

# Kryoskopie

## Ziel des Versuchs

Kennenlernen der Schmelzpunktniedrigung als eine der „kolligativen“ Eigenschaften, die nur von der Stoffmenge der gelösten Substanz, nicht aber von deren Art abhängen.

Anwendungen: Molmassebestimmungen (nur von historischem Interesse)  
Untersuchung der Dissoziation und der Assoziation von Molekülen in Lösungen  
Konzentrationsbestimmungen von Lösungen

## Vorausgesetzte Kenntnisse

Stoffmenge, Molmasse, Molenbruch, Molalität, Begriff „Phase“, Phasengleichgewichte (Verdampfung, Schmelzen und Sublimation, Phasenumwandlungsenthalpien, Clausius-Clapeyron-Gleichung), Raoult'sches Gesetz  
Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung

## Theoretische Grundlagen

### Zustandsdiagramme

Phasengleichgewichte lassen sich übersichtlich in sogenannten Zustandsdiagrammen veranschaulichen. Bei einem reinen Stoff ist das z. B. die Temperaturabhängigkeit des Druckes, bei dem zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht vorliegen ( $p - T$ -Diagramm, Abb. (1)).

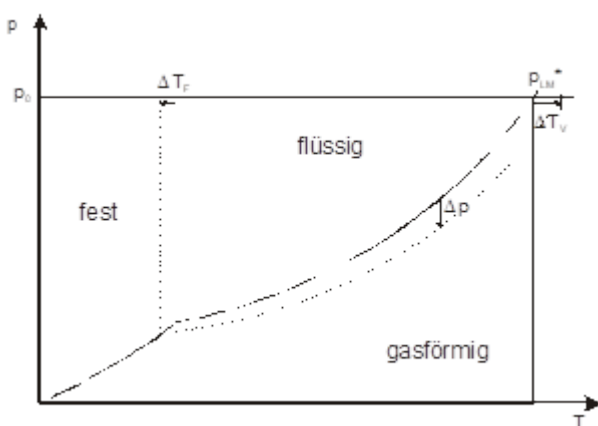


Abbildung 1

Entlang der Dampfdruckkurve sind die flüssige und die Gasphase miteinander im Gleichgewicht, entlang der Sublimationskurve sind es die feste und die Gasphase. Am „Tripelpunkt“ sind die Dampfdrücke von fester und flüssiger Phase gleich, hier liegen also alle drei Phasen nebeneinander im Gleichgewicht vor. Die

Phasengrenzlinie fest-flüssig („Schmelzdruckkurve“) verläuft im

angegebenen Druckmaßstab fast senkrecht (warum?). Deshalb fällt der Schmelzpunkt auch bei einem höheren Druck  $p_0$  (z. B. 1013 hPa) praktisch mit dem Tripelpunkt zusammen.



## Dampfdruckerniedrigung

Wird eine Substanz  $B$ , die selber nicht verdampft, im Lösungsmittel  $LM$  gelöst, sinkt der Dampfdruck der Lösung auf den durch das Raoult'sche Gesetz gegebenen Wert

$$p_{Lsg} = a_{LM} \cdot p_{LM}^* \quad (1)$$

ab, wobei  $p_{LM}^*$  der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und  $a_{LM}$  dessen Molenbruchaktivität sind (Abb. (1), gestrichelte Kurve).

In idealen Systemen generell und in realen Systemen bei Molenbrüchen nahe eins („fast reines Lösungsmittel“) stimmt die Molenbruchaktivität mit dem Molenbruch überein. Damit wird der Dampfdruck

$$p_{Lsg} = x_{LM} \cdot p_{LM}^* \quad (1a)$$

Für die Dampfdruckerniedrigung  $\Delta p = p_{LM}^* - p_{Lsg}$  gilt somit

$$\Delta p = (1 - x_{LM}) \cdot p_{LM}^* \quad (2)$$

was gleichbedeutend ist mit

$$\Delta p = x_B \cdot p_{LM}^* \quad (2a)$$

Die Dampfdruckerniedrigung bewirkt, dass der Siedepunkt mit dem Molenbruch  $x_B$  des Gelösten steigt, während die Schmelztemperatur abnimmt (*letzteres nur unter der meist erfüllten Voraussetzung, dass beim Erstarren das **reine** Lösungsmittel ausfriert (keine Bildung von Mischkristallen)*).

