

# KRYOSKOPIE nach BECKMANN

## MOLMASSENBESTIMMUNG EINER GELÖSTEN SUBSTANZ DURCH MESSUNG DER GEFRIERPUNKTS-ERNIEDRIGUNG

### 1. Versuchsplatz

- 1 - Beckmann-Thermometer
- 2 – doppelwandiges Gefäß mit Magnetrührfisch
- 3 – Becherglas für Kältemischung
- 4 – Magnetrührer
- 5 – Stoppuhr
- 6 – Thermometer für die Kältemischung
- 7 – Vollpipette und Peleusball

### 2. Allgemeines zum Versuch

Die Bestimmung der Molmasse einer gelösten Substanz mit Hilfe der Schmelzpunktniedrigung, die die verdünnte Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel zeigt, ist nur möglich für Systeme, bei denen das reine Lösungsmittel auskristallisiert. Zur Berechnung der Schmelzpunktniedrigung betrachtet man das Gleichgewicht zwischen reinem kristallinem Lösungsmittel [1] und dem Lösungsmittel in der Mischung aus [1] und dem Stoff [2], dessen Molmasse bestimmt werden soll. Ist  $\mu_{01}^{\text{krist}}$  das chemische Potential des reinen kristallinen Lösungsmittels,  $\mu_1^{\text{n}}$  das des Lösungsmittels in der Lösung, so gilt im Gleichgewicht

$$\mu_1^{\text{n}}(T, x_1) = \mu_{01}^{\text{krist}}(T) \quad (1)$$

Für infinitesimal kleine Änderungen bei währendem Gleichgewicht bedeute dies:

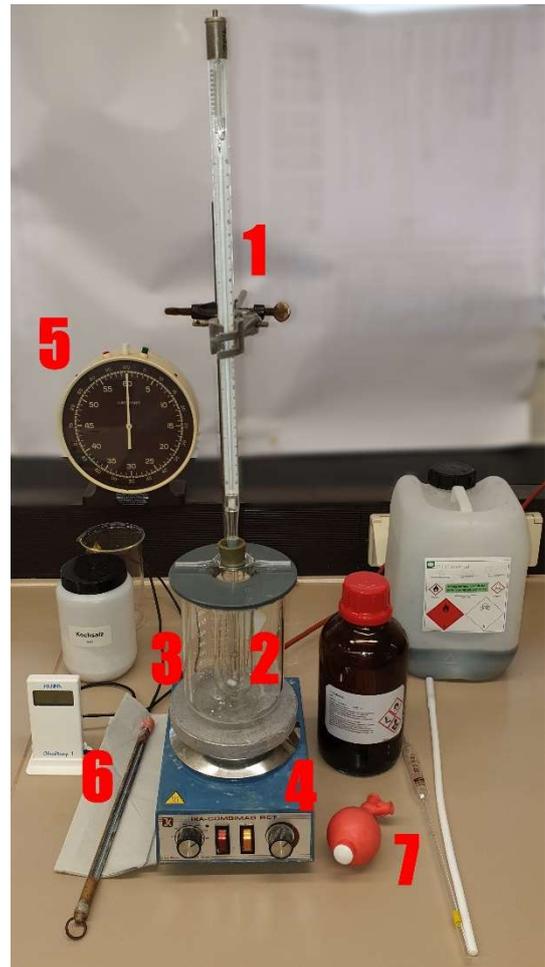
$$d\mu_1^{\text{n}} = d\mu_{01}^{\text{krist}} \quad (2)$$

oder

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{\text{n}}}{\partial T}\right)_{p, x_1} dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{\text{n}}}{\partial x_1}\right)_{p, T} dx_1 = \left(\frac{\partial \mu_{01}^{\text{krist}}}{\partial T}\right)_p dT \quad (3)$$

Wegen

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{\text{n}}}{\partial T}\right)_{p, x_1} = -\bar{S}_1^{\text{n}}$$



folgt

$$-\bar{S}_1^{\text{fl}} dT + \left( \frac{\partial \mu_1^{\text{fl}}}{\partial x_1} \right)_{p,T} dx_1 = -\bar{S}_{01}^{\text{krist}} dT \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = \frac{\left( \frac{\partial \mu_1^{\text{fl}}}{\partial x_1} \right)_{p,T}}{\bar{S}_1^{\text{fl}} - \bar{S}_{01}^{\text{krist}}} \quad (5)$$

Gleichung (5) gibt die gesuchte Änderung der Temperatur mit der Konzentration wieder.

