

Versuch 5: Kryoskopie

durchgeführt am 03.06.2004

Zielsetzung:

Ziel des Versuches ist es, die Aktivitätskoeffizienten von KNO_3 -Lösungen mit Hilfe eines Gefrierpunktsosmometers zu ermitteln und mit dem Debye-Hückel-Gesetz zu vergleichen. Darüber hinaus soll über Gefrierpunktniedrigung das Molekulargewicht von Harnstoff bestimmt werden sowie Aussagen über die Selektivität der Komplexbildung von Alkalimetallkationen durch Kryptofix-222.

Theoretischer Hintergrund:

Gelöste Moleküle treten miteinander in Wechselwirkung und täuschen somit eine kleinere Konzentration vor als ihre tatsächliche. In der Thermodynamik wird daher die Konzentration c mit dem **Aktivitätskoeffizienten f** multipliziert, man erhält dann die **Aktivität $a=fc$** .

f muss in der Regel experimentell bestimmt werden, jedoch kann es in guter Näherung für Lösungen mit kleinen Elektrolytkonzentrationen aus dem Debye-Hückel-Gesetz errechnet werden. Es lautet

$$\log f = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{\frac{1}{2} \sum m_i z_i^2}$$

mit z gleich der Ionenwertigkeit und m der Masse des jeweiligen Ions.

Um die Aktivität experimentell zu messen, bedient man sich im Falle dieses Versuches der Messung der Gefrierpunktniedrigung (Dieses Verfahren heißt *Kryoskopie*).

Durch die Wechselwirkung des Solvates mit den Solvensmolekülen wird deren intermolekularer Zusammenhalt verändert, was sich makroskopisch in einer Erniedrigung des Gefrierpunktes äußert. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln a = \frac{\Delta H \cdot (T_L - T_0)}{R \cdot T_L T_0}$$

Unter Annahme von kleinen Konzentrationen und Ersetzen der Aktivitäten durch Molbrüche erhält man die für die Molekulargewichtsbestimmung essentielle Formel

$$\Delta T = m_i E_G \text{ mit } E_G = \frac{R T_0^2 M_L}{1000 \Delta H}$$

welche sich umformt zu

$$\frac{\Delta T}{E_G} = m_G$$

$$\frac{\Delta T}{E_G} = \frac{m_{\text{Harnstoff}}}{M_{\text{Harnstoff}} m_{\text{Lösungsmittel}}}$$

$$M_{\text{Harnstoff}} = \frac{m_{\text{Harnstoff}} E_G}{\Delta T m_{\text{Lösungsmittel}}}$$

über diese Formel soll nach der Messung der Harnstofflösung dessen Molekularmasse errechnet werden.

Durchführung:

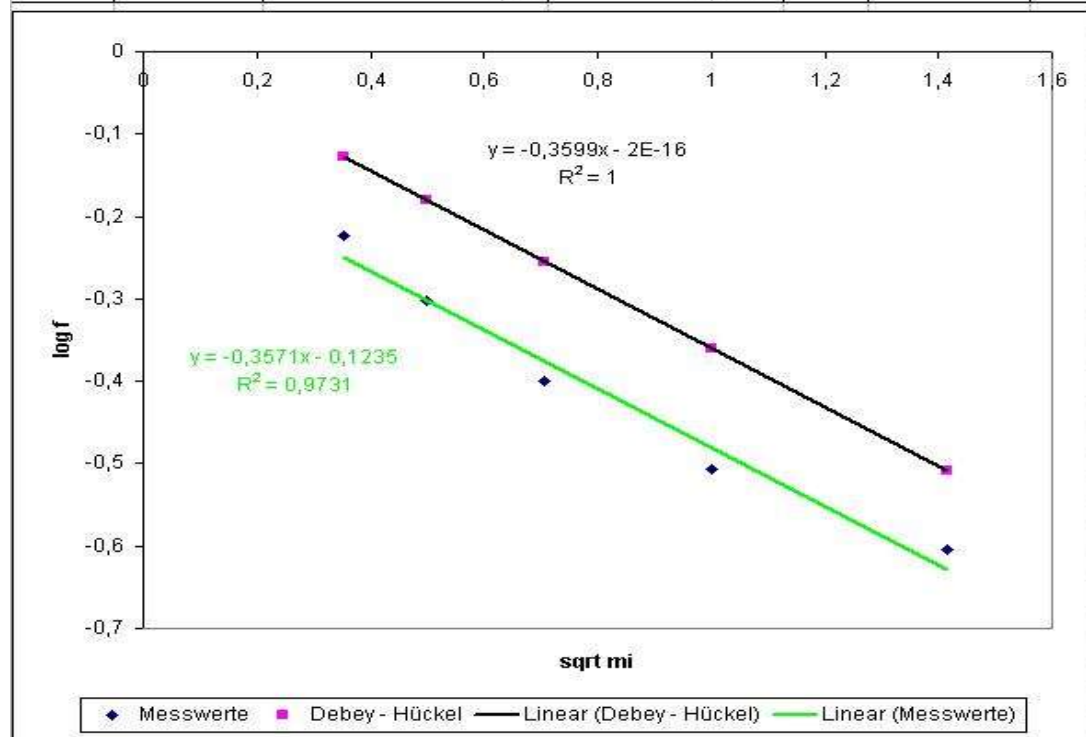
Nach Kalibration des Osmometers gemäß der Praktikumsanleitung wird eine Verdünnungsreihe von Kaliumnitrat vermessen, anschließend erstellt man die Harnstofflösung gemäß Vorschrift und vermisst sie ebenfalls. Zuletzt werden 0,1 molale Alkalimetallchloridlösungen der Metalle Li, Na, K, Rb und Cs einmal ohne den Kryptanden „Kryptofix-222“ (Handelsname für das 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-bicyclo[8.8.8]hexacosan) und einmal in 0,1 molaler Kryptofix-Lösung gemessen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	KNO ₃ -Lösungen					
Molalität	1,000	0,500	0,250	0,125	0,0625	
Osmol/kg	1,357	0,746	0,310	0,188	0,120	
	CH ₄ NO ₂ -Lösung					
Molalität	0,500					
Osmol/kg	0,510					
	Alkalihalogenid-Lösungen					
	Li Cl	Na Cl	K Cl	Rb Cl	Cs Cl	Kryptofix
Molalität	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
Osmol/kg ohne Kryptofix	0,209	0,172	0,188	0,184	0,183	0,156
Osmol/kg mit Kryptofix	0,338	0,232	0,246	0,242	0,336	n/a

Auswertung:

Die empirisch bestimmten Aktivitätskoeffizienten der Kaliumnitrat-Lösungen werden mit den theoretischen, aus der *Debye-Hückel-Näherung* erhaltenen Werten verglichen. Ein graphischer Plot beider Wertereihen ergibt folgendes Erscheinungsbild: (vorherige Anpassung der Daten: siehe nächste Seite)

	Molalität	Molalität (effektiv) = m_i	Aktivitätskoeffizient γ_i	γ_i	$\gamma_i \sqrt{m_i}$	m_i^2
	1,0000	2,000	1,357	0,322	0,455	4,000
	0,5000	1,000	0,746	0,254	0,254	1,000
	0,2500	0,500	0,310	0,380	0,269	0,250
	0,1250	0,250	0,188	0,248	0,124	0,063
	0,0625	0,125	0,120	0,040	0,014	0,016
Summe	1,938	3,875	2,721	1,244	1,116	5,328
	$\sqrt{m_i^3}$	$\gamma_i \cdot m_i$	J			
	2,828	0,643	0,315270233	b=	0,538192074	
	1,000	0,254	0,315267925	a=	-0,222924148	
	0,354	0,19	0,269097191			
	0,125	0,062	0,213365			
	0,044	0,005	0,162414114			
Summe	4,351	1,154				
Messwerte						
		Molalität (effektiv) = m_i	$\ln f$	f	$\log f$	$\sqrt{m_i}$
		2,000	-1,391658995	0,249	-0,604389822	1,4142
		1,000	-1,168727924	0,311	-0,507572088	1
		0,500	-0,918753646	0,399	-0,399009639	0,7071
		0,250	-0,695826036	0,499	-0,302193408	0,5
		0,125	-0,51510786	0,597	-0,223708501	0,3536
Debye - Hückel - Gesetz						
		Molalität (effektiv) = m_i	$\log f$			
		2,000	-0,509			
		1,000	-0,359917352			
		0,500	-0,2545			
		0,250	-0,179958676			
		0,125	-0,12725			



Man erkennt, dass die empirische Kurve nahezu parallel zur Debye-Hückel-Kurve ist, jedoch unterhalb ihrer liegt, also das Debye-Hückel-Gesetz zu hohe Werte für den Aktivitätskoeffizienten angibt. Dies liegt an der nur näherungsweise berücksichtigten Wechselwirkung der Ionen mit den Solvensmolekülen.

Für die Erstellung des Graphen wurde folgende Anpassung durchgeführt:

