

Protokoll T15

Untersuchung von Verteilungsgleichgewichten (NERNSTscher Verteilungssatz)

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

04. August 1999

Einführung

Aufgabenstellung

1. Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Bromkresolgrün zwischen wässriger 1 M Na_2CO_3 -Lösung und n-Butanol.
2. Vergleich der Effektivität der Extraktion bei einmaliger und portionsweiser Extraktion.

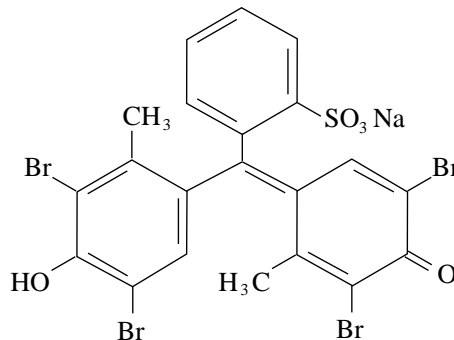
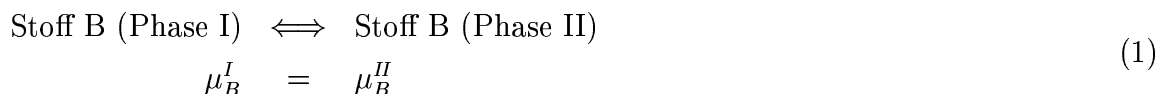


Abbildung 1: Bromkresolgrün

Grundlagen

Unter der Löslichkeit eines Stoffes versteht man die maximale Menge desselben, die sich bei einer bestimmten Temperatur in einem Lösungsmittel löst. Sie ist eine stoffspezifische Eigenschaft.

Der Verteilungssatz von NERNST gilt für ideale Lösungen für die Verteilung eines gelösten Stoffes in zwei nichtmischbaren Lösungsmitteln. Bei gegebener Temperatur stellt sich in zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten bei der Verteilung eines Stoffes B ein Gleichgewicht ein:



Liegt dieser Stoff B in beiden Lösungsmitteln im gleichen molekularen Zustand vor, so gilt:

$$\mu_B^{\varnothing I} + R \cdot T \ln a_B^I = \mu_B^{\varnothing II} + R \cdot T \ln a_B^{II} \quad (2)$$

$$\ln a_B^{II} - \ln a_B^I = \ln \left(\frac{a_B^{II}}{a_B^I} \right) = \frac{\mu_B^{\varnothing I} - \mu_B^{\varnothing II}}{R \cdot T} \quad (3)$$

$$\frac{a_B^{II}}{a_B^I} = K_V \quad \text{NERNST'Scher Verteilungssatz} \quad (4)$$

Wie Gleichung (4) formuliert, besagt der NERNST'Sche Verteilungssatz, daß das Verhältnis der Konzentration des Stoffes B im Lösungsmittel II zur Konzentration von B im Lösungsmittel I konstant ist. Dieses Verhältnis wird auch als Verteilungskoeffizient K_V bezeichnet. Nach Konvention wird in den letzten Jahren der Verteilungskoeffizient K_V immer so angegeben, daß er Werte > 1 annimmt. Über diese Konvention werden entsprechend die Phasen I und II festgelegt.

Aus der Annahme ungefähr gleicher Aktivitätskoeffizienten des Stoffes B in den beiden Phasen I und II folgt:

$$\frac{c_B^{II}}{c_B^I} = K'_V \approx K_V \quad (5)$$

$\mu_B^{\varnothing I}$ — Standardpotential des Stoffes B in der Phase I

$\mu_B^{\varnothing II}$ — Standardpotential des Stoffes B in der Phase II

a_B^I — Gleichgewichtsaktivität des Stoffes B in der Phase I

a_B^{II} — Gleichgewichtsaktivität des Stoffes B in der Phase II

K_V — Thermodynamische Verteilungsgleichgewichtskonstante bzw. -koeffizient

Wie man aus den Gleichungen (3) und (4) erkennen kann, ist der Verteilungskoeffizient K_V umso größer, je mehr sich die Standardpotentiale des Stoffes B in den beiden Phasen unterscheiden. Diese Tatsache ermöglicht, den Stoff B mit dem Lösungsmittel II aus der Phase I, in der er vorher gelöst war, zu entfernen. Dieser Vorgang wird als Extraktion bezeichnet.