Da die Anstiege der Sublimations- und der Dampfdruckkurve durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{trs}H}{RT^2} \cdot p \quad (3)$$

festgelegt sind ( $\Delta_{trs}H$  ist die Sublimations- bzw. die Verdampfungsenthalpie), kann aus der Dampfdruckerniedrigung (vgl. Gl. (2a)) sehr einfach die zugehörige Änderung der Siede- bzw. der Schmelztemperatur berechnet werden:

## Schmelzpunktserniedrigung

Für die Erhöhung der Siedetemperatur folgt direkt aus (2a) und (3):

$$\Delta T_{vap} = \frac{RT_{vap}^2}{\Delta_{vap}H} \cdot x_B$$

( $\Delta_{vap}H$  Verdampfungsenthalpie).



Bei der Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung ist zu beachten, dass ein Schnittpunkt der Dampfdruck- und der Sublimationskurve nur auftreten kann, wenn beide Kurven unterschiedliche Anstiege haben. Die Schmelzpunktserniedrigung hängt deshalb von der **Differenz** der Sublimations- und der Verdampfungsenthalpie ab, also von der Schmelzenthalpie  $\Delta_{fus}H$  (nachrechnen, siehe anzugebende Werte Teil B!):

$$\Delta T_{fus} = \frac{-RT_{fus}^2}{\Delta_{fus}H} \cdot x_B$$

Für genügend verdünnte Lösungen wird anstelle des Molenbruchs die Molalität

$$c_{m,B} = \frac{m_B}{M_B \cdot m_{LM}}$$

der gelösten Substanz  $B$  verwendet, die mit dem Molenbruch und der Molmasse  $M_{LM}$  des Lösungsmittels wie folgt zusammenhängt:

$$x_B \approx c_{m,B} \cdot M_{LM} \quad (\text{gültig für } x_B \ll 1).$$

Für die Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich damit die im Versuch verwendete Gleichung

$$\Delta T_{fus} = K \cdot c_{m,B} \quad (4)$$

Dabei ist

$$K = \frac{-RT_{fus}^2}{\Delta_{fus}H_{LM}} \cdot M_{LM}$$

die kryoskopische Konstante des Lösungsmittels.

Die „kolligativen“ Eigenschaften (Dampfdruck- und Schmelzpunktserniedrigung sowie die Siedetemperaturerhöhung und der osmotische Druck) hängen unter den gemachten Voraussetzungen allein vom Molenbruch des Gelösten ab, nicht aber von seiner chemischen Zusammensetzung. Insbesondere zählen bei Elektrolyten die Kationen und die Anionen als unabhängige Teilchen, so dass der Dissoziationsgrad  $\alpha$  aus der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt werden kann. Für einen Elektrolyten, der in zwei Ionen dissoziiert, gilt:

$$\Delta T_{fus} = K \cdot c_{m,B} \cdot (1 + \alpha)$$

Analog bewirkt die Assoziation von Molekülen infolge zwischenmolekularer Wechselwirkungen eine Abnahme der Zahl der gelösten Teilchen und damit eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung. Zum Beispiel wird bei teilweiser Bildung von Dimeren

$$\Delta T_{fus} = K \cdot c_{m,B} \cdot (1 - \kappa),$$



wobei  $\kappa = \frac{n_{di}}{n_0}$  der Anteil der dimeren Moleküle an der Gesamtzahl der eingewogenen Moleküle ist.

