

Gefrierpunktserniedrigung

Theorie

Ein Verfahren zur Molmassenbestimmung ist die Kryoskopie, die Messung der durch die Dampfdruckerniedrigung bedingten Gefrierpunktniedrigung einer Lösung gegenüber dem reinen Lösemittel. Der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der Lösung mit der Dampfdruckkurve des festen Lösemittels, und damit der Gefrierpunkt der Lösung, liegt bei einer tieferen Temperatur als der Gefrierpunkt beim reinen Lösemittel. Der französische Physikochemiker François Marie Raoult (1830-1901) fand heraus, dass diese Temperaturverschiebung ΔT_G bei gegebenem Flüssigkeitsvolumen der in diesem Volumen aufgelösten Molzahl n_2 des gelösten Stoffes 2 proportional ist. In einer Näherung gilt mit $n_i = m_i / M_i$:

$$\Delta T_G = \frac{R \cdot T_1^2}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \cdot \frac{M_1 \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} = \Theta \cdot \frac{m_2}{M_2 \cdot m_1} .$$

Θ ist die für das Lösemittel spezifische kryoskopische Konstante bezogen auf 1 kg Lösemittel, $\Delta_{\text{fus}} H_m$ ist die molare Schmelzenthalpie des reinen Lösemittels und M_1 seine Molmasse. Die Molmasse des gelösten Stoffes ergibt sich somit zu:

$$M_2 = \frac{\Theta \cdot m_2}{m_1 \cdot \Delta T_G} .$$

Diese Beziehung gilt nur für Lösungen idealen Zustandes, also für große Verdünnungen und unter der Voraussetzung, dass der gelöste Stoff selbst keinen messbaren Dampfdruck besitzt und keine Anziehungskräfte auf die Lösemittelmoleküle ausübt. In Systemen mit elektrolytischer Dissoziation muss das Gesetz mit dem van't Hoff'schen Faktor $i = 1 + (\nu - 1) \cdot \alpha$ korrigiert werden, hierbei ist α der Dissoziationsgrad und ν die gebildete Ionenanzahl.

Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Molmasse einer unbekannt Substanz mittels Kryoskopie, Wasser als Lösemittel nutzend. Zuerst wurden fünf Lösungen angesetzt, deren unterschiedliche Zusammensetzungen im Anhang, samt allen anderen benötigten Werten, angegeben sind. Als Kältebad diente eine Salz-Wasser-Eis-Mischung, deren Temperatur bei $\theta = -3\text{ °C}$ bis $\theta = -4\text{ °C}$ lag. Die Schmelzpunktbestimmungen wurden wie folgt durchgeführt: Jeweils etwa 20 mL der Flüssigkeiten wurden in ein sich im Kältebad befindlichen Probeglas gegeben, so dass der Flüssigkeitsspiegel im Probeglas deutlich unter dem des Kältebades lag, in das das Probeglas eintauchte. Die Temperatur wurde mit einem digitalen Thermometer gemessen, das mittig in die Probeflüssigkeit eintauchte. Exemplarisch wurden die Abkühlungskurven für das Lösemittel Wasser und zwei Lösungen aufgenommen: Nach dem Einsetzen der Kühlung sinkt die Temperatur langsam und stetig weit unter den Gefrierpunkt (Unterkühlung), steigt dann nach dem Einsetzen der Kristallisation schnell auf die Schmelztemperatur an, um dort, auch nach dem Entfernen des Probeglasses aus dem Kältebad, zu verharren. Diese Haltetemperatur, gleich der Gefrier- bzw. Schmelztemperatur, wurde für jede Flüssigkeit jeweils dreimal bestimmt. Der jeweilige Mittelwert wurde zur Berechnung der Molmasse herangezogen:

Lösung:	1	2	3	4	5	Wasser
$T_1/\text{°C}$	-0,340	-0,50	-0,64	-0,80	-0,95	-0,17
$T_2/\text{°C}$	-0,330	-0,50	-0,64	-0,80	-0,95	-0,17
$T_3/\text{°C}$	-0,340	-0,50	-0,64	-0,80	-0,95	-0,17
$F/\text{°C}$	-0,337	-0,50	-0,64	-0,80	-0,95	-0,17
$\Delta T/\text{°C}$	0,1666	0,33	0,47	0,63	0,78	-
$M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	55,891	56,433	59,437	59,120	59,689	-

