

UNTERSUCHUNG DER TENSIONSVERMINDERUNG VERDÜNNTER LÖSUNGEN

Von

Gy. KOLLÁR

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 17. September 1973)

Vorgelegt von Doc. dr. J. NAGY

Im Jahre 1866 sprach F. M. RAOULT das Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung aus

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{n_0} \quad (1)$$

wonach die beim Druck p gemessene relative Tensionsverminderung verdünnter Lösungen vom Verhältnis der Molzahlen der gelösten Substanz (n) und des Lösungsmittels (n_0) abhängig ist.

Die praktische Anwendung ist mit der Tätigkeit von VAN'T HOFF und BECKMANN verbunden, die im Sinne dieses Gesetzes — durch Messungen der Siedepunkterhöhung und Gefrierpunkterniedrigung verdünnter Lösungen — den Zusammenhang auf die Molgewichtsbestimmung anwandten. Bei ihrer Messungen benutzten sie aber nicht die von RAOULT eingeführte Form der Konzentration: sie bezogen die Siedepunkterhöhung und Gefrierpunkterniedrigung der Lösungsmittel auf in 1000 g Lösungsmittel gelöstes 1 g Mol.

Bei unseren ebullioskopischen Untersuchungen wurde bewiesen [1], daß es richtiger wäre, auch die Lösungsmittelmenge in Molen anzugeben.

Früher wurde vom Verfasser das Konzentrationsverhältnis der Molen mit der Zahl der in 100 Mol Lösungsmittel gelösten Mols ausgedrückt [1]. In späteren Untersuchungen zeigte sich aber, daß es doch richtiger sei, *auch die Konzentration auf 1 Mol Lösungsmittel* zu beziehen. Geht man nämlich von der Antoine Gleichung des Lösungsmittels aus

$$\log p = A - \frac{B}{C + t}, \quad (2)$$

erhält man nach Derivation die Gleichung

$$\frac{dp}{dt} = 2,3026 p \frac{B}{(C + t)^2} \quad (3)$$

Da in einem kleinen Temperaturintervall die Dampfdruckkurve als Gerade betrachtet werden darf, kann Gleichung (3) für kleine endliche Veränderungen aufgeschrieben werden, d.h.:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = 2,3026 p \frac{B}{(C + t)^2}, \quad (4)$$

daraus folgt:

$$\Delta t = \frac{(C + t)^2}{2,3026 B} \cdot \frac{\Delta p}{p} \quad (5)$$

Wenn 1 Mol Stoff in 1 Mol Lösungsmittel gelöst ist, erhält man nach dem Gesetz von RAOULT [1]

$$\vartheta_p = \frac{(C + t)^2}{2,3026 B} \quad (6)$$

wobei $\Delta t \equiv \vartheta$.

Die Gleichung (6) ist gültig, wenn die Lösungsmittelkonzentration auf unendliche Verdünnung extrapoliert wird.

Der Index p in der Bezeichnung ϑ_p zeigt den zur Temperatur t gehörenden Druck, der natürlich auch von 760 Torr abweichend sein kann.

Die in den Handbüchern angegebenen Moleküle-Siedetemperaturerhöhungen können mit der folgenden Gleichung (Molverhältnis 1/1) umgerechnet werden:

$$\vartheta_p = \frac{1000 \Delta t_M}{M} \quad (7)$$

wobei Δt_M die molarische Siedepunkterhöhung, M das Formelgewicht des Lösungsmittels, der Index p den zu t bzw. Δt_M gehörenden Wert bedeutet.

Für die Gültigkeit der Gleichung (6) werden in Tabelle 1 die den Handbüchern entnommenen und die nach Gleichung (7) berechneten Werte mit den experimentellen Daten verglichen.

Nach den Gleichungen (3) und (6) erhält man

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p}{\vartheta_p} \quad (8)$$

Gleichung (8) kann natürlich auch nach Abb. 1 graphisch gelöst werden: die zu dem Punkt $p-t$ der Tensionskurve gezogene Tangente ergibt den Differentialquotienten $\frac{dp}{dt}$, der auf der t -Achse die Temperaturdifferenz ϑ_p definiert.

Tabelle 1

	Siedepunkt °C	Experimentell		Berechnet nach Gl. (6)	Prozentuale Abweichung
		Δt_M	ϑ nach Gl. (6)		
Hexan	68,7	2,75	31,9	31,9	0
Heptan	98,4	3,43	34,2	34,1	-0,3
Benzol	80,1	2,53	32,4	32,6	+0,7
Zyklohexan	80,8	2,79	33,2	33,3	+0,3
Tetrachlorkohlenstoff	76,7	5,03	32,7	32,9	+0,6
Diäthyläther	34,6	2,02	27,3	27,8	+1,8
Azeton	56,1	1,71	29,5	29,6	+0,3
Äthanol	78,4	1,22	26,5	25,3	-4,5
Wasser	100,0	0,512	28,4	28,0	-1,4
Phenol	181,6	3,56	37,8	37,7	-0,3

Die thermodynamische Bedeutung der graphischen Darstellung der Siedepunkterhöhung nach Abb. 1 liegt darin, daß sie die Siedepunkterhöhung des reinen Lösungsmittels wirklichkeitstreu veranschaulicht.

