

# **Gemeinsames Praktikum des Fachbereichs Bio- und Chemieingenieurwesen**

Der Versuch gehört zum Praktikumsbereich: **Thermodynamik**

## **TH5: Phasengleichgewichte**

---

**Messung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes(LLE)  
einer Aceton/n-Butylacetat/Ethylenglycol Mischung**

---

Versuchsinhalt: LLE von Aceton/n-Butylacetat/Ethylenglycol

### Allgemeine Hinweise:

- Während der Versuche müssen mindestens zwei Personen und ein Laborpersonal im Labor sein.
- Bitte auf Anweisungen des Laborpersonals achten!
- Es dürfen keine Lebensmittel mit in das Labor genommen werden.
- Schwangere Studentinnen dürfen an dem Versuch nicht teilnehmen.
- Bereits vor Beginn der Versuche sind die Betriebsanleitungen der Chemikalien durchzulesen und zu beachten.
- Schutzbrille benutzen!
- Es ist auf ausreichende Belüftung zu achten.
- Nach den Versuchen sind die Geräte, Werkzeuge und sonstige Utensilien sorgfältig zu reinigen.

### Ziele des Praktikums:

- Vertiefung der Vorlesungsinhalte
- Stoffdatenermittlung durch Experimente sowie aus der Literatur
- Umgang mit Lösungsmitteln
- Darstellung und Auswertung von Versuchsergebnissen

### Was soll in das Protokoll?

- **Versuchsdurchführung:** Hier soll beschrieben werden, wie die Versuche durchgeführt worden sind, so dass die Messdaten jederzeit reproduzierbar sind.
- **Darstellung:** Alle Ergebnisse sind in Form von Tabellen und Diagrammen übersichtlich darzustellen.
- **Auswertung:** Die Ergebnisse sind mit Literaturdaten zu vergleichen. Etwaige Abweichungen sind anhand einer Fehlerdiskussion zu erläutern.

## Messung der Binodalen und der zugehörigen Konoden für das ternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE) von Aceton/n-Butylacetat/Ethylenglycol

### 1 Motivation und Ziel

Beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten kann anstelle einer homogenen Mischung (= eine Phase) eine heterogene Mischung (= zwei flüssige Phasen unterschiedlicher Konzentration) auftreten. Diese Tatsache wird ausgenutzt, um flüssige homogene Zweistoffgemische durch Zugabe einer dritten Komponente, die in einer der beiden anderen schlecht bzw. gar nicht löslich ist, aufzutrennen (Extraktion). Die Kenntnis von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten ist daher die Grundlage für die Entwicklung und Auslegung von Extraktionsprozessen.

Im Praktikum soll in einer statischen Messzelle das LLE des Gemisches Aceton/n-Butylacetat/Ethylenglycol bestimmt werden. Es sollen die Binodalen und drei Konoden des oben angegebenen Stoffsystems bei 30°C vermessen werden.

### 2 Hinweise zur Theorie

Wie eingangs erwähnt tritt bei Mehrstoffgemischen oftmals keine homogene Flüssigphase auf. Es entstehen zwei flüssige Phasen mit unterschiedlichen Konzentrationen. Befinden sich diese Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, so wird von einem Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht gesprochen.

Es gilt das Isofugazitätskriterium:

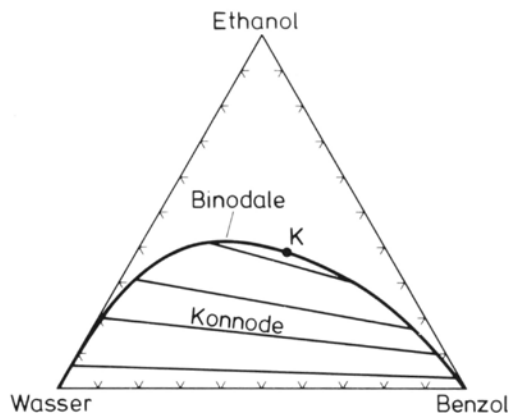
$$f_i' = f_i'' \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