Da

$$\mu_1^{\text{fl}} = \bar{H}_1^{\text{fl}} - T \bar{S}_1^{\text{fl}}$$

$$\mu_{01}^{\text{krist}} = \bar{H}_{01}^{\text{krist}} - T \bar{S}_{01}^{\text{krist}}$$

(beachte:  $\bar{H}_1^{\text{fl}}$  und  $\bar{S}_1^{\text{fl}}$  sind *partielle* molare Größen)

und im Gleichgewicht (s. Gleichung (1))

$$\mu_1^{\text{fl}} = \mu_{01}^{\text{krist}}$$

ist, erhält man für den Ausdruck (5) folgende Gleichung:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = \frac{T \left( \frac{\partial \mu_1^{\text{fl}}}{\partial x_1} \right)_{p,T}}{\bar{H}_1^{\text{fl}} - \bar{H}_{01}^{\text{krist}}} \quad (6)$$

und mit  $\bar{H}_1^{\text{fl}} - \bar{H}_{01}^{\text{krist}} \equiv \Delta_{\text{M}} \bar{H}_1$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = \frac{T \left( \frac{\partial \mu_1^{\text{fl}}}{\partial x_1} \right)_{p,T}}{\Delta_{\text{M}} \bar{H}_1} \quad (7)$$

$\Delta_{\text{M}} \bar{H}_1$  ist die Enthalpieänderung, die auftritt, wenn ein Mol reines kristallines Lösungsmittel in die flüssige (Misch-)Phase übergeht.

Für das chemische Potential kann allgemein geschrieben werden:

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT (\ln x_1 + \ln f_1) \quad (8)$$

mit  $\ln f_1 = A x_2^2 + B x_2^3 + \dots$

$f_1$  ist der Aktivitätskoeffizient. Er hängt von der Zusammensetzung ab.

Daraus folgt:

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT (\ln x_1 + A x_2^2 + B x_2^3 + \dots) \quad (9)$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = RT \left( \frac{1}{x_1} - 2 A x_2 - 3 B x_2^2 - \dots \right) \quad (10)$$

Für  $x_2 \rightarrow 0$  und  $x_1 \rightarrow 1$  erhält man

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = RT \quad (11)$$

ebenso gilt für diesen Grenzfall unendlicher Verdünnung, auf den hin aus den Messungen extrapoliert wird:

$$\bar{H}_1^n \rightarrow \bar{H}_{01}^n$$

und somit

$$\Delta_M \bar{H}_1 \equiv \bar{H}_1^f - \bar{H}_{01}^{krist.} \rightarrow \bar{H}_{01}^f - \bar{H}_{01}^{krist.} \equiv \Delta_M \bar{H}_{01} \quad (12)$$

$\Delta_M \bar{H}_{01}$  ist die molare Schmelzenthalpie der reinen Komponente [1] (des Lösungsmittels).

Wenn man diese Beziehung in Gleichung (7) einsetzt, erhält man folgenden Ausdruck:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_{x_1 \rightarrow 1, T \rightarrow T_s} = \frac{RT_s^2}{\Delta_M \bar{H}_{01}} \quad (13)$$

$T_s$ : Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels.

oder

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{x_2} = \frac{R T_s^2}{\Delta_M \bar{H}_{01}} \quad (14)$$

mit  $\Delta T = T_s - T$  (die **Gefrierpunktserniedrigung**  $\Delta T$  hat nach dieser Festlegung einen *positiven* Wert).

Für die Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich also

$$\Delta T = \frac{R T_s^2}{\Delta_M \bar{H}_{01}} \cdot x_2 \quad (15)$$

Unter Berücksichtigung der zuvor gemachten Annahme  $x_2 \rightarrow 0$ , d. h.  $n_2 \ll n_1$ , gilt näherungsweise

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (16)$$

wobei zu beachten ist, dass bei dissoziierenden Substanzen statt des stöchiometrischen der „wahren“ Molenbruch eingesetzt werden muss.

Damit erhält man

$$\Delta T = \frac{RT_s^2 \cdot M_1}{\Delta_M \bar{H}_{01}} \cdot \frac{n_2}{m_1} \quad (17)$$

Die Menge  $n_2$  des gelösten Stoffes (in Mol) kennt man in der Regel nicht. Man kennt aber die Einwaage  $m_2$ . Die Menge ergibt sich aus  $\frac{m_2}{M_2}$  mit der Molmasse  $M_2$  der gelösten Substanz:

$$\Delta T = \frac{RT_s^2 \cdot M_1}{\Delta_M \bar{H}_{01}} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1}{M_2} \quad (18)$$

Der erste Bruch auf der rechten Seite von Gleichung (18) enthält - für ein gegebenes Lösungsmittel - nur Konstanten. Er wird daher zur lösungsmittelspezifischen Kryoskopischen Konstanten  $E_g$  zusammengefasst.

$$\Delta T = E_g \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1}{M_2} \quad (19)$$

In der Praxis werden die Kryoskopischen Konstanten i. d. R. allerdings durch Vergleichsmessungen bestimmt. Einige Werte seien hier angegeben:

Lösungsmittel	$E_g / \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Wasser	1,86
Benzol	5,12
Naphthalin	6,94
Cyclohexan	20,00
Campher	40,00

### **3. Orientieren Sie sich über**

- 2. Hauptsatz der Thermodynamik
- kolligative Eigenschaften
- ideale und reale Mischungen
- ideal verdünnte Lösungen
- heterogene Gleichgewichte

#### **4. Literatur**

- Lehrbücher der physikalischen Chemie

- speziell:

Kuhn H.	Kap. 3.6	Gefrierpunktserniedrigung (S. 117-119, 290)
Atkins P. W.		"Physikalische Chemie", 4.Aufl.
	Kap. 6	Phasendiagramme
	Kap. 5.2.2	Kolligative Eigenschaften
Wedler G.		"Lehrbuch der Physikalischen Chemie", 5. Aufl.
	Kap. 2.5.4	Phasengleichgewichte in Zwei-Komponentensystemen zwischen einer Mischphase und einer reinen Phase

#### **5. Aufgabe**

Es ist die Molmasse von „Durol“ (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) oder Octadecan durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen.

#### **6. Versuchsdurchführung**

Zunächst ist eine Kältemischung aus Eis, Wasser und Kochsalz herzustellen ( $-5^{\circ}\text{C}$ ), in die das doppelwandige Gefäß, mit dem Magnetrührer und dem Beckmann-Thermometer, eintaucht. In das Gefäß selbst werden **20 mL** des Lösungsmittels (Cyclohexan) pipettiert, in das dann später die entsprechenden Mengen der zu bestimmenden Substanz zugegeben werden.

Es sind insgesamt 6 Messungen durchzuführen:

**reines Cyclohexan**

**+40 mg – Gesamtmenge 40 mg**

**+40 mg – Gesamtmenge 80 mg**

**+80 mg – Gesamtmenge 160 mg**

**+120 mg – Gesamtmenge 280 mg**

**+160 mg – Gesamtmenge 440 mg**

Es ist jeweils der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit aufzunehmen (alle 15 Sekunden)

##### **6.1. Wichtige Hinweise**

- Die Kältemischung darf höchstens eine Temperatur von  $-5^{\circ}\text{C}$  haben.
  - Die Substanz muss vollständig im Lösungsmittel gelöst sein.
  - Mit einem Beckmann-Thermometer werden keine absoluten Temperaturen, sondern nur Temperaturdifferenzen gemessen. Der Messbereich ist einstellbar.
-

## 7. Auswertung

Die Messwerte sind für die jeweiligen Einwaagen in einem Temperatur / Zeit - Diagramm darzustellen und daraus die Kristallisationstemperaturen zu ermitteln (siehe Versuch „THERMISCHE ANALYSE“).

Mit den Gleichungen (16) und (19) ist dann bei unendlicher Verdünnung oder idealem Mischungsverhalten

$$\Delta T = z \cdot \frac{E_g}{M_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \quad (20)$$

wobei  $z$  die Zahl der Teilchen ist, in die die gelöste Substanz bei unendlicher Verdünnung dissoziiert z. B.:

NaCl in H<sub>2</sub>O:  $z = 2$ ;

Naphthalin in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:  $z = 1$ .

Für die Molmassenbestimmung wird die Gefrierpunktserniedrigung bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Man trägt graphisch zunächst  $T$  gegen  $\frac{m_2}{m_1}$  auf und bestimmt eine

Ausgleichsgerade. Anschließend wird  $\Delta T$  gegen  $\frac{m_2}{m_1}$  aufgetragen. Durch die Messpunkte wird eine

Ursprungsgerade gelegt und aus deren Steigung nach Gleichung (20) die Molmasse  $M_2$  berechnet.

Für reale Systeme kann der Verlauf der  $\Delta T - \frac{m_2}{m_1}$  - Kurve von einer Geraden abweichen.

Ist dies der Fall, so wird statt dem linearen Verlauf ein Polynom zweiten Grades angenommen.

## 8. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

### Cyclohexan:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein
H315	Verursacht Hautreizungen
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung
P210	Von Hitze, Funken, offener Flamme, heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P301+P330+P331	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.

### Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol):



H228	Entzündbarer Feststoff
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden

### Octadecan:



H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
P301 + P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/ Arzt anrufen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P501	Inhalt/ Behälter einer anerkannten Abfallentsorgungsanlage zuführen.