

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Modellierung des Phasengleichgewichts	3
2.1	Grundlagen	3
2.1.1	Grundlagen der Mischphasenthermodynamik	3
2.1.2	Thermodynamische Grundlagen des Modells	4
2.2	Berechnungsmethode	9
3	Phasengleichgewichtsmessungen	13
3.1	Experimentelle Vorgehensweise	18
3.1.1	Experimente zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht	18
3.1.2	Analyseverfahren	19
3.1.2.1	Säureanalyse durch Titration	19
3.1.2.2	Ionenchromatographie	21
3.1.2.3	pH-Wert	23
3.1.2.4	Wasserbestimmung nach Karl Fischer	23
3.1.2.5	Gaschromatographische Lösungsmittelanalyse	24
3.1.3	Massenbilanz	24
3.1.4	Isopiestic Messungen	27
4	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der Modellierung	29
4.1	Vorbemerkungen	29
4.2	Untersuchungen an binären Systemen - Modellparameter aus binären Systemen	30
4.2.1	Wässrige Lösungen von Natriumchlorid, -nitrat, -sulfat, -acetat und -citrat	30
4.2.2	Wässrige Lösungen der einzelnen Säuren: Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Zitronensäure und Essigsäure	31

4.2.3	Löslichkeit der einzelnen organischen Komponenten MIBK, Toluol und TnOA in Wasser und Löslichkeit von Wasser in MIBK bzw. Toluol	32
4.2.4	Löslichkeit von Säuren und Salzen in MIBK bzw. Toluol	33
4.3	Untersuchungen an ternären Systemen - Modellparameter aus ternären Systemen	33
4.3.1	Natriumcitrat/Zitronensäure/Wasser	34
4.3.2	Salz/Zitronensäure/Wasser	36
4.3.3	Lösungsmittel/Säure/Wasser	39
4.3.4	Lösungsmittel/Salz/Wasser	39
4.3.5	Wasser/Lösungsmittel/TnOA	41
4.4	Untersuchungen an quaternären Systemen - Modellparameter aus quaternären Systemen	41
4.5	Reaktivextraktion von Mineralsäuren	42
4.5.1	Lösungsmittel MIBK	42
4.5.1.1	Salzsäure/Wasser/MIBK/TnOA	42
4.5.1.2	Salpetersäure/Wasser/MIBK/TnOA	45
4.5.1.3	Schwefelsäure/Wasser/MIBK/TnOA	47
4.5.2	Lösungsmittel Toluol	50
4.5.2.1	Salzsäure/Wasser/Toluol/TnOA	50
4.5.2.2	Salpetersäure/Wasser/Toluol/TnOA	52
4.5.2.3	Schwefelsäure/Wasser/Toluol/TnOA	53
4.6	Einfluss eines Salzes auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht	55
4.6.1	Lösungsmittel MIBK	57
4.6.1.1	Zitronensäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salz	57
4.6.1.1.1	Natriumchlorid	57
4.6.1.1.2	Natriumnitrat	62
4.6.1.1.3	Natriumsulfat	65
4.6.1.1.4	Natriumcitrat	67
4.6.1.2	Essigsäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salz	69

4.6.1.2.1	Natriumchlorid	70
4.6.1.2.2	Natriumnitrat	72
4.6.1.2.3	Natriumsulfat	74
4.6.1.2.4	Natriumacetat	77
4.6.2	Lösungsmittel Toluol	78
4.6.2.1	Zitronensäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salz	78
4.6.2.1.1	Natriumchlorid	79
4.6.2.1.2	Natriumnitrat	81
4.6.2.1.3	Natriumsulfat	82
4.6.2.1.4	Natriumcitrat	84
4.6.2.2	Essigsäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salz	85
4.6.2.2.1	Natriumchlorid	85
4.6.2.2.2	Natriumnitrat	88
4.6.2.2.3	Natriumsulfat	90
4.6.2.2.4	Natriumacetat	91
4.7	Reaktivextraktion von Gemischen aus einer Karbonsäure und Salzsäure	94
4.7.1	Zitronensäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salzsäure	94
4.7.2	Essigsäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salzsäure	98
4.7.3	Zitronensäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salzsäure	100
4.7.4	Essigsäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salzsäure	102
5	Zusammenfassung	106
6	Literaturverzeichnis	109
7	Studienarbeiten	113
	Anhang	114
A	Parameterstudien	114
A.1	Einfluss der Dissoziation einer Säure	115

A.2	Einfluss des Zahlenwertes der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildungsreaktion	116
A.3	Einfluss der Komplexstöchiometrie	117
A.3.1	Verhältnis Säure:Amin $k=l$ mit $k=l=1,2,3$	117
A.3.2	Verhältnis Säure:Amin $k \leq l$ mit $k=1$ und $l=1,2,3$	120
A.3.3	Verhältnis Säure:Amin $k \geq l$ mit $k=1,2,3$ und $l=1$	120
A.4	Einfluss physikalischer Wechselwirkungen in der organischen Phase	121
A.5	Einfluss zweier Komplexe	124
B	Verwendete Chemikalien	126
C	Ergänzungen zur Modellierung - Modellparameter	127
D	Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen	132
D.1	Experimentelle Ergebnisse der isopiestic Messungen	132
D.2	Experimentelle Ergebnisse zur Löslichkeit von MIBK in wässrigen Salzlösungen	140
D.3	Reaktivextraktion von Mineralsäuren	143
D.3.1	Lösungsmittel: MIBK	143
D.3.2	Lösungsmittel: Toluol	157
D.4	Einfluss von Salzen	171
D.4.1	Zitronensäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salz	171
D.4.2	Essigsäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salz	199
D.4.3	Zitronensäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salz	215
D.4.4	Essigsäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salz	235
D.5	Reaktivextraktion von Gemischen aus Karbonsäure und Salzsäure	257
E	Ergänzende Abbildungen	265
E.1	Karbonsäure/Wasser/MIBK/TnOA	265
E.2	Reaktivextraktion von Mineralsäuren	270
E.2.1	Lösungsmittel MIBK	270

E.2.2	Lösungsmittel Toluol	273
E.3	Einfluss von Salzen	276
E.3.1	Zitronensäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salz	276
E.3.2	Essigsäure/Wasser/MIBK/TnOA/Salz	281
E.3.3	Zitronensäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salz	287
E.3.4	Essigsäure/Wasser/Toluol/TnOA/Salz	293
E.4	Reaktivextraktion von Gemischen aus Karbonsäure und Salzsäure . .	302