' und '' stehen für die unterschiedlichen Phasen, i für die jeweilige Komponente. Werden zur Beschreibung des Gleichgewichts Aktivitätskoeffizienten verwendet und bei beiden Phasen die gleichen Standardfugazitäten gewählt, so ergibt sich:

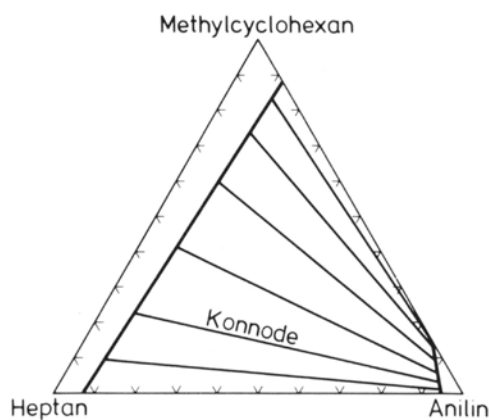
$$x_i' \cdot \gamma_i' = x_i'' \cdot \gamma_i'' \quad (2)$$

Ternäre Flüssigkeitsgemische werden im Dreiecksdiagramm dargestellt. Das Zweiphasengebiet wird durch die Binodale begrenzt. Die im Gleichgewicht befindlichen Phasen werden durch Konoden verbunden.

Beispiele für Mischungslücken:



Im ersten Fall (geschlossene Mischungslücke), der am häufigsten vorkommt, besitzt nur ein binäres Randsystem eine Mischungslücke. Es tritt ein kritischer Punkt (K) auf, an dem beide Phasen gleiche Konzentrationen besitzen.



Im zweiten Fall (offene Mischungslücke) besitzen zwei binäre Randsysteme eine Mischungslücke.

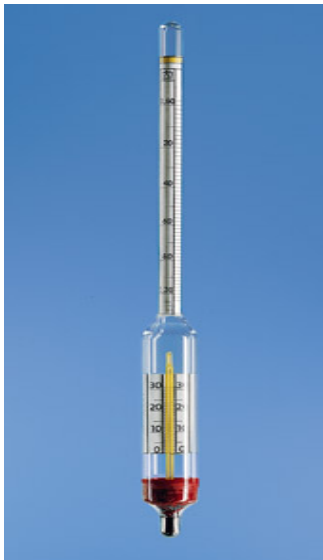
Abbildung 2: Zwei Beispiele ternärer Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (Quelle: Gmehling/Kolbe)

Ziel des Versuches ist die Bestimmung der Gemischzusammensetzung zur Charakterisierung des Zweiphasengebiets sowie die Bestimmung des Konodenverlaufs. Dabei soll die Dichte der Mischungen als Funktion über die Acetonkonzentration gemessen werden. Die Dichte wird hierbei mit einem Aräometer bestimmt.

### 3 Versuchsbeschreibung

#### 3.1 Bestimmung der Dichte für Aceton, n-Butylacetat und Ethylenglycol

Das Aräometer (siehe Abb. 3) dient u.a. zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen.



Die Dichteangabe am Aräometer erfolgt häufig in  $\text{g/cm}^3$  ( $\text{g/ml}$ ). Je nach Dichte der Flüssigkeit sinkt das Aräometer dementsprechend tief ein. Dazu wird die zu untersuchende Flüssigkeit in einen Messzylinder mit entsprechender Größe gefüllt. Es ist darauf zu achten, dass das Aräometer frei schwimmt und weder auf den Boden des Messzylinders stößt noch die Wände des Messzylinders berührt, damit es die Gleichgewichtslage erreichen kann. Dann kann die Dichte an der Skala des Aräometers abgelesen werden. Da die Dichte temperaturabhängig ist, ist für die Messung darauf zu achten, dass sowohl die Dichte als auch die Temperatur in der Flüssigkeit überall gleich ist.

Abbildung 3: typisches Aräometer zur Dichtebestimmung (Quelle: Brand GmbH + CO KG)

Das Aräometer ist zwischen den Messungen gründlich mit Aceton bzw. Mucosol® zu reinigen. Das gereinigte Aräometer darf laut Hersteller nur oberhalb der Skala angefasst werden und nicht zu tief in die zu messende Flüssigkeit getaucht werden, damit die Messwerte nicht verfälscht werden.

Zur Übung im Umgang mit dem Aräometer soll die Dichte der Stoffe n-Butylacetat und Ethylenglycol bestimmt werden und mit den Referenzdaten verglichen werden.

Stoff	Dichte $\rho$ [ $\text{g/ml}$ ] ( $20^\circ\text{C}$ )
n-Butylacetat	0,88
Ethylenglycol	1,11

Weicht die Messtemperatur von der Bezugstemperatur des Aräometers ab, so kann je nach geforderter Ablesegenauigkeit eine Korrektur vorgenommen werden, die die thermische Ausdehnung des Aräometerglases berücksichtigt.

Es gilt näherungsweise lt. Hersteller:

$$\rho_K = (1 - \delta(T - T_0))\rho \quad (3)$$

$\rho_{K_t}$  = Dichte nach Korrektur

$\delta$  = Volumenausdehnungskoeffizient des Aräometerglases =  $(25 \pm 2) 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

T = Messtemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_0$  = Bezugstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\rho$  = abgelesene Dichte g/ml

### 3.2 Bestimmung der Binodalen und Aufnahme der Kalibrierkurve für die Dichte

Es sollen insgesamt 5 binäre Lösungen (Aceton/n-Butylacetat) sowie 5 binäre Lösungen (Aceton/Ethylenglycol) entsprechend des geforderten Molenbruchs an Aceton aus Tabelle 1 (siehe Anhang) angesetzt werden. Dazu wird in den dafür vorgesehenen Erlenmeyerkolben für die Aceton/n-Butylacetat-Lösung 110 ml n-Butylacetat als feste Ausgangsmenge bzw. für die Aceton/Ethylenglycol-Lösung 110 ml Ethylenglycol als feste Ausgangsmenge vorgelegt und zum Einstellen der unterschiedlichen Konzentrationen die jeweilige Menge an Aceton über eine Bürette hinzugegeben. Der Erlenmeyerkolben wird anschließend auf eine temperierte Rührplatte für 15 min bei  $30^{\circ}\text{C}$  gerührt, um das binäre Gemisch zu temperieren. Anschließend wird die jeweilige dritte Komponente, n-Butylacetat oder Ethylenglycol, soweit hinzu gegeben bis eine zweite Phase in Form einer Trübung zu sehen ist. Die tatsächlich entstandenen Konzentrationen werden aus den entsprechenden volumetrisch bestimmten Mengen berechnet. Folgende Schritte sind für alle Gemische zu wiederholen:

1. Genaues Herstellen der binären Ausgangslösung
2. Genaues Befüllen der Bürette mit der dritten Komponenten (sorgfältiges Ablesen des Startwertes)
3. Die dritte Komponente wird unter Rühren unter Zuhilfenahme der Bürette vorsichtig zugetropft, bis sich gerade eine zweite Phase bildet. Die zweite Phase erkennt man an der auftretenden Trübung (sorgfältiges Ablesen des Endwertes). Es ist zu beachten, dass sich bei diesem Stoffsystem bei Zugabe der 3. Komponente eine anfängliche Trübung einstellen kann, die

mit der Zeit und unter Rühren wieder verschwindet. Die Phasenübergang ist dann noch nicht erreicht.