Da aus der Gefrierpunktserniedrigung direkt die Molalität  $c_{m,B}$  des Gelösten bestimmt wird, kann bei bekannter Einwaage die Molmasse der gelösten Substanz berechnet werden:

$$M_B = \frac{m_B}{c_{m,B} \cdot m_{LM}}$$

### Messprinzip

Die Messung erfolgt in einem doppelwandigen Gefäß, in das 0.8 ml der zu untersuchenden Lösung eingefüllt wird (Kolbenpipette). Die Lösung wird während der gesamten Messung mit einem motorgetriebenen Drahring langsam gerührt. Nur der untere, doppelwandige Teil des Probegefäßes taucht in das Kühlbad ein, dessen Temperatur deutlich unterhalb der zu messenden Gefrieretemperatur liegen muss (Abb. (2)). In diesem Fall fließt ein von der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Kühlbad abhängiger Wärmestrom aus der Probe in das Kühlbad. Bei Probetemperaturen

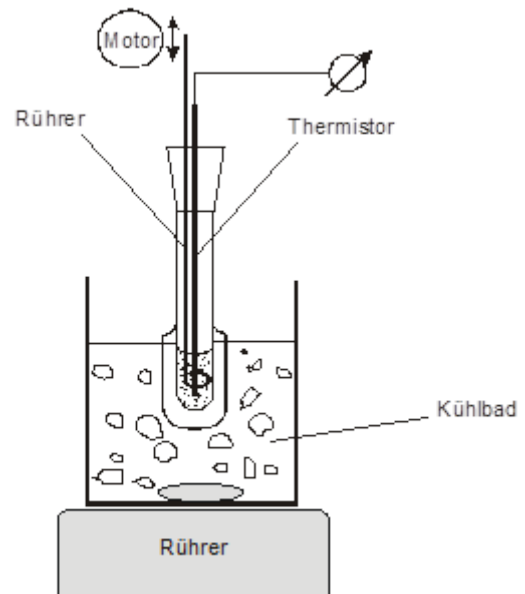


Abbildung 2 - Messanordnung

oberhalb des Gefrierpunktes bewirkt dieser Wärmestrom eine monotone Abnahme der Probetemperatur. Im reinen Lösungsmittel bleibt beim Einsetzen der Kristallisation die Temperatur wegen der in der Probe freigesetzten Kristallisationsenthalpie einige Zeit praktisch konstant („Plateau“). Diese Temperatur entspricht der Gefrieretemperatur der Lösung (Abb. (3)). **In Lösungen** sinkt dagegen die Gefrieretemperatur, da nur das reine Lösungsmittel ausfriert und die verbleibende Lösung somit aufkonzentriert wird.

Bei vielen Lösungsmitteln ist die Kristallisation kinetisch gehemmt (Unterkühlung). Wenn die Probe mehr als 3 K unter der Gefrieretemperatur noch flüssig ist, kann die Kristallisation durch eine mechanische Erschütterung ausgelöst werden (vorsichtiges Anheben des Temperaturfühlers über das Flüssigkeitsniveau und Wiedereinsetzen).

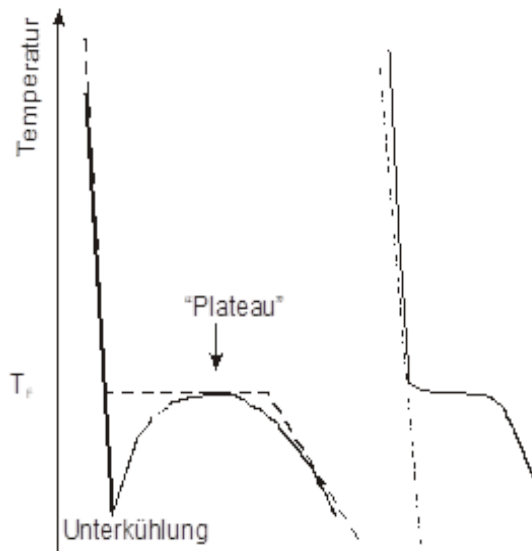


Abbildung 3 – Typische Temperatur-Zeit-Kurve

→  
Zeit

Die Temperatur wird mit einem temperaturempfindlichen Halbleiterwiderstand (Thermistor) gemessen, der vor der Messung kalibriert werden muss. Dabei wird für etwa 10



