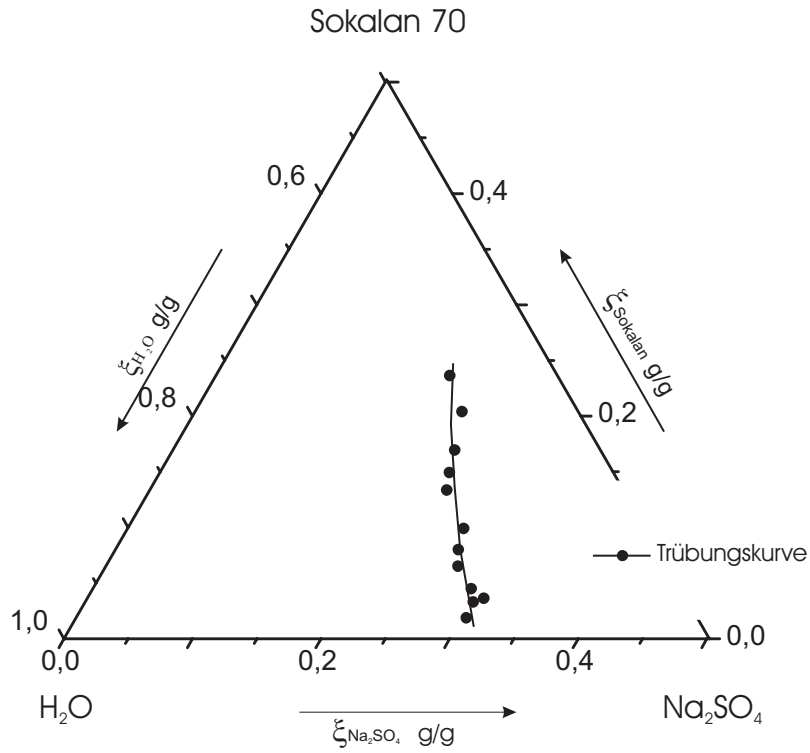


Abbildung A-36. System Sokalan 70- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C

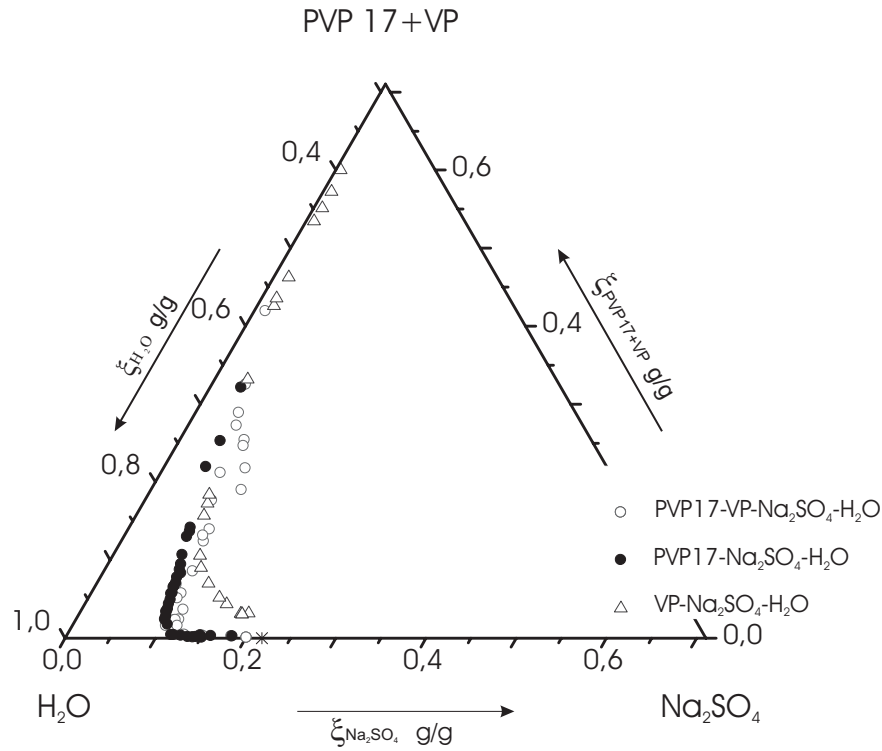


Abbildung A-37. System PVP 17-VP- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C , Vergleich mit System PVP 17- Na_2SO_4 - H_2O und System VP- Na_2SO_4 - H_2O

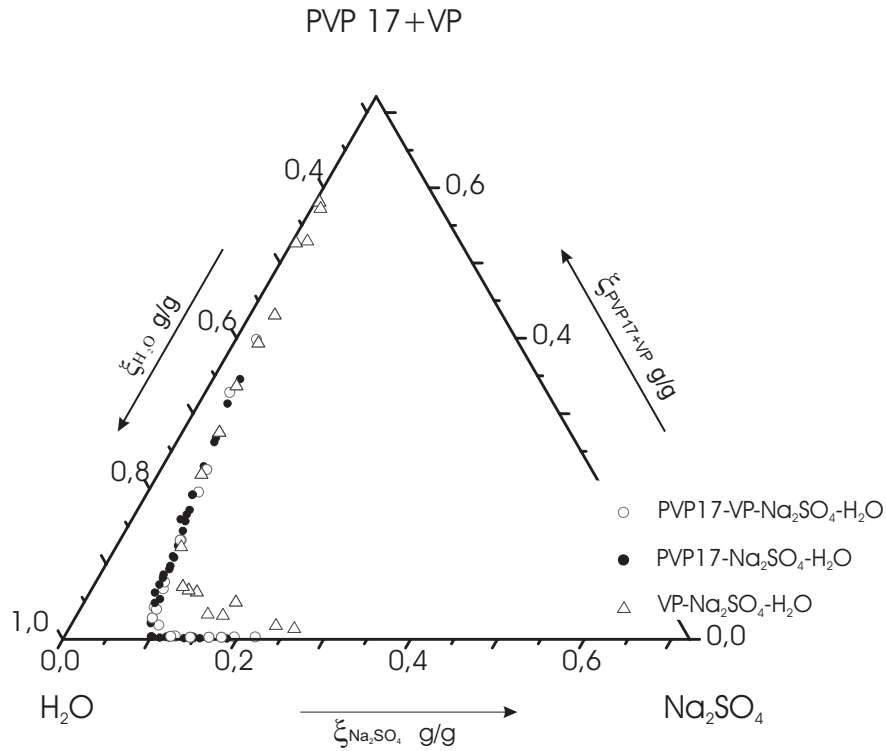


Abbildung A-38. System PVP 17-VP- Na_2SO_4 - H_2O bei 65°C , Vergleich mit System PVP 17- Na_2SO_4 - H_2O und System VP- Na_2SO_4 - H_2O

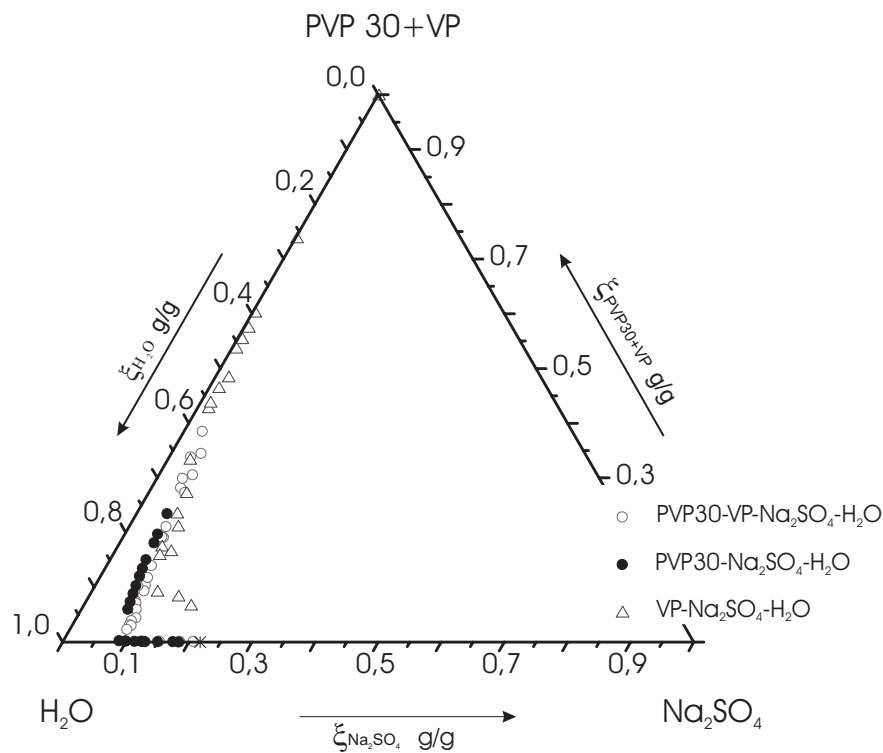


Abbildung A-39. System PVP 30-VP- Na_2SO_4 - H_2O bei 25°C , Vergleich mit System PVP 30- Na_2SO_4 - H_2O und System VP- Na_2SO_4 - H_2O

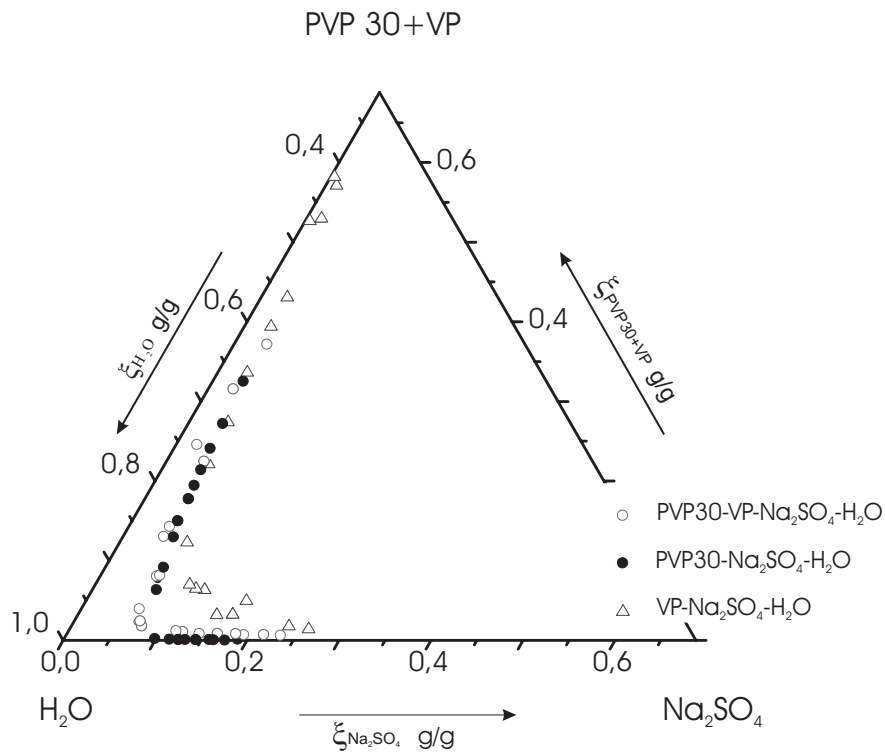


Abbildung A-40. System PVP 30-VP-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C, Vergleich mit System PVP 30- Na₂SO₄-H₂O und System VP-Na₂SO₄-H₂O

