

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

# Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

## Protokoll

### Versuch 4

### Entmischungerscheinungen in ternären flüssigen Systemen

Betreuer: Dr. Yanchun Liu

Praktikanten: Sebastian Blanke  
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 29.11.2013

Tag der Protokollabgabe: 03.12.2013

# 1 Einleitung

Ternäre Systeme sind Gemische aus drei chemischen Komponenten. Die physikalischen Eigenschaften eines ternären Gemisches hängen von den intermolekularen Wechselwirkungen der Komponenten untereinander ab und unterscheiden sich deshalb von den Eigenschaften der Reinstoffe. Die Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften erlaubt somit einen Einblick in die Wechselwirkung der Teilchen im Gemisch.

In diesem Versuch soll die Erscheinung der Mischung und Entmischung in einem ternären Gemisch untersucht werden. Die Untersuchung der Parameter der Entmischung ist dabei nicht nur von wissenschaftlichem Interesse. Auch in der technischen Chemie wird das Phänomen bei Extraktionsprozessen gezielt genutzt. Erst die Kenntnis der genauen Bedingungen, unter denen Entmischung auftritt, und über die Verteilung der Komponenten in den einzelnen Phasen ermöglicht eine ökonomische Projektierung entsprechender Anlagen.

## 2 Theorie

### 2.1 Binäre und ternäre Systeme

Bei binären System kann grob in ideale binäre Gemische, Gemische mit Überanziehung und Gemische mit Unteranziehung unterteilt werden. In idealen binären Gemischen unterscheiden sich die Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen der beiden Komponenten nicht von den Wechselwirkungen in den Reinstoffen. Strukturell sehr ähnliche Moleküle (Benzol und Toluol) erfüllen diese Bedingung näherungsweise. In binären Gemischen mit Überanziehung sind die Wechselwirkungen im Gemisch größer als in den reinen Stoffen, was zu Phänomenen wie Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung, Volumenkontraktion und verringerten Aktivitätskoeffizienten führt. In Gemischen mit Unteranziehung sind entsprechend die Wechselwirkungen im Gemisch schwächer, sodass enthalpisch eine Phasentrennung begünstigt ist. Aus entropischen Gründen können die Komponenten dennoch unbegrenzt mischbar sein – eine Phasentrennung findet nur dann statt, wenn die Mischungs-GIBBS-Energie lokale Maxima aufweist. Außerdem kann Temperaturerhöhung zu einer Aufhebung der Phasentrennung führen (im seltenen Fall einer geschlossenen Mischungslücke auch Temperaturniedrigung).

Aus den Eigenschaften der drei denkbaren binären Systeme, die von den Komponenten eines ternären Systems gebildet werden, können auch die Eigenschaften des ternären Systems abgeschätzt werden. Bilden sich etwa in jedem Verhältnis binäre Lösungen, so ist zu erwarten, dass auch im ternären Gemisch alle Kombinationen von Mengenverhältnissen realisiert werden können. Wenn anders herum in allen drei binären Systemen große Mischungslücken auftreten, werden im ternären System Zwei- und sogar Drei-Phasengebiete auftreten. Sind zwei Paare der Komponenten eines ternären Systems unbegrenzt mischbar und das dritte Paar zeigt eine Mischungslücke, so ist im ternären System eine einfache Mischungslücke zu erwarten.

## 2.2 Phasendiagramme ternärer Systeme

Für ternäre Systeme können bei fester Temperatur und festem Druck die verschiedenen Phasengebiete in einem Dreiecksdiagramm abgegrenzt werden. In Abbildung 1 ist ein Phasendiagramm des ternären Systems aus Chloroform  $\text{CHCl}_3$ , Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  zu sehen. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass Essigsäure sowohl mit Wasser als auch Chloroform in jedem Verhältnis mischbar ist. Wasser und Chloroform bilden dagegen eine breite Mischungslücke – in Wasser sind nach [1] nur 0,8 % Chloroform (nach [2]  $8,2 \text{ g L}^{-1}$ ) löslich und Wasser löst sich in Chloroform praktisch gar nicht. Wird zu einem Zwei-Phasen-Gemisch von Wasser und Chloroform jedoch genügend Essigsäure zugegeben, bildet sich eine ternäre Lösung.