Temperaturen im Arbeitsbereich von  $-4$  bis  $+10$  °C die Ausgangsspannung des Temperaturfühlers gemessen. Aus den Messwertepaaren ist ein Ausgleichspolynom

$$T = A + B \cdot U + C \cdot U^2 \quad (5)$$

zu berechnen. Da der Temperaturfühler an einen Rechner angeschlossen ist, wird nach Eingabe der Parameter  $A, B$  und  $C$  die gemessene Spannung gleich in die Temperatur umgerechnet und als Temperatur-Zeit-Diagramm angezeigt und gespeichert.

Der Temperaturanstieg nach dem Einsetzen der Kristallisation wird beobachtet, beim Erreichen des Plateaus wird die **maximale** Temperatur als Gefrierpunkt aufgeschrieben.

Technische Details zur Kalibrierung, zu den zu messenden Proben und zur Messung der Gefrierpunkte sind der am Arbeitsplatz ausliegenden Anleitung zu entnehmen.

### **Aufgaben**

Nach Auswahl durch den Assistenten ist **eine** der beiden Aufgabengruppen **A** oder **B** zu bearbeiten:

#### **A) wässrige Lösungen**

Kältebad: Kältemischung NaCl/Eis, Masseverhältnis 1:3

##### **A1. Kalibrierung des Thermistors**

gerührte Eis/Wasser-Mischung,

Temperaturbereich  $1 \dots 10$  °C, Berechnung des Ausgleichspolynoms (Gl.(5))

##### **A2. Bestimmung der kryoskopischen Konstante von Wasser**

Herstellung von 3 Glucoselösungen mit Molalitäten zwischen  $0,1$  und  $0,4$  mol/kg. ( $M_{Glucose} = 180,16$  g/mol, Lösungsvolumen etwa  $5$  ml, Wasser wägen!).

Messung der Gefrierpunkte der 3 Lösungen sowie von reinem Wasser. Jede Messung dreimal durchführen (Probengefäß bei laufender Temperaturregistrierung aus dem Kühlbad heben, auf  $3 - 5$  K über den Schmelzpunkt erwärmen (mit Hand!) und wieder einsetzen).

##### **A3. Messung von Salzlösungen**

Je eine Lösung von KCl und  $MgCl_2$  (oder  $MnCl_2$ ) (Molalität  $0,3$  mol/kg) ist dreimal zu messen. Mittelwert und Streuung der Gefrierpunkttemperatur  $(\Delta T_{fus})_{Salz}$  angeben.



### **Anzugebende Werte für Aufgabenkomplex A**

- Gemeinsame graphische Darstellung  $\Delta T_{fus} = f(c_m)$  für alle Substanzen,
- Berechnung der Ausgleichsgeraden  $T_{fus} = A + B \cdot c_m$
- Angabe von Mittelwert und Streuung der kryoskopischen Konstante des Wassers.
- Berechnung der Schmelzenthalpie  $\Delta_{fus}H$  von Wasser, Vergleich mit Tabellenwert.
- Berechnen Sie aus  $\Delta_{fus}H$  den Anstieg der Schmelzdruckkurve  
(Dichten bei 0 °C:  $\rho_{Wasser} = 0.9998 \text{ g/cm}^3$   $\rho_{Eis} = 0.9168 \text{ g/cm}^3$ ).
- Angabe des Dissoziationsgrades der Salze mit Streuung
- Qualitative Begründung für die Zulässigkeit der Näherung  $f_{H_2O} \approx 1$  auch bei hohen Salzkonzentrationen, wo die mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm}$  der Ionen stark von 1 abweichen (z.B. KCl:  $f_{\pm} = 0.966; 0.902; 0.770; 0.607$   
für  $c_{m,KCl} = 0.001; 0.01; 0.1; 1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Verwenden Sie zur Diskussion die Gibbs- Duhem- Margules-Gleichung.