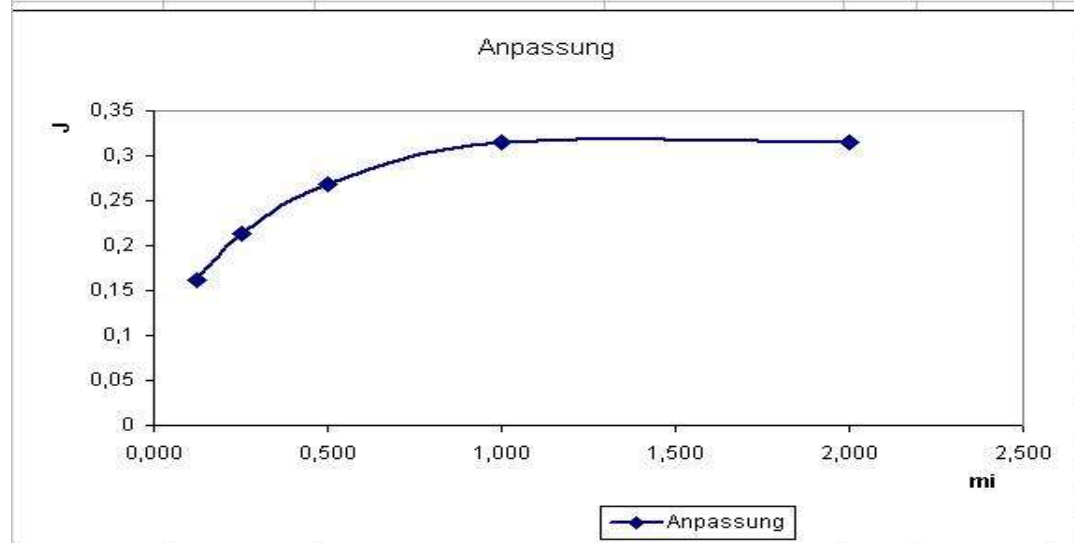
$$j_i = 1 - \frac{\Delta T}{m_i E_G} \quad j_i = a m_i + b \sqrt{m_i}$$

$$a = \frac{(\sum j_i \sqrt{m_i}) - b (\sum m_i)}{(\sum m_i^{3/2})}$$

$$b = \frac{(\sum j_i \sqrt{m_i})(\sum m_i^2) - (\sum m_i^{3/2})(\sum j_i m_i)}{(\sum m_i)(\sum m_i^2) - (\sum m_i^{3/2})^2}$$

mit j als der Abweichung vom idealen Verhalten. Graphisches Resultat:

	Molalität	Molalität (effektiv) = m_i	Aktivitätskoeffizient J_i	$J_i \sqrt{m_i}$	m_i^2
	1,0000	2,000	1,357	0,322	4,000
	0,5000	1,000	0,746	0,254	1,000
	0,2500	0,500	0,310	0,380	0,250
	0,1250	0,250	0,188	0,248	0,063
	0,0625	0,125	0,120	0,040	0,016
Summe	1,938	3,875	2,721	1,244	5,328
	$\sqrt{m_i^3}$	$J_i \cdot m_i$	J		
	2,828	0,643	0,315270233	b= 0,5381921	
	1,000	0,254	0,315267925	a= -0,2229241	
	0,354	0,19	0,269097191		
	0,125	0,062	0,213365		
	0,044	0,005	0,162414114		
Summe	4,351	1,154			



Aus dieser Funktion lassen sich die korrigierten Werte von **f** berechnen (Siehe Tabelle), da gilt:

$$\ln f = -j - am_i - 2b \sqrt{m_i}$$

Ein Vergleich der Steigungen des Debye-Hückel-Graphen mit dem empirischen liefert eine Übereinstimmung von:

$$\frac{0.3571}{0.3599} = 0.992 = 99.2\%$$

Die Graphen steigen also fast gleich, sind jedoch in ihren Achsabschnitten verschieden.

Die Molekulare Masse von Harnstoff wird nach folgendem Zusammenhang errechnet (Herleitung siehe Seite 1)

$$M_{\text{Harnstoff}} = \frac{m_{\text{Harnstoff}} E_G}{\Delta T m_{\text{Lösungsmittel}}}$$

Einsetzen der Meßwerte ergibt:

$$M_{\text{Harnstoff}} = \frac{0,15 \text{ g}}{0,51 \text{ osmol / kg} * 0,005 \text{ kg}} = 58,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

(Literaturwert: 60,06 g/mol)

Die Bestimmung der Molekularmasse von Harnstoff konnte mit einer Übereinstimmung von

$$\frac{58.85}{60.06} = 0.979 = 97.9\%$$

durchgeführt werden.

Zur Komplexierung der Alkalimetall-Kationen:

Aus den osmometrischen Daten für die Alkalimetallchlorid-Lösungen erkennt man, dass die Gefrierpunktserniedrigung in Gegenwart von Kryptofix-222 bei Lithium und Caesium nahezu gleiche Werte annehmen (0,338 und 0,336 osmol/kg), wohingegen Na, K, und Rb-Kationen wesentlich kleinere Werte erreichen (0,232; 0,246; 0,242 osmol/kg). Dies ist dadurch zu begründen, dass das Lithium-Ion durch seine große Hydrathülle zu viel Platz beansprucht, als dass es ins Zentrum des Kryptanden passen könnte. Die schwereren Homologen haben immer fortlaufend kleinere Hydrathüllen, passen so also zunächst in das Kryptofix-Molekül (und stehen somit nicht zur Gefrierpunktserniedrigung zur Verfügung), allerdings nimmt ihr Atomradius immer mehr zu. Beim Rb⁺-Ion ist der Grenzfall erreicht, dass gerade noch Einpassen gelingt. Das Caesium-Kation hingegen ist zu groß und kann nicht in den Kryptanden eingebaut werden. Man erkennt interessanterweise, dass offensichtlich das Cs- sowie das Li-Kation (mit seiner Hydrathülle) gleiche Größe haben sollten.

v.d.Hoff
Wagner