

Verteilungsquotient

Grundlagen

In diesem Versuch soll die Verteilung eines Stoffes in zwei verschiedenen, nicht mischbaren Phasen, die untereinander und mit dem gelösten Stoff nicht reagieren, untersucht werden. Der Zustand eines solchen Systems wird durch die **Freie Enthalpie G** in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Druck und den Molzahlen einer Komponente charakterisiert:

$$G = G(T, p, n_k)$$

Definiert ist die Freie Enthalpie wie folgt:

$$G = H - TS$$

Da es sich bei der Freien Enthalpie um eine **Zustandsfunktion** handelt, darf das **totale Differential** gebildet werden:

$$\begin{aligned} dG &= \left[\frac{\partial G}{\partial p} \right]_{T, n_k} \cdot dp + \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{p, n_k} \cdot dT + \sum_k \left[\frac{\partial G}{\partial n_k} \right]_{p, T, n_{i \neq k}} \cdot dn_k \\ &= Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned}$$

wobei $\mu_k = \left[\frac{\partial G}{\partial n_k} \right]_{p, T, n_{i \neq k}}$ als **chemisches Potential** bezeichnet wird.

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vereinfacht sich die Formel zu:

$$dG = \sum_k \mu_k dn_k$$

Im Phasengleichgewicht ist $dG = 0$. Die Komponente k ist auf beide Lösungsmittelphasen verteilt. Ihre Gesamtanzahl ist konstant und ergibt sich aus der Summe der Anteile in den Phasen I und II:

$$n_k^I + n_k^{II} = \text{konstant}$$

woraus folgt:

$$dn_k^I = -dn_k^{II}$$

Setzt man diese Beziehung in die Formel für dG ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} dG = 0 &= \mu_k^I dn_k^I + \mu_k^{II} dn_k^{II} \\ 0 &= (\mu_k^I - \mu_k^{II}) dn_k^I \\ \mu_k^I &= \mu_k^{II} \end{aligned}$$

Dies ist die Phasengleichgewichtsbedingung für die Komponente k, welche sich auf n Phasen erweitern lässt:

$$\mu_k^I = \mu_k^{II} = \dots = \mu_k^n$$

Für das chemische Potential gilt in allen Phasen:

$$\mu_k^n = \mu_k^0 + RT \ln a_k^n$$

Nun bestimmt man das Verhältnis der **Aktivitäten a** einer Komponente k, die in zwei Phasen verteilt ist:

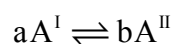
$$\frac{a_k^{II}}{a_k^I} = e^{\left[\frac{(\mu_k^{0,I} - \mu_k^{0,II})}{RT} \right]}$$

Unter den gegebenen Bedingungen also bei konstanter Temperatur und großer Verdünnung ist der Term auf der rechten Seite konstant und die Aktivität ist ungefähr gleich dem Molenbruch x und der Konzentration c :

$$\frac{c_k^{II}}{c_k^I} = \text{konstant} = K$$

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um das **Nernst'sche Verteilungsgesetz**. Die Konstante K bezeichnet man als **Verteilungskoeffizient** für ideale Verhältnisse. Über dieses Gesetz lässt sich mit gegebener Konzentration in einer Phase die Konzentration in der anderen bestimmen. Anhand der Größe von K lassen sich qualitative Aussagen über die Löslichkeit des Stoffes in den beiden Phasen machen. Ist $K > 1$, so ist der Stoff in Phase II besser löslich und umgekehrt, wenn $K < 1$.

Beim Auftragen von c^{II} gegen c^I sollte sich eine Gerade mit der Steigung K ergeben. Häufig ist dies aber nicht der Fall, da es in Wasser zu Dissoziation, zu Hydratbildung oder Polymerisation kommen kann oder in unpolaren Lösungsmitteln zur Bildung von Dimeren (Assoziation). Als Folge dieser Effekte ist die mittlere Teilchengröße in den beiden Phasen verschieden. Die Verteilung des Stoffes A lässt sich nun darstellen mit:



mit a und b als stöchiometrische Koeffizienten.

