

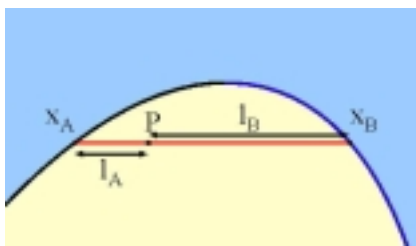
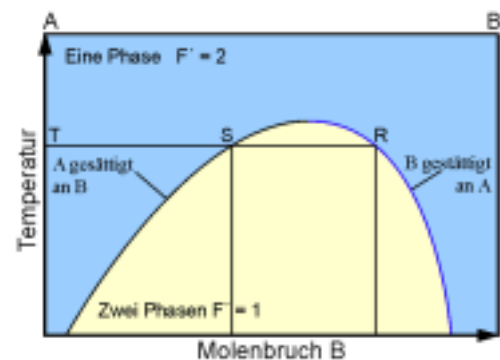
Löslichkeitsdiagramm

Grundlagen

Zur Betrachtung des Mischungsverhaltens nicht vollständig mischbarer Flüssigkeiten, das heißt Flüssigkeiten, die sich nicht bei jeder Temperatur in allen Mengenverhältnissen miteinander mischen, dienen sogenannte Löslichkeitsdiagramme. Bei Löslichkeitsdiagrammen handelt es sich um flüssig-flüssig Phasendiagramme von Zweikomponentensystemen (binären Systemen). Dargestellt wird die Abhängigkeit der Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen von der Temperatur bei konstantem Druck. Diese Darstellung ergibt sich aus der **Gibbs'schen Phasenregel**:

$$F = C - P + 2$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade F eines Systems lässt sich über diesen einfachen Zusammenhang mit den Komponenten C und den Phasen P berechnen. Bei binären Systemen mit zwei Komponenten erhält man $F = 4 - P$. Da man aber mit dreidimensionalen Diagrammen schlecht arbeiten kann, arbeitet man bei konstantem Druck und erhält $F = 3 - P$. Im blau dargestellten Bereich im nebenstehenden Diagramm existiert nur eine Phase ($P = 1$). Es ergeben sich also zwei Freiheitsgrade: die Temperatur T und der Molenbruch x . Im Gelb dargestellten Bereich koexistieren zwei Phasen, wodurch sich die Zahl der Freiheitsgrade auf 1 reduziert. Legt man etwa die Temperatur T fest, so ist die Zusammensetzung der beiden Phasen eindeutig gegeben. Die Abszissenwerte der Schnittpunkte S und R der Isothermen mit der Grenzkurve des Einphasenbereichs und der Mischphase entspricht der Zusammensetzung des jeweiligen Gebiets. Die Verbindungslinie SR im nennt man **Konode**, die vertikale Linie von S zur Abszisse ist eine **Isoplethe**. Die Temperatur des Systems bestimmt also das Erfolgen von Phasentrennung und Phasenvereinigung.



Phasendiagramme das Verhältnis der Stoffmengen von a und b in der Mischphase:

$$x_a \cdot l_a = x_b \cdot l_b$$

Bei der Beschreibung der Vorgänge in chemischen Systemen ist es zweckmäßig, zunächst das Verhalten von idealen Systemen zu betrachten und dann auf die realen Vorgänge zu schließen. Ideale Lösungen gehorchen exakt dem **Raoult'schen Gesetz**, mit dessen Hilfe genaue Aussagen über das Verhältnis des partiellen Dampfdrucks p_A einer Komponente A zum Dampfdruck p_A^* der reinen Substanz A getroffen werden können.

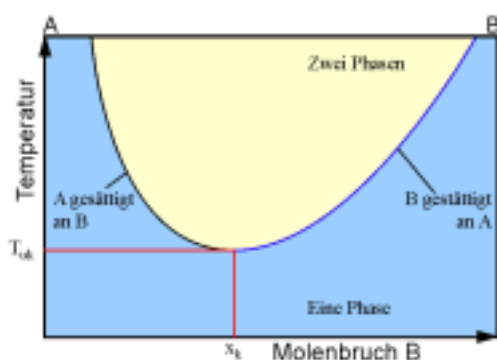
$$p_A = x_A \cdot p_A^*$$

Oder anders ausgedrückt: Das Verhältnis von p_A zu p_A^* ist gleich dem Molenbruch der Komponente A in der Mischung. Außerdem ist der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels immer größer als der einer verdünnten Lösung.

Lösungen, die bei höheren Temperaturen starke positive Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen, entmischen sich bei niedrigeren Temperaturen. In ihrem Löslichkeitsverhalten tritt also ein Maximum mit dem sogenannten **kritischen Entmischungspunkt** an seiner Spitze auf. Die diesem Punkt zugehörige Temperatur wird als obere **kritische Entmischungstemperatur** T_{ok} bezeichnet, die zugehörige Zusammensetzung nennt man **kritische Zusammensetzung** x_k . Unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur erstreckt sich die Mischungslücke, oberhalb von T_{ok} das Einphasengebiet. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass die Moleküle der einzelnen Komponenten aufgrund ihrer höheren kinetischen Energie bei höheren Temperaturen intermolekulare Abstoßungskräfte überwinden können. Bei niedrigeren Temperaturen sind nur große Mengen einer Komponente fähig, kleine Mengen der anderen zu lösen. Erhöht man die Temperatur im Zweiphasengebiet, so vergrößert sich der Anteil einer Phase auf Kosten der anderen kontinuierlich. Nur bei der kritischen Zusammensetzung verschwindet die Phasengrenze ganz plötzlich beim Erreichen der kritischen Temperatur.

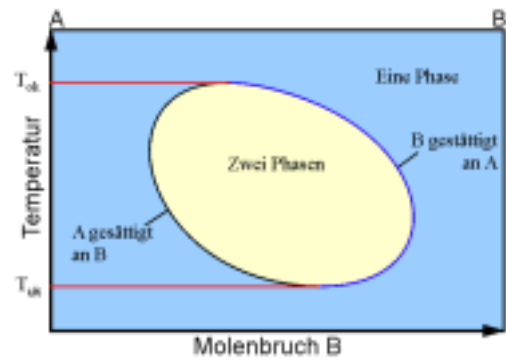


Einige binäre Systeme weisen in ihrem Löslichkeitsdiagramm erstaunlicherweise ein Minimum mit einer **unteren Entmischungstemperatur** T_{uk} auf, hier nimmt also die Mischbarkeit mit steigender Temperatur ab.



Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass bei tiefen Temperaturen die negativen Abweichungen vom idealen Verhalten (z. B. Verbindungsbildung) größer sind als die für das Entmischen verantwortlichen positiven Abweichungen. Bei steigender Temperatur werden die Verbindungen zerstört und die Komponenten entmischen sich.

Hinzu kommen außerdem flüssig-flüssig Phasensysteme, deren Mischungslücken sowohl ein Maximum als auch ein Minimum aufweisen. Hierbei können zwei getrennte Mischungslücken und solche mit in sich geschlossener Phasengrenzkurve auftreten. Letztgenannte Systeme findet man vor allem bei hohen Drücken. Bei Molenbrüchen, die in den Bereich der Mischungslücke fallen, nimmt die Löslichkeit der beiden Komponenten also ab der unteren kritischen Entmischungstemperatur ab, wodurch sich zwei Phasen ausbilden. Erst ab der oberen kritischen Temperatur tritt wieder eine vollständige Mischung der beiden Phasen ein.



Das Lösungsverhalten kann durch die Zugabe von Fremdstoffen dahingehend verändert werden, dass sich die obere kritische Lösungstemperatur entweder erhöht, oder herabgesetzt wird.

