

## PROTOKOLL ZU VERSUCH 5

# Kryoskopie

Gruppe 15: Markus Krause, Tobias Nigst

01.05.2004

## 1. Ziel

Mit einem Gefrierpunktsosmometer werden die Aktivitätskoeffizienten von Kaliumnitrat gemessen und mit dem theoretischen Wert des Debye-Hückel-Gesetzes verglichen. Außerdem werden über die Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht von Harnstoff sowie die selektive Komplexbildung von Alkalimetallionen mit Kryptofix-222 untersucht.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Wegen der intermolekularen Wechselwirkungen in Lösungen wird in der Thermodynamik anstatt der Konzentration das Produkt der Konzentration und dem konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizient verwendet. Bei ionischen Lösungen mit nicht zu großen Konzentrationen lässt sich der Aktivitätskoeffizient in Abhängigkeit der Molalitäten theoretisch ableiten. Die Molalität ist definiert als die Molmenge des gelösten Stoffes pro kg Lösemittel. Das Debye-Hückel-Gesetz lautet:

$$\log f = -0,506 |z_+ z_-| \sqrt{0,5 \sum m_i z_i^2} \quad (1)$$

Die Aktivitätskoeffizienten können unter anderem mittels der Gefrierpunktserniedrigung gemessen werden. Dieses Verfahren heißt Kryoskopie.

Die Gefrierpunktserniedrigung ist eine kolligative, d.h. nur von der Konzentration abhängige, Eigenschaft, die dadurch zustande kommt, dass gelöste Stoffe im festen Lösungsmittel unlöslich und nicht flüchtig sind und somit an der Phasengrenze flüssig/gasförmig den Dampfdruck erniedrigen. Diese Eigenschaften bewirken, dass das chemische Potential des flüssigen Lösemittels bei Anwesenheit von gelösten Stoffen herabgesenkt wird. Die chemischen Potentiale der Feststoffe und Gase sind davon nicht betroffen. Deshalb beobachtet man sowohl eine Siedepunkterhöhung als auch eine Gefrierpunktserniedrigung. Am Schmelzpunkt der Lösung sind die chemischen Potentiale der Flüssigkeit und des Feststoffs gleich groß. Daraus kann die Gleichung

$$\ln a_L = \frac{\Delta H}{R} \frac{T_L - T_0}{T_L T_0} \quad (2)$$

abgeleitet werden. In erster Näherung können die Aktivitäten gegen die Molenbrüche ersetzt werden. Bei großer Verdünnung ergibt sich die Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung.

$$\Delta T = m_G \frac{RT_0^2 M_L}{1000 \Delta H} = m_G E_G \quad (3)$$

Für das Lösemittel Wasser beträgt die molare Gefrierpunktserniedrigung  $E_G$  1,858.

Nach der Gibbs-Duhem-Gleichung  $\sum n_i d\mu_i = 0$  ergibt sich für die Aktivität des gelösten Stoffes:

$$d \ln a_G = -\frac{n_L}{n_G} d \ln a_L. \quad (4.)$$

Durch Vereinfachungen und der Einführung der der Abweichung vom idealen Verhalten

$$j \equiv 1 - \frac{\Delta T}{m_G E_G} \quad (5.)$$

erhält man die Gleichung:

$$d \ln f = -dj - jd \ln m_G \quad (6.)$$

Gemessen werden die Gefrierpunktserniedrigungen mit einem Osmometer. Dieser kühlt die Probe zunächst unter den Gefrierpunkt ab. Durch Impfkristallbildung an einer Nadel, die in die Lösung hineingetaucht wird, wird die Kristallisation ausgelöst. Durch die Kristallisationswärme steigt die Temperatur solange an, bis die Schmelztemperatur erreicht ist. Das Gerät rechnet selbstständig die gemessene Gefrierpunktserniedrigung in Osmol/kg um.

### 3. Versuchsdurchführung

Zunächst wird der Osmomat mit destilliertem Wasser und einer Kochsalzlösung, deren Osmolarität 0,300 Osmol/kg beträgt geeicht. Dazu wird jeweils 50 µl Probevolumen in ein Eppendorfcup pipettiert und auf die Probenhalterung gesteckt. Durch Herunterdrücken der weißen Taste wird die Messung gestartet. Wenn die Messung beendet ist zeigt das Gerät die Gefrierpunktserniedrigung in Osmol/kg an.

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der Kaliumnitratlösungen werden durch Verdünnung zunächst Lösungen mit den Molalitäten 0,5, 0,25, 0,125 und 0,0625 hergestellt. Mit je 50 µl der Lösungen sowie der einmolalen Stammlösung wird die Gefrierpunktserniedrigung gemessen. Anschließend wird aus 150mg Harnstoff und 5g Wasser eine Lösung hergestellt, ebenfalls mit dem Osmomat gemessen und daraus dessen Molekulargewicht bestimmt. Zum Schluss werden die Osmolalitäten der jeweils 0,1 molaren Lösungen der Alkalimetallchloride und von Kryptofix-222 bestimmt und mit den Osmolalitäten von Mischungen die je 0,1 molal in Alkalimetallchlorid und Kryptofix sind verglichen. Aus den Ergebnissen kann die Komplexbildung des Kryptofix qualitativ untersucht werden.

## 4. Resultate

KNO <sub>3</sub>			
Molalität	µl KNO <sub>3</sub>	µl Wasser	Osmolalität
1,0	50	0	1,028
0,5	25	25	0,643
0,25	25	75	0,319
0,125	25	175	0,143
0,0625	25	375	0,118
Harnstoff			
Masse Harnstoff	Masse Wasser	Osmolalität	
149,4mg	4,997g	0,483	
Komplexbildung			
Kryptofix	Osmolalität		
25µl+25µl H <sub>2</sub> O	0,144		
Alkalimetallchloride	Osmolalität	Alkalimetallchloride mit Kryptofix	Osmolalität
LiCl	0,220	LiCl	0,338
NaCl	0,207	NaCl	0,258
KCl	0,193	KCl	0,243
RbCl	0,197	RbCl	0,251
CsCl	0,186	CsCl	0,343

## 5. Auswertung und Diskussion

### Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Kaliumnitrat:

Um von der Differentialgleichung 6 auf die Werte der Aktivitätskoeffizienten zu kommen wird diese zunächst integriert.

$$d \ln f = -dj - jd \ln m_G$$

$$\int d \ln f = \int -dj - \int_0^{m_G} jd \ln m_G$$

$$\ln f = -j - \int_0^{m_G} jd \ln m_G$$

Dieses Integral wird analytisch mittels der Funktion  $j = am + b\sqrt{m}$  ausgewertet.

Für die optimale Anpassung gelten folgende Formeln:

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

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

Im Folgenden werden die jeweiligen Werte ausgerechnet. Dabei ist zu beachten, dass  $m_i$  die doppelte Molalität der Kaliumnitratlösung ist, da diese beim Lösen in zwei Ionen zerfällt. Die Werte für  $j_i$ , die ein Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten darstellen, berechnen sich nach der Formel

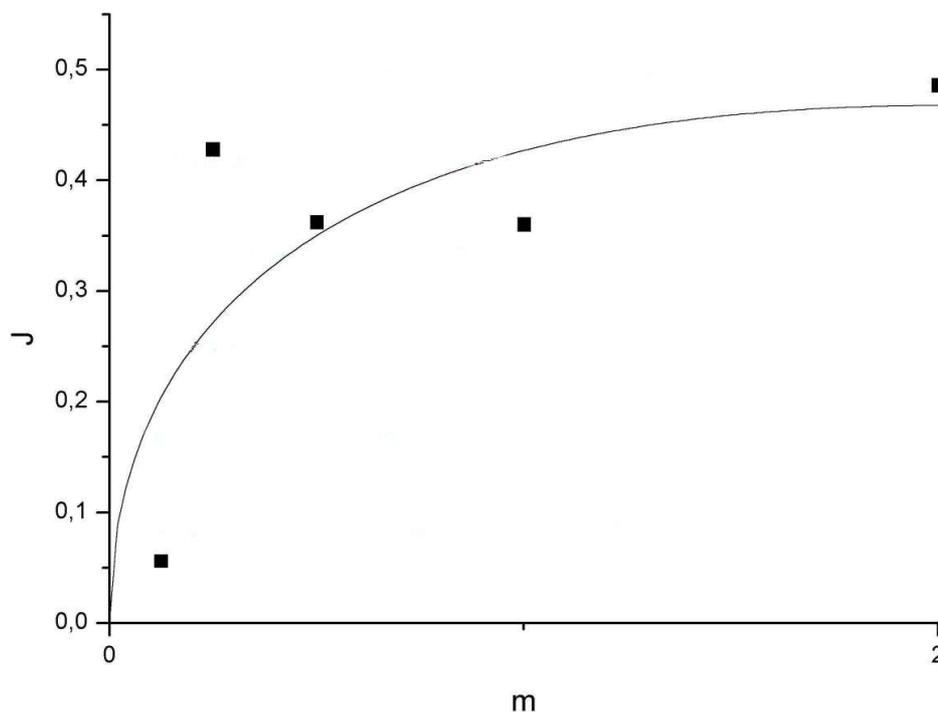
$$j_i \equiv 1 - \frac{\Delta T}{m_i E_g}$$

, wobei  $\frac{\Delta T}{E_g}$  die gemessenen Osmolalitäten sind.

Molalität	Osmolalität t	$m_i$	$j_i$	$j_i \sqrt{m_i}$	$m_i^2$	$\sqrt{m_i^3}$	$j_i \cdot m_i$
1,0	1,028	2	0,486	0,687	4,0	2,823	<b>0,972</b>
0,5	0,64	1	0,36	0,360	1,0	1,0	<b>0,36</b>
0,25	0,319	0,5	0,362	0,256	0,25	0,353	<b>0,181</b>
0,125	0,143	0,25	0,428	0,214	0,0625	0,125	<b>0,107</b>
0,0625	0,118	0,125	0,056	0,012	0,0156	0,044	<b>0,007</b>
<b>Summe</b>		3,875		1,537	5,328	4,351	<b>1,627</b>

Daraus ergeben sich die Werte  $b=0,6479$  und  $a=-0,2238$ .

Die Messwerte werden zusammen mit der errechneten Kurve in einem Diagramm dargestellt.



Die Messwerte weichen äußerst stark von der interpolierten Funktion ab. Dies können keine statistischen Fehler sein, sie sind wohl auf systematische Fehler bei den Messungen zurückzuführen.

Mit der Funktion wird das Integral ausgewertet.

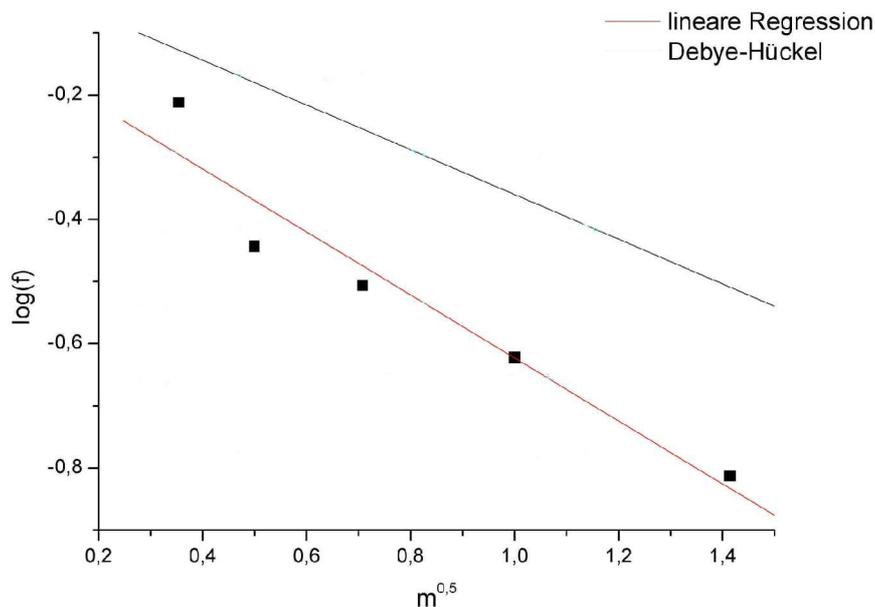
$$\ln f = -j - \int_0^{m_g} \frac{j}{m} dm = -j - \int_0^{m_g} a + \frac{b}{\sqrt{m}} dm = -j - am_G - 2b\sqrt{m_G}$$

$$\log f = \log(e) \cdot (-j - am_G - 2b\sqrt{m_G}) = 0,434 \cdot (-j - am_G - 2b\sqrt{m_G})$$

$m_i$	$\sqrt{m}$	log f	f
2	1,414	-0,813	0,444
1	1,0	-0,622	0,537
0,5	0,707	-0,507	0,603
0,25	0,5	-0,443	0,642
0,125	0,354	-0,211	0,810

Der Aktivitätskoeffizient steigt mit zunehmender Verdünnung wie vermutet an, da bei Verdünnung die intermolekularen Wechselwirkungen abnehmen und sich somit die Lösung zunehmend idealer verhält.

Die Werte von  $\log(f)$  werden gegen  $\sqrt{m_G}$  aufgetragen und mit dem Graphen des Debye-Hückel-Gesetzes ( $\log f = \frac{-0,509\sqrt{m}}{\sqrt{2}}$ ) verglichen.



Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet:

$$f(x) = -(0,507 \pm 0,08)x - (0,116 \pm 0,07)$$

Die Steigung aus dem Debye-Hückel-Gesetz ist  $-\frac{0,509}{\sqrt{2}} = -0,360$ .

Damit ergibt sich eine relative Abweichung vom theoretischen Wert von 40%. Da diese Werte ebenfalls stark streuen lassen sich die Werte nur schlecht mit den theoretisch vorausgesagten vergleichen. Dazu müssten mehrere Messungen durchgeführt werden.

**Bestimmung der Molmasse von Harnstoff:**

Weil Wasser als Lösemittel benutzt wird und Harnstoff nicht dissoziiert entspricht der gemessene Wert von  $0,483 \frac{\text{Osmol}}{\text{kg}}$  bereits der Molalität.

$$\frac{\Delta T}{E_G} = m_G \hat{=} \frac{n(\text{Harnstoff})}{m(\text{Wasser})}$$

$$n = 0,483 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 4,997 \text{g} = 2,41 \cdot 10^{-3} \text{mol}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{149,4 \text{mg}}{2,41 \cdot 10^{-3} \text{mol}} = 61,9 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}$$

Der theoretische Wert beträgt  $M=60,1 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}$ , daraus ergibt sich ein relativer Fehler von 3%.

**Bestimmung der Komplexbildung:**

Die Gefrierpunktserniedrigungen der Alkalimetallchloride sind etwa ähnlich groß und damit auch deren Aktivitätskoeffizienten. Bei Zugabe von Kryptofix weichen sie jedoch ziemlich stark voneinander ab.

Kryptofix-222 ist ein Molekül, das wie Kronenether, Ionen der richtigen Größe in einem Hohlraum komplexieren kann.

Findet keine Komplexbildung der Ionen durch Kryptofix statt, so sollte die Osmolalität der Mischung der Summe der einzelnen Osmolalitäten entsprechen. Je stärker die Komplexbildung ist, desto weniger Ionen sind in der Lösung vorhanden und desto kleiner wird die Gefrierpunktserniedrigung.

	Summe der Osmolalitäten	gemessener Wert	Differenz
LiCl	0,364	0,338	0,026
NaCl	0,351	0,258	0,093
KCl	0,337	0,243	0,094
RbCl	0,341	0,251	0,090
CsCl	0,330	0,343	-0,013

Die negative Differenz beim Caesium deutet auf einen Messfehler hin. Man erkennt trotzdem, dass  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  die richtige Größe haben, um mit dem Kryptofix Komplexe zu bilden, während  $\text{Li}^+$  und  $\text{Cs}^+$  nicht komplexiert werden. Dies liegt an der Größe der Ionen. Caesium ist zu groß, um im Hohlraum koordiniert zu werden. Lithium wird wohl deshalb nicht koordiniert, weil es eine um einiges größere Hydrathülle hat wie die restlichen Alkalimetallionen. Außerdem sollte der Wirts-Gast-Wechsel durch die geringe Größe des unsolvatisierten Lithiums nicht begünstigt sein.

Die großen Messfehler sind wohl durch systematische Fehler bei der Messung entstanden. Möglicherweise ist schon bei der Kalibrierung ein Fehler aufgetreten, der die restlichen Messwerte verfälscht hat.

Des Weiteren ergeben Messfehler durch die Verdünnungen sowie dadurch, dass bei der Messung mit dem Kryptofix Luftblasen entstehen, die das Messergebnis verfälschen.