

Kryoskopie

Ziel des Versuches

Kennenlernen der Schmelzpunktserniedrigung 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)

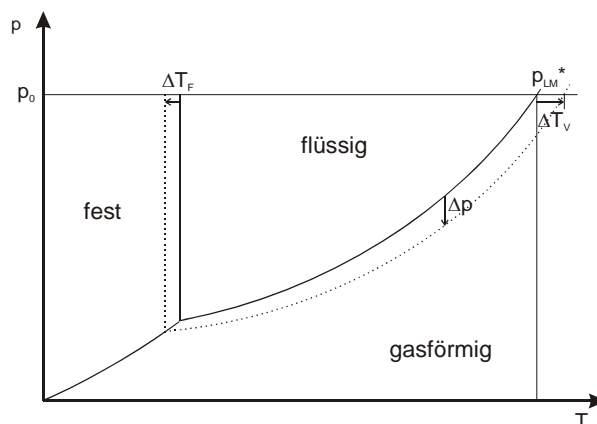
Untersuchung der Dissoziation und der Assoziation von Molekülen in Lösungen
Konzentrationsbestimmungen von Lösungen

Vorausgesetzte Kenntnisse

Stoffmenge, Molmasse, Molenbruch, Molalität, Begriff „Phase“, Phasengleichgewichte (Verdampfung, Schmelzen und Sublimation, Phasenumwandlungsenthalpien, Clausius-Clapeyron-Gleichung)

Theoretische Grundlagen

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)).



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.

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 Gl.(2a) sehr einfach die zugehörige Änderung der Siede- bzw. der Schmelztemperatur berechnet werden:

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

$$\Delta T_{vap} = \frac{RT_{vap}^2}{\Delta_{vap} H} \cdot x_B \quad (\Delta_{vap} H \text{ Verdampfungsenthalpie}).$$

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 **B!**):

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

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

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

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 α 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 Gefriertemperatur 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 oberhalb des Gefrierpunktes bewirkt dieser Wärmestrom eine monotone Abnahme der Probentemperatur. 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 Gefriertemperatur der Lösung (Abb.(3)). In Lösungen sinkt dagegen die Gefriertemperatur, 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 Gefriertemperatur noch flüssig ist, kann die Kristallisation durch eine mechanische Erschütterung ausgelöst werden (vorsichtiges Anheben des Temperaturfühlers über das Flüssigkeitsniveau und Wiedereinsetzen).

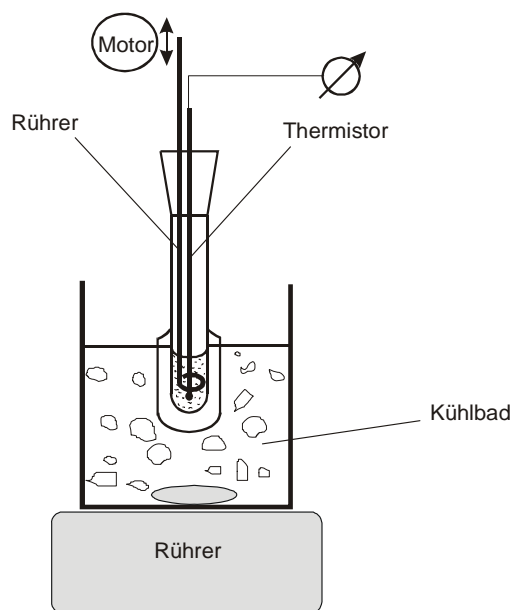


Abb.(2) Messanordnung

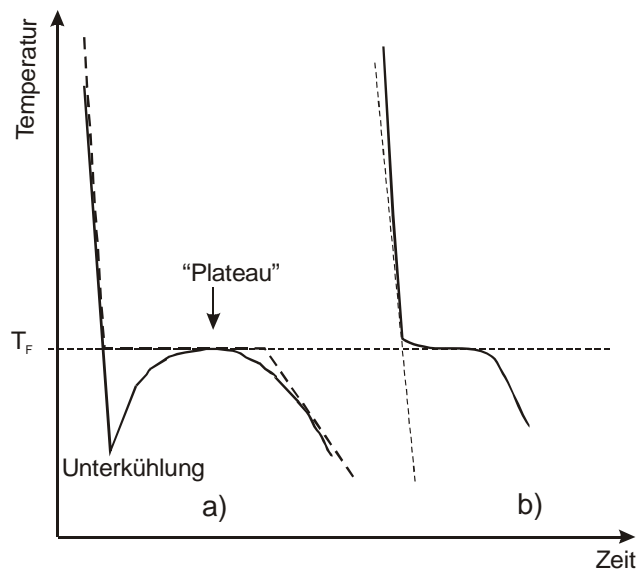


Abb.(3) Typische Temperatur-Zeit-Kurve

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 Temperaturen 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 ... 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. ($M_{\text{Glucose}}=180.16\text{g/mol}$, 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 Gefriertemperatur ($\Delta T_{\text{fus}})_{\text{Salz}}$ angeben.

Anzugebende Werte für Aufgabenkomplex A

- Gemeinsame graphische Darstellung $\Delta T_{\text{fus}} = f(c_m)$ für alle Substanzen,
- Berechnung der Ausgleichsgeraden $T_{\text{fus}} = A + B \cdot c_m$
- Angabe von Mittelwert und Streuung der kryoskopischen Konstante des Wassers.
- Berechnung der Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{fus}}H$ von Wasser, Vergleich mit Tabellenwert.
- Berechnen Sie aus $\Delta_{\text{fus}}H$ den Anstieg der Schmelzdruckkurve
(Dichten bei 0°C: $\rho_{\text{Wasser}} = 0.9998\text{g/cm}^3$ $\rho_{\text{Eis}} = 0.9168\text{g/cm}^3$).
- Angabe des Dissoziationsgrades der Salze mit Streuung
- Qualitative Begründung für die Zulässigkeit der Näherung $f_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ 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 $c_{m,\text{KCl}} = 0.001; 0.01; 0.1; 1.0$ mol/kg).
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 ($M_{\text{Octadecan}}=254.5$ g/mol, 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 unbekanntes 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...0.1 mol/kg, $M_{\text{Palmitinsäure}}=256.43$ g/mol, $M_{\text{Campher}}=152.24$ g/mol).

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 unbekanntes Probe
- Molmasse M_x der unbekanntes 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!