

5. Kryoskopie

Die Kryoskopie stellt eine Messmethode dar, bei der die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen im Vergleich zum reinen Lösungsmittel gemessen wird. Die Erniedrigung hängt hierbei von einer stoffspezifischen Konstante ab, der kryoskopischen Konstante, und der Molalität der Lösung. Bei realen Lösungen spielt auch die Aktivität des gelösten Stoffes eine Rolle, so dass sich mit dieser Messmethode Aktivitätskoeffizienten bestimmen lassen. Durch die Abhängigkeit von der Molalität, für die wiederum die Stoffmenge in Lösung von Bedeutung ist, lassen sich die molaren Massen von Stoffen bestimmen.

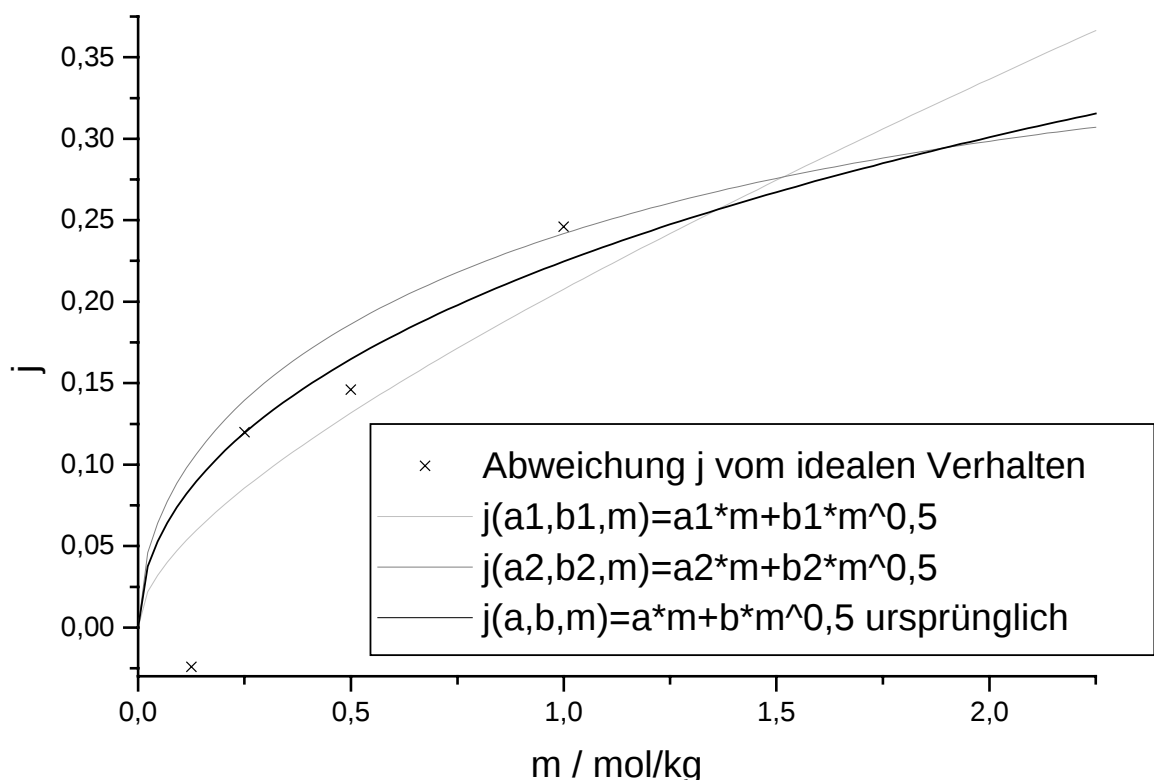
Auch Untersuchungen über Wechselwirkungen von gelösten Stoffen untereinander sind möglich, zum Beispiel, wie durchgeführt, die eines Chelatliganden mit verschiedenen Ionensorten.

Auswertung:

Bei der Vermessung der KNO_3 – Lösungen ergaben sich die Werte:

m(KNO_3) / molal	m(KNO_3 aktiv) / molal	Gefrierpkt. - Erniedrigung / Osmol/kg	Abweichung j vom idealen Verhalten	j theor.
1	2	1,355	0,3225	0,300895902
0,5	1	0,754	0,246	0,224642539
0,25	0,5	0,427	0,146	0,164784766
0,125	0,25	0,22	0,12	0,119489677
0,0625	0,125	0,128	-0,024	0,085976586

Die Funktion $j = am + bm^{0,5}$ wurde mit Hilfe der Messwerte und angegebenen Formeln an die Messwerte angepasst.