Keine Trübung



2. Phase erkennbar (Trübung)



4. Die Masse an zugegebenem Stoff wird durch Ablesen des zugegebenen Volumens bestimmt.
5. Da die Bestimmung der Dichte nur bei homogenen Gemischen funktioniert, muss Folgendes beachtet werden:
  - Liegt eine Trübung vor, muss mit Aceton zurücktitriert werden, dass die Mischung wieder klar ist. Vor der Bestimmung der Dichte wird die Menge an zurücktitrierten Aceton bestimmt und die „neue“ molare Zusammensetzung berechnet. Hier ist zu beachten, mit ausreichend Aceton zurück zu titrieren, um die heterogene Phasenbildung beim Umfüllen in den Messzylinder zu umgehen.
6. Das homogene Gemisch wird aus dem Erlenmeyerkolben vorsichtig in den Messzylinder umgefüllt.
7. Die Dichte wird wie unter 3.1 bestimmt.

Aus den gewonnenen Daten kann die Kalibrierkurve  $\rho = f(x_{\text{Aceton}})$  für die ternären Systeme erstellt werden. Dazu wird die Dichte über den Molenbruch des Acetons  $x_{\text{Aceton}}$  aufgetragen.

Nach den beschriebenen Arbeitsschritten wird zu der 1. Probe gemäß Tabelle 1 weiteres Aceton hinzugeführt und die Messung für Probe 2 startet.

**ACHTUNG:** *Organische Lösungsmittel dürfen nicht in den Ausguss gekippt werden!*

### 3.3 Bestimmung der Konoden:

Zur Bestimmung der Konoden wird ein n-Butylacetat/ Ethylenglykol -Gemisch (ges.: ca. 250 ml,  $x_{\text{n-Butylacetat}} = 0,39$ ) in einem Scheidetrichter angesetzt. Durch Zugabe von 20 ml Aceton gelangt man in das Zweiphasengebiet. Nach kräftigem Schütteln (ca. 2 min) und Absetzen wird die untere Phase in den Messzylinder abgetrennt und die Dichte bestimmt. Anschließend wird die Dichte der oberen Phase bestimmt und mit Hilfe der Kalibrierungskurve die Zusammensetzung der beiden Phasen berechnet. So erhält man die erste Konode.

Durch Zugabe von weiterem Aceton (jeweils 30 ml) können die nächsten beiden Konoden bestimmt werden. Es sind mindestens drei Konoden zu bestimmen.

#### 4 Hinweise zur Auswertung

- Zeichnen Sie die experimentell ermittelten Werte inklusive der Binodalen und der Konoden in ein Dreiecksdiagramm ein.
- Vergleichen Sie diese Werte mit Literaturdaten.
- Was glauben Sie, wie sich die Dichte eines Stoffes in einer Mischung verändert



## Literatur

- Riddick / Bunger / Sakano:  
**Organic Solvents**  
John Wiley and Sons, New York 1986
- **DECHEMA Chemistry Data Series**  
Dechema, Frankfurt am Main, 1977-1984
- Boublík / Fried / Hála:  
**The Vapour Pressures of Pure Substances**  
Elsevier, Amsterdam 1973
- Reid / Prausnitz / Poling:  
**The Properties of Gases and Liquids**  
McGraw-Hill, New York 1987
- **CRC-Handbook of Chemistry and Physics**  
CRC Press, Boca Raton 1992
- Gmehling / Kolbe:  
**Thermodynamik**  
VCH, Weinheim 1990
- Atkins:  
**Physikalische Chemie**  
VCH, Weinheim 1990
- Brdicka:  
**Grundlagen der Physikalischen Chemie**  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1958
- Stephan / Mayinger:  
**Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendung, Band 2**  
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg 1992
- Kühn/ Birret:  
**Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe**  
Ecomed Verlag, Landsberg am Lech
- Sorensen, J.M., Arlt, W.:  
**Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Ternary Systems**  
Dechema Chemistry Data Series, Vol. V, Part 2



