

EINIGE PRAKTISCHE BELANGE DES GESETZES DER RELATIVEN TENSIONSABNAHME VERDÜNNTER LÖSUNGEN

Von

GY. KOLLÁR

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 25. Januar 1962)

Vorgelegt von Prof. Dr. J. PROSZT

Unter den Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts bedient man sich schon seit nahezu einem halben Jahrhundert der auf dem Raoult'schen Gesetz beruhenden Untersuchung der Gefrierpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung.

Ausschließlich zur Molekulargewichtsbestimmung eignet sich unter diesen beiden Meßmethoden zweifellos die Kryoskopie besser, da die Zahl der Fehlerquellen bei diesem Verfahren relativ kleiner ist. In letzter Zeit jedoch bedient man sich dennoch der Ebullioskopie, u. zw. nicht nur zur Bestimmung des Molekulargewichts, sondern auf Grund der Arbeiten von SWENTOSLAWSKY mit Erfolg in erster Linie auch bei technologischen Destillations-Untersuchungen, ja, PROSZT und KOLLÁR haben darüber hinaus auch ein Verfahren entwickelt, mit dem die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtskurve ebullioskopisch bestimmt wird [1].

Abweichend vom Raoult'schen Gesetz (2) wurde die Konzentration der bei Molekulargewichtsbestimmungen verwendeten Lösungen in der Praxis auf die in 1000 g des Lösungsmittels gelöste grammolekulare Stoffmenge bezogen, und erst nach Klärung der theoretischen Belange stellte es sich heraus, daß es viel zweckmäßiger ist, an Stelle dieser sogenannten *molalen* Konzentration zu der auch durch Raoult verwendeten sogenannten *molproportionalen* Konzentration zurückzukehren. Dieser letztere Umstand ermöglichte nämlich die Ausarbeitung verschiedener physikalisch-chemischer Berechnungsmethoden, so daß sich die Einführung der molproportionalen Konzentration (2) als ziemlich fruchtbringend erwiesen hat.

Ohne an dieser Stelle auf diese Berechnungen näher einzugehen, will die vorliegende Arbeit einige andere, hauptsächlich für die Praxis wichtige Vorzüge der molproportionalen Konzentration darlegen, die diese den Fehlern und Mängeln der Arbeit mit der molalen Konzentration gegenüber aufzuweisen hat.

Die molproportionale ebullioskopische Konstante (ΔT_{760}) und die molproportionale kryoskopische Konstante¹ (ΔT_K) läßt sich aus den ent-

¹ Diese wird sinngemäß analog der molproportionalen ebullioskopischen Konstante (2) definiert.

Tabelle I

Lösungsmittel	Schmelzpunkt, K [°]	Molare	Molproportionale
		Gefrierpunkterniedrigung	
Aluminiumbromid	370,7	26,8	0,503
Ameisensäure	281,6	2,77	0,602
Anilin	267	5,87	0,631
Benzol	278,7	5,12	0,649
Brom	266	8,31	0,520
Chloroform	203,7	4,90	0,431
Diphenyl	343,7	8,0	0,519
Diphenylamin	300	8,6	0,509
Diphenylmethan	300	6,72	0,400
1,4-Dioxan	283	4,9	0,534
Essigsäure	289,9	3,9	0,443
Fluorwasserstoff	193,2	1,309	0,654
Kampfer	451,6	37,7	2,480
Naphthalin	353,6	6,9	0,539
Phenol	316	7,27	0,773
Pyridin	231,2	4,97	0,628
Schwefelsäure	283,7	6,81	0,629
Tetrachlorkohlenstoff	250,3	29,8	1,936
Quecksilberchlorid	550	34,0	1,254
Wasser	273,2	1,86	1,033
Zyklohexan	279,6	20,0	2,400

sprechenden molalen Werten (ΔT_{mk} bzw. ΔT_{me}) anhand der Gleichungen

$$\Delta T_K = \frac{10 \Delta T_{mk}}{M} \quad \text{und} \quad \Delta T_{760} = \frac{10 \Delta T_{me}}{M} \quad (1)$$

berechnen, d. h. der molproportionale Wert ergibt sich aus dem molalen durch Multiplikation mit einem Faktor, in dem auch das Formelgewicht des Lösungsmittel $[M]$ in Erscheinung tritt. (Es ist richtiger, hier nicht von Molekulargewicht, sondern von Formelgewicht zu reden, da das Molekulargewicht infolge eventueller Assoziation in der flüssigen oder Dampf-Phase nicht immer angegeben werden kann.)