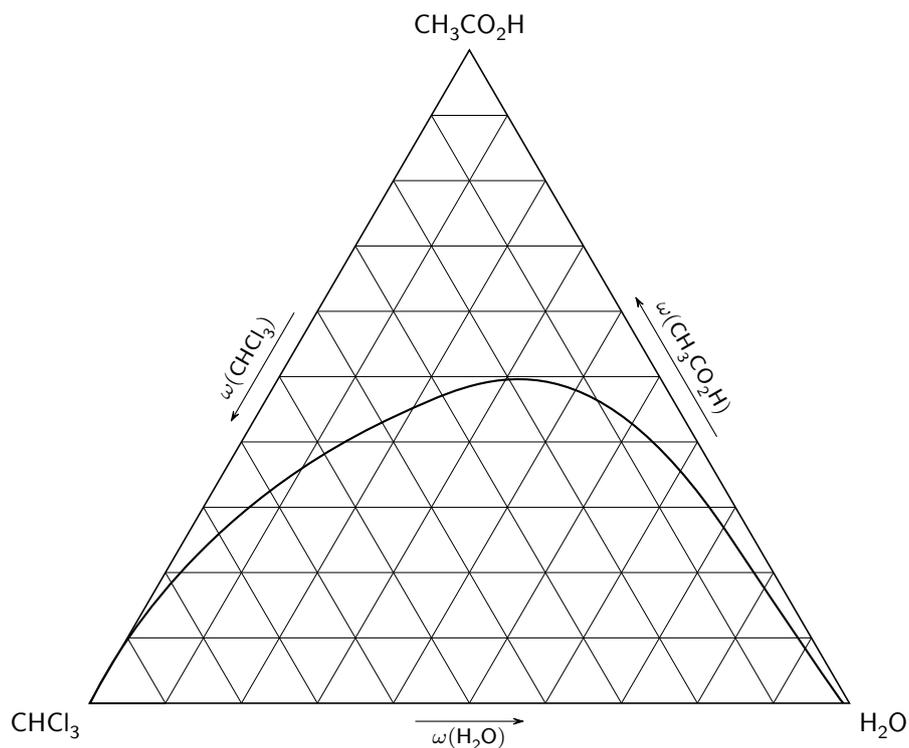


Abbildung 1: Phasendiagramm des Systems Chloroform-Wasser-Essigsäure, Binodale aus den Messungen von OTHMER und PING [1]. Zu beachten ist, dass in der Veröffentlichung von OTHMER und PING die Massenzusammensetzung (nicht die Stoffmengen­zusammensetzung) des Systems angegeben ist.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt in der Art der Bindungskräfte in den verschiedenen Stoffen. Im Wasser dominieren Wasserstoffbrückenbindungen, während im Chloroform KEESOM-Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen dominieren. In der Essigsäure finden sich sowohl Wasserstoffbrückenbindungen, die zur Bildung von Essigsäuredimeren führen, als auch KEESOM-Wechselwirkungen zwischen den Dimeren. Aufgrund dieser Eigenschaft vermag Essigsäure die Phasentrennung zwischen Wasser und Chloroform aufzuheben.

### 3 Durchführung

Drei Büretten wurden mit Chloroform  $\text{CHCl}_3$ , Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  und Essigsäure  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (Eisessig) befüllt und die Anfangsvolumina dokumentiert. Etwa 8 mL Chloroform  $\text{CHCl}_3$  wurden in einem 50 mL-Becherglas mit Rührer vorgelegt und das exakte Bürettenvolumen notiert. Es wurden etwa 0,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und dann bis zur Enttrübung des Gemisches mit Essigsäure  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  titriert. Die zugegebenen Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  wurden notiert. Anschließend wurde der Prozess mehrfach wiederholt. Nachdem etwa zwölf Messwerte aufgenommen worden waren, wurde das Gemisch in den organischen Abfall entsorgt, die Büretten neu befüllt und das Experiment wiederholt. Abschließend wurden die Geräte gereinigt.

Nach Abschluss des Experiments wurden die Werte mit einer zweiten Versuchsgruppe (Julia Gmeiner, Lisa Matthieß) ausgetauscht. Bei dieser Gruppe unterschied sich die Durchführung darin, dass zunächst  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  vorgelegt wurden und dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur Trübung titriert wurde.

### 4 Messwerte

Die Messungen wurden bei einer Raumtemperatur von 25 °C durchgeführt.

#### 4.1 Eigene Messwerte

Tabelle 1: Eigene Messwerte am ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure bei 25 °C und Normaldruck.

Messreihe 1			Messreihe 2		
Volumina im System			Volumina im System		
Chloroform $V_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ mL	Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$ mL	Essigsäure $V_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ mL	Chloroform $V_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ mL	Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$ mL	Essigsäure $V_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ mL
7,98	0,45	3,12	8,05	0,50	3,49
7,98	0,98	4,52	8,05	1,00	4,94
7,98	1,45	5,40	8,05	1,77	6,43
7,98	2,00	6,32	8,05	2,32	7,39
7,98	2,30	6,86	8,05	2,82	8,21
7,98	2,70	7,50	8,05	3,89	9,93
7,98	3,00	7,96	8,05	4,90	11,49
7,98	3,50	8,76	8,05	5,82	12,83
7,98	4,45	10,20	8,05	7,00	14,46
7,98	5,46	11,68	8,05	8,04	15,84
7,98	6,45	13,00	8,05	9,05	17,11
7,98	7,45	14,29	8,05	10,09	18,38
			8,05	11,05	19,39

## 4.2 Messwerte der zweiten Versuchsgruppe

Tabelle 2: Messwerte der Versuchsgruppe Gmeiner/Matthieß am ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure bei 25 °C und Normaldruck.

