

Physikalische Chemie I

Versuchsprotokoll

T16 Nernstsches Verteilungsgesetz

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel	2
2 Grundlagen	2
2.1 GIBBSsche Phasenregel	2
2.2 NERNSTsches Verteilungsgesetz	2
2.3 Photometrie und LAMBERT-BEER-Gesetz	3
3 Geräte und Chemikalien	4
4 Durchführung	4
4.1 Kalibrierung	4
4.2 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten nach einmaligem Schütteln . . .	5
4.3 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten nach dreimaligem Schütteln . . .	5
5 Auswertung	6
5.1 Kalibrierung	6
5.2 Berechnung des Extinktionskoeffizienten ϵ	8
5.3 Ermittlung des Verteilungskoeffizienten K_c nach einmaligem Schütteln . .	8
5.4 Ermittlung des Verteilungskoeffizienten nach dreimaligem Schütteln . . .	9
6 Fehlerbetrachtung	10
Literatur	11

1 Ziel

Es soll das Verteilungsgleichgewicht eines Azofarbstoffes zwischen *n*-Heptan und Propylencarbonat untersucht werden. Mittels photometrischer Messungen werden die Konzentrationen zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten bestimmt und eine einfache Extraktion mit einer dreifachen Extraktion hinsichtlich ihrer Effektivität verglichen.

2 Grundlagen

2.1 Gibbssche Phasenregel

Phasen sind homogene, durch scharfe Grenzflächen voneinander abgegrenzte Zustandsformen der Materie. Sie sind optisch und meist auch mechanisch voneinander unterscheidbar. Mit der GIBBSSchen Phasenregel kann man errechnen, wie viele Zustandsvariablen man ändern kann, ohne eine bestimmte Phase oder Phasengrenze zu verlassen. Die Formel lautet:

$$F = K - P + 2$$

K ist die Anzahl der Komponenten, aus denen das System aufgebaut ist, d.h. die minimale Anzahl unabhängiger chemischer Bestandteile der Phasen. P ist die Anzahl der Phasen und F gibt die Anzahl der Freiheiten an. Wendet man die Regel auf den Versuch T16 an, so besteht das untersuchte System aus zwei nicht mischbaren Phasen aus *n*-Heptan und Propylencarbonat ($P = 2$). Die Zahl der Komponenten beträgt drei und setzt sich zusammen aus den beiden Lösungsmitteln und dem Azofarbstoff. Man erhält somit drei Freiheitsgrade, d.h. dass Druck, Temperatur und ein Molenbruch frei wählbar sind. Stellt man also den Molenbruch bzw. die Konzentration des Azofarbstoffes in einer Phase ein, so ist der Molenbruch bzw. die Konzentration in der anderen Phase durch das Verteilungsgleichgewicht festgelegt.

2.2 Nernstsches Verteilungsgesetz

Das Verteilungsgleichgewicht wird durch das NERNSTsches Verteilungsgesetz beschrieben, das man folgendermaßen erhält. Für einen Stoff B in zwei flüssigen Phasen gilt:

$$\text{Phase 1 : } \mu'_B = \mu_B^{\ominus'} + RT \ln a'_B$$

$$\text{Phase 2 : } \mu''_B = \mu_B^{\ominus''} + RT \ln a''_B$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für die beiden chemischen Potentiale:

$$\begin{aligned}\mu'_B &= \mu''_B \\ \mu_B^{\circ'} + RT \ln a'_B &= \mu_B^{\circ''} + RT \ln a''_B\end{aligned}$$

Stellt man nach $\ln \frac{a''_B}{a'_B}$ um, so erhält man:

$$\begin{aligned}\ln \frac{a''_B}{a'_B} &= \frac{\mu_B^{\circ'} - \mu_B^{\circ''}}{RT} \\ \Rightarrow \frac{a''_B}{a'_B} &= e^{\frac{\mu_B^{\circ'} - \mu_B^{\circ''}}{RT}}\end{aligned}$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck kann man den rechten Teil der Gleichung zum thermodynamischen Verteilungskoeffizient K^+ zusammenfassen, sodass sich das thermodynamisch exakte Verteilungsgesetz ergibt.

$$\ln \frac{a''_B}{a'_B} = K^+ = \text{const.} \quad (p, T = \text{const.})$$

Bei stark verdünnten Lösungen darf davon ausgegangen werden, dass der Aktivitätskoeffizient γ eins beträgt und die Aktivität gleich der Konzentration ist. Man erhält schließlich das NERNSTsches Verteilungsgesetz.

$$\boxed{\frac{c''_B}{c'_B} = K_c = \text{const.}} \quad (p, T = \text{const.}; \gamma = 1)$$

K_c ist hierbei der NERNSTsches Verteilungskoeffizient.