Wie man sieht weicht die Anpassung von den über die Messwerte bestimmten j-Werten ab, was sich auch bei dem Versuch verschiedene Werte als Ausreisser zu gewichten (graue Kurven) nicht beheben liess. Das Ergebnis der mittleren Anpassung, die alle Daten berücksichtigt sind die Werte:

$$a = -0,028673629 \quad \text{und} \quad b = 0,253316168$$

In der Tabelle sind die mit diesen Werten berechneten theoretischen j den Gemessenen gegenübergestellt:

m(KNO3 aktiv) / molal	Abweichung j vom idealen Verhalten	j theor.
2	0,3225	0,336576796
1	0,246	0,207678625
0,5	0,146	0,131692409
0,25	0,12	0,085541318
0,125	-0,024	0,056697207

Zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten wird nun die obige Funktion integriert, was zu dem folgenden Ausdruck führt:

$$\ln f = -j - a \cdot m_G - 2b \cdot m_G^{0,5}$$

Es lassen sich nun die Koeffizienten berechnen:

m(KNO3 aktiv) / molal	ln f	f
2	-0,981639063	0,374696444
1	-0,723958707	0,484829155
0,5	-0,489906346	0,612683772
0,25	-0,366147761	0,693400336
0,125	-0,151537377	0,859385761

Man sieht, dass der Aktivitätskoeffizient für die verdünnteste Lösung am nächsten bei 1 liegt, also das idealste Verhalten widerspiegelt.

Zur einer weiteren Überprüfung der Werte werden sie mit den Vorhersagen aus der Debye – Hückel – Theorie verglichen:

m(KNO3 aktiv) / molal	$m^{0,5}$	log f	Debye-Hückel: log f
2	1,41421356	-0,426320428	-0,509
1	1	-0,314411272	-0,2545
0,5	0,70710678	-0,212763623	-0,12725
0,25	0,5	-0,159015952	-0,063625
0,125	0,35355339	-0,065811846	-0,0318125

Die Geradenanpassung an die Messwerte sowie die Debye - Hückel - Daten ergibt:

Linear Regression for DEBYE - HÜCKEL

$$Y = A + B \cdot X$$

Parameter	Value	Error	t-Value	Prob> t
A	5,37933E-11	1,22167E-10	0,44033	0,6895
B	-0,35992	1,38772E-10	-2,59358E9	<0.0001

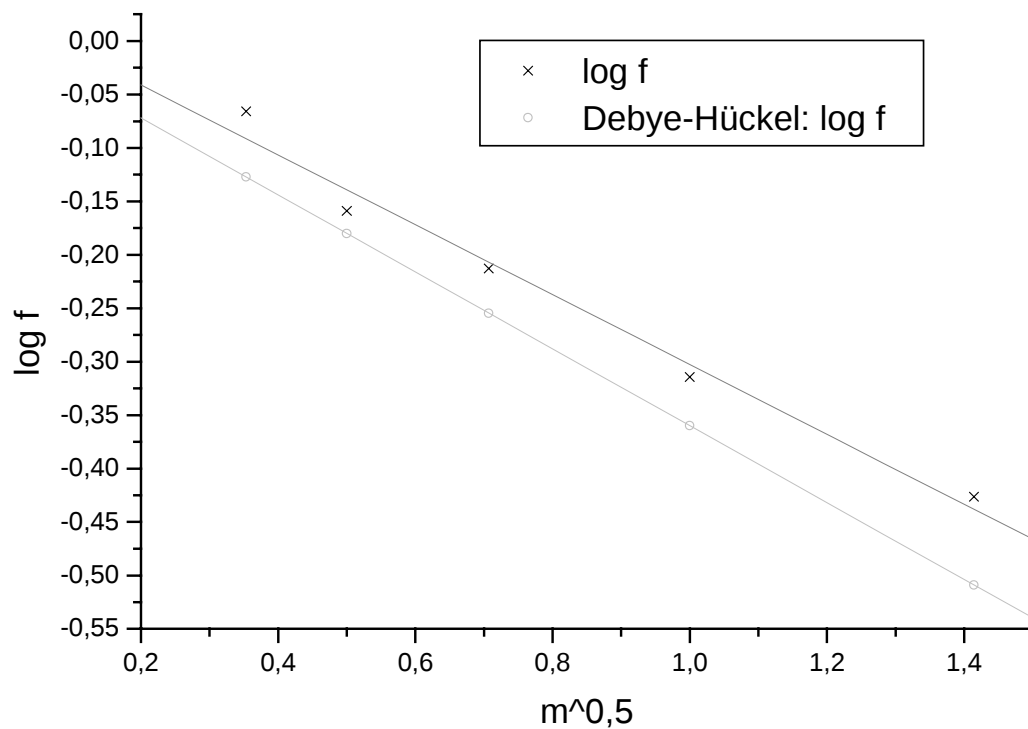
R	R-Square(COD)	Adj. R-Square	Root-MSE(SD)	N
-1	1	1	1,17349E-10	5