Von Abb. 1 darf also festgestellt werden, daß diese Darstellungsweise der Wirklichkeit entspricht, d. h. thermodynamisch richtiger ist, als die allgemein bekannte Darstellungsweise der molarischen Siedepunkterhöhung, wo dieser Effekt nur mit Hilfe der Tensionskurven des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes veranschaulicht werden kann. Da der Effekt nur mit dem reinen Lösungsmittel gekennzeichnet wurde, ist er mit mehreren physikali-

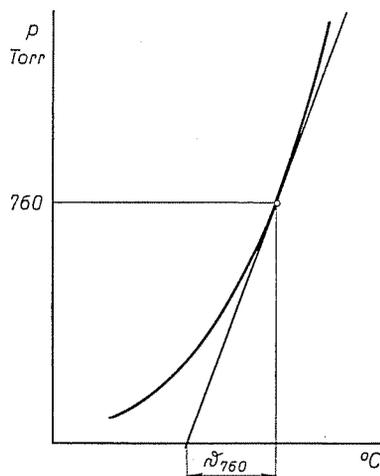


Abb. 1

schen Konstanten in Zusammenhang. Die gemeinsame Grundlage der damit zusammenhängenden Berechnungen ist, die Untersuchungen der Konstanten unter dem gleichen Druck 1.2.3.4. auszuführen. Diese prinzipielle Methode ermöglichte auch die Weiterentwicklung der Siedepunktberechnungen von KINNEY: nämlich die ganze Dampfdruckkurve mit Inkrementen zu berechnen [5].

Es ist bekannt, daß das Gesetz von RAOULT statt des Dampfdrucks auch mit der Fugazität beschrieben werden kann, obwohl sich der auf diese Weise definierte Zusammenhang für praktische Berechnungen — wegen Datenmangels — nicht eignet und auch keine Erklärung der physikalischen Eigenschaften des Gesetzes ermöglicht.

Tabelle 2

	P Torr	t °C	ϑ_p , °C	$\frac{P_2 - P_1}{P_2}$
Heptan	10,00	-2,05	15,81	
	25,39	13,76	18,22	0,6061441
	64,14	31,98	21,21	0,6041471
	161,15	53,19	24,98	0,6019875
	402,46	78,17	29,82	0,5995875
	998,13	107,99		0,5967859
Wasser	4,5669	0	13,70	
	11,747	13,70	15,35	0,6112283
	30,133	29,05	17,30	0,6101616
	77,025	46,33	19,64	0,6087893
	196,08	65,99	22,50	0,6071757
	496,4	88,49	26,08	0,6049959
	1250,6	114,57		0,6030705

Darum war es von Interesse, das Gesetz von RAOULT im Besitz numerischer Daten auf Grund der Dampfdruckdaten zu analysieren. Die Antoine Gleichungen hoher Genauigkeit ermöglichen nämlich die genaue Berechnung der tatsächlichen Siedepunkterhöhungen, die weder mit den experimentellen Daten (die extrapolierte Werte sind), noch mit der Clapeyron-Clausius-Gleichung oder mit dem wohlbekannten Zusammenhang von VAN'T HOFF durchgeführt werden kann [1].

Nach Gleichung (6) war es auch möglich, die Siedepunkterhöhungen ϑ_p für beliebigen Druck bzw. Temperatur zu berechnen; bis jetzt wurden nämlich wegen der Schwierigkeiten keine Versuche ausgeführt.

Die Tabellen 2 und 3 zeigen die Ergebnisse unserer Berechnungen. Tabelle 2 enthält die Daten für apolares Heptan und polares Wasser. Die Berechnungen wurden so ausgeführt, daß aus den Werten p_1 und t_1 nach Gleichung (6) die dazu gehörende ϑ_1 Siedepunkterhöhung 1 ermittelt und diese zu der Siedetemperatur t_1 hinzugegeben wurde. Dann wurde in Kenntnis von $t_1 + \vartheta_1 = t_2$ der zu t_2 gehörende ϑ_2 Wert berechnet, usw. Im weiteren wurden mit der Antoine Gleichung zu den Temperaturen t_1, t_2, t_3 die Drücke p_1, p_2, p_3 berechnet und dann die relative Tensionsverminderung der Flüssigkeit bestimmt.