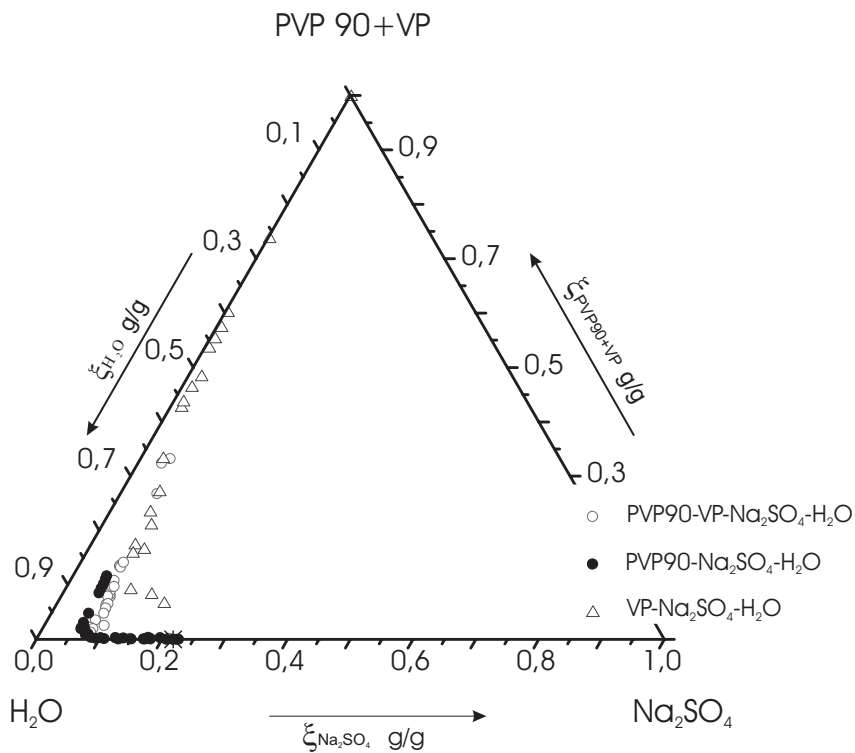


Abbildung A-41. System PVP 90-VP-Na₂SO₄-H₂O bei 25°C, Vergleich mit System PVP 90- Na₂SO₄-H₂O und System VP-Na₂SO₄-H₂O

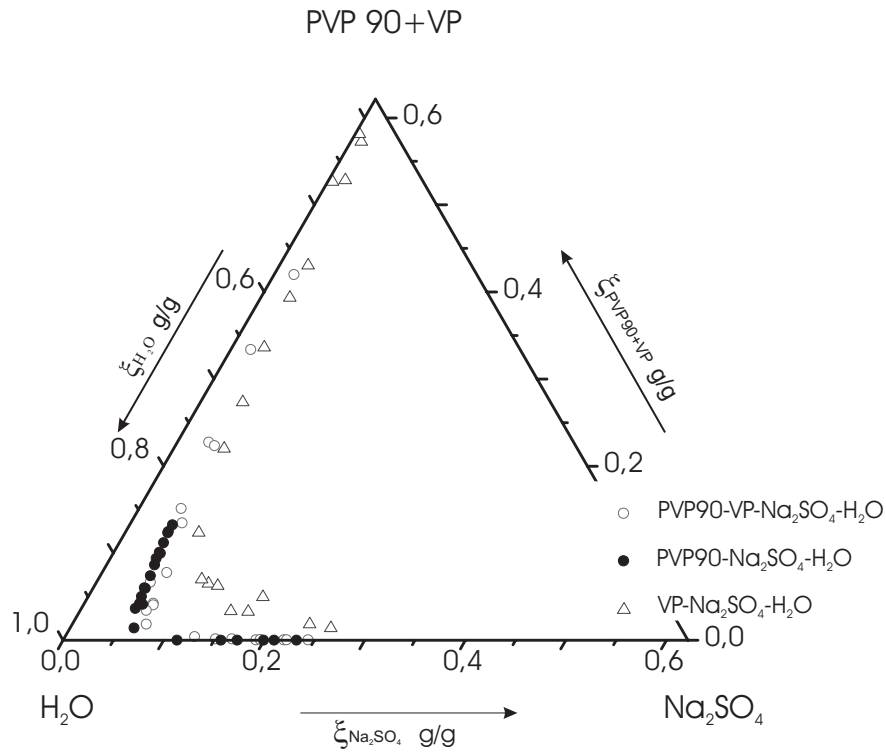


Abbildung A-42. System PVP 90-VP-Na₂SO₄-H₂O bei 65°C, Vergleich mit System PVP 90- Na₂SO₄-H₂O und System VP-Na₂SO₄-H₂O

A.2.2 Grafische Darstellung der Ergebnisse der isopiestic Messungen

A.2.2.1 Wasseraktivitäten

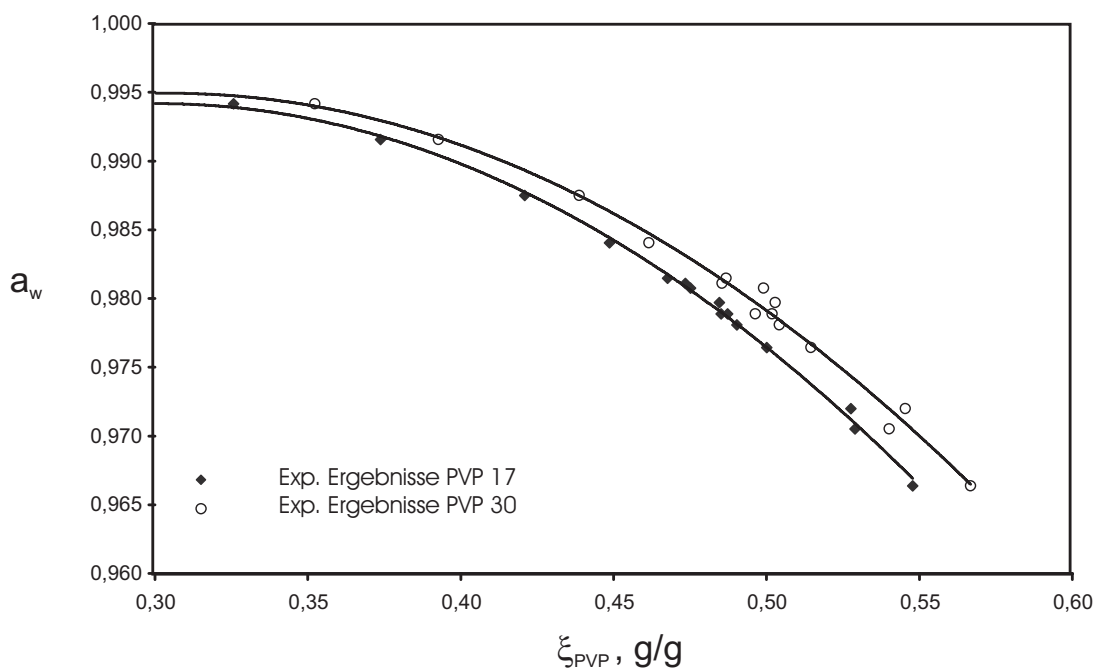
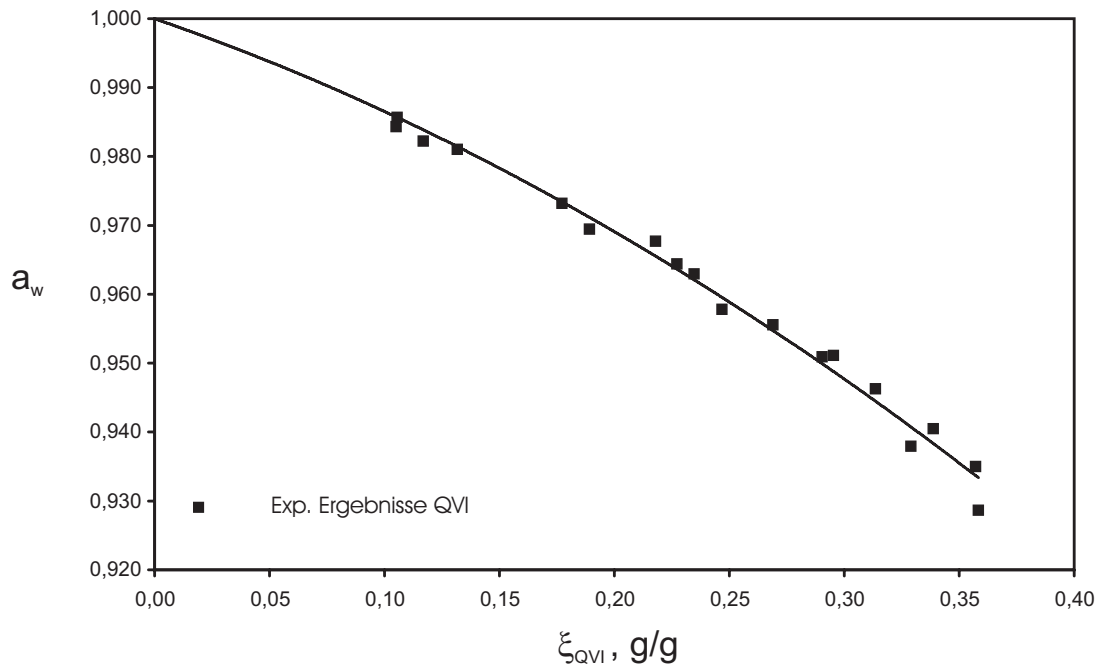
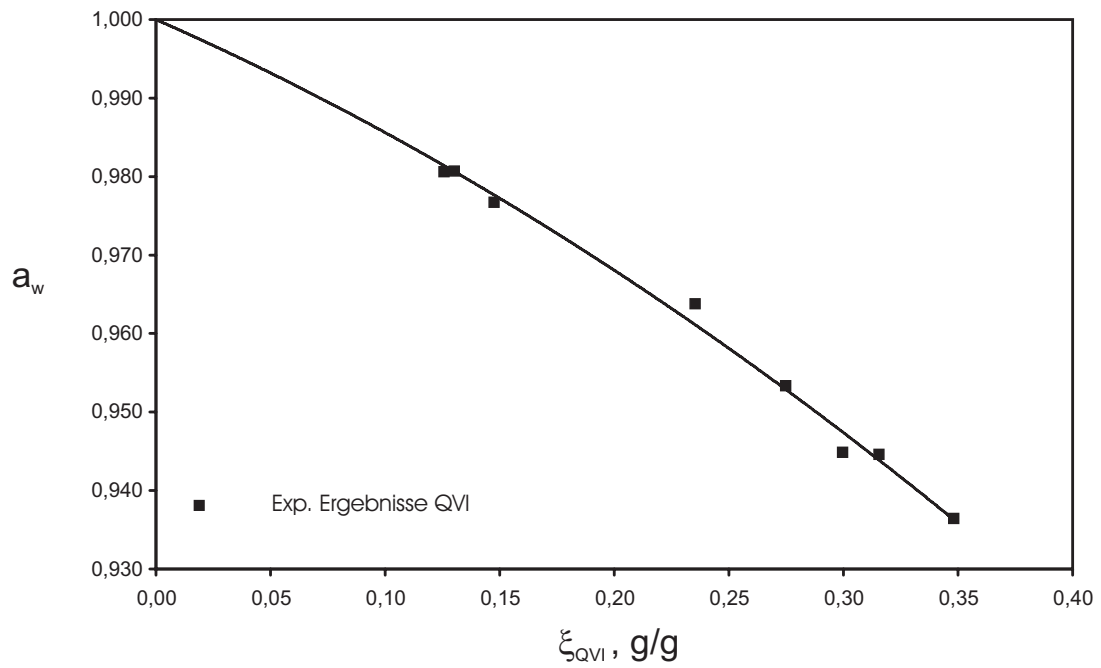
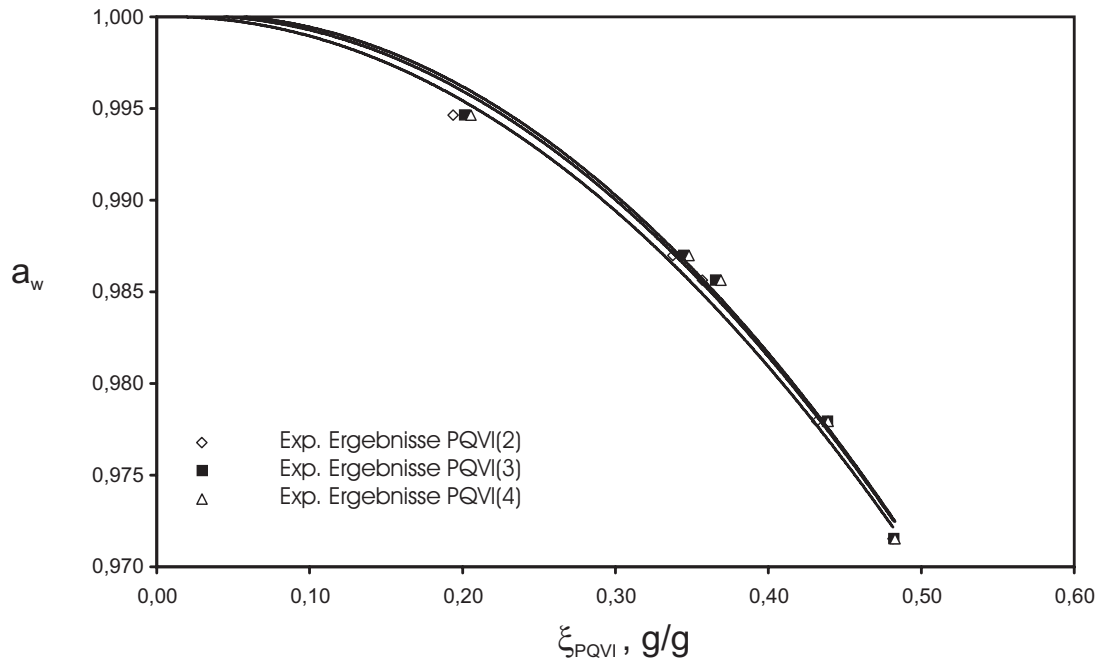
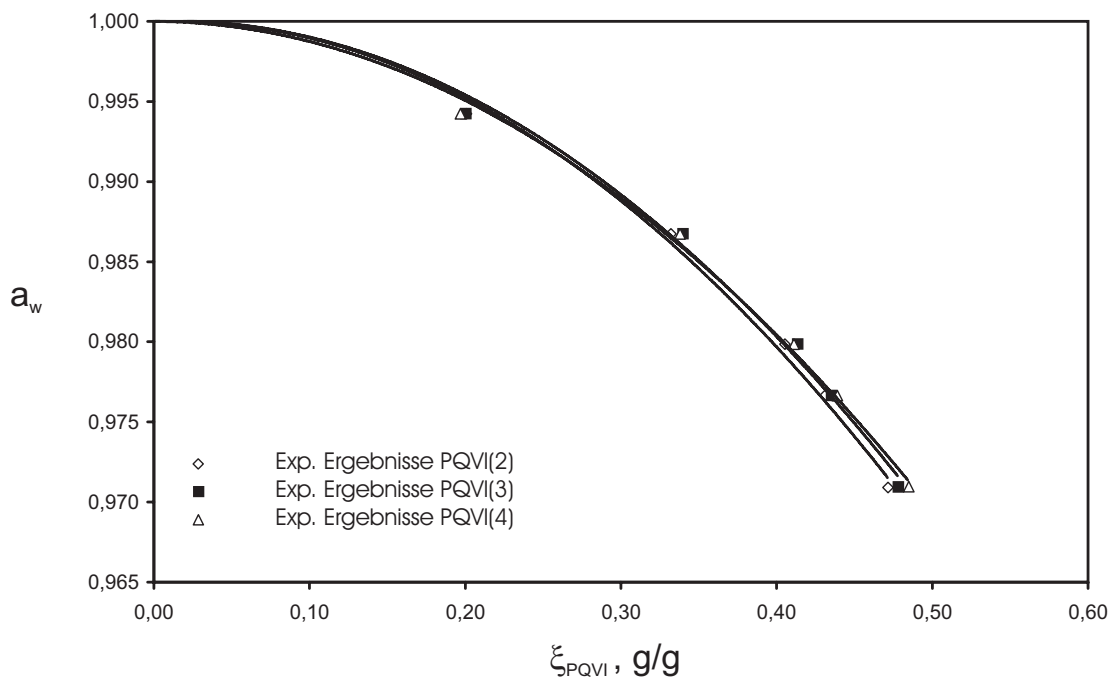


Abbildung A-43. Systeme PVP 17-H₂O und PVP 30-H₂O bei 65°C

Abbildung A-44. System QVI-H₂O bei 25°CAbbildung A-45. System QVI-H₂O bei 65°C

Abbildung A-46. Systeme PQVI(2)-H₂O, PQVI(3)-H₂O und PQVI(4)-H₂O bei 25°CAbbildung A-47. Systeme PQVI(2)-H₂O, PQVI(3)-H₂O und PQVI(4)-H₂O bei 65°C

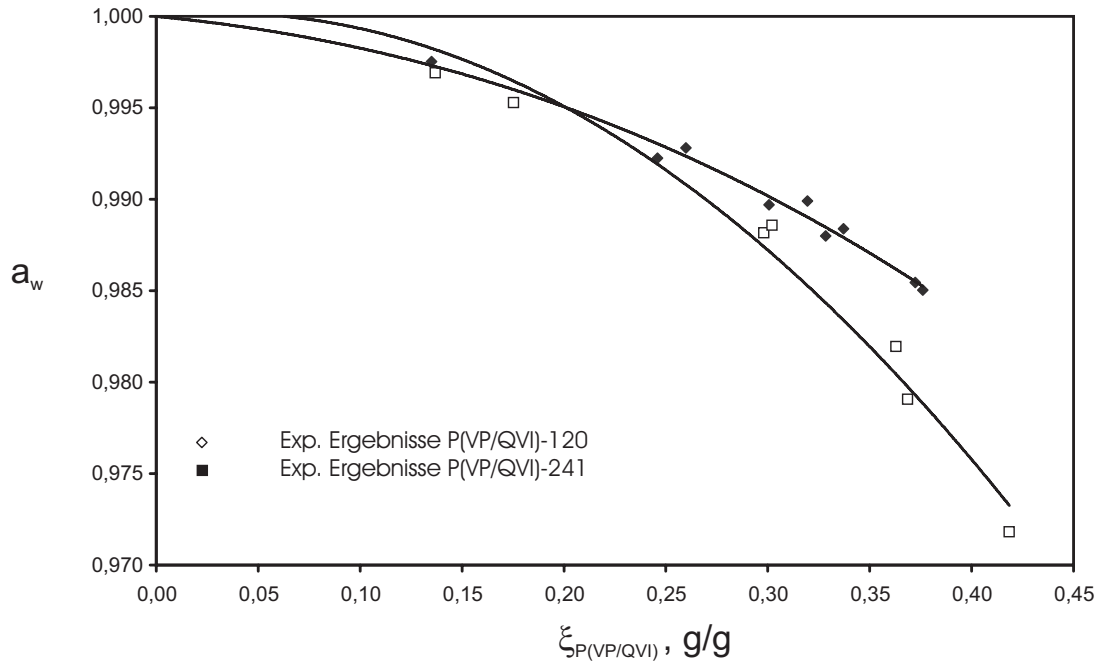


Abbildung A-48. Systeme P(VP/QVI)-120-H₂O und P(VP/QVI)-241-H₂O bei 25°C.
Verhältnis VP/QVI : 80/20 Massen-%

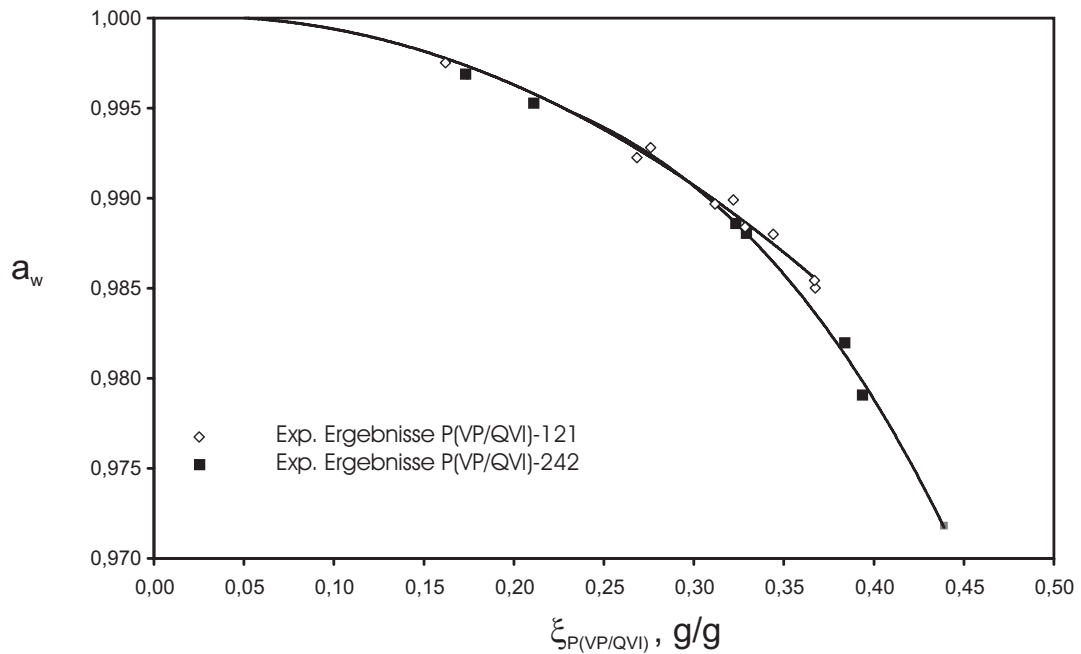


Abbildung A-49. Systeme P(VP/QVI)-121-H₂O und P(VP/QVI)-242-H₂O bei 25°C.
Verhältnis VP/QVI : 95/5 Massen-%

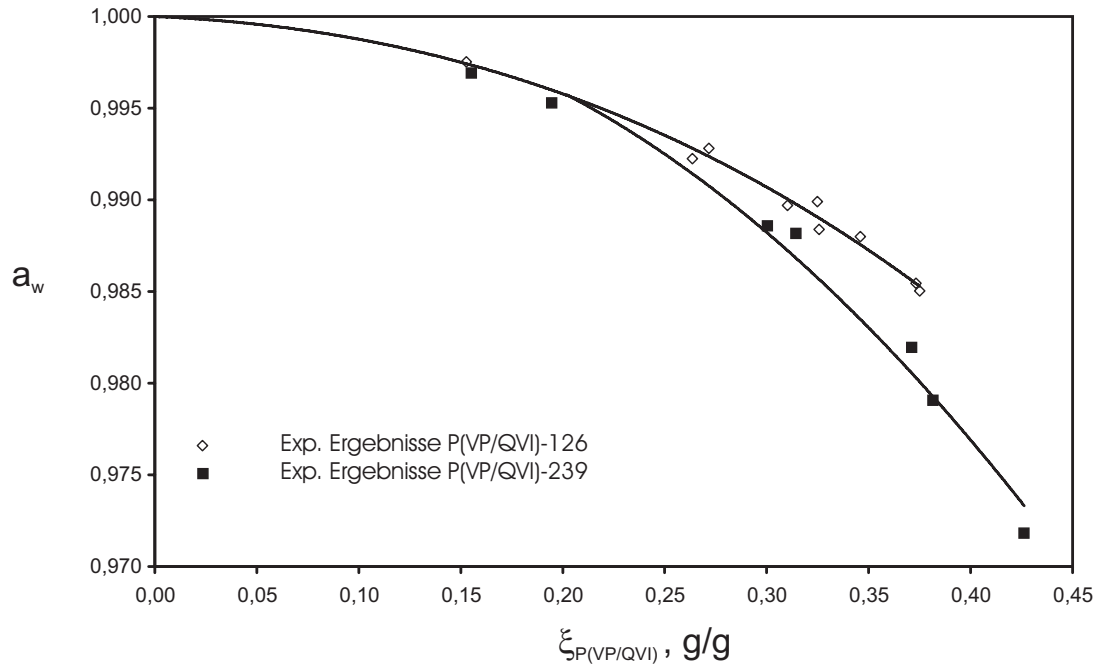


Abbildung A-50. Systeme P(VP/QVI)-126-H₂O und P(VP/QVI)-239-H₂O bei 25°C.
Verhältnis VP/QVI : 90/10 Massen-%

