

Protokoll

über

Versuch Nr. 5
Kryoskopie

Problemstellung:

Die Aktivitätskoeffizienten von KNO_3 -Lösungen werden mit einem Gefrierpunktsosmometer ermittelt und mit dem Debye-Hückel-Gesetz verglichen. Weiterhin wird das Molekulargewicht von Harnstoff bestimmt und die selektive Komplexbildung der Alkali-Ionen mit Kryptofix-222 untersucht.

Theorie:

Löst man KNO_3 oder andere Salze in Wasser auf, so treten die Ionen in Lösung miteinander in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung ist um so größer, je höher die Konzentration der Ionen ist. Durch diese Wechselwirkung, die sich auf thermodynamische Größen auswirkt, wird eine geringere Konzentration als die tatsächliche vorgetäuscht. Um dem tatsächlichen Verhalten Rechnung zu tragen, wurde die Größe Aktivität eingeführt. Multipliziert man die Konzentration mit einem Korrekturfaktor, dem sogenannten Aktivitätskoeffizienten, so erhält man die Aktivität der Lösung:

$$a = f \cdot c$$

Der Aktivitätskoeffizient ist selbst eine Funktion der Konzentration, er ist dieser direkt proportional. Es existiert also für jede Konzentration ein gesonderter Aktivitätskoeffizient, welcher experimentell bestimmt werden muß.

In diesem Zusammenhang findet eine Größe zur Angabe der Konzentration häufig Verwendung: die Molalität. Sie ist definiert als Mol/1000g Lösemittel.

Für die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten finden verschiedene Verfahren Anwendung. Zum einen wurde für ionische Lösungen nicht zu hoher Konzentration ein einfacher Zusammenhang zwischen dem mittleren Aktivitätskoeffizienten f der Ionen in der Lösung und den vorhandenen Molalitäten m_i ermittelt. Dieses sogenannte *Debye-Hückel-Gesetz* lautet:

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

Die Methode, die hier zur Anwendung kommen soll beruht auf den kolligativen Eigenschaften. Zu diesen zählt man Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und osmotischen Druck. Dies alles sind Eigenschaften, die unabhängig von der Art der Teilchen sind und nur von deren Konzentration abhängen (daher *kolligative* Eigenschaften).

Mit einem Gefrierpunktsosmometer kann man nun über die Beziehung:

$$\Delta T = m_g E_g$$

die exakte Molalität einer Lösung bestimmen, wobei E_g die kryoskopische Konstante des Lösemittels, in diesem Fall Wasser ist. Hieraus kann man dann die Aktivitätskoeffizienten berechnen (siehe Auswertung).

Das Prinzip des Osmometers basiert darauf, daß die Probe auf eine bestimmte Temperatur herabgekühlt wird und dann durch Zugabe eines Impfkristalls die Kristallisation ausgelöst wird. Aufgrund der Kristallisationswärme steigt die Temperatur der Probe wieder an, bis die Schmelztemperatur erreicht ist. Anschließend bleibt die Proben temperatur konstant, da der Wärmeentzug durch die Gerätekühlung zur weiteren Kristallisation der Probe führt. Sobald die Temperaturkonstanz eingetreten ist rechnet das Gerät automatisch ΔT in die Molalität um und zeigt diese an.

Durchführung:

Vor Beginn der Versuchsreihe wird das Osmometer geeicht. Hierzu dienen zwei Standardlösungen: dest. Wasser ($m = 0 \text{ mol/kg}$) und NaCl-Lsg. ($0,300 \text{ mol/kg}$). Als Probenvolumen verwendet man je $50 \mu\text{l}$. Dieses Volumen wird in ein Probengefäß pipetiert und dieses auf den Probengefäßhalter gesteckt. Durch Niederdrücken desselben wird die Messung gestartet. Nach beendeter Zweipunkt-Kalibrierung ist das Gerät für die Messungen bereit.