### **B) Cyclohexanlösungen**

Kältebad: intensiv gerührte Eis/Wasser-Mischung

#### **B1. Kalibrierung des Thermistors**

Temperaturbereich 1 ... 10°C, Berechnung des Ausgleichspolynoms (Gl.(5))

#### **B2. Bestimmung der kryoskopischen Konstanten von Cyclohexan**

Herstellung von 3 Octadecanlösungen mit Molalitäten zwischen 0.05 und 0.15 mol · kg<sup>-1</sup> ( $M_{Octadecan} = 254.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Lösungsvolumen etwa 5 ml, Masse des Cyclohexans genau bestimmen, Verdunstungsverluste gering halten, deshalb Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefäßen!)

Messung der Gefrierpunkte der 3 Proben sowie von reinem Cyclohexan. Jede Probe wird dreimal gemessen (siehe **A2**).

#### **B3. Molmassebestimmung**

Einwaage von etwa 50 bis 80 mg einer vom Assistenten ausgegebenen unbekanntem Substanz, die in 5 ml Cyclohexan gelöst wird (Masse des Lösungsmittels bestimmen!). Gefrierpunkt 3x hintereinander messen.



#### B4. Messung der Assoziation von Molekülen

Dreimalige Messung des Gefrierpunktes einer Lösung von Palmitinsäure **oder** Campher ( $c_m$  im Bereich 0.05 und 0.10 mol · kg<sup>-1</sup>,  $M_{\text{Palmitinsäure}} = 256.43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{Campher}} = 152.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

#### Anzugebende Werte für Aufgabenkomplex B

- graphische Darstellung  $T_{fus} = f(c_m)$  für die Octadecanlösungen
- Die Ausgleichsgerade  $T_{fus} = A + B \cdot c_m$  liefert Mittelwert und Streuung für den Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels ( $T_{fus}^* = A$ ) und die kryoskopische Konstante ( $K = -B$ ).
- kryoskopische Konstante  $K$  von Cyclohexan mit Streuung  $s(K)$ , Vergleich mit Literaturwert.
- Mittelwert  $c_m$  und Streuung  $s(c_m)$  der Molalität der unbekannt Probe
- Molmasse  $M_x$  der unbekannt Substanz einschließlich ihrer Streuung  $s(M_x)$ .  $s(M_x)$  ist mittels Fehlerfortpflanzungsgesetz aus  $s(K)$  und  $s(c_m)$  zu berechnen. Die Einwaagen sind als fehlerfrei anzunehmen.
- Angabe des Assoziationsgrades (mit Streuung) von Palmitinsäure bzw. von Campher. Diskussion des Ergebnisses.
- Beweisen Sie Gl. (4) unter Verwendung des Raoult'schen Gesetzes und der Clausius-Clapeyron-Gleichung.

#### Hinweise:

- **Probengefäß und Temperaturfühler nach jedem Probenwechsel gründlich reinigen (Bürste mit Wattebausch), ggf. mit 1 ml der nächsten Lösung spülen.**
- **Gebrauchte Lösungen für die Molmassebestimmung in die Flasche für die Rückstände (nicht in den Ausguss!) gießen.**
- **Der Thermistor ist mechanisch sehr empfindlich. Der Temperaturfühler ist deshalb nach Entnahme aus dem Probengefäß vorsichtig zu lagern.**
- **Vermeiden Sie auch Beschädigungen des Rührers (Motor beim Herausnehmen des Fühlers abschalten, Verbiegen des Rührdrahtes vermeiden).**
- **Nach der Kalibrierung darf die Widerstandsmessbrücke nicht verstellt werden!**