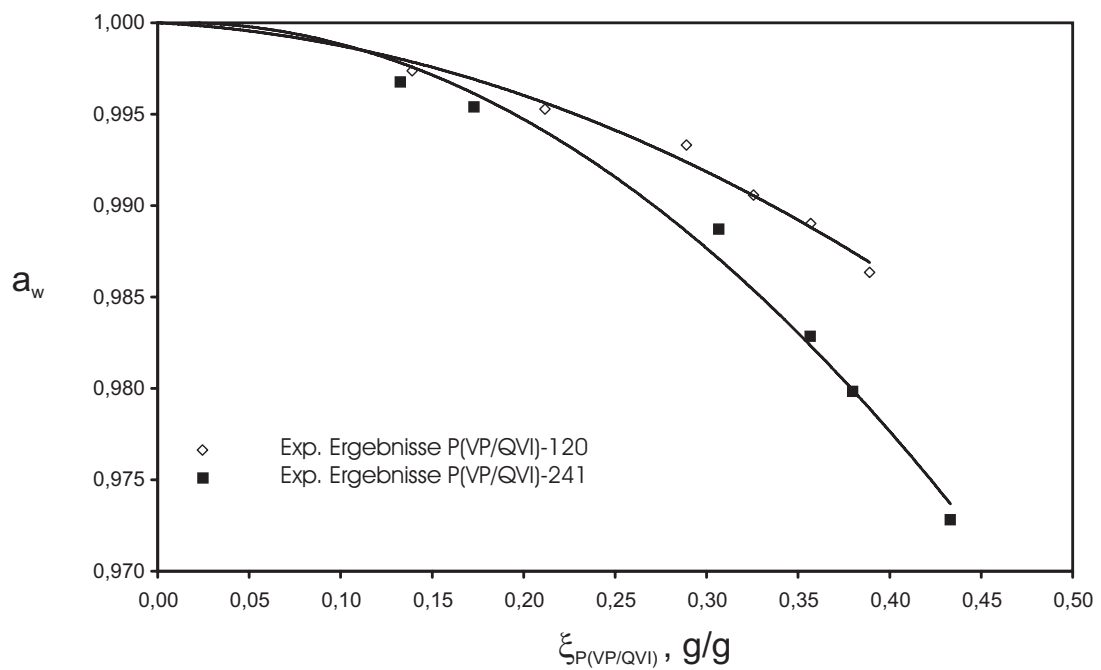


Abbildung A-51. Systeme P(VP/QVI)-120-H₂O und P(VP/QVI)-241-H₂O bei 65°C.
Verhältnis VP/QVI : 80/20 Massen-%

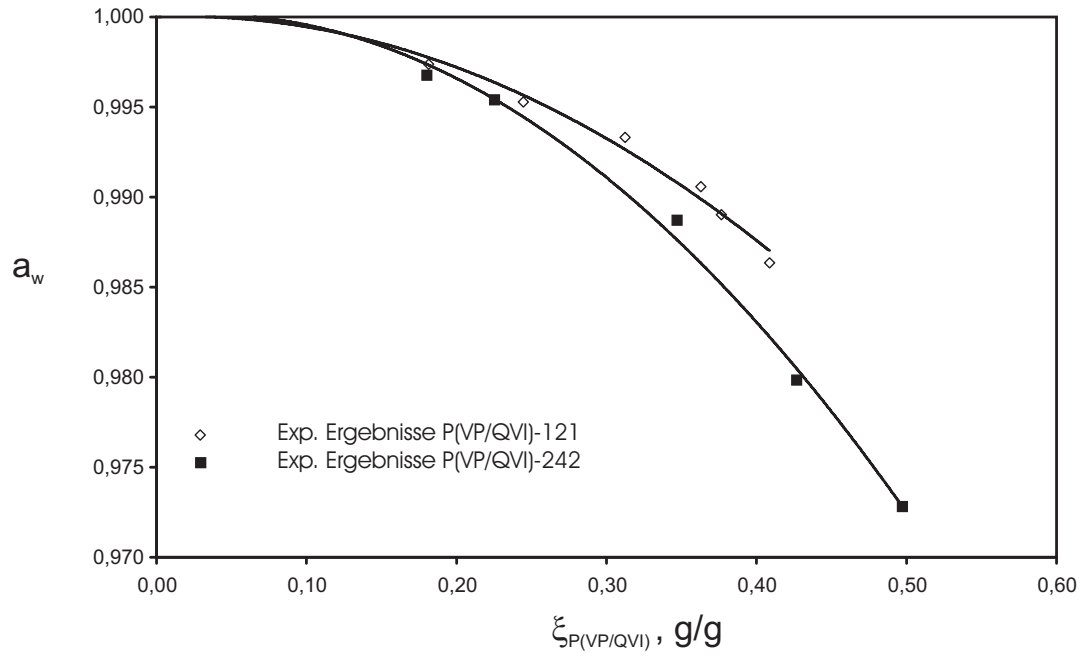


Abbildung A-52. Systeme P(VP/QVI)-121-H₂O und P(VP/QVI)-242-H₂O bei 65°C.
Verhältnis VP/QVI : 95/5 Massen-%

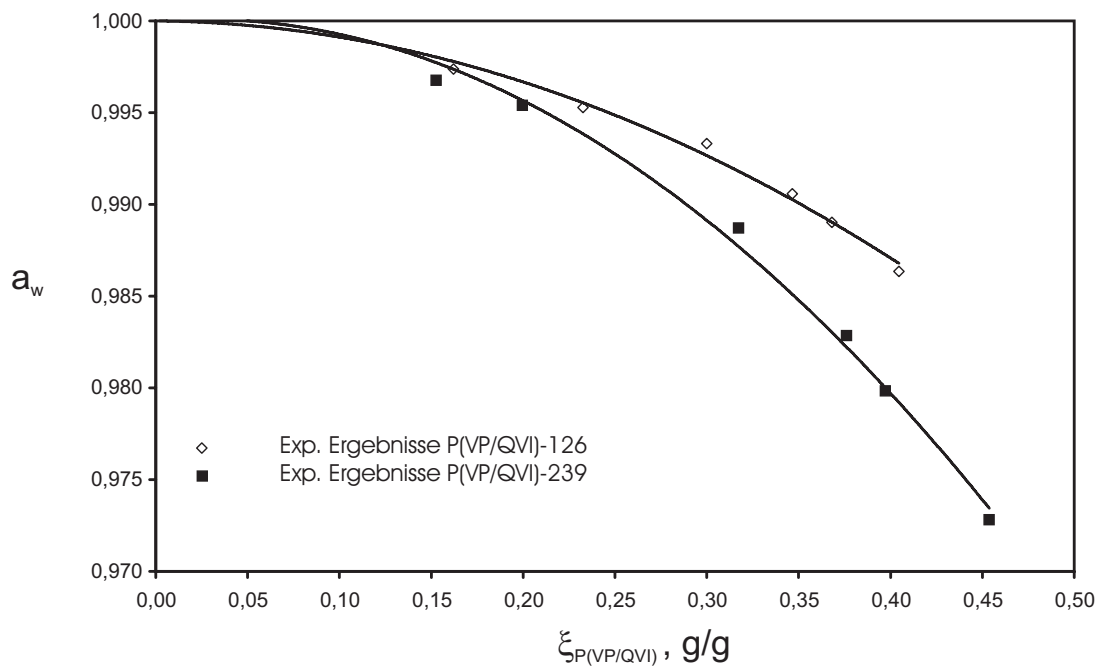
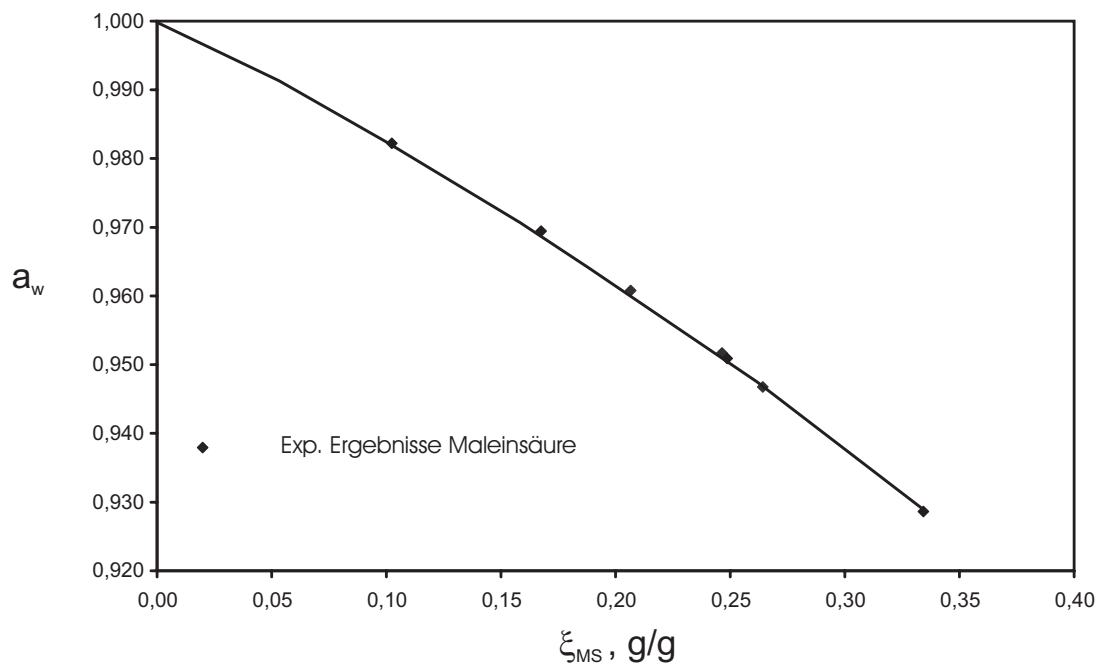
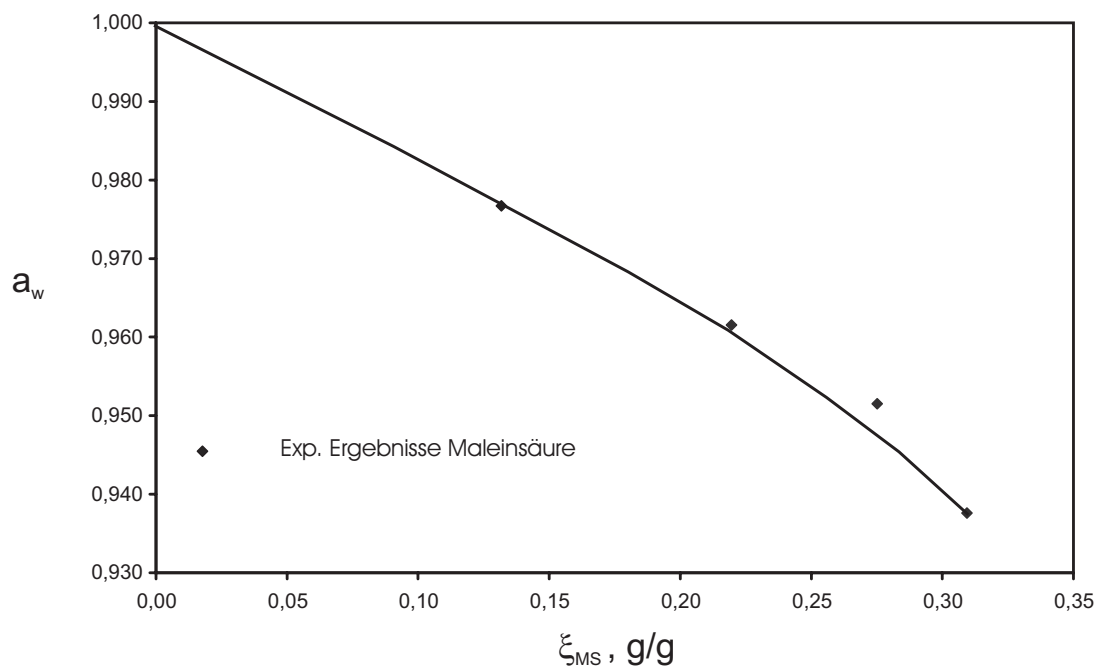