In der ersten Messreihe werden die Molalitäten von KNO_3 -Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen bestimmt. Hierzu verdünnt man eine 1 molale KNO_3 -Lösung durch entsprechende Volumenvervielfachung mit Wasser und reduziert das Volumen anschließend wieder auf $50 \mu\text{l}$. Anschließend mißt man die Molalität einer Lösung aus 150 mg Harnstoff in 5 g Wasser. Hieraus wird später das Molekulargewicht von Harnstoff bestimmt. Abschließend werden die Molalitäten von Alkalihalogenidlösungen bestimmt, einmal einzeln und einmal 1:1 gemischt mit dem Komplexbildner Kryptofix-222. Hieraus läßt sich qualitativ eine Aussage über die Komplexbildung mit Kryptofix-222 treffen.

Auswertung:

Die Meßreihe von KNO_3 ergab folgende Meßwerte:

| Molalität | Meßwert | j | log f | f |
|-----------|---------|-------|-------|-------|
| 1,0 | 1,324 | 0,338 | 0,334 | 2,158 |
| 0,5 | 0,755 | 0,245 | 0,215 | 1,640 |
| 0,25 | 0,412 | 0,176 | 0,131 | 1,351 |
| 0,125 | 0,216 | 0,136 | 0,071 | 1,177 |
| 0,0625 | 0,110 | 0,120 | 0,029 | 1,068 |

j gibt dabei die Abweichung vom idealen Verhalten an und ergibt sich aus folgender Definition:

$$j \equiv 1 - \frac{\Delta T}{m_g E_g}$$

Aus j_i und m_i können die Anpassungsfaktoren a und b errechnet werden und mit ihnen die Funktion

$$j = am + b\sqrt{m}$$

graphisch dargestellt werden (siehe Anhang). Aus den Meßwerten ergeben sich für $a = -0,073$ und für $b = 0,407$.

Über die Formel

$$\log f = a + b\sqrt{m}$$

lassen sich dann die Aktivitätskoeffizienten ausrechnen. In einem Diagramm trägt man $\log f$ gegen Wurzel m an und ermittelt daraus die Steigung (siehe Anhang). Für die Steigung ergibt sich laut Computer ein Wert von 0,4068. Aus der Debye-Hückel-Gleichung ergibt sich ein Wert von 0,3155 für den mittleren Aktivitätskoeffizienten. Abweichungen kommen wohl durch Meßungenauigkeiten zustande. Erwartungsgemäß verkleinern sich die Aktivitätskoeffizienten mit verringerter Konzentration.

Bei der Messung einer Lösung aus 150 mg Harnstoff in 5 g Wasser lieferte das Meßgerät eine Molalität von 0,451 mol/kg. Das entspricht 0,0023 mol/5g H₂O.

Mit $M = m/n$ ergibt sich ein Molekulargewicht für Harnstoff von 66,5 g/mol. Das tatsächliche Molekulargewicht liegt bei 60 g/mol. Eine Abweichung hier ist vermutlich auf Ungenauigkeiten beim Einwiegen der Substanz zurückzuführen.

Die Messungen der Alkalihalogenide ergaben folgende Ergebnisse:

| | rein | 1:1 Gemisch mit Kryptofix-222 |
|---------------|-------|-------------------------------|
| LiCl | 0,187 | 0,280 |
| NaCl | 0,184 | 0,193 |
| KCl | 0,182 | 0,189 |
| RbCl | 0,181 | 0,191 |
| CsCl | 0,181 | 0,267 |
| Kryptofix-222 | 0,113 | |

Aus diesen Werten ist zu erkennen, daß manche Ionen von Kryptofix komplexiert werden und manche nicht. Findet keine Komplexierung statt, befinden sich also alle Ionen in Lösung, so sollte sich als Meßwert die Summe der Einzelmeßwerte für Alkalihalogenid und Kryptofix ergeben. Dies ist bei LiCl und CsCl zu bemerken. Die Komplexierung beruht auf der Einlagerung der Alkalikationen in das Kryptofix-Molekül. Cs kann sich aufgrund seiner Größe daher nicht einlagern. Li als kleinstes Ion sollte sich aber schon einlagern. Die Tatsache, daß es sich eben nicht einlagert, läßt sich damit erklären, daß das kleinste Ion in Lösung die größte Hydrathülle ausbildet und sich daher ebenfalls nicht einlagern kann.