

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers. Nr. 24 Nov. 2018
Gleichgewichte: Nernstscher Verteilungssatz für I <sub>2</sub> in n-Oktanol und H <sub>2</sub> O (für I <sub>2</sub> in Toluol und H <sub>2</sub> O)		

### Allgemeine Grundlagen:

Thermodynamische Formulierung von chemischen Gleichgewichten, MWG, Löslichkeitsprodukt, Phasengesetze, Nernstscher Verteilungssatz, Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

### Grundlagen zum Versuch:

Löst sich ein Stoff in zwei praktisch nicht mischbaren Lösungsmitteln (Nernstscher Verteilungssatz), so verteilt sich dieser entsprechend seiner Löslichkeit in den einzelnen Lösungsmitteln. Es stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Die Geschwindigkeit des Übertritts der gelösten Teilchen von einer Phase in die andere Phase ist in beiden Richtungen gleich groß. Es spielt keine Rolle, ob der zu lösende Stoff unter Normalbedingungen gasförmig, flüssig oder fest ist; er darf jedoch die Mischbarkeit der beiden Lösungsmittel untereinander nicht beeinflussen. Die Folge des Verteilungsgleichgewichtes ist es, dass das Verhältnis der Aktivitäten des gelösten Stoffes in den Phasen konstant ist:

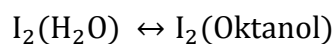
$$K_N = \frac{a_1}{a_2}$$

a<sub>1</sub> = Aktivität in Phase 1  
a<sub>2</sub> = Aktivität in Phase 2

Für geringe Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Phasen können die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt werden.

$$K = \frac{c_1}{c_2}$$

Die Verteilung von Iod in einem Zweiphasensystem aus Oktanol und H<sub>2</sub>O wird beschrieben durch



$$K_N = \frac{[I_2]_{Oktanol}}{[I_2]_{H_2O}} \quad (1)$$

*Anm.: Der n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  ist ein Verteilungskoeffizient für das Zweiphasensystem aus n-Octanol und Wasser. Er dient als Maß für das Verhältnis zwischen Lipophilie (Fettlöslichkeit) und Hydrophilie (Wasserlöslichkeit) einer Substanz und wird unter anderem zur Beurteilung des Umweltverhaltens von langlebigen i.d.R. organischen Schadstoffen herangezogen. Stoffe mit hohen Koeffizienten beispielsweise neigen eher dazu, sich im Fettgewebe von Organismen anzureichern (Bioakkumulation).*

Enthält die wässrige Phase zusätzlich Kaliumiodid, so ist für diese Phase folgendes Gleichgewicht mit zu berücksichtigen:



Für das Verteilungsgleichgewicht (1) ist nur die Konzentration an  $I_2$  maßgebend. Durch Versuche ohne Kaliumiodidzusatz wird zunächst die Verteilungskonstante  $K_N$  bestimmt. Anschließend wird der Versuch mit KI-Zusatz durchgeführt und in der Weise gewertet, dass aus der experimentell bestimmten Konzentration an  $I_2$  in n-Oktanol die Konzentration des Iods in  $H_2O$  gemäß (1) berechnet werden kann.

$$[I_2]_{H_2O} = \frac{1}{K_N} [I_2]_{Oktanol} \quad (3)$$

Durch die Titration mit Natriumthiosulfat  $Na_2S_2O_3$  in der wässrigen Phase wird die Summe

$$[I_2]_{H_2O} + [I_3^-]_{H_2O} = [I^*] \quad (4)$$

bestimmt (siehe unten).

Dabei ergibt sich die Konzentration an  $I_3^-$  in der wässrigen Phase zu

$$[I_3^-]_{H_2O} = [I^*] - [I_2]_{H_2O} \quad (5)$$

Die Konzentration an  $I^-$  errechnet sich mit Hilfe der Elektroneutralitätsbedingungen

$$[K^+] = [I^-] + [I_3^-] \quad \text{zu} \quad [I^-] = [K^+] - [I_3^-] \quad (6)$$

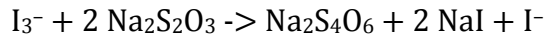
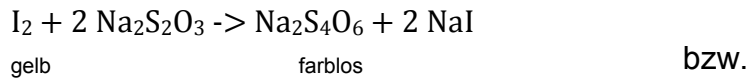
Aus den nach (3), (4), (5) und (6) ermittelten Konzentrationen kann die Massenwirkungskonstante  $K'$  (2) berechnet werden.

### Aufgabenstellung

1. Es ist das Verteilungsgleichgewicht von Iod zwischen n-Oktanol und Wasser zu bestimmen.
2. Es ist die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion  $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$  in der wässrigen Phase zu bestimmen.

## Versuchsdurchführung

Bestimmung der Iodkonzentration in der wässrigen Phase durch Titration mit 0,05 mol/l bzw. 0,005 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Liegen  $\text{I}_2$  und  $\text{I}_3^-$  vor, so wird die Summe  $[\text{I}^*] = [\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]$  bestimmt.

Am Äquivalenzpunkt gilt somit  $n(\text{I}_2) + n(\text{I}_3^-) = 1/2 n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

Bestimmung des Verteilungskoeffizienten (1): In einen 300 ml Erlenmeyerkolben(a) mit Schliff werden 20 ml ca. 0,04 M  $\text{I}_2$ -Lösung in Oktanol mit einer Vollpipette und 230 ml Wasser mit einem Messzylinder eingefüllt. Der Erlenmeyerkolben wird mit Stopfen in einen Thermostaten (25 °C) gestellt, öfter durchgeschüttelt und gelegentlich belüftet. Nach etwa 30 Minuten wird der Inhalt in einen Scheidetrichter überführt und nach der Trennung der Phasen zunächst die wässrige Schicht in einen trockenen Erlenmeyerkolben (100 ml) abgelassen. Dann wird die Oktanol-Schicht in den vollständig entleerten Erlenmeyerkolben (a) abgelassen.