Eine Erhöhung der oberen kritischen Entmischungstemperatur, also eine Verminderung der gegenseitigen Löslichkeit tritt bei der Zugabe von Stoffen auf, die sich in nur einer der beiden Komponenten lösen (**Aussalzeffekt**). Die Löslichkeit wird gesteigert, wenn ein in beiden Komponenten löslicher Stoff hinzugegeben wird (**Einsalzeffekt**).

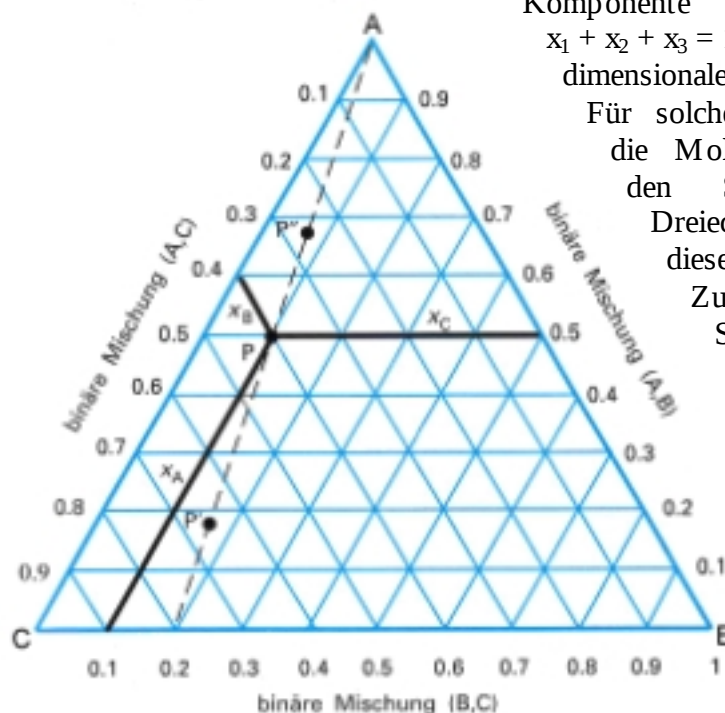
Des weiteren haben Systeme, die aus drei Komponenten aufgebaut eine große Bedeutung in der Chemie.

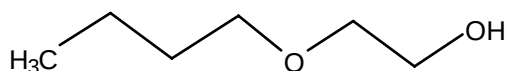
Wendet man auf diese sogenannten **ternären Systeme** die Gibbs'sche Phasenregel an, so ergibt sich für die Anzahl der Freiheitsgrade $F = 4$. Um ein solches System graphisch darzustellen, hält man Druck und Temperatur konstant und kann so die Mengen der drei

Komponenten (der Molenbruch der dritten Komponente ist durch die Bedingung $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ gegeben), in einer zweidimensionalen Auftragung darstellen.

Für solche Zustandsdiagramme werden die Molenbrüche gewöhnlich entlang den Seiten eines gleichseitigen Dreiecks aufgetragen. Jeder Punkt in diesem Diagramm gibt dann die Zusammensetzung des ternären Systems an.

Der Schnittpunkt P der drei schwarzen Achsenparallelen entspricht folglich einer Zusammensetzung von $x_A, x_B, x_C = 0.5, 0.1, 0.4$. Entlang der gestrichelten Linie liegen B und C jeweils im gleichen Verhältnis vor.



Sicherheit**Butoxyethanol**

$$M(C_6H_{14}O_2) = 118.18 \frac{g}{mol}$$

$$\rho(C_6H_{14}O_2) = 0.9 \frac{g}{cm^3} \text{ bei } 20^\circ C$$

R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut

R 37 Reizt die Atmungsorgane

S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden

Xn Gesundheitsschädlich

Versuchsaufbau

Es wurden 12 Mischungen aus Butoxyethanol und Wasser mit unterschiedlichen Verhältnissen in kleinen Kolben angesetzt. Die klaren Lösungen wurden dann in einem Wasserbad erwärmt, woraufhin eine Trübung einsetzte. Mit einem Messfühler wurde unter ständigem Mischen während dem Abkühlen ermittelt, bei welcher Temperatur die Trübung wieder verschwand.