Tabelle 3

Stoff	P_1 (Torr)	P_2 (Torr)	$\frac{P_2 - P_1}{P_2}$	P_3 (Torr)	P_4 (Torr)	$\frac{P_4 - P_3}{P_4}$
Methan	100	250,9	0,6014983	400	982,4	0,5928338
Äthan	100	250,6	0,6010213	400	992,1	0,5968148
Propan	100	250,7	0,6011645	400	993,0	0,5971762
Butan	100	252,3	0,6035993	400	999,2	0,599675
Pentan	100	250,2	0,6003197	400	991,4	0,5965301
Hexan	100	250,4	0,6005592	400	990,4	0,5961268
Heptan	100	250,8	0,6012759	400	992,4	0,5969489
Oktan	100	250,6	0,6009557	400	990,9	0,5963347
Zyklohexan	100	251,5	0,6023856	400	991,3	0,5964853
Wasser	100	254,2	0,6066089	400	1010,5	0,6041563
Diäthyläther	100	260,3	0,6158131	400	1000,2	0,6000799
Azeton	100	259,0	0,6138996	400	1032,1	0,6124406
Äthanol	100	260,1	0,6155324	400	1036,0	0,6138996

In Tabelle 3 wird die Anomalie des Gesetzes von RAOULT mit den Daten einiger apolarer und polarer Flüssigkeiten gezeigt. Es wurden zu den Wertepaaren p_n und t_n der Wert p_n , dann zu $t_n + \vartheta_n = t_{n+1}$ der Wert p_{n+1} berechnet; diese p_{n+1} Werte sollten nämlich bei allen Stoffen *gleich sein*. Diese Bedingung war aber nur bei apolaren Flüssigkeiten approximativ gültig, für polare Flüssigkeiten waren die Abweichungen noch größer. Die relative Tensionsverminderung erniedrigt sich nach Tabelle 2 mit der Druck- bzw. Temperaturerhöhung sowohl bei polaren als auch bei apolaren Stoffen.

Die Anomalie des Gesetzes von RAOULT kann also folgenderweise gekennzeichnet werden: wenn $p_1 < p_2$ und $t_1 < t_2$, dann

$$\frac{p_{n+1} - p_n}{p_{n+1}} > \frac{p_{n+2} - p_{n+1}}{p_{n+2}} \quad (9)$$

Wird das Gesetz von RAOULT mit den Fugazitäten angegeben, läßt sich die Anomalie selbstverständlich erklären. Wegen der besseren Verständlichkeit können aber die folgenden Feststellungen ausgesprochen werden:

1. Nach Zusammenhang (9) nimmt der Dampfdruck der verdünnten Lösungen, d. h. der reinen Flüssigkeiten, berechnet aus Gleichung (9), mit der Temperaturerhöhung stärker ab, als nach dem originalen Gesetz von RAOULT zu erwarten wäre; genauer: *das Sieden beginnt bei niedrigeren Temperaturen.*

2. Bei den Gliedern einer homologen Reihe (unter gleichem Druck, z. B. bei 760 Torr) nehmen der *Siedepunkt und die Verdampfungswärme mit der Verminderung des Molgewichts ab*: was ausschließlich durch die Verminderungen der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen verursacht wird.

3. Solche Erscheinungen treten auf, wenn die Siedetemperatur der Flüssigkeit durch Steigerung des Druckes erhöht wird; die Wechselwirkungen der Teilchen vermindern sich, was auch so ausgedrückt werden kann, daß *das effektive Molgewicht der Flüssigkeit kleiner wird.* Das ist der Grund dafür, daß das Sieden bei niedrigerer Temperatur beginnt, als es nach dem Gesetz von RAOULT zu erwarten wäre. *Die Anomalie des Gesetzes beweist die Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit des effektiven Molgewichts.*

*

Für seine wertvolle Hilfe spreche ich Herrn Ass. Prof. Dr. J. NAGY meinen aufrichtigen Dank aus.

Zusammenfassung

Der Verfasser untersucht die Siedepunkterhöhungen von kovalenten Verbindungen und bezieht den Effekt auf 1 Mol des Lösungsmittels. Er zeigt die nur annähernde Genauigkeit der relativen Tensionsverminderungsgesetze Raoult's für verdünnte Lösungen: die relative Tensionsverminderung aller Flüssigkeiten nimmt mit der Temperaturerhöhung ab.

Der Verfasser deutet den Grund der Anomalie in den Eigenschaften der Flüssigkeitsphase und erklärt sie mit der Veränderung der Wechselwirkung zwischen den Molekeln.

Literatur

1. KOLLÁR, Gy.—PROSZT, J.: Z. f. Phys. Chem. **215**, 215 (1960)
2. KOLLÁR, Gy.—PROSZT, J.: Z. f. Phys. Chem. **219**, 47 (1962)
3. KOLLÁR, Gy.—PROSZT, J.: Z. f. Phys. Chem. **223**, 317 (1963)
4. KOLLÁR, Gy.—FELVINCZY, M.: Acta Chimica Hung. **58**, 265 (1968)
5. KOLLÁR, Gy.—NAGY, É.: Chem. Techn. **23**, 35 (1971)

Dr. György KOLLÁR, H—1521 Budapest