Der Methode entsprechend ergibt sich der Fehler der Molmasse aus der Wägeungenauigkeit, der Temperaturmessungenauigkeit und einem Volumenfehler der Messpipette, die zum Ansetzen der Lösungen verwendet wurde, wenn die kryoskopische Konstante als fehlerfrei angesehen wird:

$$\left| \frac{\Delta M}{M} \right| = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T)}{T} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right|.$$

Da der van't Hoff'sche Faktor zunächst nicht bekannt war, wurde der Wert für die „Äquivalentmolmasse“ M/i bestimmt. Bei der Probesubstanz handelte es sich um KBr, so dass sich der van't Hoff'sche Faktor zu $i=2$ und die Äquivalentmolmasse zu $M/2 = 59,5\text{ g/mol}^{-1}$ ergibt.

Für geringe Konzentrationen an Substanz gilt zwar das Raoult'sche Gesetz, jedoch haben Fehler jeglicher Art einen größeren Effekt, während bei hohen Konzentrationen die Fehler kleiner werden und die Abweichung vom Gesetz zunimmt. Die tatsächliche Abweichung von 0,14% des Mittelwertes der drei letzten Messungen vom tatsächlichen Wert ist wesentlich kleiner als der theoretische maximale Fehler von 5,9%, somit ist eine gute Messung gelungen.

Werte für drei Abkühlungskurven

$T_w / ^\circ\text{C}$	$T_1^1 / ^\circ\text{C}$	$T_2^2 / ^\circ\text{C}$
–	–2,39	–3,90
–	–2,44	–3,97
–	–2,66	–4,02
–	–2,78	–4,06
–	–2,88	–4,11
–	–2,98	–4,15
–	–3,08	–4,19
–	–3,17	–4,23
–	–3,23	–4,27
–	–3,34	–4,30
–	–3,43	–4,34
–	–3,49	–4,36
–	–3,52	–4,39
–	–3,63	–4,42
–	–3,70	–4,45
–	–3,76	–4,48
–	–3,82	–4,52
–	<u>–3,88</u>	<u>–4,54</u>
+1,71	–3,92	–4,57
+1,39	–3,98	–4,60
+1,06	–4,03	–4,63
+0,78	–4,07	–4,65
+0,46	–4,11	–4,67
+0,21	–4,16	–4,70
–0,06	–4,19	–4,73
–0,29	–4,23	–4,75
–0,53	–4,28	–4,77
–0,74	–4,31	–4,79
–0,93	–4,34	–4,81
–1,15	–4,37	–4,83
–1,33	–4,40	–4,85
–1,52	–4,43	–4,87
–1,70	–4,45	–4,88
–1,87	–4,48	–4,90
–2,01	–4,50	–4,92
–2,17	–4,53	–4,93
–2,30	–4,55	–4,95
–2,44	–4,57	–4,96
–2,55	–4,59	–4,98
–2,66	–4,61	–4,99
–1,03	–4,63	–5,00
–0,42	–1,26	–4,87
–0,29	–0,66	–1,26
–0,23	–0,52	–0,89
–0,20	–0,43	–0,71
–0,18	–0,39	–0,62
–0,18	–0,37	–0,60
–0,18	–0,37	–0,57
–0,18	–0,36	–0,55
–0,17	–0,36	–0,54
–0,17	–0,35	–0,53
–0,17	–0,35	–0,52
–0,17	–0,34	–0,52
–0,17	–0,34	–0,52
–0,17	–0,34	–0,51
–0,17	–0,34	–0,51
–0,17	–0,34	–0,51
–0,17	–0,34	–0,51
–0,17	–0,34	–0,51

¹ Lösung 1: 0,5 g Substanz in 100 mL Wasser; Kältebadtemperatur: $\theta = -4^\circ\text{C}$; Messzeitintervall: $\Delta t = 3\text{ s}$

² Lösung 2: 1,0 g Substanz in 100 mL Wasser; Kältebadtemperatur: $\theta = -4^\circ\text{C}$; Messzeitintervall: $\Delta t = 3\text{ s}$