Messergebnisse

Für die einzelnen Mischungsverhältnisse wurden die Stoffmengen und Molenbrüche unter Beachtung der Dichte von Butoxyethanol berechnet.

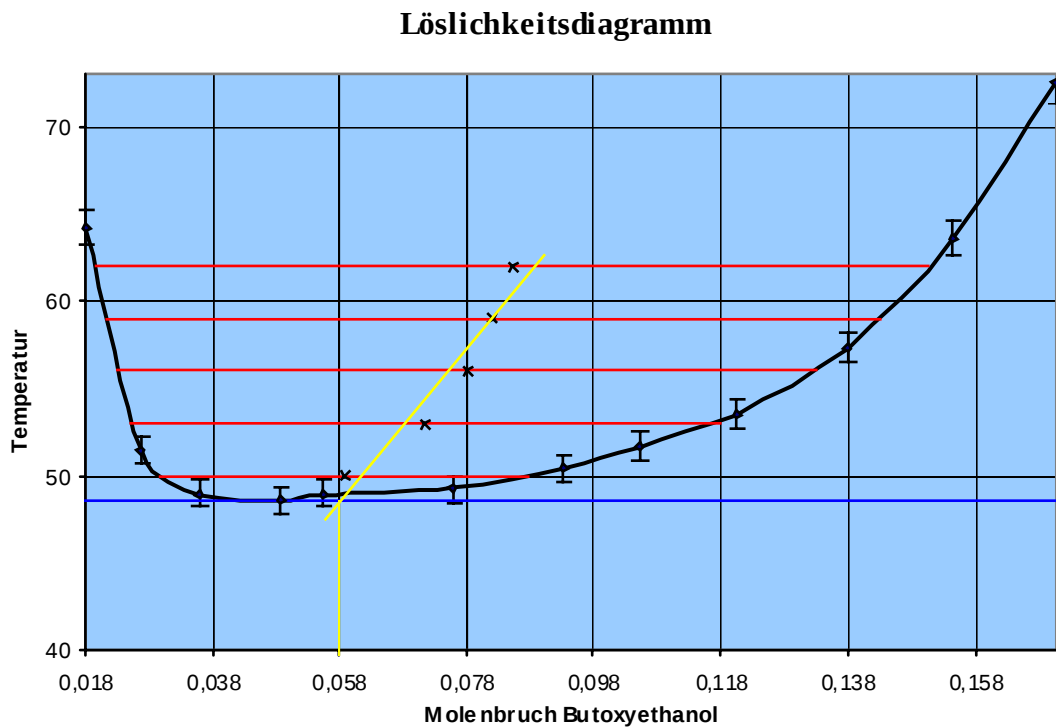
Nr.	Volumen in ml		Stoffmenge in mol		Molenbruch	
	Butoxyethanol	Wasser	Butoxyethanol	Wasser	Butoxyethanol	Wasser
1	4.50	3.00	0.034	0.166	0.171	0.829
2	4.00	3.00	0.030	0.166	0.155	0.845
3	3.50	3.00	0.027	0.166	0.138	0.862
4	3.00	3.00	0.023	0.166	0.121	0.879
5	3.00	3.50	0.023	0.194	0.105	0.895
6	3.00	4.00	0.023	0.222	0.093	0.907
7	3.00	5.00	0.023	0.277	0.076	0.924
8	3.00	7.00	0.023	0.388	0.056	0.944
9	3.00	8.00	0.023	0.444	0.049	0.951
10	3.00	11.00	0.023	0.610	0.036	0.964
11	3.00	15.00	0.023	0.832	0.027	0.973
12	2.00	15.00	0.015	0.832	0.018	0.982

Für jede der Mischungen wurden 4 Messungen durchgeführt. Aus diesen Werten wurde jeweils der Mittelwert berechnet.

