

## Versuch 5 – Kryoskopie

Gruppe: 1  
Name: Ondrej Burkacky  
Doris Weber

### Aufgabe

Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten von  $\text{KNO}_3$ -Lösungen und des Molekulargewichtes von Harnstoff. Weiterhin die selektive Komplexbildung der Alkalimetallionen mit Kryptofix.

### Theorie

Da gelöste Moleküle miteinander in Wechselwirkung treten und somit eine kleinere Konzentration vortäuschen, wird in der Thermodynamik die Konzentration  $c$  mit dem Aktivitätskoeffizienten  $f$  multipliziert um somit die Aktivität  $a$  zu erhalten:  $a=f \cdot c$ .

$f$  muss normalerweise jeweils experimentell ermittelt werden, kann jedoch für ionische Lösungen mit nicht allzu hoher Konzentration aus dem Debye-Hückel-Gesetz abgeleitet werden:

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

Um die Aktivität zu messen, gibt es mehrere Möglichkeiten, eine davon ist die Ableitung über die Gefrierpunktserniedrigung.

Es ergibt sich die folgende Gleichung:  $\ln a_L = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_L - T_0}{T_L T_0}$  mit  $T_0$ =Schmelzpunkt,

$T_L$ =Gefrierpunkt der Lösung.

Ersetzt man nun die Aktivitäten durch die Molenbrüche und nimmt eine große Verdünnung an, so ergibt sich eine Gleichung für die molare Gefrierpunktserniedrigung:  $\Delta T = m_G E_G$  mit

$E_G = \frac{RT_0^2 M_L}{1000 \Delta H}$  (G.. gelöster Stoff, L... Lösungsmittel) –  $E$  wird auch kryoskopische Konstante genannt.

Somit kann man das Molekulargewicht einer Substanz aus der Einwaage und der Gefrierpunktserniedrigung berechnen.

Kann man die Aktivität des Lösungsmittels nicht durch den Molenbruch ersetzen, ist eine Umrechnung auf die gelöste Komponente über die Gibbs-Duhem-Gleichung möglich:

$$\sum n_i dm_i = 0 \quad (n_i \text{ sind die Molzahlen der Komponenten } i \text{ in einer Phase}).$$

Somit ergibt sich für die Aktivitäten des gelösten Stoffes:  $d \ln a_G = -\frac{n_L}{n_G} d \ln a_L$ . Durch

ähnliche Vereinfachungen wie oben und der Einführung der Abweichung  $j \equiv 1 - \frac{\Delta T}{m_G E_G}$  vom

idealen Verhalten, erhält man die folgende Gleichung:  $d \ln f = -dj - j d \ln m_G$  und durch

$$\text{Integration: } \ln f = -j - \int \frac{j}{m} dm.$$

## Versuchsdurchführung

Verwendet wird ein Osmomat, der zunächst mit Wasser und dann mit NaCl kalibriert wird. Die Ausgabe erfolgt in  $\text{Osmol/kg} = dT/E_G(\text{H}_2\text{O})$ . Die in der folgende Tabelle angeführten Lösungen (jeweils 50 $\mu\text{l}$ ) werden gemessen.

## Messergebnisse

KNO <sub>3</sub>			
molal	10 <sup>-6</sup> l	Wasser	Aktivitätskoeffizient
1	50	0	1,347
0,5	25	25	0,781
0,25	12,5	37,5	0,417
0,125	6,25	43,75	0,209
0,0625	3,125	46,875	0,128

Harnstoff	
150 mg Harnstoff + 5g Wasser	0,505

## Alkalimetallhalogenide

(jeweils 1:1 mit Wasser)

LiCl	0,224
NaCl	0,198
KCl	0,221
RbCl	0,215
CsCl	0,210
Kryptofix	0,106

(1:1 mit Kryptofix)

LiCl	0,300
NaCl	0,198
KCl	0,201
RbCl	0,210
CsCl	0,303

## Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten von KNO<sub>3</sub> Lösungen

Das Integral  $\ln f = -j - \int \frac{j}{m} dm$  kann analytisch mit Hilfe der Funktion  $j = am + b\sqrt{m}$

ausgewertet werden. Es gilt:  $b = \frac{(\sum j_i \sqrt{m_i})(\sum m_i^2) - (\sum m_i^{\frac{3}{2}})(\sum j_i m_i)}{(\sum m_i)(\sum m_i^2) - (\sum m_i^{\frac{3}{2}})^2}$  und

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

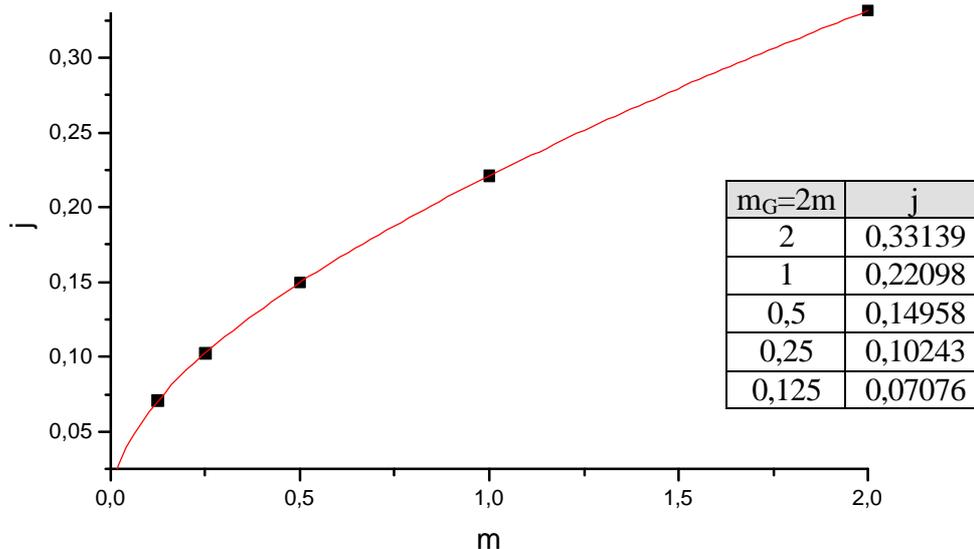
Die folgende Tabelle gibt die Übersicht über die verschiedenen Werte (man muss jeweils beachten, dass  $m_i=2m(\text{KNO}_3)$ ):

$j_i$	$j_i\sqrt{m}$	$m_i^2$	$m_i^3$	$m_i$	$j_i m_i$
0,3265	0,461740728	4	2,82842712	2	0,653
0,219	0,219	1	1	1	0,219
0,166	0,117379726	0,25	0,35355339	0,5	0,083
0,164	0,082	0,0625	0,125	0,25	0,041
-0,024	-0,008485281	0,015625	0,04419417	0,125	-0,003
Summe	0,871635172	5,328125	4,35117469	3,875	0,993

daraus ergibt sich  $b=0,188745264$  und  $a=0,03223205$ .

Die Abbildung 1 stellt den Graphen von  $j = am + b\sqrt{m}$  und die praktisch ermittelten Werte dar. Man sieht, dass die Anpassung sehr gut funktioniert hat.

Abbildung 1



Setzt man nun die obige Funktion in das Integral ein, kann man es auswerten:

