

Verteilungsgleichgewicht

Abstract

The distribution of a dye between two non-miscible liquids is measured and the effect of multiple extraction is demonstrated.

1 Theoretische Grundlagen

Besteht ein System aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten und einer dritten Komponente, die sich in ihnen löst, so ist das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch ein festes Konzentrationsverhältnis der betrachteten Komponente in beiden Phasen gegeben (NERNSTscher **Verteilungssatz**). Hierbei kommt es nicht darauf an, ob die reine gelöste Komponente gasförmig, flüssig oder fest ist. Sie darf aber die gegenseitige Löslichkeit der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten nicht beeinflussen.

2.1 Der Nernstsche Verteilungssatz

Sind μ_I und μ_{II} die chemischen Potentiale des gelösten Stoffes in den Phasen I und II, so gilt im Gleichgewichtsfall:

$$\mu_I = \mu_{II} \quad (1)$$

Für die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration c (als Vielfaches der Standardkonzentration) gilt:

$$\begin{aligned} \mu_I &= \mu_{I,0} + RT \ln c_I \\ \mu_{II} &= \mu_{II,0} + RT \ln c_{II} \end{aligned} \quad (2)$$

($\mu_{I,0}$ und $\mu_{II,0}$ sind die zugehörigen Standardpotentiale)

Damit folgt für das Gleichgewicht:

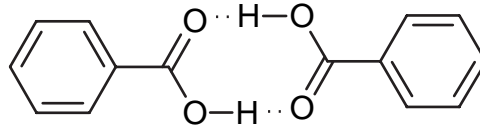
$$\ln \frac{c_I}{c_{II}} = \frac{\mu_{II,0} - \mu_{I,0}}{RT} \quad (3)$$

Der rechte Term der Gl. (3) ist bei gegebener Temperatur konstant. Es ergibt sich daher der NERNSTsche **Verteilungssatz**:

$$\frac{c_I}{c_{II}} = e^{\frac{\mu_{II,0} - \mu_{I,0}}{RT}} = k \quad (4)$$

Dieser Verteilungssatz gilt allerdings nur als Grenzgesetz für kleine Konzentrationen. Der Verteilungskoeffizient k ist temperaturabhängig. Ausserdem muss eine etwaige Dissoziation, Assoziation oder gar Reaktion der gelösten Komponente berücksichtigt

werden. Löst man zum Beispiel Benzoesäure in einem Wasser/Benzol-System, so aggregieren die Säuremoleküle in der Benzol-Phase teilweise zu Dimeren, während sie in der wässrigen Phase hauptsächlich als Monomere auftreten. Der NERNSTsche Verteilungssatz gilt dann für jede der Formen separat (i. A. unterschiedliches k).



Benzoessäuredimer

2.2 Die Extraktion

In der Praxis hat der NERNSTsche Verteilungssatz besondere Bedeutung bei der **Extraktion**. Zwei Stoffe sind in einem Lösungsmittel I gelöst und sollen getrennt werden. Hierzu wird die Lösung mit einem Lösungsmittel II, das nur einen der beiden Stoffe gut löst, extrahiert. Um die Extraktionswirkung zu berechnen, muss auch das Volumenverhältnis der beiden Phasen berücksichtigt werden. Aus Gl. (4) folgt:

$$k = \frac{c_I}{c_{II}} = \frac{m_I/V_I}{m_{II}/V_{II}} \quad (5)$$

wobei m_I , m_{II} die Massen des betreffenden Stoffes in den Phasen I, II und V_I und V_{II} die entsprechenden Volumina sind. Nach der Gleichgewichtseinstellung verbleibt in der Phase I bei der ersten Extraktion:

$$m_{I,1} = k \cdot \frac{V_I}{V_{II}} \cdot m_{II,1} \quad (6)$$

Vor der Extraktion ist im Lösungsmittel I die Masse $m_{I,0} = m_{I,1} + m_{II,1}$ gelöst, also folgt:

$$m_{I,1} = k \cdot \frac{V_I}{V_{II}} \cdot (m_{I,0} - m_{I,1}) \quad (7)$$

oder

$$m_{I,1} = \frac{m_{I,0}}{1 + \frac{V_{II}}{V_I} \cdot k} = q \cdot m_{I,0} \quad (8)$$

mit

$$q = \frac{1}{1 + \frac{V_{II}}{V_I} \cdot k} < 1.$$

Bei einer weiteren Extraktion mit gleichem Extraktionsvolumen folgt:

$$m_{I,2} = q \cdot m_{I,1} = q^2 \cdot m_{I,0} \quad (9)$$

oder bei n -facher Extraktion:

$$m_{I,n} = q^n \cdot m_{I,0} = \frac{m_{I,0}}{\left(1 + \frac{V_{II}}{V_I \cdot k}\right)^n} \quad (10)$$