Messreihe 1			Messreihe 2		
Volumina im System			Volumina im System		
Chloroform $V_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ mL	Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$ mL	Essigsäure $V_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ mL	Chloroform $V_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ mL	Wasser $V_{\text{H}_2\text{O}}$ mL	Essigsäure $V_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ mL
9,00	0,15	1,00	9,00	0,35	1,00
9,00	0,25	2,00	9,00	0,45	2,00
9,00	0,35	3,50	9,00	0,65	5,00
9,00	0,45	4,00	9,00	1,25	6,00
9,00	0,55	5,00	9,00	1,35	8,00
9,00	0,90	6,00	9,00	2,40	10,00
9,00	1,35	8,00	9,00	3,50	12,00
9,00	2,45	10,00	9,00	4,55	14,00
9,00	3,55	12,00	9,00	6,00	18,00
9,00	4,75	16,00	9,00	8,80	20,00
9,00	7,45	20,00	9,00	10,50	24,00
9,00	10,45	24,00	9,00	14,15	28,00
9,00	14,25	24,00	9,00	18,30	28,00
			9,00	23,20	32,00

## 5 Auswertung

### 5.1 Massenanteile

Zur Berechnung der Massenanteile  $\omega$  aus den Volumina im System müssen zunächst die zugegebenen Volumina berechnet werden. Dabei gilt

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Tabelle 3: Dichten der verwendeten Stoffe nach [3], [4] und [5].

Stoff	Formel	Dichte $\frac{\rho_{25\text{ °C}}}{\text{g mL}^{-1}}$
Essigsäure	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	1,049
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	1,492
Wasser	H <sub>2</sub> O	0,998

Aus den so berechneten Massen kann über

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum_k m_k} \quad (2)$$

der Massenanteil  $\omega_i$  einer Komponente  $i$  aus der Masse  $m_i$  dieser Komponente und der Summe der Massen aller drei Komponenten  $k$  berechnet werden. Es gilt

$$\omega_i = \frac{\rho_i \cdot V_i}{\sum_k \rho_k \cdot V_k} \quad (3)$$

Beispielsweise folgt für den Massenanteil an Chloroform im ersten Messwert der ersten Serie

$$\begin{aligned} \omega_{\text{CHCl}_3} &= \frac{1,492 \text{ g mL}^{-1} \cdot 7,98 \text{ mL}}{1,492 \text{ g mL}^{-1} \cdot 7,98 \text{ mL} + 0,998 \text{ g mL}^{-1} \cdot 0,45 \text{ mL} + 1,049 \text{ g mL}^{-1} \cdot 3,12 \text{ mL}} \\ &= 76,2\% \end{aligned}$$

Analog ergeben sich die anderen Massenanteile.

Tabelle 4: Massenanteile im ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure bei 25 °C und Normaldruck, berechnet aus den eigenen Messwerten. Rundungsbedingt addieren sich die Werte einiger Zeilen nicht zu 100,0 % auf.

Messreihe 1			Messreihe 2		
Massenanteile im System			Massenanteile im System		
Chloroform	Wasser	Essigsäure	Chloroform	Wasser	Essigsäure
$\omega_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$	$\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$	$\omega_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$	$\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$
%	%	%	%	%	%
76,2	2,9	20,9	74,3	3,1	22,6
67,6	5,5	26,9	66,0	5,5	28,5
62,6	7,6	29,8	58,5	8,6	32,9
58,0	9,7	32,3	54,4	10,5	35,1
55,6	10,7	33,6	51,2	12,0	36,7
53,0	12,0	35,0	45,7	14,8	39,6
51,2	12,9	35,9	41,5	16,9	41,6
48,4	14,2	37,4	38,4	18,6	43,0
44,0	16,4	39,6	35,2	20,4	44,4
40,2	18,4	41,4	32,8	21,9	45,3
37,2	20,1	42,6	30,8	23,2	46,0
34,7	21,7	43,7	29,0	24,3	46,6
			27,7	25,4	46,9

Tabelle 5: Massenanteile im ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure bei 25 °C und Normaldruck, berechnet aus den Messwerten der Versuchsgruppe Gmeiner/Matthieß.

Messreihe 1			Messreihe 2		
Massenanteile im System			Massenanteile im System		
Chloroform	Wasser	Essigsäure	Chloroform	Wasser	Essigsäure
$\frac{\omega_{\text{CH}_3\text{Cl}}}{\%}$	$\frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\%}$	$\frac{\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}}{\%}$	$\frac{\omega_{\text{CH}_3\text{Cl}}}{\%}$	$\frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\%}$	$\frac{\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}}{\%}$
91,8	1,0	7,2	90,6	2,4	7,1
85,1	1,6	13,3	84,1	2,8	13,1
77,0	2,0	21,0	69,5	3,4	27,1
74,3	2,5	23,2	64,0	5,9	30,0
69,9	2,9	27,3	58,0	5,8	36,2
65,1	4,4	30,5	51,0	9,1	39,9
58,0	5,8	36,2	45,5	11,8	42,7
50,9	9,3	39,8	41,1	13,9	45,0
45,4	12,0	42,6	35,1	15,6	49,3
38,4	13,6	48,0	31,1	20,3	48,6
32,1	17,8	50,1	27,4	21,3	51,3
27,4	21,3	51,3	23,6	24,8	51,6
25,4	26,9	47,7	22,0	29,9	48,1
			19,1	33,0	47,9

## 5.2 Stoffmengenanteile

Die Stoffmengenanteile  $\chi_i$  berechnen sich analog zu Gleichung 2 nach

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k}, \quad (4)$$

wobei die Stoffmengen  $n$  über die Gleichung

$$n = \frac{m}{M} \quad (5)$$

aus der Masse  $m$  und der molaren Masse  $M$  zugänglich sind. Die molaren Massen berechnen sich aus den mittleren Atommassen und sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Molare Massen der verwendeten Stoffe.

Stoff	Formel	molare Masse
		$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$
Essigsäure	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	60,052
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	119,378
Wasser	H <sub>2</sub> O	18,015

Damit gilt

$$\chi_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_k \frac{m_k}{M_k}} \quad (6)$$

Erweitern mit dem Reziprok der Gesamtmasse  $m$

$$m = \sum_k m_k \quad (7)$$

liefert

$$\chi_i = \frac{\frac{m_i}{m \cdot M_i}}{\sum_k \frac{m_k}{m \cdot M_k}} \quad (8)$$

Nun können nach Gleichung 2 die Massenanteile eingesetzt werden und die Stoffmengenanteile  $\chi_i$  nach

$$\chi_i = \frac{\frac{\omega_i}{M_i}}{\sum_k \frac{\omega_k}{M_k}} \quad (9)$$

berechnet werden. Beispielsweise gilt für den Stoffmengenanteil an Chloroform im ersten Messwert der ersten Reihe

$$\chi_{\text{CHCl}_3} = \frac{\frac{76,2\%}{119,378 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{76,2\%}{119,378 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{2,9\%}{18,015 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{20,9\%}{60,052 \text{ g mol}^{-1}}} = 55,7\%$$

Analog ergeben sich die anderen Werte.

Tabelle 7: Stoffmengenanteile im ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure bei 25 °C und Normaldruck, berechnet aus den eigenen Messwerten. Rundungsbedingt addieren sich die Werte einiger Zeilen nicht zu 100,0 % auf.

Messreihe 1			Messreihe 2		
Stoffmengenanteile im System			Stoffmengenanteile im System		
Chloroform	Wasser	Essigsäure	Chloroform	Wasser	Essigsäure
$\chi_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\chi_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$	$\chi_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\chi_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$
%	%	%	%	%	%
55,7	13,9	30,4	53,2	14,6	32,2
42,9	23,2	33,9	41,5	22,9	35,6
36,3	29,3	34,4	32,4	31,5	36,1
31,1	34,5	34,4	28,1	35,9	36,0
28,7	36,7	34,5	25,1	39,0	35,8
26,2	39,3	34,4	20,6	44,0	35,4
24,6	41,0	34,3	17,6	47,4	35,0
22,3	43,4	34,3	15,5	49,8	34,6
19,0	47,0	34,0	13,6	52,3	34,1
16,5	49,9	33,7	12,2	54,1	33,6
14,6	52,2	33,2	11,2	55,7	33,2
13,1	54,2	32,8	10,3	57,0	32,7
			9,6	58,2	32,2

Tabelle 8: Stoffmengenanteile im ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure bei 25 °C und Normaldruck, berechnet aus den Messwerten Versuchsgruppe Gmeiner/Matthieß.

Messreihe 1			Messreihe 2		
Stoffmengenanteile im System			Stoffmengenanteile im System		
Chloroform	Wasser	Essigsäure	Chloroform	Wasser	Essigsäure
$\chi_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\chi_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$	$\chi_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\chi_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$
%	%	%	%	%	%
81,4	6,0	12,6	75,3	13,0	11,7
69,7	8,6	21,7	65,3	14,5	20,3
58,3	10,0	31,7	47,7	15,3	37,0
54,3	12,0	33,7	39,3	24,2	36,6
48,8	13,2	37,9	34,4	22,9	42,7
42,1	18,7	39,2	26,8	31,6	41,6
34,4	22,9	42,7	21,8	37,6	40,6
26,6	32,1	41,3	18,5	41,4	40,2
21,7	37,9	40,4	14,8	43,8	41,4
17,2	40,2	42,7	11,8	51,4	36,8
12,9	47,2	39,9	10,1	52,2	37,7
10,1	52,1	37,7	8,1	56,6	35,3
8,5	59,8	31,7	7,0	62,8	30,3
			5,7	65,7	28,6

### 5.3 Grafische Darstellung

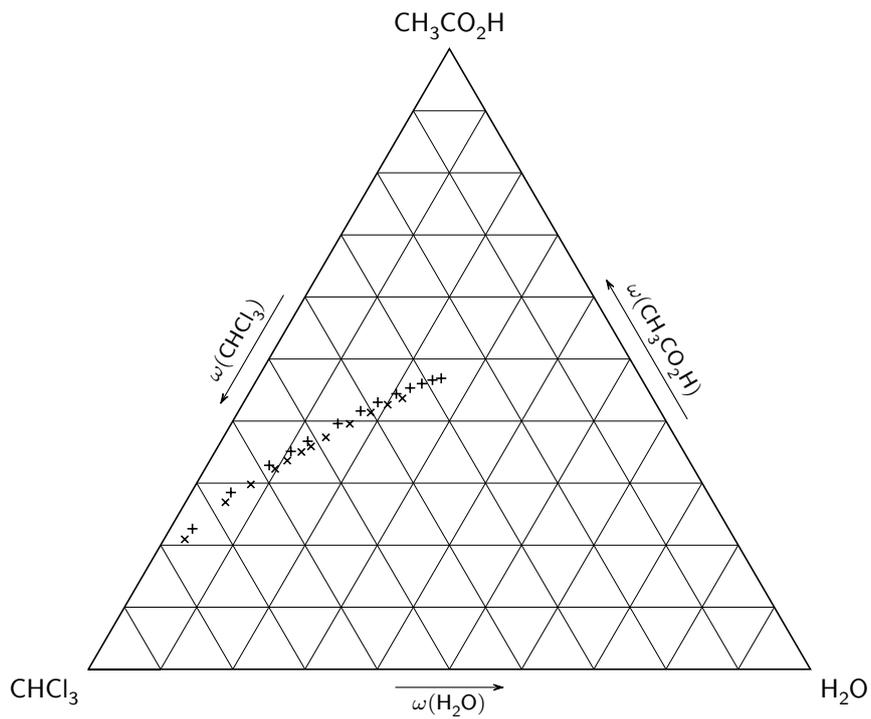


Abbildung 2: Darstellung der aus den eigenen Messungen (Messreihe 1 als Kreuze, Messreihe 2 als Pluszeichen) bestimmten Massenanteile  $\omega$ .

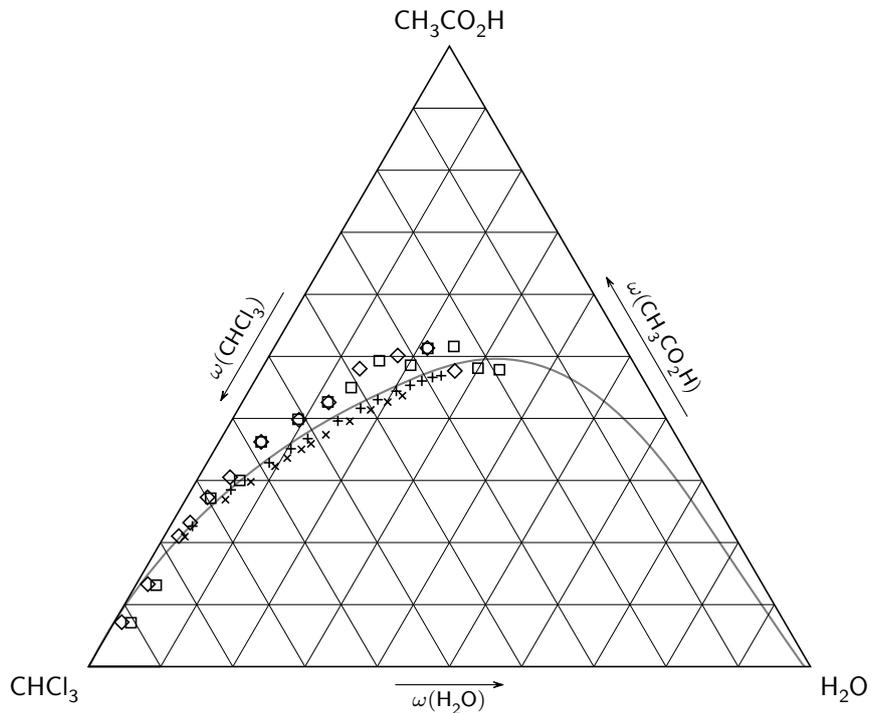


Abbildung 3: Darstellung der aus den eigenen Messungen (Messreihe 1 als Kreuze, Messreihe 2 als Pluszeichen) und den Messungen der Gruppe Gmeiner/Matthieß (Messreihe 1 als hochgestellte Quadrate, Messreihe 2 als liegende Quadrate) bestimmten Massenanteile  $\omega$  vor dem Hintergrund der Messungen von OTHMER/PING (graue Kurve).