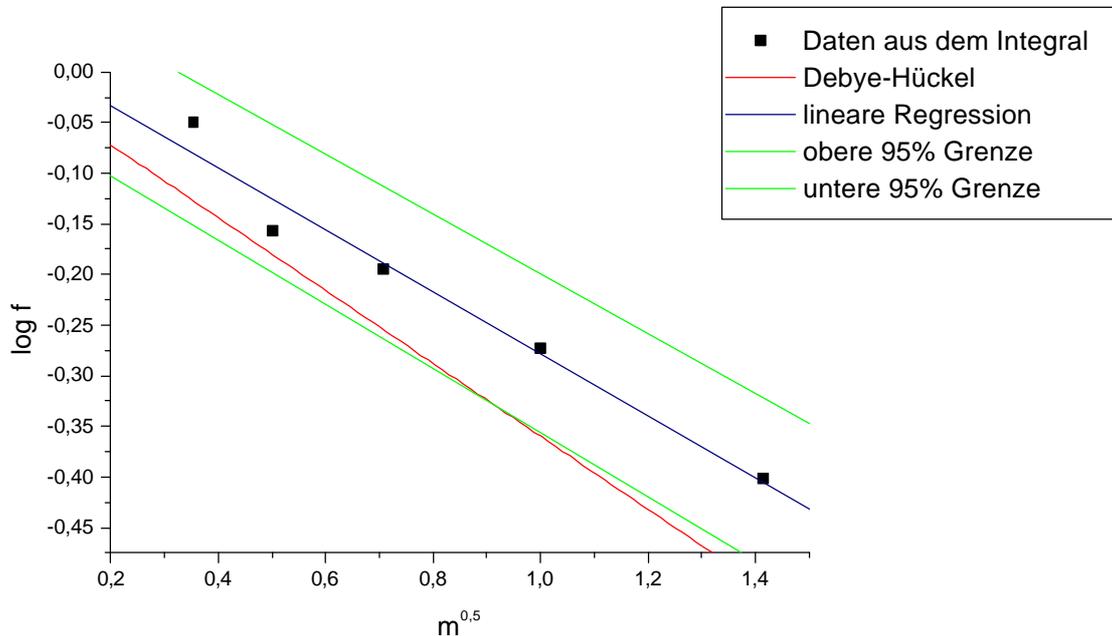
$$\ln f = -j - \int_m^{m_G} \frac{j}{m} dm = -j - \int_m^{m_G} \left( a + b \frac{1}{\sqrt{m}} \right) dm = -j - am - 2b\sqrt{m} \Rightarrow \log f = 0,4343 \left( -j - am - 2b\sqrt{m} \right)$$

Aus der letzteren Funktion lassen sich dann Werte von  $f$  berechnen:

$\log f$	$\sqrt{m}$
-0,4016	1,4142
-0,2731	1,0000
-0,1950	0,7071
-0,1567	0,5000
-0,0493	0,3536

Abbildung 2 stellt den Graphen der Funktion  $\log f = -0,059\sqrt{0,5m}$  (Debye-Hückel), die Funktionswerte aus der vorigen Tabelle und die Regressionsgerade dar.

**Abbildung 2**



Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet

$$f(x) = (0,02896 \pm 0,02713) + (-0,30705 \pm 0,03081)x$$

vergleicht man nun den Wert der Steigung mit dem Wert der aus dem Debye-Hückel-Gesetz

$$\left( = -\frac{0,509}{\sqrt{2}} = -0,35992 \right) \text{ so ergibt sich eine Abweichung von } 14,69\%.$$

### Bestimmung der Molmasse von Harnstoff ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

Der Wert von 0,505 Osmol/kg entspricht bereits der Molalität von Harnstoff (weil ja als Lösungsmittel Wasser verwendet wurde). Da nun 5g Wasser eingesetzt wurden, ergeben sich  $0,505/1000 \cdot 5 = 0,002525$  Mol Harnstoff.

Aus  $n = \frac{m}{M}$  ergibt sich für  $M = \frac{m}{n} = \frac{0,15}{0,002525} = 59,4 \text{ g mol}^{-1}$ . Der theoretische Wert beträgt  $60 \text{ g mol}^{-1}$ . Somit ergibt sich eine Abweichung von 0,99%.

Aus den gemessenen Werten für die **Alkalimetallhalogenide** lässt sich gut ihre Komplexbildungsfähigkeit mit Kryptofix ableiten. Für den Fall, dass fast keine Komplexbildung mit Kryptofix eintritt, sollte sich die Osmolalität für die Mischung mit Kryptofix in etwa aus der Summe der Osmomolalität des jeweiligen Alkalimetalles und von Kryptofix ergeben. Je stärker die Komplexbildung ist, desto kleiner wird der Wert für die gemeinsame Osmomolalität.

So lässt sich aus der Tabelle herauslesen, dass zum Beispiel das kleine Lithium auf Grund seiner relativ großen Hydrathülle schlechter eine Komplexbildung mit Kryptofix eingeht als das größere Natrium. Caesium wiederum ist schon zu groß um eine Komplexverbindung einzugehen, interessanterweise entspricht anscheinend dessen Größe in etwa der des Lithium mit Hydrathülle.