Bezieht man Gleichung (5) auf die Überführung von Massen, so ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$c_I = \frac{m_I}{v_I \cdot M} \quad \text{und} \quad c_{II} = \frac{m_{II}}{v_{II} \cdot M} \quad (6)$$

$$K'_V = \frac{\left(\frac{m_{II}}{v_{II}} \right)}{\left(\frac{m_I}{v_I} \right)} = \frac{\left(\frac{m_G - m_I}{v_{II}} \right)}{\left(\frac{m_I}{v_I} \right)} \quad (7)$$

Durch Auflösen nach m_I ergibt sich Gleichung (8), mit der die Masse des Stoffes B, die sich nach Einstellung des Gleichgewichtes in Phase I befindet, theoretisch errechnet werden kann.

$$m_I = \frac{m_G}{\left(1 + K'_V \cdot \frac{v_{II}}{v_I} \right)} \quad (8)$$

m_G — Gesamtmasse des Stoffes B (die ursprünglich in der Phase I gelöst war)

m_I — Masse des Stoffes B, die sich nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes in Phase I befindet

m_{II} — Masse des Stoffes B, die sich nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes in Phase II befindet

M — Molmasse des zu verteilenden Stoffes B

v_I — Volumen der Phase I

v_{II} — Volumen der Phase II

Für die portionsweise Extraktion, also die Extraktion in mehreren Schritten, ergibt sich m_I in Abhängigkeit von der Zahl y der Extraktionen:

$$m_I = \frac{m_G}{\left(1 + K'_V \cdot \frac{v_{II}}{v_I}\right)^y} \quad (9)$$

y — Zahl der einzelnen Extraktionsschritte

Versuchsdurchführung

Meßprinzip

Konzentrationsbestimmung über photometrische Messung bei einer Wellenlänge von 620 nm.

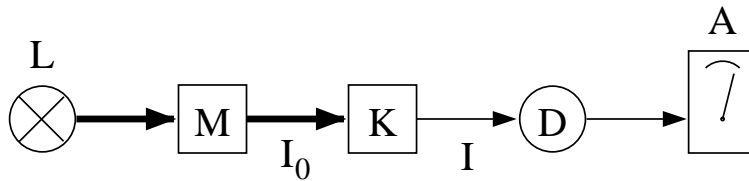


Abbildung 2: Meßprinzip eines Einstrahlphotometers

L Lichtquelle, M Monochromator, K Küvette, D Detektor, A Anzeige,
 I_0 Intensität des eingestrahlten Lichtes, I Intensität des Lichtes nach Probendurchgang

Auswertung

Aufgaben

1. Auftragung der Eichkurve und Diskussion der Ergebnisse.
2. Bestimmung des Verteilungskoeffizienten nach Gleichung (5).
3. Mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten und der Gleichung (9) werden die theoretischen Werte beim Ausschütteln mit 10 ml bzw. beim zweimaligen Ausschütteln mit jeweils 5 ml n-Butanol berechnet.
4. Vergleich der berechneten Ergebnisse mit den experimentellen Werten und Fehlerbeurteilung.

1. Eichkurve

$$y = ax$$

Ursprungsgerade

a — Anstieg

u_a — Fehler des Anstiegs

Eichkurve 1:

$$a = 0.0323341$$

$$u_a = 0.0006701$$

Eichkurve 2:

$$a = 0.0322541$$

$$u_a = 0.0007906$$

$$y = 0.0323 \cdot x$$

Zur Darstellung der Eichkurven vgl. Abb. 3, S. 6

Der Fehler u_a für den Anstieg a beider Eichkurven liegt unter 2.5%, außerdem unterscheiden sich die beiden Werte für den Anstieg so wenig voneinander, daß die beiden Kurven in der graphischen Darstellung praktisch nicht voneinander getrennt werden können. Bei der Angabe von a unter Berücksichtigung der fehlerbehafteten Stellen ergibt sich sogar ein identischer Wert von $a = 0.0323$.

2. Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

1. Messung:

$$\bar{E} = 0.02525$$

$$c_{\text{Bromkresolgrün}} = 0.0078 \text{ mg/l}$$

$$K'_V = 102.55$$

$$\overline{K'_V} = 95.7$$

2. Messung:

$$\bar{E} = 0.02900$$

$$c_{\text{Bromkresolgrün}} = 0.0090 \text{ mg/l}$$

$$K'_V = 88.88$$

Für den Mittelwert $\overline{K'_V}$ des Verteilungskoeffizienten K'_V ergibt sich ein Fehler von 14%. Als möglicher Fehler kommt hier eigentlich nur eine Abweichung der Konzentration von ihrem Sollwert in Betracht, da das Photospektrometer sehr genau mißt, wie auch die Eichkurven zeigen. Ursache dieser Abweichung in der Konzentration könnte nicht ausreichend lange Verweildauer im Scheidetrichter zur vollständigen Entmischung der beiden Phasen sein. Fehlerhafte Herstellung der Ausgangsmischung scheint dagegen unwahrscheinlich, da die Pipetten einen vernachlässigbar kleinen Fehler haben.

3. Theoretische Werte für ein- und zweimaliges Ausschütteln

$$m_I = \frac{m_G}{\left(1 + K'_V \cdot \frac{v_{II}}{v_I}\right)^y}$$

$$y = 2$$

$$m_G = 1.6 \text{ mg}$$

$$K'_V = 9571.5$$

$$v_I = 20 \text{ ml}$$

$$v_{II} = 5 \text{ ml}$$

einfache Extraktion:

$$m_I = 3.34 \cdot 10^{-4}$$

$$m_I = m_{\text{Bromkresolgrün}}$$

zweifache Extraktion:

$$m_I = 2.79 \cdot 10^{-7} \text{ mg}$$

4. Vergleich der berechneten und experimentellen Ergebnisse

Ausgangskonzentration: 80 mg/l

experimentelle Werte

einfache Extraktion:

$$\bar{E} = 0.0470$$

$$c_{\text{Bromkresolgrün}} = 0.01475 \text{ mg/l}$$

$$m_{\text{Bromkresolgrün}} = 2.95 \cdot 10^{-4} \text{ mg}$$

zweifache Extraktion:

$$\bar{E} = 0.0077$$

$$c_{\text{Bromkresolgrün}} = 0.0025 \text{ mg/l}$$

$$m_{\text{Bromkresolgrün}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mg}$$

theoretische Werte

einfache Extraktion:

$$m_{\text{Bromkresolgrün}} = 3.34 \cdot 10^{-4}$$

zweifache Extraktion:

$$m_{\text{Bromkresolgrün}} = 2.79 \cdot 10^{-7} \text{ mg}$$

Die Abweichung der beiden Werte für die einfache Extraktion beträgt weniger als 15%, dagegen ist die Abweichung der Werte für die portionsweise Extraktion beträchtlich. Eine mögliche Ursache hierfür ist mir unbekannt, es sei allerdings dazugesagt, daß die Konzentration des Bromkresolgrüns nach dem theoretischen Wert für die portionsweise Extraktion $c_{\text{Bromkresolgrün}} = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ mg/l}$ betrage und damit weit unterhalb der Ablesegenauigkeit der Eichkurve läge.

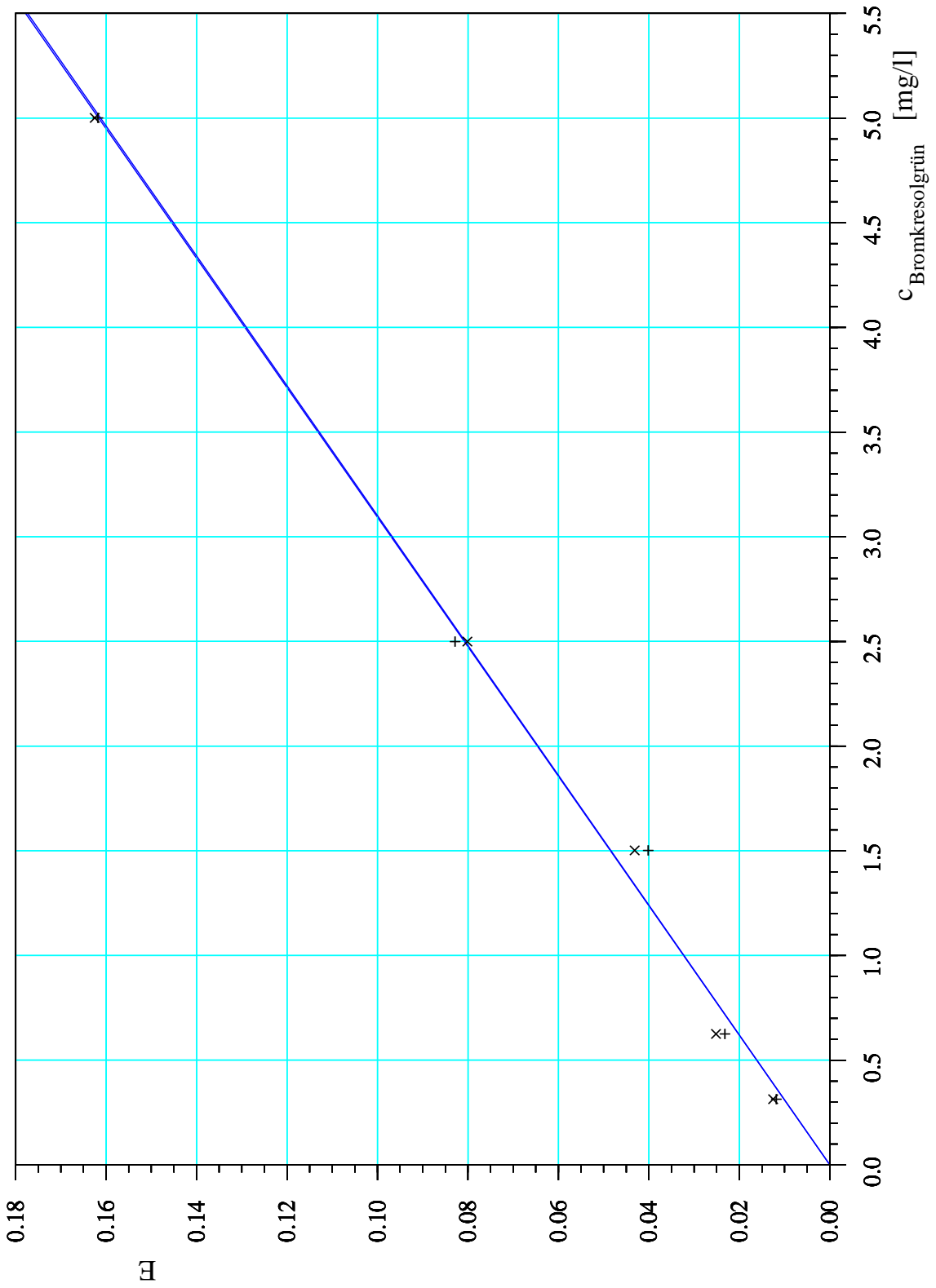


Abbildung 3: Eichkurven