Nr.	T 1 in °C	T 2 in °C	T 3 in °C	T 4 in °C	Mittelwert in °C
1	72.7	72.3	72.5	72.5	72.50
2	64.2	63.9	62.5	63.9	63.63
3	57.3	57.2	57.4	57.4	57.33
4	53.4	53.5	53.5	53.5	53.48
5	51.7	51.8	51.9	51.4	51.70
6	50.5	50.3	50.4	50.4	50.40
7	49.4	49.3	49.3	49.1	49.28
8	49.1	48.9	49.0	48.9	48.98
9	48.5	48.6	48.6	48.6	48.58
10	48.9	49.0	49.0	48.9	48.95
11	51.4	51.5	51.6	51.5	51.50
12	64.2	64.4	64.1	64.2	64.23

Auswertung

Die Auftragung der Mittelwerte der Temperaturen gegen den Molenbruch von Butoxyethanol ergaben das folgende Löslichkeitsdiagramm mit unterer kritischer Entmischungstemperatur. Gemäß der Cailletet-Mathiaschen-Regel wurde für 5 Temperaturen das arithmetische Mittel der Molenbrüche der beiden Gleichgewichtsphasen berechnet. Dies sind die schwarzen Punkte der roten Verbindungslinien. Anhand des Schnittpunktes der Regressionsgerade durch die erhaltenen Punkte und der unteren kritischen Entmischungstemperatur wurde die kritische Konzentration ermittelt.



Die untere kritische Entmischungstemperatur beträgt 48.6 °C.

Die kritische Zusammensetzung liegt bei einem Molenbruch von Butoxyethanol von 0.058 vor.

Um die kritische Konzentration von Butoxyethanol zu bestimmen, muss über das Stoffmengenverhältnis gerechnet werden:

$$\frac{x_B}{x_W} = \frac{\frac{n_B}{n_B + n_W}}{\frac{n_W}{n_B + n_W}} = \frac{n_B}{n_W}$$

$$\frac{x_B}{x_W} = \frac{0.058}{0.942} = 0.0616$$

$$\frac{n_B}{n_W} = 0.0616$$

$$n_B = 0.0616 \cdot n_W$$

Für $n_W = 1 \text{ mol}$:

$$n_B = 0.0616 \text{ mol}$$

$$V_W = \frac{n_W}{c_W} = \frac{1 \text{ mol}}{55.55 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 18.00 \text{ ml}$$

$$m_B = n_B \cdot M_B = 0.0616 \text{ mol} \cdot 118.18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7.27 \text{ g}$$

$$V_B = \frac{m_B}{\rho_B} = \frac{7.27 \text{ g}}{0.9 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 8.08 \text{ ml}$$

$$V_{\text{ges}} = V_B + V_W = 26.08 \text{ ml}$$

$$c_k (\text{Butoxyethanol}) = \frac{n_B}{V_{\text{ges}}} = \frac{0.0616 \text{ mol}}{0.02610 \text{ l}} = 2.36 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Fehlerbetrachtung

Es traten systematische Fehler beim Ablesen der Messpipette auf, wodurch die Mischungsverhältnisse mit Abweichungen behaftet waren. Außerdem traten beim Schütteln Temperaturgradienten im Gemisch auf. Des weiteren war das Verschwinden der Trübung oft nur schwer zu erkennen, was jedoch durch mehrmalige Durchführung des Versuches weggemittelt werden konnte.

Gesamtdiskussion

Das Experiment hat gezeigt, dass es sich bei dem binären System Butoxyethanol/Wasser um ein Gemisch mit einem Minimum der Mischungslücke handelt. Bei der kritischen Konzentration von $2.36 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ Butoxyethanol tritt bei 48.6°C die Entmischung in zwei Phasen ein.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller