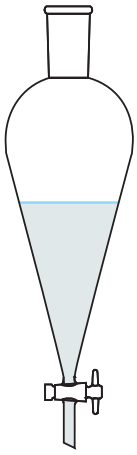
E Homogene / inhomogene Mischungen und Entmischungsdiagramme

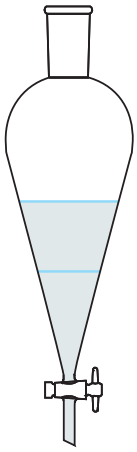
1 Homogene / inhomogene Mischungen

Es gibt Flüssigkeiten, die bilden beim Mischen eine klare und einheitlich aussehende Lösung. Solche Mischungen, bei denen man nicht auf den ersten Blick entscheiden kann, ob es sich um ein Gemisch oder einen Reinstoff handelt, nennt man **homogene Mischungen**.



homogene Mischung
(eine Phase)

Daneben gibt es aber auch Flüssigkeiten, die sich beim Zusammengiessen nicht vollständig mischen wollen: Es bilden sich zwei unterschiedliche Phasen. Das heisst, es entsteht keine einheitlich aussehende Lösung. Stattdessen ist eine deutliche (horizontale) Trennlinie sichtbar. Die Phase mit der grösseren Dichte befindet sich unterhalb dieser Trennlinie. Jene mit der kleineren Dichte schwimmt oben auf. Man sagt, die Mischung sei **inhomogen**.



inhomogene Mischung
(zwei Phasen)

Man kann nun die beiden Phasen eines inhomogenen Gemisches genauer untersuchen. Dabei stellt man fest, dass sie keineswegs den beiden ursprünglich zusammen gemischten Reinstoffen entsprechen. In den meisten Fällen löst sich ein kleiner Teil der einen Komponente in der anderen und umgekehrt!

Beispiel 1: Eine Mischung von gleichen Mengen Methanol und Cyclohexan ist bei Raumtemperatur (25 °C) nicht homogen. Es bilden sich zwei Phasen. Die im Gefäss unten liegende Phase besteht hauptsächlich aus Methanol. Sie enthält aber trotzdem noch etwa 34.1 Massen-% (Massenprozent) Cyclohexan. Dies bedeutet, dass in einer 100 g Probe dieser Phase 65.9 g Methanol und 34.1 g Cyclohexan enthalten sind.

Umgekehrt besteht auch die oben schwimmende Phase nicht aus reinem Cyclohexan. Sie enthält 4.95 Massen-% Methanol.

Für ein Gemisch aus *zwei* Komponenten A und B lässt sich die Zusammensetzung in Massenprozent (Symbol: w) wie folgt aus den Massen m_A und m_B berechnen:

Komponente A: $$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot 100\% \quad (1)$$

Komponente B: $$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot 100\% \quad (2)$$

Zudem gilt immer: $$w_A + w_B = 100\% \quad (3)$$

Aus der Angabe von w_A lässt sich also immer sofort w_B berechnen und umgekehrt!

Schon dieses erste Beispiel zeigt, dass man sehr vorsichtig sein muss mit Aussagen wie: "Methanol und Cyclohexan sind nicht mischbar!". Sie mischen sich doch. Zwar nur teilweise, aber immerhin!

2 Faktoren, welche die Eigenschaften von Mischungen beeinflussen

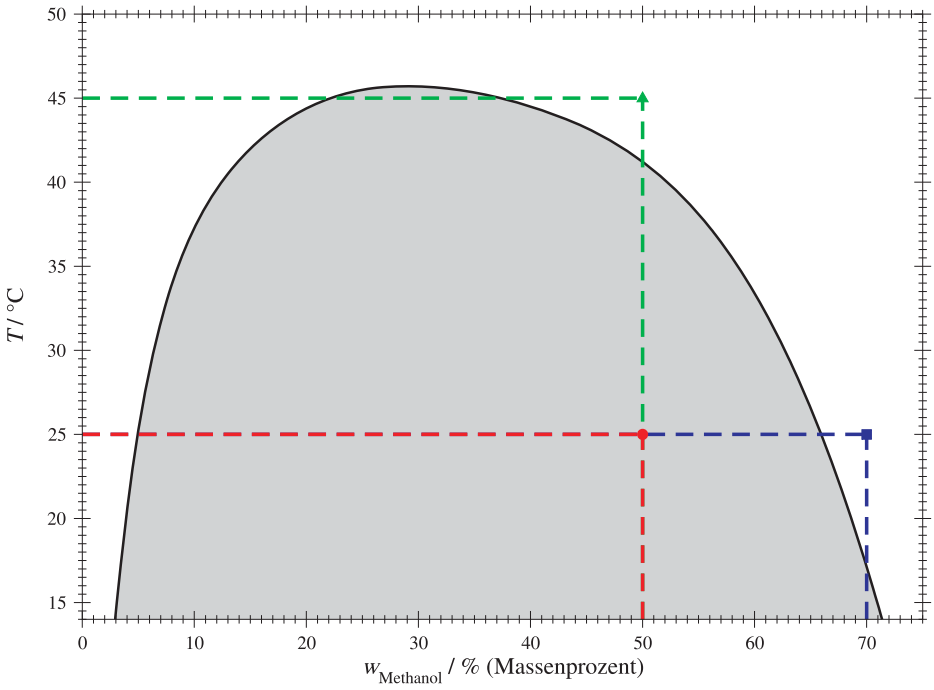
Ob sich zwei Flüssigkeiten homogen oder inhomogen mischen, hängt allerdings nicht nur davon ab, welche Stoffe man verwendet.

Ein zweiter entscheidender Parameter ist die *Temperatur*. Es kann beispielsweise sein, dass bei einer Temperaturänderung aus einer ursprünglich inhomogenen Mischung plötzlich eine homogene wird oder umgekehrt.

Ein letzter wichtiger Faktor ist das *Mischungsverhältnis* der beiden Flüssigkeiten.

3 Entmischungsdiagramme

Es ist zweckvoll, die Eigenschaften von Mischungen zweier Flüssigkeiten in einem Diagramm festzuhalten. Ein solches Diagramm ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Man nennt es **Entmischungsdiagramm**. Dies deshalb, weil man aus ihm ablesen kann, ob sich ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten nach dem Zusammengiessen entmischt (also zwei Phasen gebildet werden) oder nicht.



Entmischungsdiagramm von Methanol und Cyclohexan
(die Bedeutung der eingezeichneten Punkte und Linien wird in Beispiel 2 erklärt)

Auf der horizontalen Achse des Diagramms wird die Zusammensetzung des Gemisches in Massenprozenten aufgetragen. Die vertikale Achse enthält die Temperatur. Das sind gerade die beiden Grössen, von denen wir im vorhergehenden Kapitel gesagt haben, dass sie entscheidend sind, ob sich zwei Flüssigkeiten homogen oder inhomogen mischen.

Das Diagramm selbst besteht aus einem grauen Gebiet, das von einer Kurve umrandet wird.

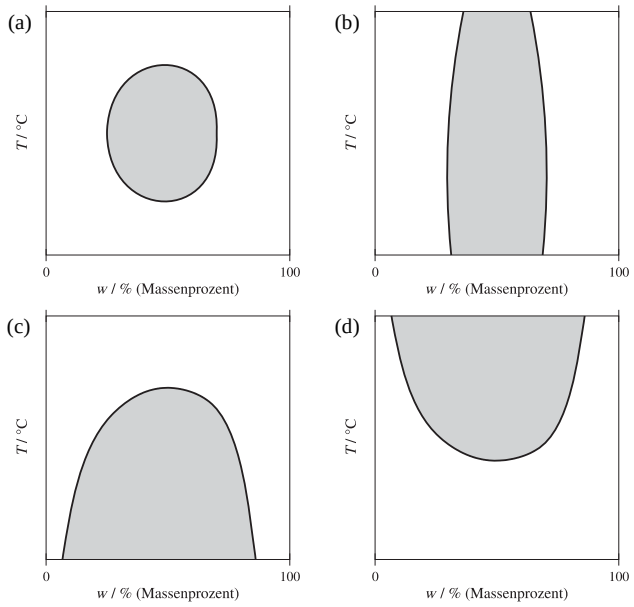
Wenn man entscheiden will, wie sich zwei Flüssigkeiten mischen, muss im Diagramm ein Punkt eingezeichnet werden, dessen Koordinaten aus den Massenprozenten der Lösung und der Temperatur bestehen. Kommt dieser Punkt in die *graue Fläche* zu liegen, dann *mischen* sich die beiden Flüssigkeiten *nicht homogen*. Liegt er ausserhalb, entsteht hingegen eine homogene Lösung.