Von dieser Oktanolphase pipettiert man 10 ml ab und titriert langsam mit 0,05 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , unter Zusatz von ca. 1 g festen Kaliumiodids und mit Stärkelösung als Indikator, bis zur Entfärbung beider Schichten (farblos - Häufig schütteln!).

Von der wässrigen Schicht pipettiert man 200 ml (2x 100 ml) ab und titriert mit 0,005 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  unter Zusatz von Stärkelösung bis zum Verschwinden der Violett-Braun-Gelbfärbung (nahezu farblos).

Man berechne die Konzentration an  $\text{I}_2$  in mol/l für die beiden Phasen sowie die Verteilungskonstante nach (1). Bei wissenschaftlicher Arbeit wären die Versuche mit anderen Ausgangskonzentrationen zu wiederholen. Im Rahmen des Praktikumsversuchs wird hierauf verzichtet.

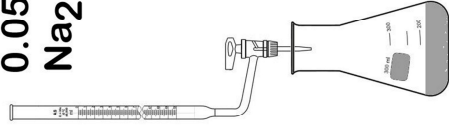
Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (2): In 3 Erlenmeyerkolben mit Schliff (300 ml) werden je 20 ml 0,04 M  $\text{I}_2$  -Lösung in Oktanol pipettiert; weitere Zusätze:

- zu 1) 20 ml 0,1 M KI + 210 ml  $\text{H}_2\text{O}$
- zu 2) 50 ml 0,1 M KI + 180 ml  $\text{H}_2\text{O}$
- zu 3) 100 ml 0,1 M KI + 130 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Diese drei Erlenmeyerkolben mit Schliff werden genauso wie der Erlenmeyerkolben zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten (temperieren + schütteln, trennen, titrieren usw. s.o.) behandelt.

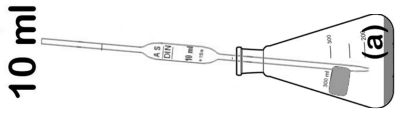
Alternativ kann statt n-Octanol eine  $\text{I}_2$ -Lösung in Toluol 0,04 mol/l verwendet werden ( $K_{\text{TW}}$ ).

0.05 mol/l  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



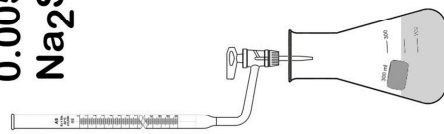
bis farblos

+Stärkelsg.  
+ ca. 1g KI



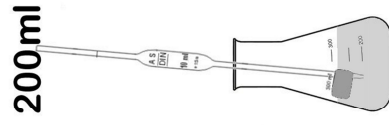
organische Phase

0.005 mol/l  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

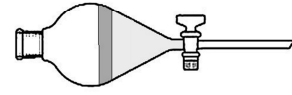


bis farblos

+Stärkelsg.



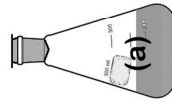
wässrige Phase



Trennen von  
organischer und  
wässriger Phase



temperieren  
und  
schütteln



KI 0.1 mol/l

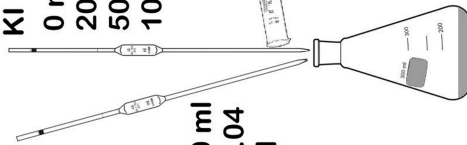
0 ml  
20 ml  
50 ml  
100 ml



$\text{H}_2\text{O}$

230 ml  
210 ml  
180 ml  
130 ml

je 20 ml  
 $\text{J}_2$  0.04  
mol/l



### Auswertung :

- a)  $K_N$  bzw.  $K_{OW}$  nach Gleichung (2)
- b) Berechnung in Tabellenform mit ausführlichen Berechnungsangaben:

$[K^+]$ (Anfangskonzentration an KI)	mol/l
V(0,05 M Natriumthiosulfat) für Oktanol-Phase	ml
$[I_2]$ (Oktanol)	mol/l
$[I_2]$ ( $H_2O$ ) nach Gleichung (3)	mol/l
V(0,005 M Natriumthiosulfat) für $H_2O$ -Phase	ml
$[I^*]$ (Gesamtkonzentration der $H_2O$ -Phase)	mol/l
$[I_3^-]$ nach Gl. (5)	mol/l
$[I^-]$ nach Gl. (6)	mol/l
$K'$ nach Gl. (2)	l/mol

- c)  $K' = \text{Mittlere } K' \pm \Delta K'$ :

$$\Delta K' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{K} - K_i')^2}{n(n-1)}} \quad (\text{Standardabweichung})$$

### Zubehör :

4 Scheidetrichter (500 ml)	$Na_2S_2O_3$ 0,05 mol/l
1 Messzylinder (250 ml)	$Na_2S_2O_3$ 0,005 mol/l
1 Messzylinder (100 ml)	$I_2$ -Lösung in n-Oktanol 0,04 mol/l
8 Erlenmeyerkolben (300 ml)	oder $I_2$ -Lösung in Toluol 0,04 mol/l
4 Erlenmeyerkolben mit Schliff (300 ml)	KI fest
1 Thermostat	KI-Lsg. 0,1 mol/l
2 Büretten	Alkoholgemisch zum Reinigen
1 Becherglas (100 ml)	