Bei einer einfachen Extraktion mit der n -fachen Menge des Extraktionsvolumens nV_{II} erhält man gemäß Gleichung (8):

$$m_{I,1} = \frac{m_{I,0}}{1 + \frac{n \cdot V_{II}}{V_I \cdot k}} \quad (11)$$

Da für alle möglichen Werte von n , V_I , V_{II} und k gilt, dass

$$\left(1 + \frac{V_{II}}{V_I \cdot k}\right)^n > \left(1 + \frac{n \cdot V_{II}}{V_I \cdot k}\right)$$

ist, ist der Extraktionseffekt bei mehrfachem Ausschütteln stets größer als bei einmaligem mit der gleichen Gesamtlösungsmenge.

2.3 Anreicherung von Schadstoffen in der Nahrungskette

Auch in lebenden Organismen kann der NERNSTsche Verteilungssatz angewandt werden. Ist beispielsweise ein Gewässer mit einem Schadstoff belastet, der besser in organischen Lösemitteln als in Wasser löslich ist, so wird seine Konzentration im Fettgewebe der dort lebenden Fische höher sein als im umgebenden Wasser und den Fisch stark schädigen. Handelt es sich um einen Speisefisch, so nimmt der Mensch beim Verzehr eine höhere Dosis des Stoffes auf als in der gleichen Menge Wasser vorhanden ist. Eine Substanz, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Wasser zunächst als wenig gefährdend eingestuft wird, kann durch Anreicherung dennoch einen großen Schaden anrichten. In der Umweltforschung wird standardmäßig 1-Oktanol/Wasser als Modellsystem für die Anreicherung in Fettgeweben verwendet und der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten $\log P_{ow}$ zwischen diesen beiden Lösemitteln durch Extraktionsversuche ermittelt und tabelliert.

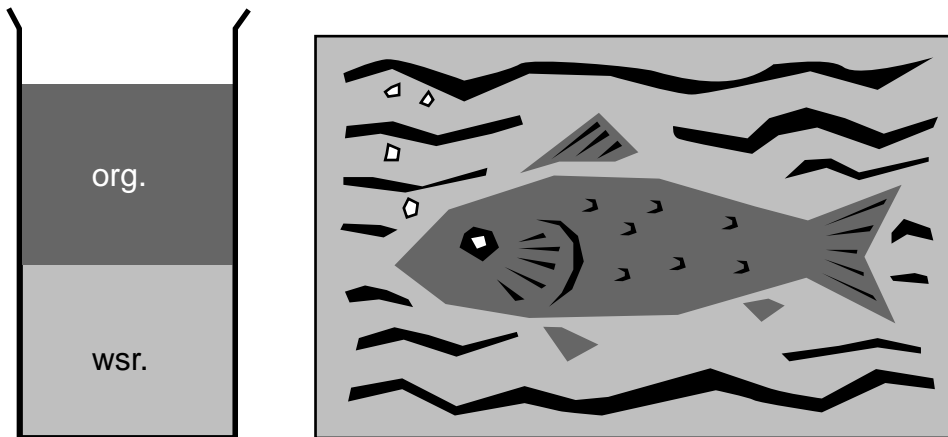


Abb. 1: Anreicherung von Schadstoffen durch Extraktion

2 Aufgabenstellung

Es ist der Verteilungskoeffizient für Bromkresolgrün (BKG) zwischen wässriger Na_2CO_3 -Lösung und 1-Butanol zu bestimmen sowie der Vorteil des Mehrfachaus-schüttelns experimentell nachzuweisen.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Hinweise zur photometrischen Konzentrationsbestimmung

Die Konzentrationen werden photometrisch mit einem Einstrahlphotometer bestimmt (s. Abb. 2).