Hiermit ergibt sich für das Nernst'sche Verteilungsgesetz:

$$\frac{c^{\text{II}}}{(c^{\text{I}})^{\frac{a}{b}}} = K \quad \text{bzw.} \quad c^{\text{II}} = K \cdot (c^{\text{I}})^{\frac{a}{b}}$$

Nach Logarithmieren erhält man wieder eine Geradengleichung:

$$\log c^{\text{II}} = \frac{a}{b} \cdot \log c^{\text{I}} + \log K$$

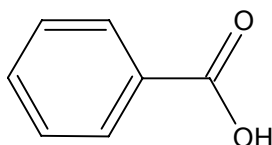
Da der Stoff hierbei in einer assoziierten und einer dissoziierten Form im Gleichgewicht vorliegt, spricht man von einem **Assoziationsgleichgewicht**.

Die Freiheitsgrade eines Mehrkomponentensystems ergeben sich aus der **Gibbs'schen Phasenregel**:

$$F = C - P + 2$$

mit F = Anzahl der Freiheitsgrade
 C = Anzahl der Komponenten
 P = Anzahl der Phasen.

Das Nernst'sche Verteilungsgesetz findet seine praktische Anwendung in dem **Extraktion** genannten Trennverfahren, bei dem bestimmte Substanzen aus einem Gemisch unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel herausgelöst werden können. Hierbei ist die fraktionierte Extraktion mit kleineren Lösungsmittelmengen effektiver als das einmalige Ausschütteln mit einer großen Lösungsmittelmenge.

Sicherheit**Benzoessäure**

$$M(C_7H_6O_2) = 122.12 \frac{g}{mol}$$

R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 36 Reizt die Augen

S 24 Berührung mit der Haut vermeiden

Xn Gesundheitsschädlich

Iod

I_2

R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen

S 23 Dampf nicht einatmen
S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen

Xn Gesundheitsschädlich
N Umweltgefährlich

Natronlauge

NaOH

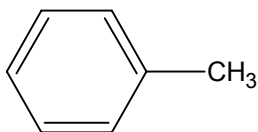
R 35 Verursacht schwere Verätzungen

S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)

C Ätzend

Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Toluol



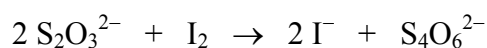
R 11	Leichtentzündlich
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
S 16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
S 25	Berührung mit den Augen vermeiden
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
F	Leichtentzündlich
Xn	Gesundheitsschädlich

Versuchsdurchführung

Es sollen zwei Verteilungskoeffizienten bestimmt werden.

Verteilung von Iod zwischen Wasser und Toluol

Nacheinander werden 50 ml dreier Iodlösungen unterschiedlicher Konzentration mit 250 ml Wasser und 50 ml Toluol in einem Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Dann werden 200 ml aus der wässrigen Phase und 5 ml aus der Toluolphase abpipettiert. Letztere werden mit 100 ml Wasser gut vermischt. In beide Lösungen wird etwas Stärkepulver als Indikator gegeben und mit Natriumthiosulfatlösung bis zur vollständigen Entfärbung titriert.



Die ausstehende Thiosulfatlösung war $\frac{1}{50}$ normal. Dies entspricht einer molaren Konzentration von $0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Toluol

Es werden etwa 2 g Benzoesäure in einem Scheidetrichter in einer Mischung aus 100 ml Toluol und 100 ml Wasser gelöst und gut geschüttelt.

Aus den Phasen werden je 50 ml abpipettiert. 5 ml aus der Toluolphase werden mit 100 ml Wasser gut durchgeschüttelt (die verbleibenden 45 ml werden entsorgt) und die Konzentrationen an Benzoesäure in den beiden Lösungen mit 0.1 molarer Natronlauge gegen Thymolblau als Indikator bestimmt.

Die verbliebene Lösung im Scheidetrichter wird mit je 50 ml Wasser und Toluol aufgefüllt, gut geschüttelt und die Titration gleichermaßen wiederholt.

Diese Prozedur wird noch zweimal durchgeführt, so dass sich vier Paare zusammengehörige Verteilungskonzentrationen ergeben.

Auswertung

Verteilung von Iod zwischen Wasser und Toluol

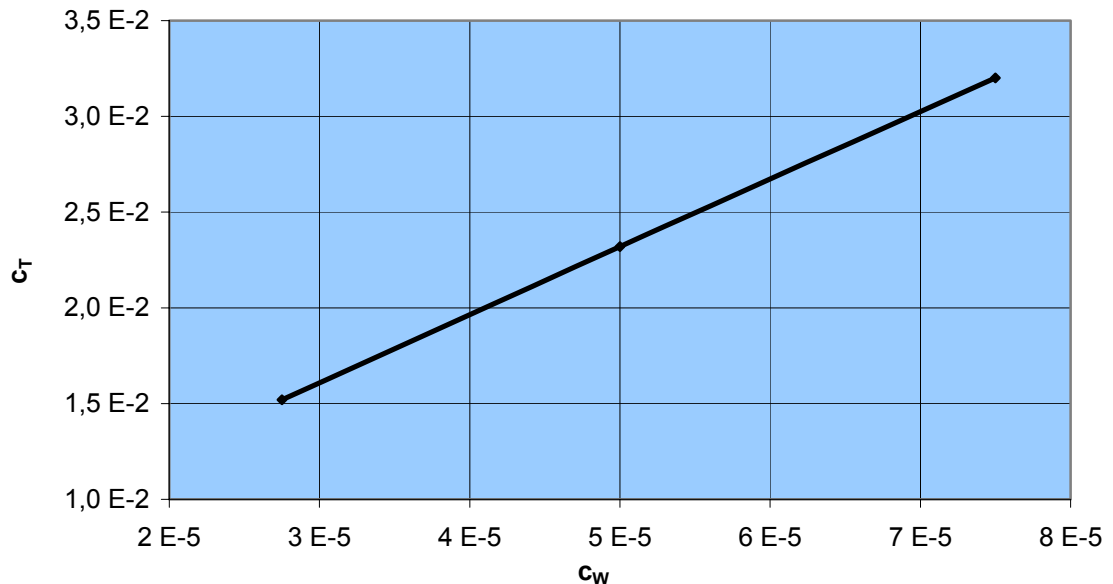
Es wurden jeweils 200 ml aus der Wasserphase und 5 ml aus der Toluolphase entnommen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde der Verbrauch für die Toluolphase anschließend mit 40 multipliziert.

Konzentration	Verbrauch in ml	Verbrauch in ml	=> Verbrauch in ml
Iod in Toluol in g·l ⁻¹	Wasserphase 200 ml	Toluolphase 5 ml	Toluolphase 200 ml
8	1.1	15.2	608
12	2.0	23.2	928
16	3.0	32.0	1280

Über die Konzentration der Natriumthiosulfatlösung werden die Iodkonzentrationen ausgerechnet und der Verteilungskoeffizient bestimmt.

Konzentration	Konzentration	Konzentration	Verteilungsquotient
Iod/Toluol in g·l ⁻¹	Wasserphase c _W	Toluolphase c _T	K = c _T / c _W
8	2.75·10 ⁻⁵	1.52·10 ⁻²	552.73
12	5.00·10 ⁻⁵	2.32·10 ⁻²	464.00
16	7.50·10 ⁻⁵	3.20·10 ⁻¹	426.67

Die Auftragung von c_T gegen c_W ergibt eine Gerade. Aus deren Steigung kann man den Verteilungsquotienten bestimmen, hier soll jedoch über die tatsächlich gemessenen Werte auf diesen geschlossen werden.



Mittelwert des Verteilungskoeffizienten: $\bar{K} = 481.13$

Es stellt sich die Frage, ob man zum selben Ergebnis gelangt, wenn man verbrauchten Mengen an Natriumthiosulfatlösung addiert und in das Nernst'sche Verteilungsgesetz einsetzt.

Verbrauch Thiosulfat:

Wasserphase:	6.10 ml
Toluolphase:	2816.00 ml

$$\frac{c_T}{c_W} = k = \frac{V(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3)_T}{V(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3)_W} = \frac{2816.00 \text{ ml}}{6.10 \text{ ml}} = 461.64$$

Der über den Verbrauch an Natriumthiosulfat errechnete Wert stimmt gut mit dem über die Konzentrationen der beiden Phasen berechneten Verteilungskoeffizienten überein.

Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Toluol

2.0219 g Benzoesäure werden mit 100 ml Wasser und 100 ml Toluol in einem Scheidetrichter vermischt.

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 2.0219 \text{ g}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 1.66 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

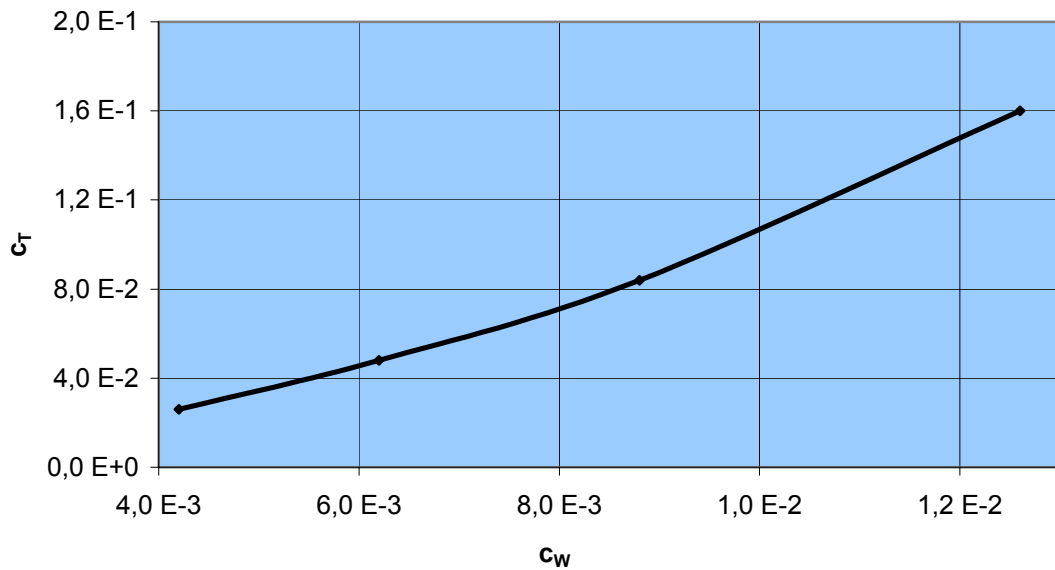
Die abpipettierte Lösungen werden wie beschrieben mit 0.1 molarer Natronlauge gegen Thymolblau titriert und die enthaltenen Konzentration an Benzoesäure ausgerechnet.

Ausschüttelung	Phase	Verbrauch NaOH	Stoffmenge	Konzentration
		in ml	in mol	in mol/l
1. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	6.3	$6.30 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-2}$
	Toluolphase 5 ml	8.0	$8.00 \cdot 10^{-4}$	$1.60 \cdot 10^{-1}$
2. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	4.4	$4.40 \cdot 10^{-4}$	$8.80 \cdot 10^{-3}$
	Toluolphase 5 ml	4.2	$4.20 \cdot 10^{-4}$	$8.40 \cdot 10^{-2}$
3. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	3.1	$3.10 \cdot 10^{-4}$	$6.20 \cdot 10^{-3}$
	Toluolphase 5 ml	2.4	$2.40 \cdot 10^{-4}$	$4.80 \cdot 10^{-2}$
4. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	2.1	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$4.20 \cdot 10^{-3}$
	Toluolphase 5 ml	1.3	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$

Für die folgenden Grafiken werden zusätzlich der Logarithmus und das Quadrat der erhaltenen Konzentrationen berechnet.

Ausschüttelung	Phase	Konzentration	Logarithmus	Quadrat
		in mol/l	$\log c_x$	c_x^2
1. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	$1.26 \cdot 10^{-2}$	-1.8996	$1.59 \cdot 10^{-4}$
	Toluolphase 5 ml	$1.60 \cdot 10^{-1}$	-0.7959	$2.56 \cdot 10^{-2}$
2. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	$8.80 \cdot 10^{-3}$	-2.0555	$7.74 \cdot 10^{-5}$
	Toluolphase 5 ml	$8.40 \cdot 10^{-2}$	-1.0757	$7.06 \cdot 10^{-3}$
3. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	$6.20 \cdot 10^{-3}$	-2.2076	$3.84 \cdot 10^{-5}$
	Toluolphase 5 ml	$4.80 \cdot 10^{-2}$	-1.3188	$2.30 \cdot 10^{-3}$
4. Ausschüttelung	Wasserphase 50 ml	$4.20 \cdot 10^{-3}$	-2.3768	$1.76 \cdot 10^{-5}$
	Toluolphase 5 ml	$2.60 \cdot 10^{-2}$	-1.5850	$6.76 \cdot 10^{-4}$

Im folgenden Diagramm wurde c_T gegen c_W aufgetragen.

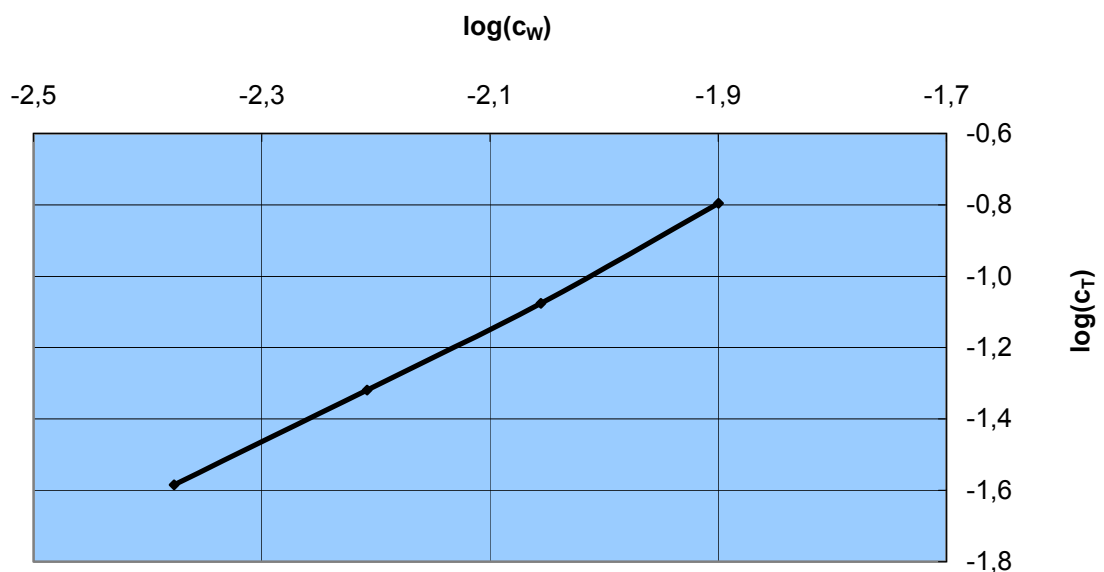


Bei der Auftragung von c_T gegen c_W ergibt sich keine Gerade, da Benzoesäure in den beiden Phasen nicht in identischer Form vorliegt. Es muss also in einer der beiden Phasen eine Dissoziation oder Assoziation vorliegen.

Um auf den Verteilungskoeffizienten K' schließen zu können wird gemäß der Gleichung

$$\log c_T = \frac{a}{b} \log c_W + \log K'$$

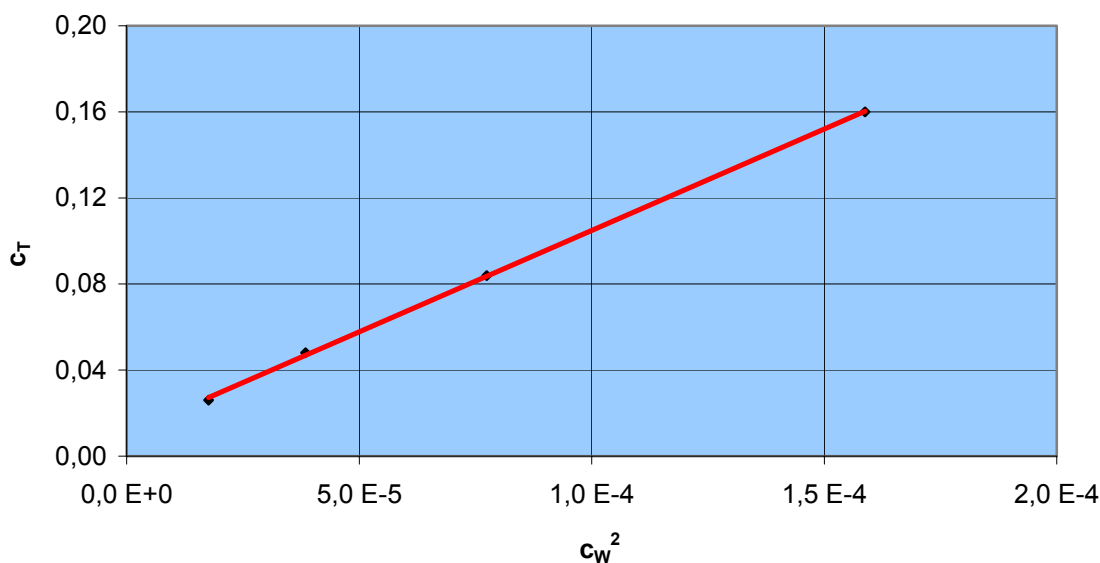
$\log c_T$ gegen $\log c_W$ aufgetragen.



Steigung der Regressionsgeraden: $\frac{a}{b} = 1.6479$

Achsenabschnitt: $\log K' = 2.3242$
 $K' = 10^{2.3242} = 210.96$

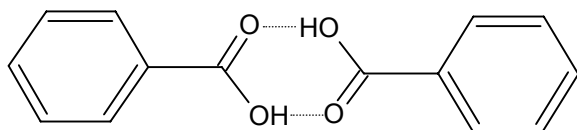
Zur Kontrolle der erhaltenen Werte wurde nun c_T gegen c_W^2 aufgetragen und K' bestimmt.



Steigung der Regressionsgeraden: $K' = 943.31$

Die Differenz zwischen den Verteilungskoeffizienten geht logarithmisch in die Berechnung, woraus eine große Abweichung resultiert.

Daraus, dass sich bei der Auftragung von c_T gegen c_W^2 eine Gerade ergibt, lässt sich schließen, dass Benzoesäure in Toluol als Dimer vorliegt. Die Dimerisation entsteht durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung zweier Carbonylgruppen.



In der wässrigen Phase wird die Dimerisation durch die Hydratisierung verhindert.

Fehlerbetrachtung

Zu den Wäge- und Messfehlern beim Pipettieren kamen in diesen Versuchen mögliche Unzulänglichkeiten bei der Durchmischung der Lösungen sowohl beim Herstellen der Mischung als auch beim Titrieren hinzu.

Die erhaltenen Diagramme fielen zufriedenstellend aus, wenn auch die Fehlerfortpflanzung bei der Kontrollrechnung des Verteilungsquotienten sehr stark ins Gewicht fällt.

Gesamtdiskussion

Die Versuche zeigen recht eindeutig die Aussage des Nernst'schen Verteilungssatzes. Mittels der Auftragung der Konzentrationen der beiden Mischphasen konnte so bewiesen werden, dass Benzoesäure in Toluol als Dimer und nicht in sonstigen Assoziaten vorliegt.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.