2.3 Photometrie und Lambert-Beer-Gesetz

Mit einem Photometer kann man die Extinktion E messen, welche ein Maß für die Abschwächung des durch die Lösung gehenden Lichtes ist. Der Grund für die Abschwächung ist einerseits die Streuung und Absorption des Lichtes durch beide Küvettenwände und des in der Küvette enthaltenen Lösungsmittels n -Heptan. Diese Abschwächung bleibt jedoch über den gesamten Versuch konstant und wird durch die einmalige Aufnahme einer sogenannten Basislinie berücksichtigt. Andererseits wird das Licht auch durch die im Lösungsmittel gelösten Teilchen, in diesem Fall durch Azobenzol, gestreut und absorbiert. Das Absorptionsmaximum dieses Farbstoffes liegt bei ca. 445,5 nm. Den Zusammenhang zwischen der Intensität des einfallenden Lichtes I_0 , der Intensität des transmittierten Lichtes I_1 , der Konzentration der Probensubstanz c , der Schichtdicke der Probe d und der Extinktion E beschreibt das LAMBERT-BEERSche Gesetz:

$$E = -\lg \left(\frac{I_1}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

ϵ ist hierbei der dekadische Extinktionskoeffizient. Das LAMBERT-BEER-Gesetz gilt für monochromatisches Licht, geringe Eigenemission und Streuung sowie kleine Konzentrationen des Analyten. Die Proportionalität von E zu c macht man sich hierbei zu Nutze, um nach einer Kalibrierung die Konzentration des Analyten aus der Extinktion zu bestimmen.

3 Geräte und Chemikalien

Geräte	Chemikalien
2 Scheidetrichter mit Stopfen	<i>n</i> -Heptan gesättigt mit Propylencarbonat
2 Vollpipetten (50 ml)	Azobenzol
2 Vollpipetten (10 ml)	Propylencarbonat (PC)
Vollpipette (20 ml)	Ethanol (zur Reinigung der Küvette)
Pasteurpipetten	
9 Maßkolben (10 ml) mit Stopfen	
Bürette	
Bürettentrichter	
Küvette mit Deckel	
2 Bechergläser	
Photometer	

4 Durchführung

4.1 Kalibrierung

- zuerst Basislinie mit Photometer aufzeichnen
- dazu Küvette mit *n*-Heptan (mit PC gesättigt) füllen und die Extinktion messen
- als nächstes erfolgt die Kalibrierung
- Stammlösung enthält 250 mg/l Azobenzol in mit PC gesättigtem *n*-Heptan
- wie in Tabelle 1 angegeben, verschiedene Volumina in 10-ml-Maßkolben geben
- auffüllen bis zur Eichmarkierung mit mit PC gesättigtem *n*-Heptan

- beginnend mit der geringsten Konzentration Lösungen photometrisch messen
- die Wellenlänge des Maximums und die Extinktion notieren
- lineare Regression der Extinktionen gegen die Konzentration und Bestimmung des Extinktionskoeffizienten
- die Kalibrierung mit Lösung von Azobenzol in *n*-Heptan unbekannter Konzentration überprüfen

Tabelle 1 Kalibrierlösungen.

Probennummer	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stammlösung [ml]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konzentration [mg/l]	0	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250

4.2 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten nach einmaligem Schütteln

- 60 ml Azobenzol-Stammlösung in *n*-Heptan und 60 ml PC in einen Scheidetrichter geben
- 15 Minuten stark schütteln
- Konzentration des Azobenzols in der *n*-Heptan-Phase mit dem Photometer bestimmen
- Verteilungskoeffizienten errechnen

4.3 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten nach dreimaligem Schütteln

- 60 ml Azobenzol-Stammlösung in *n*-Heptan und 20 ml PC in einen Scheidetrichter geben
- 15 Minuten stark schütteln
- Konzentration des Azobenzols in der *n*-Heptan-Phase mit dem Photometer bestimmen
- anschließend erneut 20 ml PC zugeben und auch den Küvetteninhalt zurück in den Scheidetrichter geben