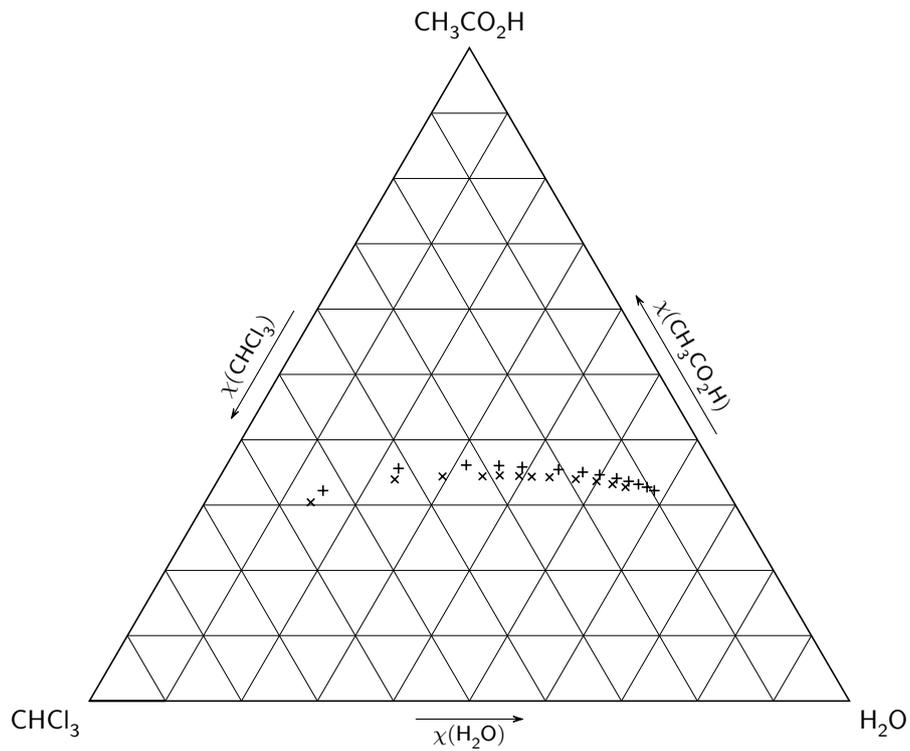


Abbildung 4: Darstellung der aus den eigenen Messungen (Messreihe 1 als Kreuze, Messreihe 2 als Pluszeichen) bestimmten Stoffmengenanteile  $\chi$ .

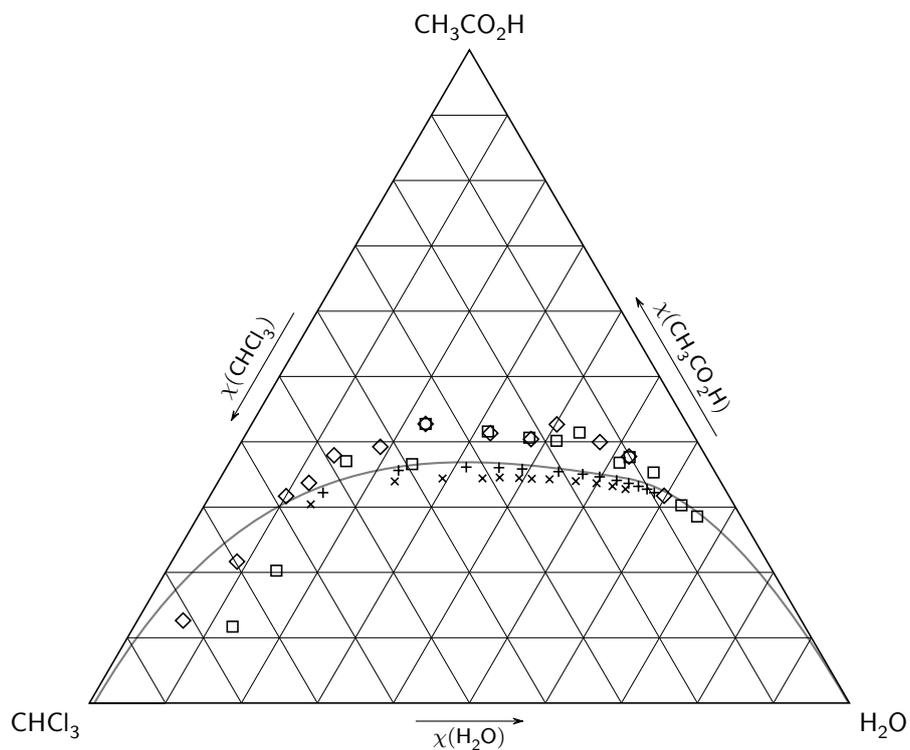


Abbildung 5: Darstellung der aus den eigenen Messungen (Messreihe 1 als Kreuze, Messreihe 2 als Pluszeichen) und den Messungen der Gruppe Gmeiner/Matthieß (Messreihe 1 als hochgestellte Quadrate, Messreihe 2 als liegende Quadrate) bestimmten Stoffmengenanteile  $\chi$  vor dem Hintergrund der aus den Messungen von OTHMER und PING berechneten Anteile (graue Kurve).

## 6 Fehler

### 6.1 Fehlerbetrachtung

Folgende Einflüsse haben zu Fehlern geführt:

- Der Magnetrührer erhitze sich während des Experiments auf etwa 30 °C. Ein Teil des Gemisches konnte sich deshalb während des Versuchs verflüchtigen. Insbesondere die späteren Messwerte beider Messreihen sind von diesem Einfluss betroffen.
- Jeder Messwert ist mit dem doppelten Burettefehler behaftet. Dieser beträgt für Chloroform und Essigsäure ±0,05 mL, für Wasser ±0,03 mL.
- Gelegentlich tropfte Lösung aus der Burette auf den Rührfisch, wodurch kleine Tropfen der Lösung (etwa 1 µL) verspritzten und so dem System verloren gingen. Insgesamt ist der Fehler jedoch kleiner als der Burettefehler.