Beispiel 2: Bleiben wir beim Mischen von Methanol und Cyclohexan. Wir wollen 50 g Methanol und 50 g Cyclohexan bei Raumtemperatur (25 °C) zusammengiessen. Dies ergibt gemäss Gleichung (1) ein Gemisch von $w_{\text{Methanol}} = \frac{50\text{g}}{50\text{g} + 50\text{g}} \cdot 100\%$ = 50 Massen-%. Man muss im Diagramm also bei (50% | 25 °C) einen Punkt einzeichnen (runder Punkt •). Er liegt ganz klar im grauen Bereich! Deshalb bildet das erzeugte Gemisch keine homogene Lösung.

Hätten wir allerdings unter den gleichen Bedingungen 70 g Methanol und 30 g Cyclohexan zusammengemischt ($w_{\text{Methanol}} = 70$ Massen-% gemäss Gleichung (1)), dann würde der Punkt bei (70% | 25 °C) liegen (viereckiger Punkt ■), also ausserhalb des grauen Bereichs und die Lösung wäre homogen!

Als Alternative hätten wir das ursprüngliche Gemisch auch einfach auf 45 °C erwärmen können (dreieckiger Punkt ▲) und die Lösung wäre auch homogen geworden.

Je nach den verwendeten Substanzen können die grauen Bereiche in den Entmischungsdiagrammen andere Formen besitzen. In der folgenden Abbildung sind ein paar häufig vorkommende Möglichkeiten dargestellt.



Verschiedene mögliche Arten von Entmischungsdiagrammen

Abbildung (b) zeigt ein Beispiel, bei dem sich das graue Gebiet über den ganzen Temperaturbereich erstreckt. In diesem Fall ist es also für viele Mischungen nicht möglich, durch eine Temperaturänderung aus einem inhomogenen Gemisch ein homogenes zu erhalten.

In Abbildung (c) besitzt das graue Gebiet ein Temperatur-Maximum. Oberhalb dieser bestimmten Temperatur sind deshalb alle Mischungen homogen.

Genau das Gegenteil ist in Abbildung (d) der Fall. Hier besitzt das graue Gebiet ein Temperatur-Minimum. Deshalb ist es stets möglich, jedes inhomogene Gemisch durch Abkühlen in eine homogene Mischung zu überführen.

Ähnliche Überlegungen können schliesslich auch für den letzten Fall (a) angestellt werden.

Ungeachtet dieser Unterschiede ist es in allen vier Fällen möglich, aus einer inhomogenen Mischung eine homogene zu erhalten, wenn man bei konstanter Temperatur kontinuierlich mehr von einer der beiden reinen Flüssigkeiten zur Mischung gibt.

Beispiel 3: Mischen wir 50 g Methanol mit 50 g Cyclohexan, entsteht eine inhomogene Mischung beider Flüssigkeiten.

Fügen wir zu dieser Mischung weiter 150 g Methanol dazu, ist der Massenanteil Methanol 80 Massen-%. Im Diagramm liegt der Punkt (80%|25 °C) ausserhalb des grauen Bereichs. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich wieder homogen.

Vergleicht man die vier Abbildungen miteinander, dann fällt auf, dass sich das graue Gebiet nie über die ganze Fläche des Diagramms erstreckt. Es gibt also stets Bedingungen, unter denen sich zwei Flüssigkeiten homogen mischen. Dies ist selbst für eine Mischung von Hexan und Wasser der Fall. Eine Ausnahme ist allerdings das System Quecksilber/Wasser. Diese beiden Flüssigkeiten weisen tatsächlich eine praktisch völlige Unlöslichkeit auf.

4 Prozentuale Zusammensetzung der Phasen von inhomogenen Gemischen

Aus einem Entmischungsdiagramm kann man aber mehr ablesen als nur die Information, ob sich zwei Flüssigkeiten homogen mischen oder nicht. Falls diese ein inhomogenes Gemisch bilden, lässt sich aus dem Diagramm auch die Zusammensetzung der beiden Phasen bestimmen.

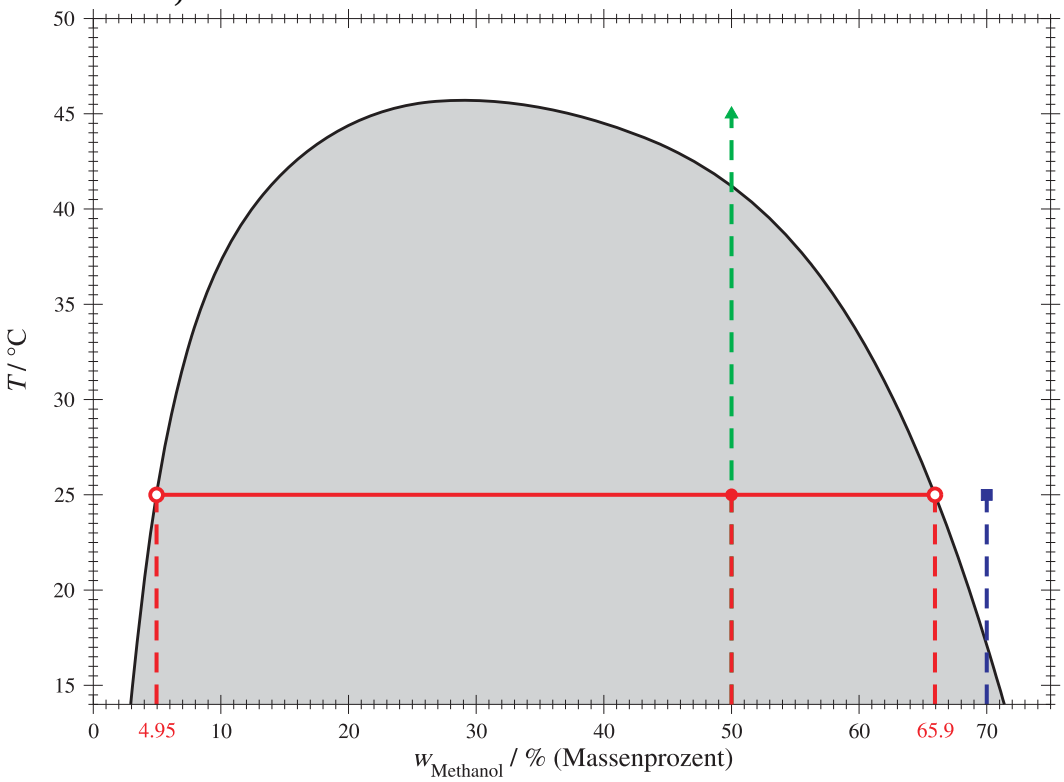
Um zu erklären, wie das funktioniert, machen wir ein Beispiel und kehren dazu zu unseren Methanol-Cyclohexan-Mischungen zurück.

Beispiel 4: Wir wissen, dass eine Gemisch von 50 Massen-% Methanol und 50 Massen-% Cyclohexan bei Raumtemperatur eine inhomogene Mischung bildet (runder Punkt • im Diagramm auf Seite 2). Die Zusammensetzung der beiden Phasen wird wie folgt bestimmt:

1. Lege durch den runder Punkt (•) eine horizontale Gerade.
2. Schneide diese Gerade mit der Kurve, welche das graue Gebiet umrandet. Es gibt normalerweise zwei Schnittpunkte.
3. Fahre von den Schnittpunkten vertikal nach unten und lies auf der horizontalen Achse die Massenprozente der beiden Phasen ab.

Die obigen drei Schritte sind in der Abbildung auf der folgenden Seite illustriert. Ausgehend vom runder Punkt (•) erhält man für die eine Phase zirka 5.0 Massen-% Methanol, für die andere 65.9 Massen-% Methanol. Der eine der beiden Werte ist also kleiner, der andere grösser als die ursprünglich zum Mischen verwendeten 50 Massen-% Methanol.

Bei den anderen beiden Punkten (viereckig ■ und dreieckig ▲) ist das oben beschriebene Vorgehen nicht nötig. In beiden Fällen besteht das Gemisch nicht aus zwei, sondern nur aus einer Phase. Diese besitzt natürlich die gleiche Zusammensetzung, in der die beiden Flüssigkeiten gemischt wurden (also 70 Massen-% Methanol für den viereckigen respektive 50 Massen-% für den dreieckigen Punkt).



Zusammensetzung der Phasen einer inhomogenen Mischung von Methanol und Cyclohexan

5 Zusammenfassung

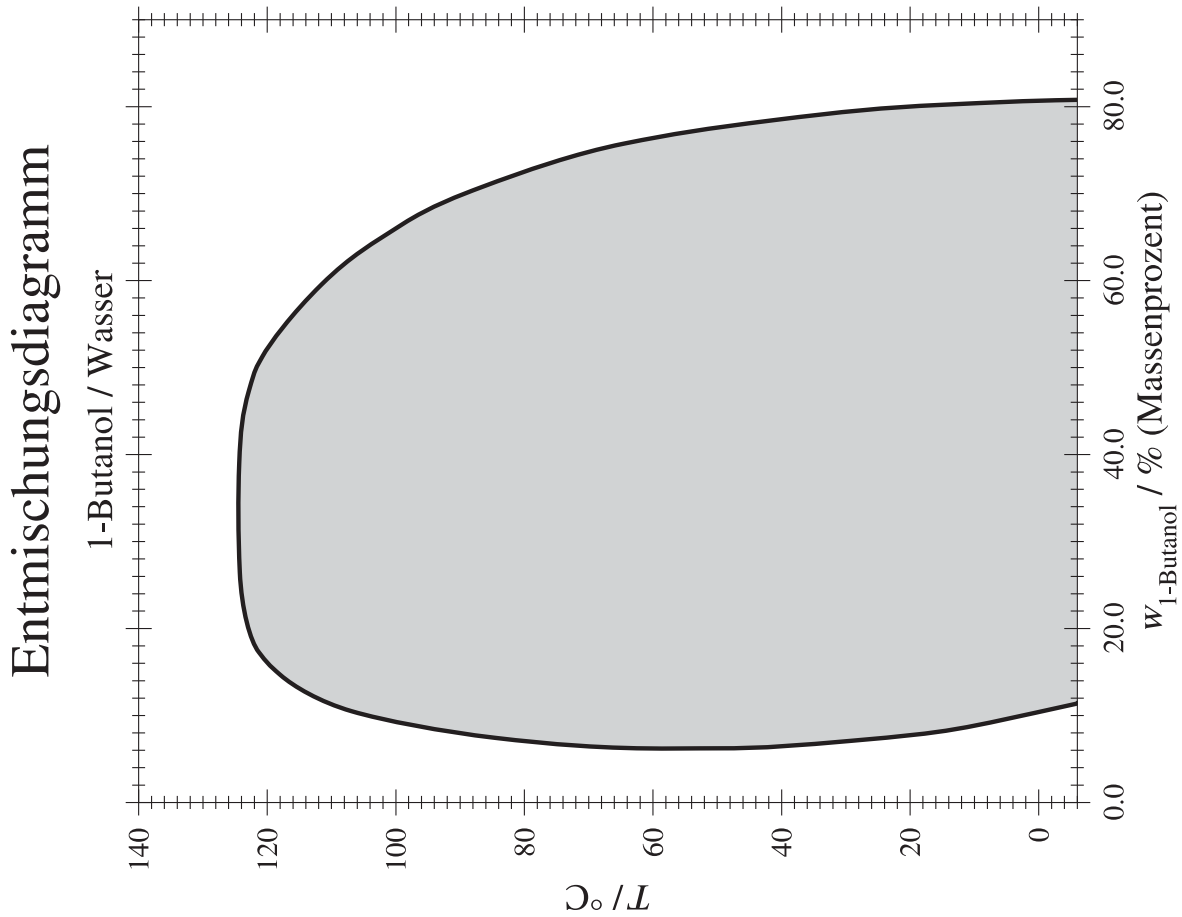
Wir haben in diesem Text gesehen, dass

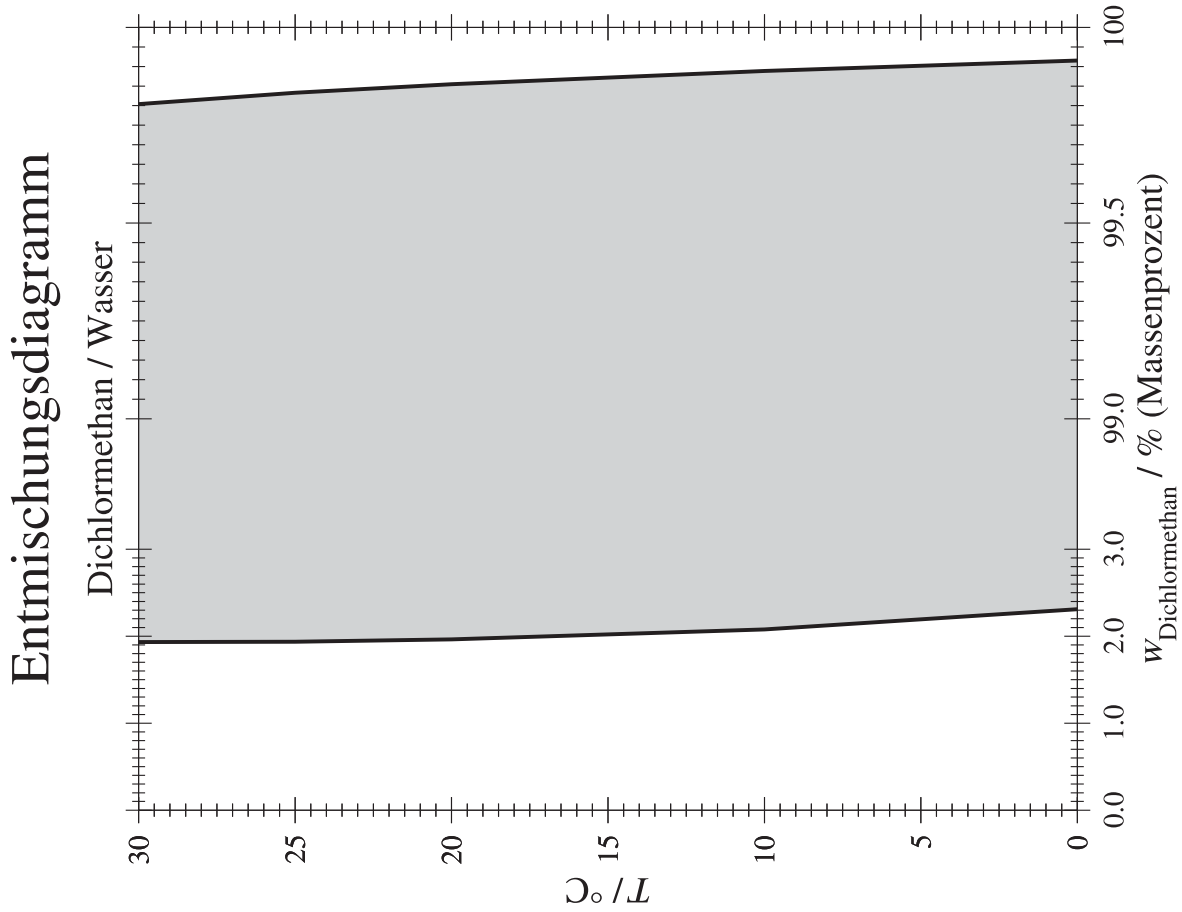
- beim Mischen von zwei Flüssigkeiten homogene oder inhomogene Mischungen entstehen,
- die Eigenschaften von Mischungen zweier Flüssigkeiten von den verwendeten Substanzen, der Temperatur und dem Mischungsverhältnis abhängen,
- Entmischungsdiagramme benutzt werden können, um die prozentuale Zusammensetzung der Phasen von homogenen und inhomogenen Mischungen zu bestimmen.

Auf der folgenden Seite sind zwei weitere Entmischungsdiagrammen abgebildet.

Die Daten für alle dargestellten Entmischungsdiagramme stammen aus:

Sørensen J.M., Arlt W.: Dechema Chemistry Data Series: Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection – Binary Systems. Volume V, Part 1. Frankfurt am Main 1979 (Dechema).