Linear Regression for EXPERIMENTELL:

$$Y = A + B \cdot X$$

Parameter	Value	Error	t-Value	Prob> t
A	0,02426	0,02212	1,09707	0,35278
B	-0,32697	0,02512	-13,0142	9,79633E-4

R	R-Square(COD)	Adj. R-Square	Root-MSE(SD)	N
-0,99126	0,9826	0,97679	0,02125	5



Insgesamt ergibt sich eine Abweichung von der Theorie von ca.9,2% (in der Geradensteigung).

Bestimmung der molaren Masse von Harnstoff:

Eine Lösung von 1,5g Harnstoff in 50g H₂O erzeugte eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,492 Osmol/kg. Hieraus lässt sich die molare Masse von Harnstoff ermitteln:

$$\Delta T = m_G E_G \Rightarrow \Delta T / E_G = m_G$$

$$\begin{aligned} 0,492 \text{ mol/kg} &= 1,5\text{g}/M_{\text{Harnstoff}} * 0,05\text{kg} \\ M_{\text{Harnstoff}} &= 1,5\text{g}/0,492 \text{ mol/kg} * 0,05\text{kg} \end{aligned}$$

$$M_{\text{Harnstoff}} = 1,5\text{g}/(0,492 \text{ mol/kg} * 0,05\text{kg})$$

$$M_{\text{Harnstoff}} = 60,98 \text{ g/mol}$$

Der theoretische Wert liegt bei $M=60,056 \text{ g/mol}$, die Abweichung beträgt somit nur 1,54%.

Vergleich der Gefrierpunktserniedrigung von Alkalichloriden:

Es wurden die Werte für jeweils 0,1 molale Lösungen von Li-, Na-, K-, Rb- und CsCl gemessen. Daraufhin wurde Wert für eine 0,1 molale Lösung an Kryptofix, einem Kryptanden, gemessen und jeweils eine Mischung der benannten Lösungen hergestellt und vermessen:

	pur	Kryptofix pur	theoretisch, ohne WW	praktisch, mit WW	Differenz
LiCl	0,194	0,131	0,325	0,301	0,024
NaCl	0,189	0,131	0,32	0,213	0,107
KCl	0,186	0,131	0,317	0,208	0,109
RbCl	0,187	0,131	0,318	0,212	0,106
CsCl	0,183	0,131	0,314	0,297	0,017

Es lässt sich zunächst bemerken, dass alle reine Lösungen von Chloriden sehr ähnliche Gefrierpunktserniedrigungen hervorrufen, also auch sehr ähnliche Aktivitätskoeffizienten haben müssen.

Die Gefrierpunktserniedrigung der Mischungen liegt für den Fall, dass das Kryptofix ein Ion „absorbiert“ niedriger als die theoretisch berechnete, die Differenz zwischen beiden ist also höher. So sieht man, dass die Ionen Na⁺, K⁺ und Rb⁺ einen Komplex mit Kryptofix bilden, Li⁺ und Cs⁺ hingegen nicht. Das liegt wohl daran, dass das Li-Ion zu klein ist, um eine geeignete Koordination mit dem Liganden eingehen zu können, der Hydratkomplex ist in diesem Fall also stabiler. Das Cs – Ion ist sterisch gehindert, d. h. es ist zu gross um in der Mitte des Liganden Platz zu finden und somit eine Koordination aufzubauen.