### 6.2 Fehlerrechnung

Der Fehler eines nach Gleichung 2 berechneten Massenanteils ergibt sich nach

$$u(\omega_i) = \sum_k \left( u(\varrho_k) \cdot \left| \frac{\partial \omega_i}{\partial \varrho_k} \right| + u(V_k) \cdot \left| \frac{\partial \omega_i}{\partial V_k} \right| \right) \quad (10)$$

Zur Vereinfachung sei  $i = 1$  und die anderen Komponenten mit den Indices 2 und 3 bezeichnet:

$$u(\omega_1) = \frac{\varrho_1 \cdot \left( u(V_1) \cdot (\varrho_2 \cdot V_2 + \varrho_3 \cdot V_3) + u(V_2) \cdot \varrho_2 \cdot V_1 + u(V_3) \cdot \varrho_3 \cdot V_1 \right)}{\left( \varrho_1 \cdot V_1 + \varrho_2 \cdot V_2 + \varrho_3 \cdot V_3 \right)^2} + \frac{V_1 \cdot \left( u(\varrho_1) \cdot (\varrho_2 \cdot V_2 + \varrho_3 \cdot V_3) + u(\varrho_2) \cdot \varrho_1 \cdot V_2 + u(\varrho_3) \cdot \varrho_1 \cdot V_3 \right)}{\left( \varrho_1 \cdot V_1 + \varrho_2 \cdot V_2 + \varrho_3 \cdot V_3 \right)^2} \quad (11)$$

Unter der Annahme, dass die Verflüchtigung der Komponenten vernachlässigbar ist, für den Volumenfehler also nur der Burettefehler ausschlaggebend ist und dass aufgrund der nicht genau bekannten Temperatur des Systems die Dichte mit einem Fehler von ±0,01 g mL<sup>-1</sup> behaftet ist, ergibt sich für den Massenanteil an Chloroform im ersten Messwert der ersten Reihe ein Größtfehler von

$$u(\omega_{\text{CHCl}_3}) = \left( 1,492 \text{ g mL}^{-1} \cdot 7,98 \text{ mL} + 0,998 \text{ g mL}^{-1} \cdot 0,45 \text{ mL} + 1,049 \text{ g mL}^{-1} \cdot 3,12 \text{ mL} \right)^{-2} \cdot \left( 1,492 \text{ g mL}^{-1} \cdot \left( \pm 0,10 \text{ mL} \cdot (0,998 \text{ g mL}^{-1} \cdot 0,45 \text{ mL} + 1,049 \text{ g mL}^{-1} \cdot 3,12 \text{ mL}) \right. \right. \\ \left. \left. \pm 0,06 \text{ mL} \cdot 0,998 \text{ g mL}^{-1} \cdot 7,98 \text{ mL} \pm 0,10 \text{ mL} \cdot 1,049 \text{ g mL}^{-1} \cdot 7,98 \text{ mL} \right) \right. \\ \left. + 1,492 \text{ g mL}^{-1} \cdot \left( \pm 0,01 \text{ g mL}^{-1} \cdot (0,998 \text{ g mL}^{-1} \cdot 0,45 \text{ mL} + 1,049 \text{ g mL}^{-1} \cdot 3,12 \text{ mL}) \right. \right. \\ \left. \left. \pm 0,01 \text{ g mL}^{-1} \cdot 1,492 \text{ g mL}^{-1} \cdot 0,45 \text{ mL} \pm 0,01 \text{ g mL}^{-1} \cdot 1,492 \text{ g mL}^{-1} \cdot 3,12 \text{ mL} \right) \right) \\ = \pm 1,4 \%$$

Analog ergeben sich die anderen Größtfehler.

Tabelle 9: Größtfehler der Massenanteile im ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure bei 25 °C und Normaldruck, berechnet für die eigenen Messwerten.

Messreihe 1			Messreihe 2		
Größtfehler der Massenanteile			Größtfehler der Massenanteile		
Chloroform $u(\omega_{\text{CH}_3\text{Cl}})$ %	Wasser $u(\omega_{\text{H}_2\text{O}})$ %	Essigsäure $u(\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}})$ %	Chloroform $u(\omega_{\text{CH}_3\text{Cl}})$ %	Wasser $u(\omega_{\text{H}_2\text{O}})$ %	Essigsäure $u(\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}})$ %
±1,4	±0,5	±1,1	±1,4	±0,5	±1,1
±1,3	±0,5	±1,1	±1,3	±0,5	±1,1
±1,3	±0,6	±1,1	±1,2	±0,6	±1,1
±1,2	±0,6	±1,1	±1,2	±0,6	±1,1
±1,2	±0,6	±1,1	±1,1	±0,6	±1,1
±1,2	±0,6	±1,1	±1,1	±0,6	±1,0
±1,1	±0,6	±1,1	±1,0	±0,6	±1,0
±1,1	±0,6	±1,0	±0,9	±0,6	±1,0
±1,0	±0,6	±1,0	±0,9	±0,6	±0,9
±1,0	±0,6	±1,0	±0,8	±0,6	±0,9
±0,9	±0,7	±0,9	±0,8	±0,6	±0,9
±0,9	±0,7	±0,9	±0,8	±0,6	±0,9
			±0,7	±0,7	±0,8

Für die Messwerte der Gruppe Gmeiner/Matthieß kann aufgrund der Unkenntnis der genauen Versuchsparameter der Fehler nicht abgeschätzt werden.