Der Umstand, daß der molale Wert vom molproportionalen Wert im Sinne der Gleichung (1) lediglich in einem Faktor abweicht, bedeutet jedoch keineswegs, daß es auch bei einfachen Molekulargewichtsbestimmungen einerlei

Tabelle II

Lösungsmittel	Siedepunkt, K°	Molare	Molproportionale
		Siedepunkterhöhung	
Azeton	331,3	1,71	0,295
Äthanol	351,5	1,22	0,265
Benzol	353,4	2,53	0,324
Brom	331,2	5,2	0,326
Chlorbenzol	405,2	4,15	0,369
Chloroform	333,4	3,63	0,305
Diäthyläther	307,6	2,02	0,273
1,4-Dioxan	373,5	3,13	0,356
Diphenyl	528,1	7,08	0,460
Heptan	371,6	3,43	0,342
Hexan	341,8	2,75	0,319
Naphtalin	491,2	5,65	0,441
Oktan	399,0	4,02	0,353
Pentan	309,4	2,03	2,83
Phenol	454,4	3,56	0,378
Pyridin	388,7	2,69	0,340
Salzsäure	188,2	0,64	0,175
Schwefelkohlenstoff	319,3	2,34	0,303
Tetrachlorkohlenstoff	349,9	5,02	0,327
Toluol	383,3	3,33	0,362
Wasser	373,2	0,512	0,285

wäre, ob man mit dem molalen oder mit dem molproportionalen Wert arbeitet. Diese Frage soll nun etwas eingehender untersucht werden.

Die Vorteile der Arbeit mit den molproportionalen Werten treten augenfällig zutage, wenn man die Tabellen I und II kritisch untersucht, in denen die der Literatur entnommenen bekannten molalen Werte auf Grund der Gleichung (1) in molproportionale Werte umgerechnet erscheinen.

Ein Vergleich der molalen und molproportionalen Werte läßt z. B. sofort erkennen, daß sich die auch theoretisch korrekte Wahl des zur Bestimmung des Molekulargewichts nötigen Lösungsmittels zweckmäßiger auf Grund des molproportionalen Wertes treffen läßt.

Bei der Wahl des Lösungsmittels ist nämlich — sofern keine anderen ausschließenden Gründe vorhanden sind —, die Größe des meßbaren Temperatur-Effekts offensichtlich von ausschlaggebender Bedeutung. Akzeptierte man z. B. für den numerischen Wert der Gefrierpunkterniedrigung auf Grund der Tabelle I den molalen Wert und hätte man etwa zwischen Tetrachlor-

kohlenstoff und Zylohexan als Lösungsmittel zu wählen, so würde man sich für den Tetrachlorkohlenstoff, auf Grund des molproportionalen kryoskopischen Wertes hingegen unbedingt für das Zylohexan entscheiden, ganz abgesehen von dem Vorzug des letzteren, einen um ungefähr 30° höheren Gefrierpunkt zu besitzen. Der Grund für den größeren molalen Gefrierpunkterniedrigungs-Effekt des Tetrachlorkohlenstoffs besteht nämlich darin, daß der Tetrachlorkohlenstoff molaler Konzentration im Vergleich zum Zylohexan molaler Konzentration hinsichtlich der Molproportionen höher konzentriert ist, d. h. also, daß der größere Temperatureffekt nicht nur durch die spezifische Eigenschaft des Lösungsmittels, sondern auch durch die höhere Konzentration der Lösung verursacht wird. Nach dem Raoult'schen Gesetz ist es nämlich klar, daß die Größe der relativen Tensionsabnahme und somit auch der Gefrierpunkterniedrigung bzw. Siedepunkterhöhung vom *Verhältnis* der Molzahlen des gelösten Stoffes zu denen des Lösungsmittels abhängt, daß also die spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels nur durch die molproportionalen Daten richtig erfaßt werden.

In diesem Zusammenhang lohnt es sich auch, sich mit der graphischen Darstellung der auf Grund des Gesetzes der relativen Tensionsabnahme verdünnter Lösungen gedeuteten Gefrierpunkterniedrigungs- und Siedepunkterhöhungseffekte zu befassen und nachzuweisen, daß die Darstellungsmethode, wie sie in den physikalisch-chemischen Lehr- und Handbüchern oder auch in der neueren Literatur [3] über dieses Thema üblich ist (siehe Abbildung 1), prinzipielle Fehler in sich birgt und bei dem in diesem Themenkreis weniger bewanderten Fachmann, vor allem aber bei den Universitätshörern zur Entwicklung einer falschen Betrachtungsweise führen kann.

Die prinzipiellen und praktischen Fehler der graphischen Darstellung gemäß Diagramm 1.a lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Tensionskurven des Lösungsmittels und der Lösung sind in jedem Falle divergent, da die Tensionsabnahme bei einem Molverhältnis von n/n_0 im Sinne des Raoult'schen Gesetzes

$$\Delta p = p \frac{n}{n_0} \quad (2)$$

beträgt und die Abweichung zwischen den Δp -Werten, so z. B. zwischen 1 und 760 mm Hg tatsächlich selbst bei den verdünntesten Lösungen mehr als zwei Größenordnungen erreicht.