- wieder 15 Minuten stark schütteln
- nochmals die Konzentration des Azobenzols in der *n*-Heptan-Phase mit dem Photometer bestimmen
- danach ein drittes Mal Bestimmung der Konzentration analog der zweiten Bestimmung

5 Auswertung

5.1 Kalibrierung

Die Auftragung der gemessenen Extinktion gegen die entsprechende Konzentration ergab die in Abbildung 1 auf der nächsten Seite dargestellte Gerade. Die durch lineare Regression ermittelte Geradengleichung lautet:

$$E = 0,0024923c + 0,0027013$$

$$E = mc + n$$

Die Werte vier und zehn wurden bei der linearen Regression nicht berücksichtigt (siehe

Tabelle 2 Gemessene Extinktions-Werte E .

Probe	c in mg/l	E
0	0	0
1	25	0,063
2	50	0,130
3	75	0,195
4	100	0,268
5	125	0,312
6	150	0,379
7	175	0,438
8	200	0,494
9	225	0,568
10	250	0,575

Tabelle 2), da sie zu sehr streuen. Es wurde bei einer Wellenlänge von etwa 445,5 nm gemessen.

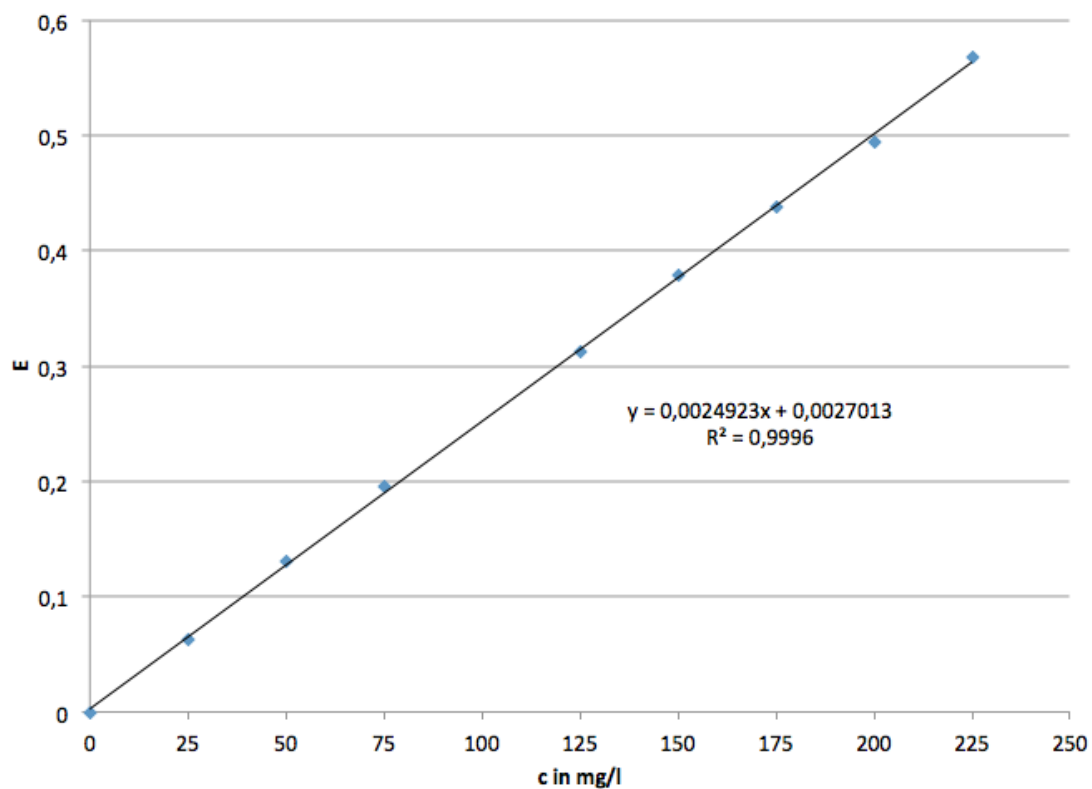


Abbildung 1 Kalibrierung.

5.2 Berechnung des Extinktionskoeffizienten ε

Zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten geht man vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz aus:

$$E^* = E - n = \varepsilon \cdot d \cdot c$$

Trotz Basislinienkorrektur enthält die obige Geradengleichung einen Wert für n , der ungleich null ist. E^* ist daher der um den Blindwert (Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinatenachse) korrigierte Extinktionswert, für den der Extinktionskoeffizient berechnet wurde. Es ist erkennbar, dass der Extinktionskoeffizient im Anstieg der ermittelten Geradengleichung enthalten ist:

$$m = \varepsilon \cdot d$$

Er berechnet sich demnach mit

$$\varepsilon = \frac{m}{d}$$

und lautet für Azobenzol in mit PC gesättigtem n -Heptan für eine Wellenlänge von 445,5 nm:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{0,0024923 \text{ l/mg}}{1,00 \text{ cm}} \\ &= \boxed{2,4923 \cdot 10^{-3} \text{ l/mg}\cdot\text{cm}} \end{aligned}$$

Die Azobenzollösung unbekannter Konzentration hat eine Extinktion von $E = 0,233$, daraus ergibt sich eine Konzentration von:

$$\begin{aligned} c &= \frac{E^*}{\varepsilon \cdot d} \\ &= \frac{0,2303}{2,4923 \cdot 10^{-3} \text{ l/mg}\cdot\text{cm} \cdot 1 \text{ cm}} \\ &= \boxed{92,40 \text{ mg/l}} \end{aligned}$$

5.3 Ermittlung des Verteilungskoeffizienten K_c nach einmaligem Schütteln

Die n -Heptan-Phase hat nach dem Schütteln eine Extinktion von $E = 0,296$ und somit eine Konzentration von $c = 117,68 \text{ mg/l}$.

Den Verteilungskoeffizienten K_c erhält man mit der Formel:

$$K_c = \frac{c''}{c'}$$

c' ist die Konzentration in der *n*-Heptan-Phase, c'' die Konzentration in der PC-Phase. c'' erhält man aus:

$$c'' = c_0 - c'$$

wobei im gesamten Versuch $c_0 = 250 \text{ mg/l}$ beträgt. Setzt man dies in obige Gleichung ein, ergibt sich K_c zu:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{c_0 - c'}{c'} \\ &= \frac{250 \text{ mg/l} - 117,6782 \text{ mg/l}}{117,6782 \text{ mg/l}} \\ &= \boxed{1,1244} \end{aligned}$$

5.4 Ermittlung des Verteilungskoeffizienten nach dreimaligem Schütteln

Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten müssen diesmal die Volumina der zwei Phasen berücksichtigt werden, da diese nicht gleich sind.

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{n'' \cdot V'}{n' \cdot V''} \\ n'' &= n_0 - n' \\ c &= \frac{n}{V} \\ K_c &= \frac{(c_0 V' - c' V') V''}{c' V'' V'} \\ &= \boxed{\frac{(c_0 - c') V'}{c' V''}} \end{aligned}$$

Setzt man die Werte für die erste Extraktion ein, erhält man K_c .

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{(250 \text{ mg/l} - 117,4605 \text{ mg/l}) \cdot 0,06 \text{ l}}{117,4605 \text{ mg/l} \cdot 0,02 \text{ l}} \\ &= \boxed{1,2263} \end{aligned}$$

Da der Verteilungskoeffizient eine konstante, stoffspezifische Größe ist, sollte er für Azobenzol bei gleich bleibenden Lösungsmitteln immer gleich groß sein.

$$\begin{aligned} \bar{K}_c &= \frac{K_{c_1} + K_{c_2} + K_{c_3}}{3} \\ &= \boxed{1,2988} \end{aligned}$$

Tabelle 3 Experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten K_c .

Extraktionsschritt	Extinktion	c' [mg/l]	c'' [mg/l]	K_c
1	0,445	177,4605	217,6185	1,2263
2	0,295	117,2770	180,5505	1,5395
3	0,215	85,1791	96,2937	1,1305

Tabelle 4 Theoretisch ermittelte Konzentrationen.

	1x schütteln	2x schütteln	3x schütteln
c' [mg/l]	181,8446	132,2699	96,2103

Mit dem Verteilungskoeffizienten aus Unterabschnitt 5.3 werden unter der Annahme, er sei richtig, die Konzentrationen der einzelnen Extraktionsschritte bestimmt. Dazu wird die Formel aus Unterabschnitt 5.4 nach c' umgestellt. Da V' und V'' immer den selben Wert annehmen, d.h. $V' = 0,06\text{ l}$ und $V'' = 0,02\text{ l}$, kann eine Gleichung aufgestellt werden, mit der sofort die Konzentration des gewünschten Extraktionsschrittes k berechnet werden kann.

$$c'_k = c'_{k-1} \cdot \left(\frac{V'}{K_c \cdot V'' + V'} \right)^k \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

Wie man sieht, weichen die theoretischen Werte von den experimentell ermittelten Konzentrationen ab. Die berechneten Konzentrationen sind dabei um bis zu 15 mg/l größer als die experimentellen. Dies liegt daran, dass der mittlere Verteilungskoeffizient der Dreifachextraktion nicht mit dem aus der einfachen Extraktion übereinstimmt. Theoretisch sollten beide gleich sein, da es sich jedes Mal um die selben Stoffe (Azobenzol in PC und n -Heptan) handelt.

Das dreimalige Schütteln ist effektiver, da bei gleichem Verbrauch an PC die Konzentration von Azobenzol in der n -Heptan-Phase geringer ist. Nach dem einmaligen Schütteln mit 60 ml PC befinden sich noch 47% Azobenzol in der n -Heptan-Phase, nach dem dreimaligen Schütteln mit je 20 ml PC befinden sich nur noch 34% Azobenzol in der n -Heptan-Phase. Deshalb bevorzugt man bei der Extraktion mehrere Extraktionsschritte mit kleineren Einzelvolumina gegenüber einem einzelnen Extraktionsschritt mit großem Volumen, um eine effizientere Extraktion zu erzielen bzw. Lösungsmittel zu sparen.

6 Fehlerbetrachtung

Bei der dreifachen Extraktion wurde davon ausgegangen, dass sowohl V' als auch V'' konstant bleiben. Zwar wurde Propylencarbonat (V'') jedes Mal komplett aus dem Scheidetrichter abgelassen und mit einer Vollpipette für die nächste Extraktion zugegeben,

sodass V'' konstant blieb, doch ist bei jeder Entnahme von n -Heptan eine kleine Menge verloren gegangen. Dies ist einerseits dadurch passiert, dass beim Ablassen von PC auch einige Tropfen n -Heptan abgelassen wurden, um sicher zu gehen, dass die Küvette keinen Rest an PC enthält, andererseits verbleibt ein kleiner Rest in der Küvette beim Zurückfüllen in den Scheidetrichter. V' sank also im Verlauf der mehrfachen Extraktion, wodurch mit zunehmender Zahl an Extraktionen ein zu kleiner NERNSTscher Verteilungskoeffizient ermittelt wird.

Ein weiterer Fehler in den Endergebnissen könnte durch das manuelle Schütteln des Scheidetrichters entstanden sein. Das Gleichgewicht könnte sich nach 15 min Schütteln nicht vollständig eingestellt haben, sodass eventuell zu hohe Konzentrationen an Azobenzol im n -Heptan festgestellt wurden. Unterschiedlich starkes Schütteln führt zu verschiedenen Verteilungen in verschiedenen Extraktionsschritten.

Minimale Verunreinigungen in der Küvette durch Propylencarbonat oder Ethanol, das zum Reinigen verwendet wurde, können zu sehr feinen, kaum sichtbaren Tröpfchen an den Küvettenwänden führen. Extinktionswerte könnten so verfälscht worden sein.

Durch die Anregung mit sichtbarem Licht sowie mit UV-Licht stellt sich ein temperatur- und wellenlängenabhängiges Gleichgewicht zwischen dem (*E*)- und (*Z*)-Isomer des Azobenzols ein. Kommt es zu einer Änderung des Gleichgewichtes, erhält man aufgrund verschiedener Extinktionsmaxima der beiden Isomere zu niedrige oder zu hohe Extinktionswerte, da nur ein Wellenlängenbereich, nämlich der um 445,5 nm, untersucht wird.

Kleinere Pipettierfehler und Verunreinigungen der Geräte oder Chemikalien sind nie hundertprozentig auszuschließen.

Literatur

- [1] http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=988356902&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=988356902.pdf, Abrufdatum: 12.01.2012.
- [2] http://de.wikipedia.org/wiki/Lambert-Beersches_Gesetz, Abrufdatum: 09.01.2012.
- [3] G. Wolf, W. Schneider, *Chemische Thermodynamik, Arbeitsbuch 4*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 4. Aufl., **1978**, S. 192–194.
- [4] H.-H. Möbius, W. Dürselen, *Chemische Thermodynamik, Lehrbuch 4*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 5. Aufl., **1988**, S. 182–184.
- [5] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/popup/vsc/de/glossar/p/ph/phase.glos.html>, Abrufdatum: 12.01.2012.