Abbildung A-53. Systeme P(VP/QVI)-126-H₂O und P(VP/QVI)-239-H₂O bei 65°C.
Verhältnis VP/QVI : 90/10 Massen-%

Abbildung A-54. System Maleinsäure-H₂O bei 25°CAbbildung A-55. System Maleinsäure-H₂O bei 65°C

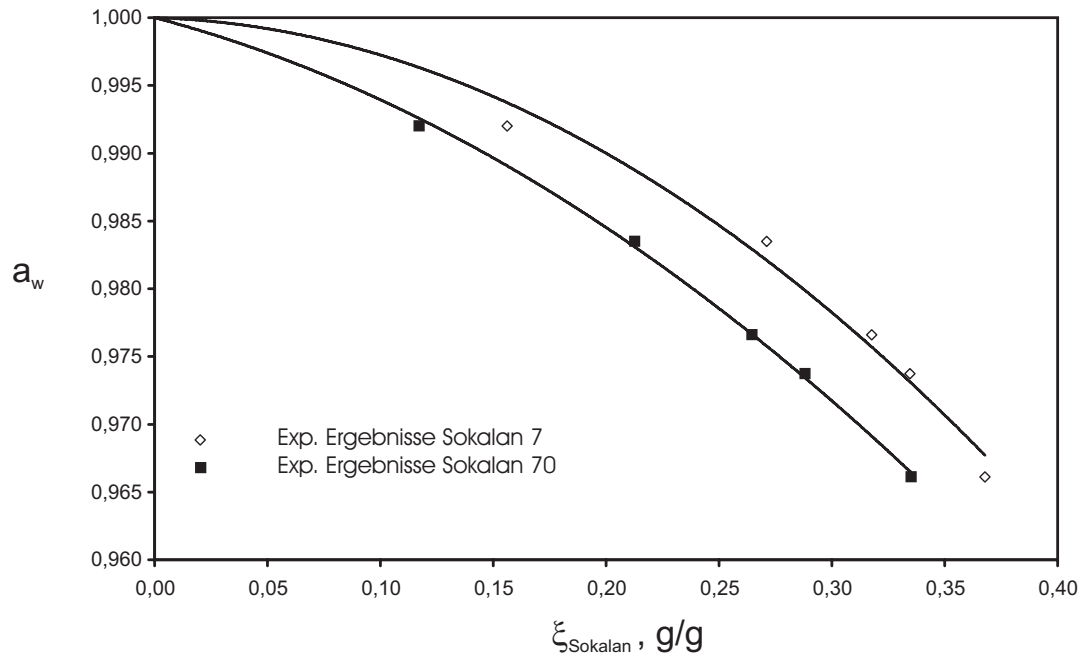


Abbildung A-56. Systeme Sokalan 7-H₂O und Sokalan 70-H₂O bei 25°C

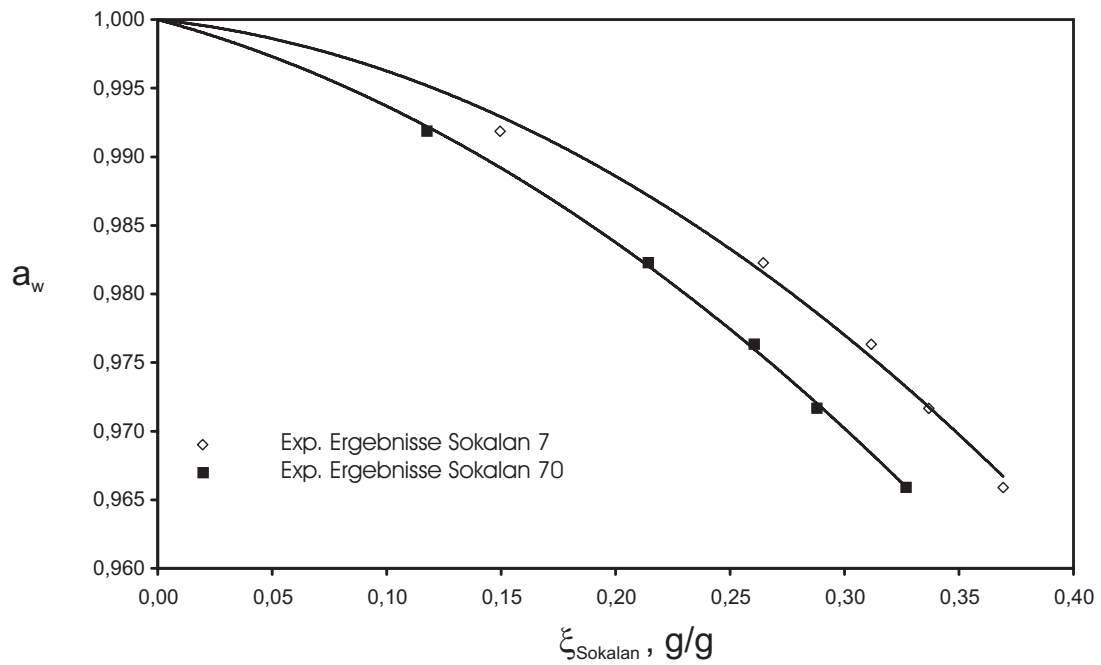


Abbildung A-57. Systeme Sokalan 7-H₂O und Sokalan 70-H₂O bei 65°C

A.2.2.2 Reduzierte Wasseraktivitäten

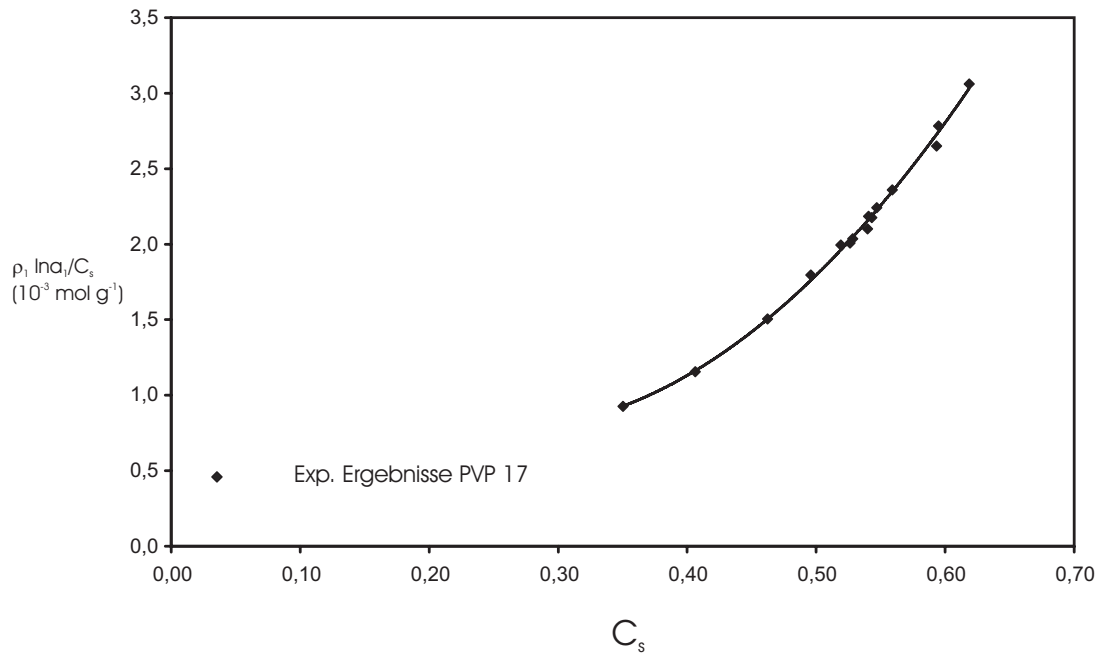


Abbildung A-58. Reduzierte Wasseraktivität in wässrigen System PVP 17-H₂O bei 65°C

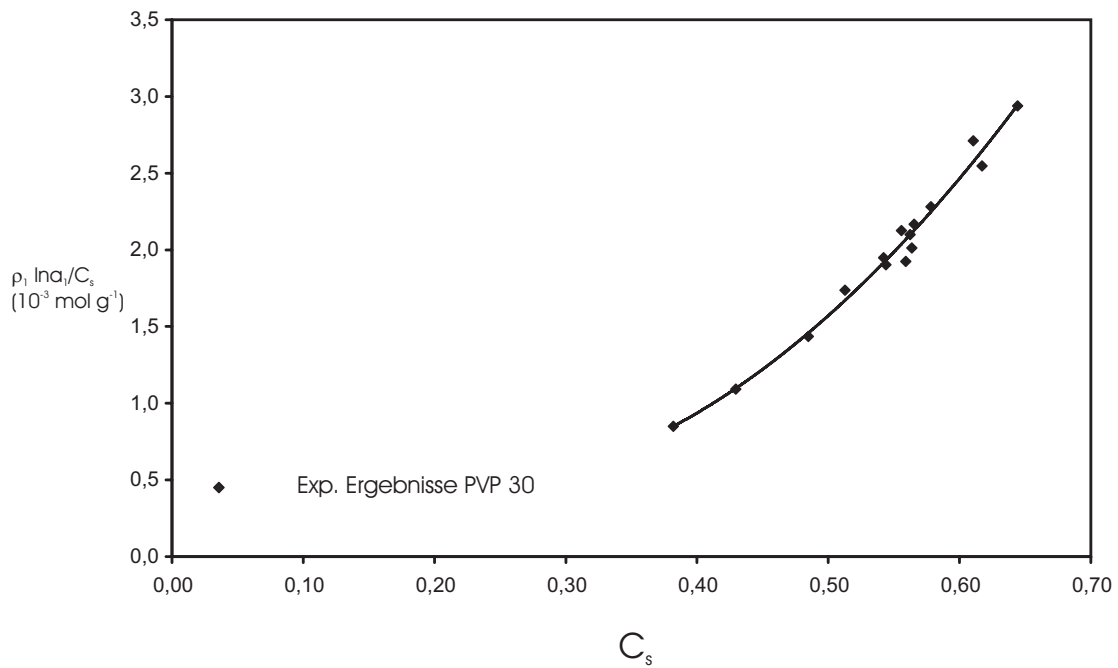


Abbildung A-59. Reduzierte Wasseraktivität im wässrigen System PVP 30-H₂O bei 65°C

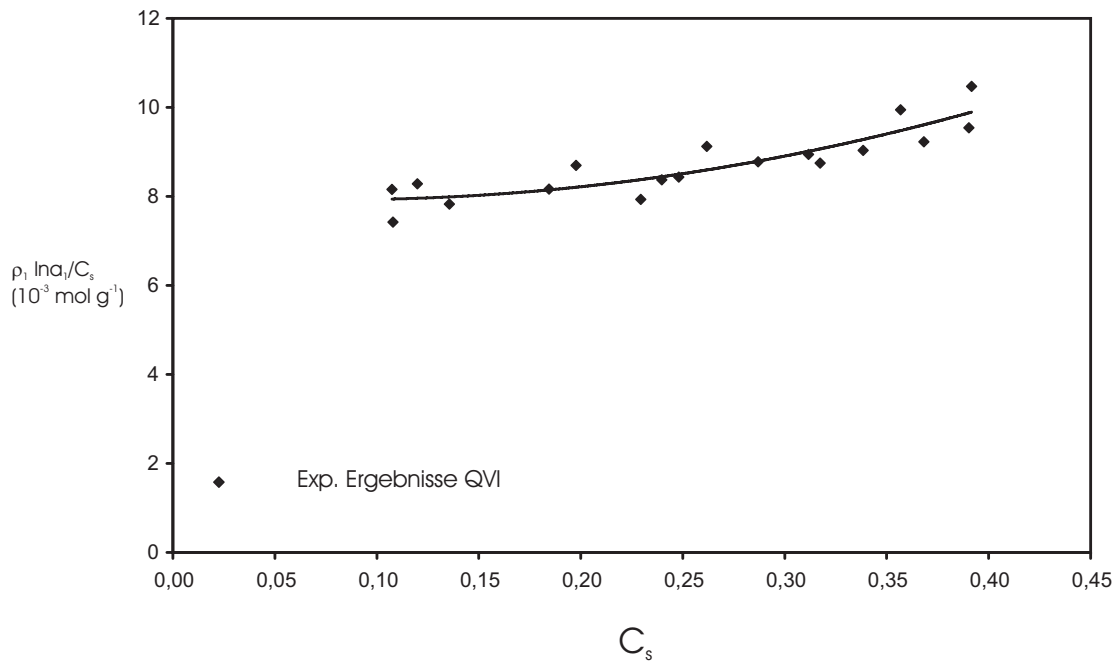


Abbildung A-60. Reduzierte Wasseraktivität im wässrigen System QVI-H₂O bei 25°C

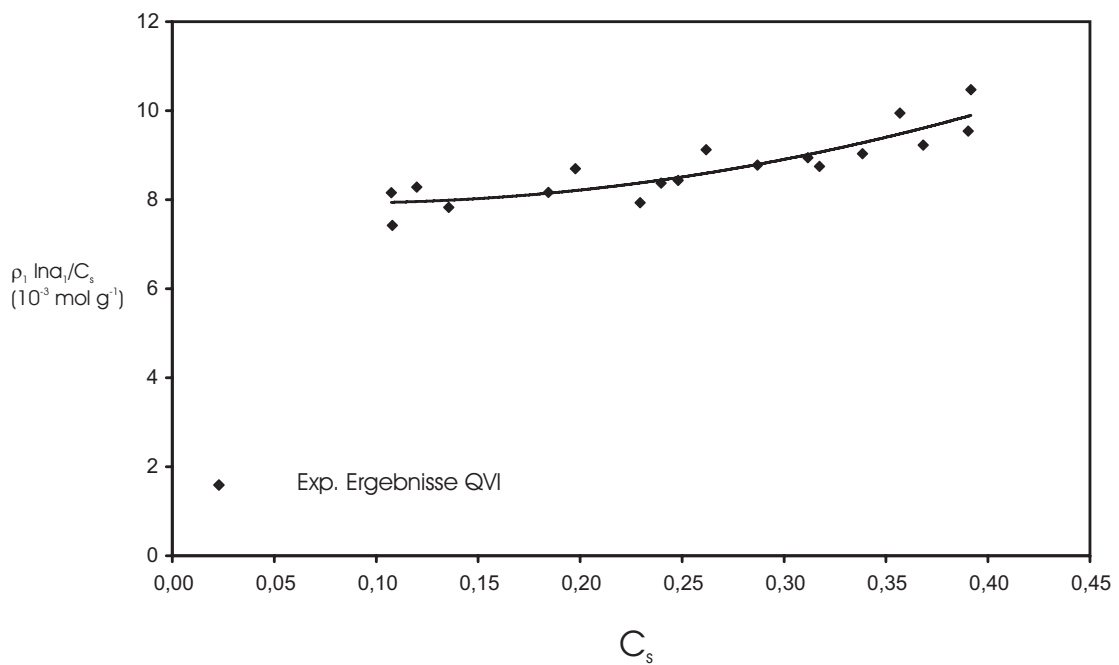


Abbildung A-61. Reduzierte Wasseraktivität im wässrigen System QVI-H₂O bei 65°C

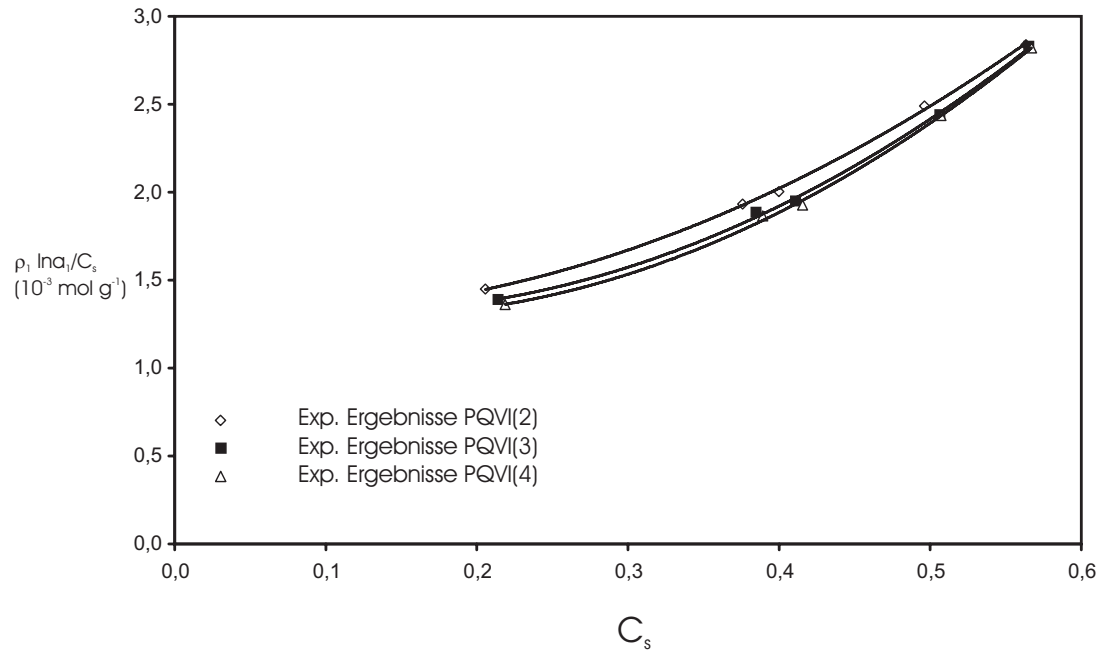


Abbildung A-62. Reduzierte Wasseraktivität im wässrigen System PQVI(2)-H₂O, PQVI(3)-H₂O und PQVI(4)-H₂O bei 25°C

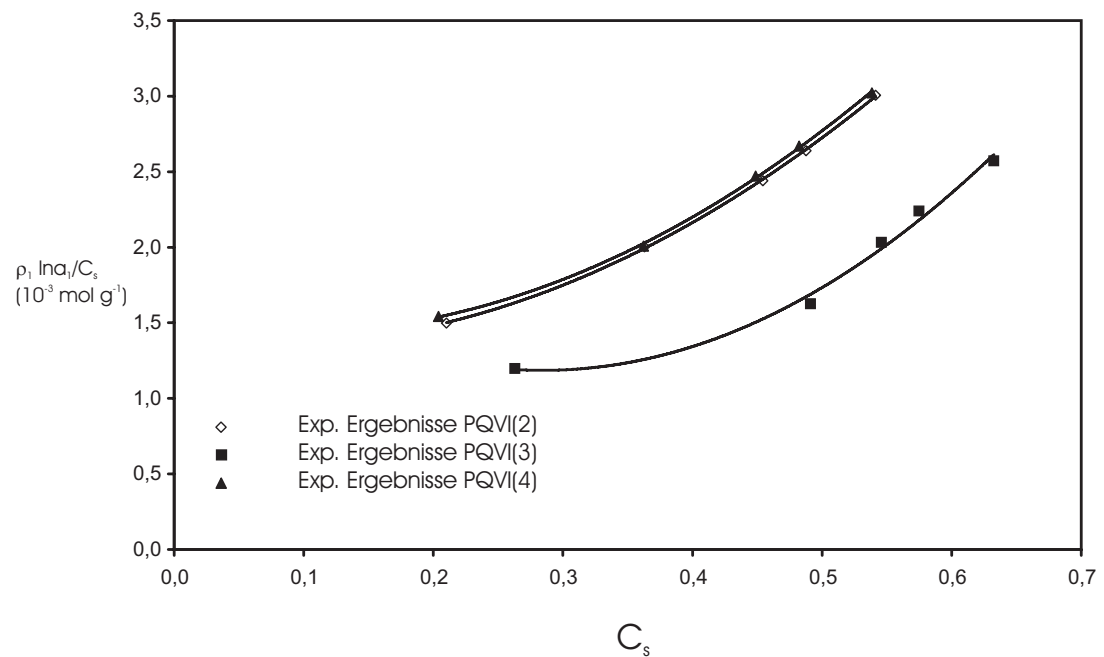


Abbildung A-63. Reduzierte Wasseraktivität im wässrigen System PQVI(2)-H₂O, PQVI(3)-H₂O und PQVI(4)-H₂O bei 65°C

A.2.2.3

Osmotische Koeffizienten

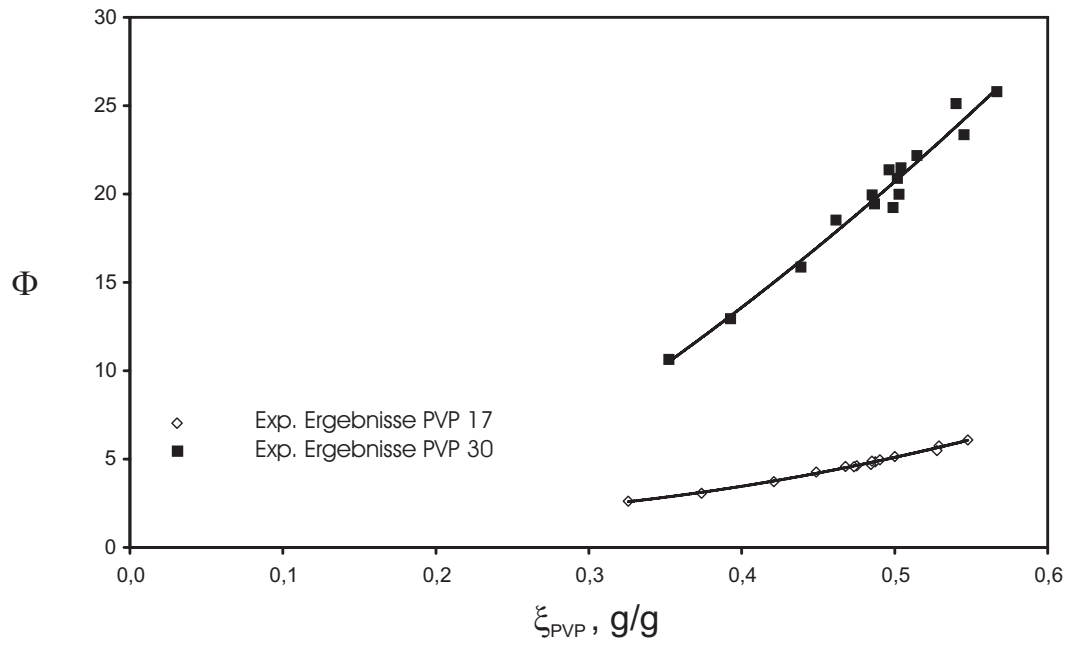


Abbildung A-64. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme PVP 17-H₂O und PVP 30-H₂O bei 65°C

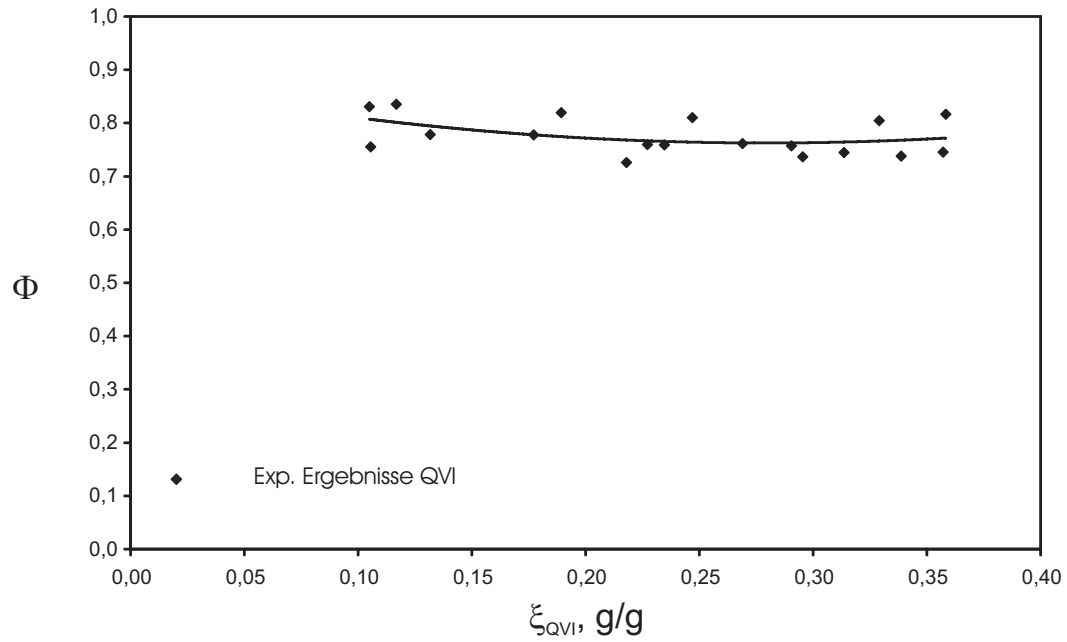


Abbildung A-65. Der osmotische Koeffizient des wässrigen Systems QVI 30-H₂O bei 25°C

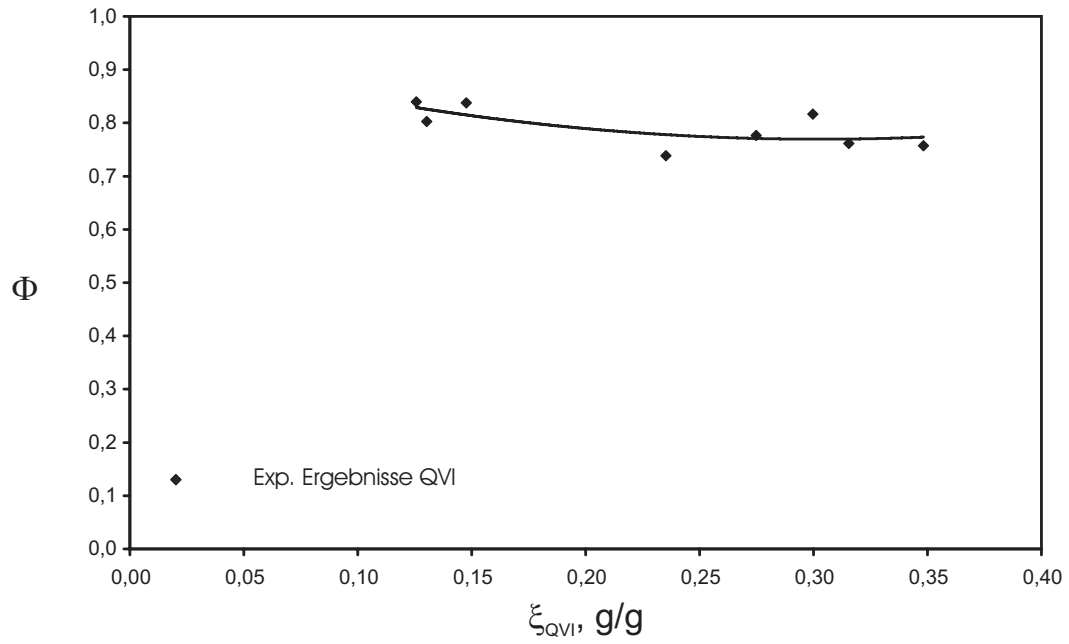


Abbildung A-66. Der osmotische Koeffizient des wässrigen Systems QVI 30-H₂O bei 65°C

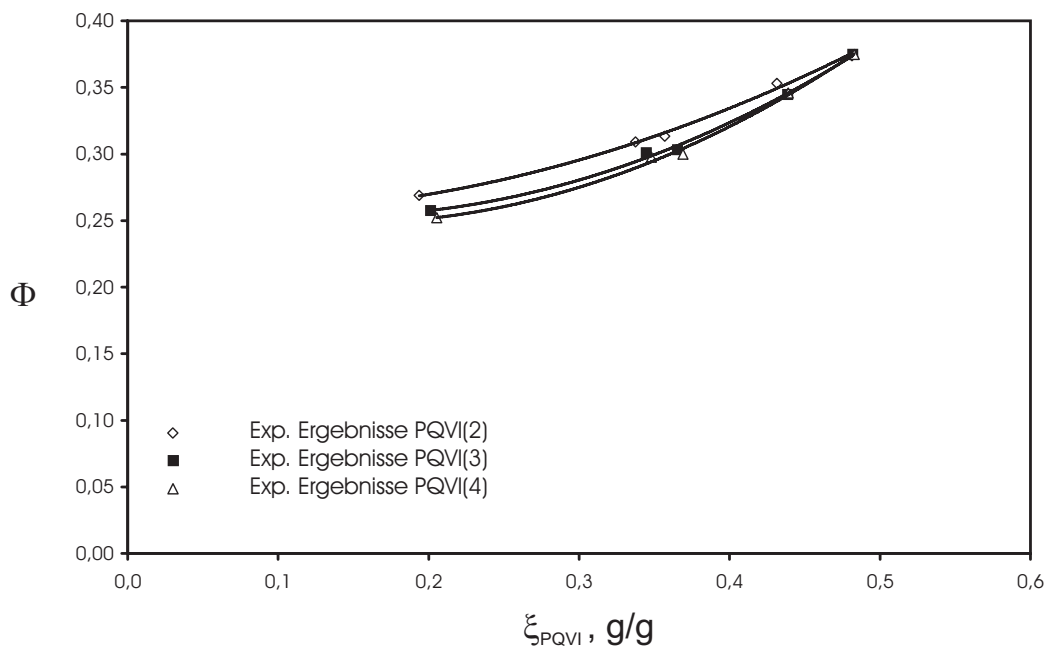


Abbildung A-67. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme PQVI(2)-H₂O, PQVI(3)-H₂O und PQVI(4)-H₂O bei 25°C

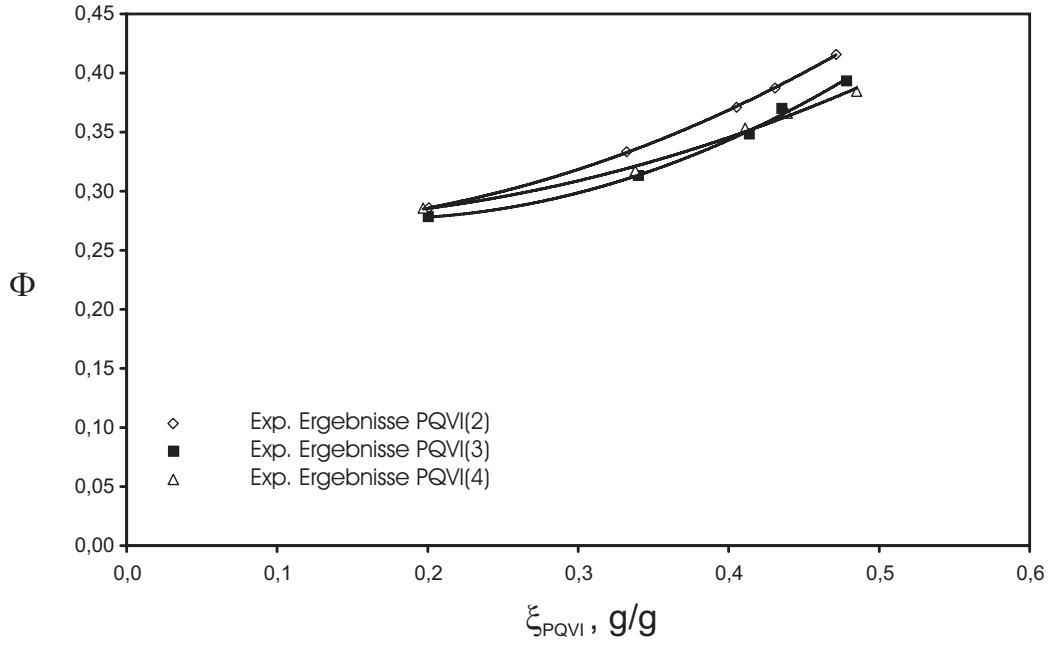


Abbildung A-68. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme PQVI(2)-H₂O, PQVI(3)-H₂O und PQVI(4)-H₂O bei 65°C

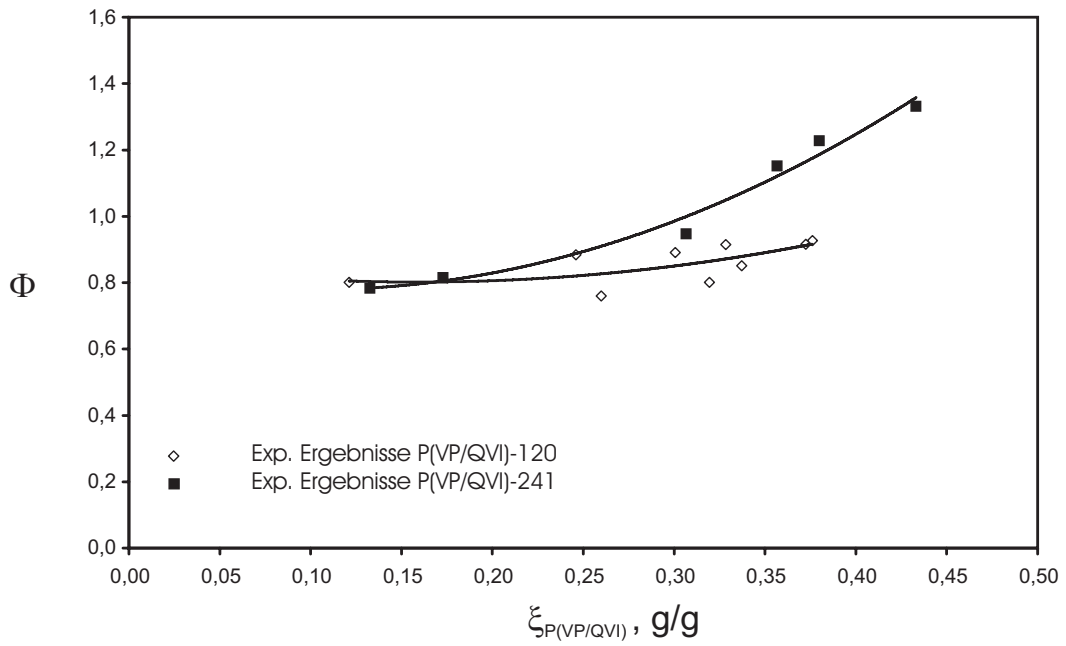


Abbildung A-69. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme P(VP/QVI)-120-H₂O und P(VP/QVI)-241-H₂O bei 25°C

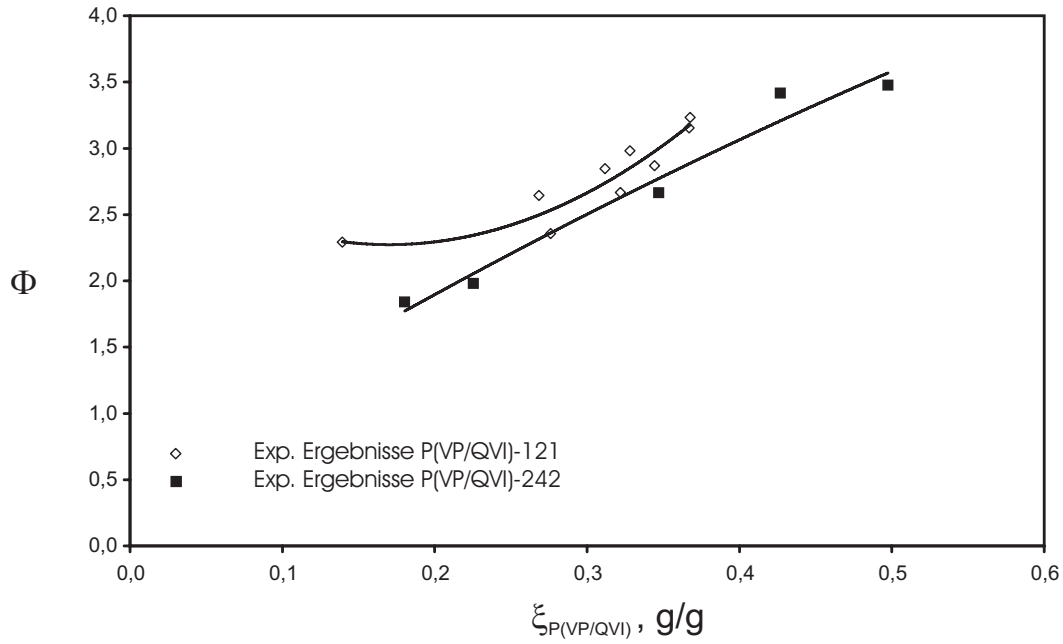


Abbildung A-70. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme P(VP/QVI)-121-H₂O und P(VP/QVI)-242-H₂O bei 25°C

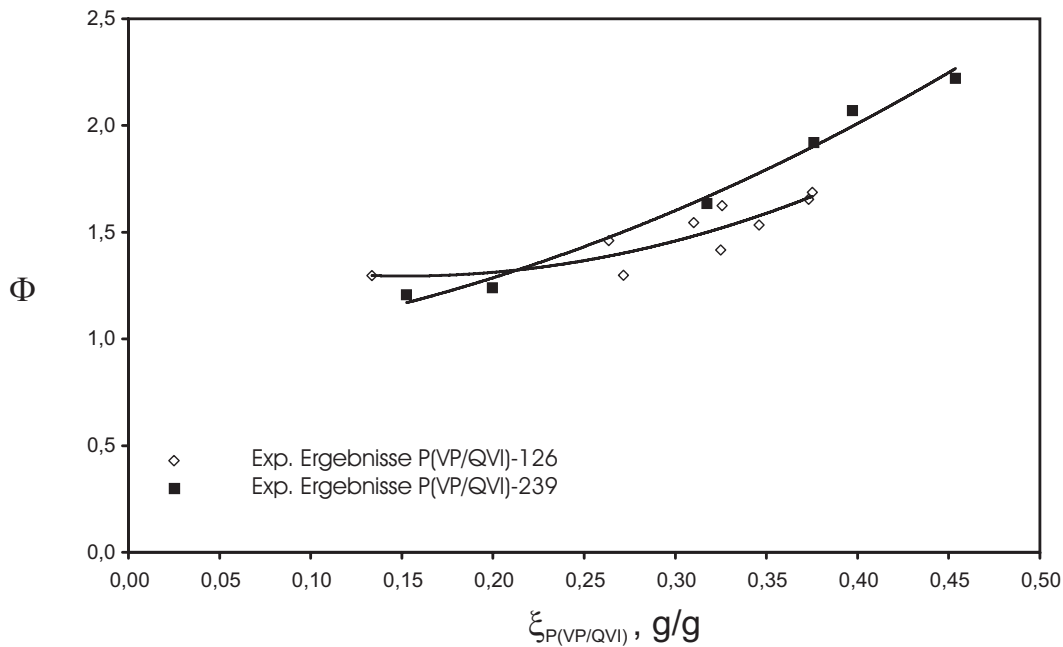


Abbildung A-71. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme P(VP/QVI)-126-H₂O und P(VP/QVI)-239-H₂O bei 25°C

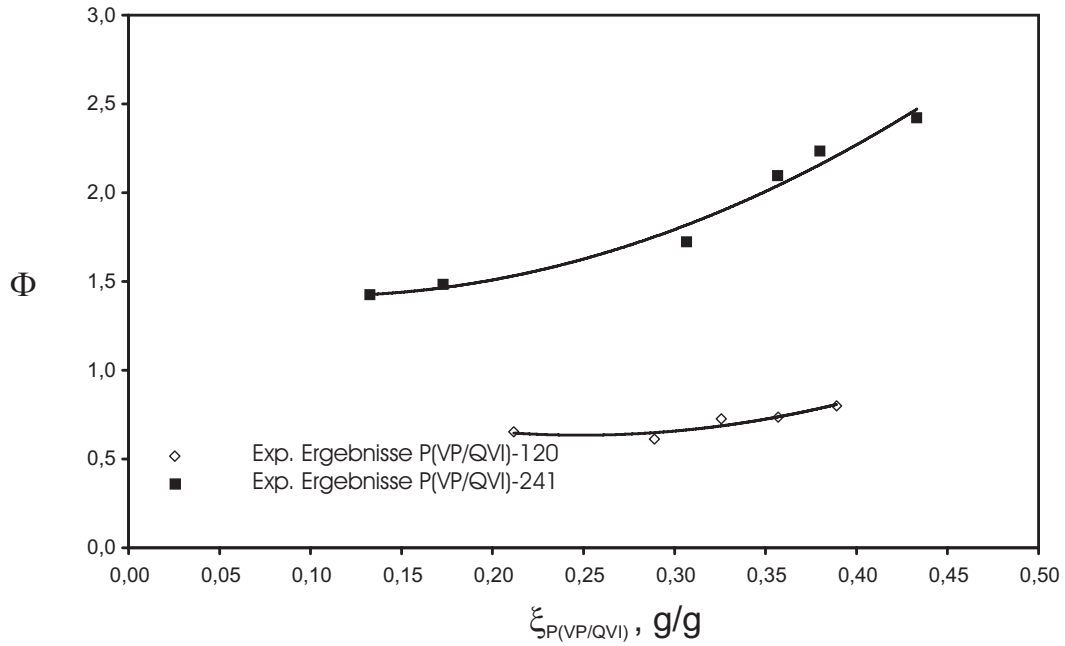


Abbildung A-72. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme P(VP/QVI)-120-H₂O und P(VP/QVI)-241-H₂O bei 65°C

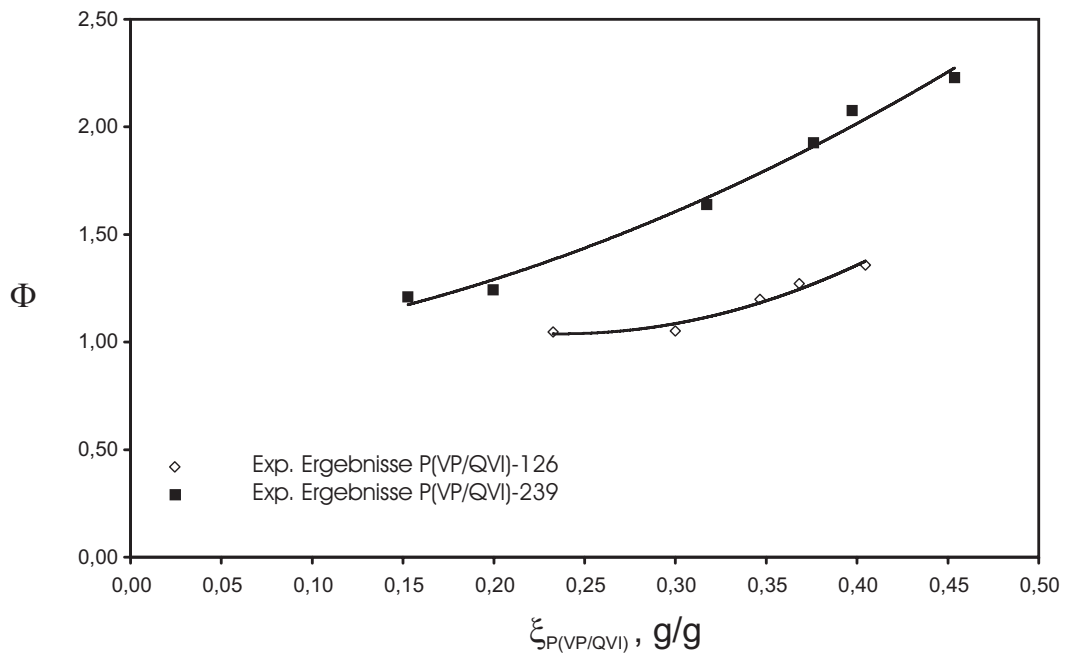


Abbildung A-73. Der osmotische Koeffizient der wässrigen Systeme P(VP/QVI)-126-H₂O und P(VP/QVI)-239-H₂O bei 65°C

Lebenslauf

Name	Natalia Fedicheva
Geburtsdatum	04.03.1980
Geburtsort	Sankt Petersburg, Russland
Familienstand	ledig

Schulbildung

Sept.1987 - Juni 1997	Allgemeinbildende Schule Nr. 268 in St. Petersburg, Russland Abschluss: allgemeine russische Hochschulreife
-----------------------	--

Studium

Sept.1997 - Juni 2002	Studium an der Staatlichen Universität Sankt Petersburg, Russland Studiengang: Chemie Vertiefungsrichtung: Physikalische Chemie Abschluss: Dipl.-Chemikerin
-----------------------	---

Berufliche Tätigkeit

Seit Okt. 2002	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik an der Technischen Universität Kaiserslautern Prof. Dr.-Ing. G. Maurer
----------------	--