2. Bekanntlich ist das Raoult'sche Gesetz praktisch nur für verdünnte Lösungen gültig und theoretisch nur für unendlich starke Verdünnungen, in denen das Anziehungspotential zwischen den Lösungsmittelmolekülen durch die Moleküle des gelösten Stoffes nicht mehr beeinflußt wird. Mit anderen Worten bedeutet dies so viel, daß der Wert der Gefrierpunkterniedrigung und

Siedepunkterhöhung eine für unendliche Verdünnung extrapolierte und somit für das *reine* Lösungsmittel charakteristische stoffliche Konstante ist. Der wesentlichste Mangel der graphischen Darstellung gemäß Diagramm 1. a liegt ebendeshalb in der Vernachlässigung dieses letzteren Umstandes. Bei dieser graphischen Darstellung bedarf es zur Aufstellung der Kurve außer der Tensionskurve des Lösungsmittels auch einer anderen, nämlich der Tensionskurve einer *Lösung* bekannter Konzentration, woraus jedoch folgt, daß diese Darstellungsweise der Wirklichkeit nicht entsprechen kann, weil sie nicht den auf unendliche Verdünnung extrapolierten, bei reinen Lösungsmitteln meßbaren Temperatureffekt veranschaulicht.

3. Ein weiterer Mangel der traditionellen Darstellungsweise liegt darin, daß sie die Werte der Gefrierpunktniedrigung, die in vielen Fällen ihrer Größenordnung nach größer sind, als die Effekte der Siedepunkterhöhung gleichfalls nicht zu veranschaulichen vermag.

Auf Grund der erwähnten Unzulänglichkeiten der Arbeit mit der molalen Konzentration und der Veranschaulichung gemäß Diagramm 1. a ist es verständlich, weshalb es notwendig war, das Gesetz der verdünnten Lösungen einer Revision zu unterziehen (2), wobei wir bestrebt waren, auch eine richtige Betrachtungsweise zu schaffen, wozu die Handhabe in erster Linie die Einführung der sogenannten molproportionalen Konzentration geboten hat.

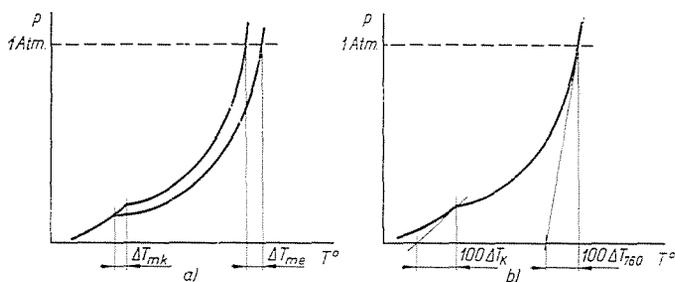


Abb. 1

Die mathematischen Ausdrücke für die hundertstel-molproportionale ebullioskopische und kryoskopische Konstante lauten

$$\Delta T_{760} = \frac{760}{100 \left(\frac{dp}{dt} \right)_e} \quad (3)$$

$$\Delta T_K = \frac{p}{100 \left(\frac{dp}{dt} \right)_k} \quad (4)$$

Sie ermöglichen nun auch die einwandfreie graphische Darstellung der Werte von ΔT_K und ΔT_{760} ; auf Grund der Gleichungen (3) und (4) ergibt sich nämlich auf der Abszisse des auf Abb. 1.b gezeigten p - T -Diagramms der Wert der molproportionalen kryoskopischen und ebullioskopischen Konstante eindeutig aus dem Schnittpunkt der Tangenten.

Aus der graphischen Darstellung der molproportionalen kryoskopischen und ebullioskopischen Konstante nach 1.b geht außerdem jener auch didaktisch äußerst wichtige Umstand deutlich hervor, daß es sich bei diesen Daten um die für das reine Lösungsmittel charakteristischen stofflichen Konstanten handelt, die also weder mit der Menge des gelösten Stoffes noch mit seiner Qualität irgendwie zusammenhängen.

*

Für die wertvolle Hilfe, die er mir in meiner Arbeit leistete, möchte ich Herrn Professor Dr. J. Proszk, korresp. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

Verfasser erörtert einige auch vom Gesichtspunkt der Praxis wesentliche Mängel der Arbeit mit der sogenannten molalen Konzentration, unterzieht die übliche graphische Darstellungsweise der Siedepunkterhöhungs- und Gefrierpunktniedrigungseffekte einer kritischen Betrachtung und stellt die prinzipiellen Fehler dieser graphischen Darstellungsmethode heraus. Es wird bewiesen, daß die bereits früher eingeführte molproportionale Konzentration die Ausschaltung dieser Fehler ermöglicht, da die graphische Darstellung der thermodynamisch genau definierten molproportionalen Werte sehr einfach ist, und daß es allein diese Theorie ist, die das Gesetz der relativen Tensionsabnahme richtig zum Ausdruck bringt, was offenbar auch didaktisch vorteilhaft ist.

Literatur

1. PROSZK, J.—KOLLÁR, GY.: Acta Chimica 8, 171 (1955).
2. KOLLÁR, GY.—PROSZK, J.: Zeitschr. f. Phys. Chem. 215, 215—228 (1960).
3. RUDAKOFF, G.: Zeitschrift für Chemie (Leipzig), 5, 135 (1961).

Dr. GY. KOLLÁR, Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn