

## A 4 Kryoskopie

### Aufgabe:

Es ist die Molmasse einer in Wasser löslichen Substanz zu bestimmen.

### Grundlagen:

Gibt man in ein Lösungsmittel 1 eine Substanz 2, so hat die Lösung einen anderen Gefrierpunkt als das reine Lösungsmittel. Unter folgenden Voraussetzungen gilt für die Gefrierpunktniedrigung  $\Delta T$  der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel die Beziehung (1): Die Lösung verhält sich thermodynamisch ideal und die Konzentration des Gelösten ist klein ( $x_2 \ll x_1$ ), das reine Lösungsmittel kristallisiert aus und der gelöste Stoff ist in der Lösung weder dissoziiert noch assoziiert.

$$\Delta T = T_o - T_L = K x_2 \quad (1)$$

$T_o$ : Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels in K

$T_L$ : Gefrierpunkt der Lösung in K

$x_2$ : Molenbruch der gelösten Substanz.

Aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung ergibt sich für  $K$ :

$$K = R T_o^2 / \Delta \bar{H} \quad (2)$$

$R$ : Gaskonstante

$\Delta \bar{H}$ : molare Schmelzenthalpie des Lösungsmittels

Für den Molenbruch der gelösten Substanz gilt näherungsweise:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \approx \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1} \quad (3)$$

( $n_i$  = Molzahl,  $m_i$  = Masse,  $M_i$  = Molmasse des Stoffes  $i$  ( $i=1,2$ )). Setzt man die Gleichung (2) und (3) in (1) ein, so ergibt sich:

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_o^2}{\Delta H} \cdot \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1} = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_o^2}{\Delta H} \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} = \Delta T_o \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad (4)$$

wobei man 
$$\Delta T_o = \frac{M_1 \cdot R \cdot T_o^2}{\Delta H} \quad \left[ \frac{\text{kg} \cdot \text{K}}{\text{mol}} \right] \quad (5)$$

als molale Gefrierpunktniedrigung (kryoskopische Konstante) des Lösungsmittels bezeichnet.

Als Lösungsmittel für den vorliegenden Versuch dient Wasser. Wegen der relativ kleinen  $T_o$ -Werte wird zur Ermittlung von  $\Delta T$  ein Thermometer mit 1/100 °C-Teilung verwendet. Das Thermometer steckt in einem Reagenzglas mit seitlichem Ansatz, durch welchen die zu untersuchende Substanz eingefüllt wird. Das Reagenzglas steckt in einem zweiten, sehr weiten Reagenzglas. Der Luftzwischenraum zwischen beiden dient als Wärmepuffer. Die ganze Anordnung befindet sich in einem Dewar, der eine Eis-Wasser-Kochsalz-Mischung enthält. Das kleinere Reagenzglas und der Dewar haben je einen Rührer.

### **Durchführung:**

Zunächst bestimmt man zur Kontrolle den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Dazu pipettiert man 10 ml des Lösungsmittels durch den seitlichen Ansatz in das kleine Reagenzglas. Es ist darauf zu achten, dass der Dewar bis zum Rand mit dem Kältebad gefüllt ist, und dass die Kugel des Thermometers ganz in die Flüssigkeit eintaucht. Unter andauerndem gleichmäßigen Rühren liest man in bestimmten Zeitabständen die Temperatur am Thermometer ab. Man zeichne möglichst während des Versuchs ein Diagramm, in dem die Temperatur als Funktion der Zeit aufgetragen ist. Die erhaltene Kurve nähert sich asymptotisch dem Gefrierpunkt  $T_o$  des reinen Lösungsmittels.

Häufig sinkt die Temperatur erheblich unter den Gefrierpunkt, ohne dass feste Substanz auskristallisiert. Durch schnelleres Rühren kann man diese Unterkühlung aufheben, wobei die Temperatur unter Abscheidung fester Kristalle rasch auf die Gefriertemperatur steigt. Die

Lösung wird durch Einwiegen von 0,3 - 0,5 g Substanz in 20 -30 ml H<sub>2</sub>O hergestellt. Von dieser Lösung werden ca. 10 ml in das Probegefäß eingefüllt. Der Gefrierpunkt  $T_L$  der Lösung wird wie oben angegeben bestimmt. Man zeichnet auch hier die Temperatur-Zeit-Kurve, und zwar in dasselbe Diagramm, das auch die entsprechende Kurve des reinen Lösungsmittels enthält.

### **Auswertung:**

1. Man bestimme aus dem Diagramm  $\Delta T = T_o - T_L$
2. Man berechne nach Gl. (5) die kryoskopische Konstante  $\Delta T$  des Lösungsmittels. Die molare Schmelzenthalpie von Wasser ist  $\Delta \bar{H} = 6,01$  kJ/mol für Wasser.
3. Man bestimme aus den gemessenen Größen  $\Delta T$ ,  $m_1$  und  $m_2$  sowie  $T_o$  die Molmasse der unbekanntes Substanz.

### **Dabei beachte man:**

Die Molzahl  $n_2$  in Gl. 3 muss der Zahl der frei beweglichen Partikel entsprechen. Tritt daher in der Lösung eine Dissoziation der  $n_2^o$  ursprünglich vorhandenen Moleküle in zwei kleinere Partikel ein, so ist zu setzen:

$$n_2 = n_2^o [1 + (z-1)\alpha] \quad (6)$$

wobei  $\alpha$  den Dissoziationsgrad darstellt und  $z$  die Anzahl der dissoziierten Teilchen ist. Findet eine teilweise Assoziation der ursprünglich vorhandenen  $n_2^o$  Molekülen zu Doppelmolekülen statt, so beträgt die Molzahl der frei beweglichen Partikel:

$$n_2 = n_2^o (1 - \frac{\beta}{2}) \quad (7)$$

wobei  $\beta$  den Assoziationsgrad darstellt. Bei dissoziierenden bzw. assoziierenden Stoffen gelangt man im Falle einer unmittelbaren Anwendung der Gleichung (4) zu einer scheinbaren

Molmasse  $M_{2s}$ . Die gesuchte Molmasse des gelösten Stoffes ergibt sich mit Hilfe von Gleichung 6 bzw. Gleichung 7 zu:

$$M_2 = M_{2s} ( 1 + (z-1) \alpha ) \quad \text{bzw.} \quad M_2 = M_{2s} ( 1 - \frac{\beta}{2} ) \quad (8)$$

Angaben für  $z$ ,  $\alpha$  bzw.  $\beta$  finden sich auf den Probebehältern.

4. Die Gleichungen (4) bzw. (1) sind herzuleiten.

**Was man wissen sollte:**

Definition einer idealen und ideal verdünnten Lösung.

Kolligative Eigenschaften: Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Osmotischer Druck.

Andere Methoden der Molmassenbestimmung.

**Zusatzfragen:**

Warum benutzt man in der Kryoskopie oft Campher als Lösungsmittel?

Welche Schwierigkeit ergibt sich bei der Molmassenbestimmung von Polymeren durch Kryoskopie?