Entmischungsdiagramm
1-Butanol / Wasser
T / °C
140
120
100
80
60
40
20
0
0.0
20.0
40.0
60.0
80.0
w1-Butanol / % (Massenprozent)


Entmischungsdiagramm
Dichlormethan / Wasser
T / °C
30
25
20
15
10
5
0
0.0
1.0
2.0
3.0
99.0
99.5
100
wDichlormethan / % (Massenprozent)

F Löslichkeitsparameter

Beim Mischen zweier flüssiger Reinstoffe werden die bestehenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen aufgehoben und durch neue, andere Wechselwirkungen ersetzt. Reinstoffe können homogen gemischt werden, wenn der Energieinhalt der kleinsten Teilchen in der Mischung kleiner als jener in den Reinstoffen vor dem Mischen ist.

Basierend auf diesem *Prinzip des Energieminimums* wurden Kenngrössen entwickelt, so genannte Löslichkeitsparameter δ, mit derer Hilfe abgeschätzt werden kann, ob zwei Stoffe homogen mischbar sind oder nicht. Sie erlauben auch abzuschätzen, ob beispielsweise Kunststoffe oder andere molekulare Feststoffe in einem Lösungsmittel löslich sein könnten. Mit dieser einfachen Modellvorstellung kann man also auf entsprechende Experimente verzichten und somit Zeit, Geld und Ressourcen sparen.

Es ist klar, dass bei der Beurteilung des Mischverhaltens zweier Reinstoffe die zwischenmolekularen Wechselwirkungen (Dipol/Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoff-Brücken und Van-der-Waals-Kräfte) eine zentrale Rolle spielen.

Der Parameter δ_t ist ein Mass für die totale Stärke des Zusammenhalts zwischen den Molekülen einer Sorte. Er berücksichtigt alle Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Sein Vorteil ist, dass er relativ einfach aus experimentellen Daten berechnet werden kann.

Die Anwendung des Parameters δ_t führt allerdings nicht immer zu befriedigenden Voraussagen, denn natürlich spielen nicht nur die gesamte Stärke, sondern auch die *Art* und der *Anteil* der verschiedenen zwischenmolekularen Wechselwirkungen eine Rolle. Daher hat Hansen vorgeschlagen, die totale Stärke aufzuteilen auf Anteile der einzelnen zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Dabei gilt folgende Beziehung:

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_v^2}$$

δ_d: Mass für die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen
δ_h: Mass für die Wasserstoff-Brücken
δ_v: Mass für die Van-der-Waals-Kräfte

Je grösser der Anteil einer zwischenmolekularen Wechselwirkung ist, desto grösser ist der entsprechende Beitrag zur gesamten Wechselwirkung. Beim Wasser beispielsweise wird die Stärke der Wechselwirkung vor allem durch die Wasserstoff-Brücken bestimmt und beim Heptan hingegen nur durch die Van-der-Waals-Kräfte.

Die Aufteilung auf die drei Parameter entspricht einem mathematischen Modell auf Grund experimenteller Daten und entspricht nicht in jedem Fall der chemischen Realität. Cyclohexan-Moleküle bilden beispielsweise keine Wasserstoff-Brücke aus, obschon ein Parameter δ_h für die Wasserstoff-Brücken angegeben ist.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Löslichkeitsparameter einiger Flüssigkeiten. Die Daten stammen aus Barton A.F.M.: CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters. Boca Raton 1991, 2nd Edition (CRC Press).

Flüssigkeit	δ_d **(Dipol/Dipol-Wechselwirkungen)**	δ_h **(Wasserstoff-Brücken)**	δ_v **(Van-der-Waals-Kräfte)**	δ_t **(totale Stärke)**
Wasser	16.0	42.3	15.6	47.8
Ethanol	8.8	19.4	15.8	26.5
1-Propanol	6.8	17.4	16.0	24.5
1-Butanol	5.7	15.8	16.0	23.1
1-Hexanol	4.3	13.5	15.8	21.2
Aceton (Propanon)	10.4	7.0	15.5	20.0
Dichlormethan	6.3	6.1	18.2	20.3
Hexan	0.0	0.0	14.9	14.9
Heptan	0.0	0.0	15.3	15.3
Oktan	0.0	0.0	15.5	15.5
Cyclohexan	0.0	0.2	16.8	16.8

Hansen Löslichkeitsparameter der verwendeten Reinstoffe in $(J/cm^3)^{1/2}$