Auf eine explizite Fehlerrechnung für die Stoffmengenanteile wird aus Zeitgründen verzichtet. Abschätzend lässt sich sagen, dass aufgrund der hohen Dichte und molaren Masse von Chloroform der Fehler für die ersten Messungen im Bereich von ±3 % liegt, für spätere Messungen unter ±1 %.

## 7 Zusammenfassung

Die Binodale des ternären Systems Chloroform-Wasser-Essigsäure wurde mittels Trübungstiteration bestimmt und auf den Seiten 9 bis 10 dargestellt.

## 8 Diskussion

### 8.1 Diskussion der Diagramme

Die erhaltenen Diagramme zeigen einen Teil der Binodalen, die die Mischungslücke zwischen Chloroform und Wasser im ternären System Chloroform-Wasser-Essigsäure begrenzt. Aus ihnen lässt sich ablesen, dass Essigsäure die Entmischung zwischen Chloroform und Wasser aufzuheben vermag. Ab einem Massenanteil von etwa 57 % Essigsäure können Wasser und Chloroform dabei im ternären System in jedem Verhältnis vorliegen. Auf Stoffmengen bezogen liegt dieser Punkt bei einem Stoffmengenanteil von etwa 37 % Essigsäure. Die Begründung dafür, dass Essigsäure die Phasentrennung aufzuheben vermag, findet sich in Abschnitt 2.2.

### 8.2 Vergleich mit der Literatur

Die erhaltenen Binodalen stimmen visuell gut mit den Ergebnissen von OTHMER und PING überein. Die Abweichungen sind jedoch bei der ersten Messreihe teilweise größer als die Fehlerabschätzung vermuten lässt. Da die jeweils ersten Werte dieser Messung besser mit der Kurve aus der Literatur übereinstimmen und zusätzlich die besser übereinstimmende zweite Kurve in einem engeren zeitlichen Rahmen aufgenommen wurde, ist denkbar, dass die Abweichungen mit der Flüchtigkeit der Komponenten des Systems zu tun haben könnten.

OTHMER und PING geben in ihrer Veröffentlichung an, die Binodale mittels Trübungstiteration (*turbidity titration*) bestimmt zu haben. Sie beschreiben jedoch den Vorgang nicht genau. Insbesondere ist nicht klar, welche Komponenten sie vorgelegt haben und mit welcher titriert wurde. Außerdem geben sie keine Fehlergrenzen an, sodass auch denkbar ist, dass ihre Werte ähnlich hohe Ungenauigkeiten wie unsere aufweisen. Dann wäre zum Vergleich der Kurven der doppelte Fehler heranzuziehen – innerhalb dieses Intervalls stimmen beide Kurven überein.

### 8.3 Vergleich mit der anderen Gruppe

Beim Vergleich unserer Werte mit den Werten der zweiten Versuchsgruppe fällt auf, dass die Binodale der Gruppe Gmeiner/Mattieß zu höheren Anteilen an Essigsäure verschoben ist. Sie stimmt außerdem weniger gut mit der Kurve von OTHMER und PING überein. Grundsätzlich kommen hierfür zwei Erklärungsansätze infrage:

- Je nachdem welche Komponenten vorgelegt werden und mit welcher Komponente titriert wird, wird eine leicht unterschiedliche Kurve erhalten. Dies ist insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass sich in ternären Systemen metastabile Zustände ausbilden können, die Experimente jedoch relativ schnell durchgeführt werden, denkbar.
- Die andere Versuchsgruppe hat größere Fehler gemacht, die uns nicht bekannt sind.

Auf jeden Fall scheint es sich um einen systematischen Fehler zu handeln. Der Vergleich mit weiteren Versuchsgruppen wird zeigen, welcher der beiden Erklärungsansätze zutrifft.

## 9 Literatur

- [1] <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je60005a011>  
Donald F. OTHMER and PING Liang Ku: Solubility Data for Ternary Systems – Acetic Acid and Formic Acid Distribution between Chloroform and Water. Journal of Chemical and Engineering Data, 1960.
- [2] <http://de.wikipedia.org/wiki/Chloroform>
- [3] <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&brand=SIAL&productNumber=695092>  
(abgerufen am 01.12.2013, 20:04)
- [4] <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&brand=ALDRICH&productNumber=324019>  
(abgerufen am 01.12.2013, 20:12)
- [5] [https://de.wikipedia.org/wiki/Eigenschaften\\_des\\_Wassers](https://de.wikipedia.org/wiki/Eigenschaften_des_Wassers)  
(abgerufen 02.12.2013, 14:13)