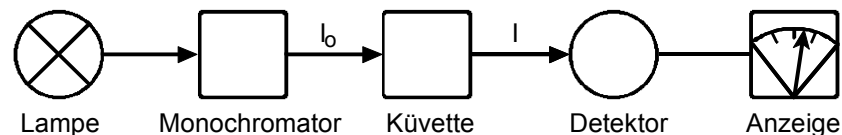


Abb. 2: Einstrahlphotometer: I_0 ist die Intensität des eingestrahnten Lichtes und I die Lichtintensität nach dem Durchgang durch die Probe

Grundlage dieser Messmethode ist das LAMBERT-BEERSche Gesetz, welches die Schwächung des Lichtes beim Durchgang durch die absorbierende Probe beschreibt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d \cdot c} \quad (12)$$

$$\text{oder} \quad \lg \frac{I_0}{I} = E = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (13)$$

$$\text{mit} \quad \varepsilon = \frac{\alpha}{2,303}$$

dabei ist I_0 die Lichtintensität vor dem Durchgang durch die Probe, I die Intensität danach, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes, d die Schichtdicke der Küvette

und ϵ der dekadische Extinktionskoeffizient. E heisst (dekadische) Extinktion oder optische Dichte.

3.2 Anmerkungen zu den Lösemitteln

1. Bromkresolgrün (BKG) ist ein pH-Indikator, der im sauren Bereich gelb ist und bei pH 3,8 bis 5,4 über grün nach blau umschlägt. Das Natriumcarbonat dient der Einstellung des pH-Wertes.

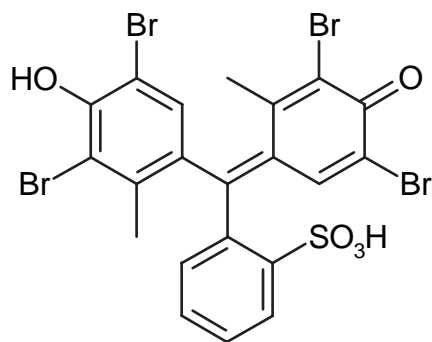


Abb. 3: Struktur von Bromkresolgrün

(3,3',5,5'-Tetrabrommetakresolsulfonphthalein, $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$)

2. Wasser oder wässrige Na_2CO_3 -Lösung und 1-Butanol sind geringfügig miteinander mischbar. Da sich infolge gegenseitiger Löslichkeit die Volumina der Phasen verändern, sind die Voraussetzungen der obigen Überlegungen nicht mehr gegeben. Um sie dennoch indirekt zu erfüllen, wurden die wässrige und die organische Phase vorher miteinander ins Gleichgewicht gesetzt, d.h. gegeneinander gesättigt.
3. 1-Butanol ist gesundheitsschädlich (Xn). Daher sind alle Lösungen mit dem Peleusball zu pipettieren.

3.3 Kalibrierung

Zur Einstellung des Nullpunktes stellen Sie die Küvette mit Butanol-gesättigter Na_2CO_3 -Lösung (Vorratsflasche *nicht* schütteln) in das Photometer und drücken die Taste „Null“. Aus der ausstehenden Stammlösung von BKG der Konzentration 60 mg/l erhält man durch Verdünnung mit Na_2CO_3 -Lösung eine wässrige BKG-Lösung der Konzentration 10 mg/l, für die mit dem Photometer die Extinktion bei 620 nm bestimmt wird. Durch schrittweises Verdünnen um den Faktor 2,5 (2 Teile BKG-Lösung und 3 Teile Na_2CO_3 -Lösung) werden drei weitere definierte Konzentrationen eingestellt, deren Extinktion ebenfalls gemessen wird. Die Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration liefert die gesuchte Kalibrierungskurve.

3.4 Der Verteilungskoeffizient

Je 20 ml der wässrigen BKG-Stammlösung der Konzentration 60 mg/l und des ausstehenden n-Butanols werden in den Scheidetrichter pipettiert und in 5 min-Intervallen

gut geschüttelt. Das Phasengleichgewicht ist nach etwa 30 min eingestellt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase (untere Phase) abgenommen und deren BKG-Konzentration mit dem Photometer bestimmt.

3.5 Extraktionseffekte

20 ml BKG-Stammlösung werden zunächst mit 10 ml 1-Butanol versetzt und wie unter 3.4 beschrieben geschüttelt. Nach 30 min wird die wässrige Phase quantitativ in einen sauberen Scheidetrichter überführt und erneut mit 10 ml 1-Butanol extrahiert. Nach Gleichgewichtseinstellung wird die BKG-Konzentration der wässrigen Phase bestimmt.

4 Auswertung

Bestimmen Sie den Verteilungskoeffizienten. Mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten lässt sich der Extraktionseffekt für das zweifache Ausschütteln berechnen. Vergleichen Sie das berechnete Ergebnis mit dem experimentell bestimmten!

Literaturhinweis:

[1] R. Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1982, Das Verteilungsgleichgewicht, S. 491-496.