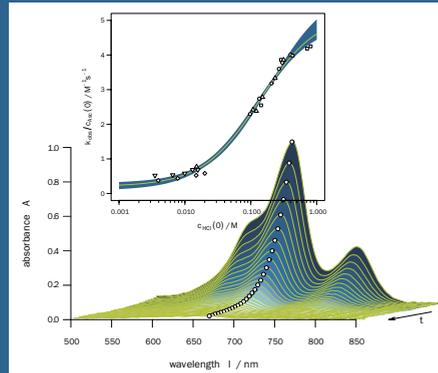


Erich Meister

Praktikum Physikalische Chemie

Theorie und Experimente

3. Auflage



Weitere aktuelle vdf-Publikationen
finden Sie in unserem **Webshop:**

vdf.ch

- › Bauwesen
- › Naturwissenschaften,
Umwelt und Technik
- › Informatik, Wirtschaftsinformatik und Mathematik
- › Wirtschaft
- › Geistes- und Sozialwissenschaften, Interdisziplinäres, Militärwissenschaft, Politik, Recht

Gerne informieren wir Sie regelmässig per
E-Mail über unsere Neuerscheinungen.

Newsletter abonnieren

[Anmeldung auf vdf.ch](https://www.vdf.ch)

Praktikum
Physikalische Chemie

Erich Meister

Praktikum

Physikalische Chemie

Theorie und Experimente

3. Auflage

v/dlf

vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb-de> abrufbar.

ISBN: 978-3-7281-4111-8 (Printversion)

ISBN: 978-3-7281-4112-5 (E-Book)

DOI-Nr.: 10.3218/4112-5

© 3., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage 2022,
vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

www.vdf.ethz.ch
verlag@vdf.ethz.ch

Vorwort

Vorwort

Nach beinahe zehn Jahren, die seit dem Erscheinen der zweiten Auflage vergangen sind, liegt nun die dritte, überarbeitete Neuauflage dieses Praktikumsbuchs vor. Damit ist das Buch neben der eBook-Version auch wieder in herkömmlicher Papierform erhältlich, was von vielen Studierenden nach wie vor geschätzt wird. Erneut führten viele im Unterricht gemachten Erfahrungen dazu, dass unklare Formulierungen hoffentlich verbessert und Fehler korrigiert werden konnten. Für die entsprechenden Hinweise und Ratschläge danke ich den aufmerksamen Praktikumsassistentinnen und -assistenten sowie den Studierenden – auch wohl im Namen der ihnen Nachfolgenden. Ich hoffe, dass das vorliegende Werk ebenso wohlwollend aufgenommen wird wie die vorangehenden beiden Auflagen.

Das Zielpublikum unseres Buchs an der ETH umfasst alle Studierenden in den Bachelor-Studiengängen des Departements Chemie und Angewandte Biowissenschaften (D-CHAB), namentlich Chemie, Chemieingenieurwissenschaften, Pharmazeutische Wissenschaften, Biochemie – Chemische Biologie und Interdisziplinäre Naturwissenschaften. Das Praktikum in physikalischer Chemie ist in diesen Studiengängen im 4. Semester vorgesehen, das Praktikum Spektroskopie im 5. Semester. Die Gesamtzahl aller Teilnehmenden liegt bei mehr als 200. Bedingt durch ihre Studienpläne bringen die Studierenden unterschiedliche theoretische und experimentelle Vorkenntnisse mit. Die Anzahl der Praktikumsstunden wurde in den vergangenen Dekaden zugunsten von anderen, ebenfalls anspruchsvollen Lehrveranstaltungen teilweise erheblich reduziert, wie auch die zur Durchführung der Experimente in einem Praktikumsversuch im Labor zur Verfügung stehende Zeit. Diese beträgt je nach Studienrichtung lediglich noch ein bis zwei Nachmittage. Ein Assistent oder eine Assistentin betreut im Labor gleichzeitig bis zu acht Arbeitsteams, bestehend aus jeweils zwei Studierenden. Für die individuelle Betreuung verbleibt folglich nur wenig Zeit, sodass die Studierenden einen grossen Teil des Lernstoffs im Selbststudium erarbeiten müssen. Es ist eines der Hauptziele des vorliegenden Buchs, sie und die Assistenten dabei möglichst effizient zu unterstützen.

Bei der Vermittlung der theoretischen Grundlagen zu den einzelnen Experimenten gehen wir davon aus, dass die Studierenden bereits ein Basiswissen aus Vorlesungen in Mathematik, Physik, chemischer Thermodynamik und Kinetik mitbringen oder dieses parallel zum Praktikum erwerben. Eine Kongruenz zwischen Vorlesungen und Praktikum ist aufgrund der unterschiedlichen Studiengänge kaum realisierbar und wird auch bewusst nicht angestrebt. Das Spinnen von Fäden zwischen Theorie und praktischer Anwendung muss den betreffenden zukünftigen Akademikerinnen und Akademikern als kreative Hausaufgabe übertragen werden.

Im Laufe der Jahre sind natürlich auch Praktikumsversuche mehr oder weniger grossen Veränderungen unterworfen. Das kann einerseits durch technische Modifikationen, wie z.B. neue Messgeräte oder andere Messprinzipien, bedingt sein. Andererseits motivieren auch alternative oder zusätzliche experimentelle Fragestellungen zu Anpassungen bei den Versuchsinhalten. Der Einsatz von breit verfügbarer Software, die heutzutage von allen Studierenden jederzeit und ohne Einschränkung verwendet werden kann, erlaubt neben der herkömmlichen Auswertung der Messdaten auch neue Methoden der Verarbeitung und Darstellung. Einige Kapitel in diesem

Buch wurden vor diesem Hintergrund gegenüber der Vorgängerauflage in grösserem Ausmass angepasst. Die wichtigsten betreffen die Versuche Dampfdruck, Kryoskopie, Kinetik, Säure/Base-Gleichgewichte, Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit. Neu aufgenommen wurden die Kapitel zu den Versuchen Infrarotspektroskopie und Akustischer Resonator, die sich spektroskopischen Themen widmen.

Neben der praktischen Tätigkeit im Labor beanspruchen auch die Auswertung der Messdaten und die Anfertigung der Versuchsberichte einen grossen Aufwand. Diesen Aufgaben messen wir eine grosse Wichtigkeit bei und betrachten sie deshalb seit jeher als integralen Bestandteil unseres Praktikums. Der Teil *Auswertung von Messdaten* im Anhang des Buchs wurde in grösserem Ausmass redigiert und im Kapitel *Ausgleichsrechnung* um die Themen nichtlineare Regression und Bootstrapping erweitert. Hinzugefügt wurde auch ein ausführlicher, kommentierter *Musterbericht*, der den Studierenden im Grundstudium als konkrete Orientierungshilfe beim Schreiben ihrer Versuchsberichte dienen soll. Wir erachten die Darlegung der angestellten Untersuchungen in Form von Berichten als äusserst wichtig, ist damit doch eine intensive Auseinandersetzung mit den theoretischen und experimentellen Grundlagen, der Verwertung des Datenmaterials sowie die Diskussion der Ergebnisse verknüpft – Fähigkeiten, denen in der späteren beruflichen Praxis in Hochschule, Industrie und Dienstleistungsbetrieben eine eminente Bedeutung zukommt.

Ein Praktikum mit weit über hundert betriebsbereit ausgerüsteten Laborplätzen und etwa doppelt so vielen Studierenden ist nur dank der tatkräftigen Mitwirkung von Mitarbeitenden überhaupt zu realisieren. Eine grosse Zahl von Doktorandinnen, Doktoranden und Postdocs, aber auch freiwillige studentische Hilfsassistenten aus höheren Semestern, tragen bei der Versuchsinstruktion und -betreuung ihren grossen Teil zum Gelingen der Praktika bei. Ohne diesen sog. Mittelbau wäre die Lehre an unserer Hochschule undenkbar. Für ihren Einsatz zugunsten der Ausbildung unserer Studierenden sowohl im Labor als auch bei der zeitraubenden Korrektur der zahlreichen Versuchsprotokolle gebührt diesen Mitarbeitenden mein aufrichtiger Dank.

Dem Team des HCI-Shops unter seinem Leiter, Dr. Christian Styger, danke ich für die Unterstützung bei der Beschaffung von Labormaterial und Chemikalien sowie bei die Organisation der betrieblichen Abläufe. Für die Klärung von administrativen Fragen danke ich den Mitarbeiterinnen der Studiensekretariate des D-CHAB, Dr. Regula Merz, Anina Frieden und Ivana Rajkovic. Auf die wertvolle, zuverlässige und speditive Unterstützung durch Claudia Hilty, Veronika Sieger und Sara Zimmermann vom Institutssekretariat des Laboratoriums für Physikalische Chemie (LPC) durfte ich mich immer verlassen.

David Stapfer und dem LPC-Mechanik-Werkstatt-Team, mit denen ich einige apparative Eigenentwicklungen realisieren konnte, möchte ich für ihre Beiträge und den unkomplizierten Zugang ebenso danken wie den Mitarbeitern der LPC-Elektronik-Werkstatt: Daniel Freund, Marco Rohr und Praktikums-Elektroniker Tiago Ferreira das Neves, der von der Reparatur von Thermostaten bis zur Entwicklung von Messdatenerfassungen alles in kürzester Zeit erledigt, finden erwiesenermassen bei jedem technischen Problem eine Lösung. Markus Traber danke ich für die Unterstützung bei computertechnischen Fragen.

Den Leitern der LPC-Forschungsgruppen danke ich für die Unterstützung der PC-Praktika mit finanziellen Mitteln und Assistenten: Prof. Dr. Alexander Barnes, Prof. Dr. Matthias Ernst, Prof. Dr. Gunnar Jeschke, Prof. Dr. Frédéric Merkt, Prof. Dr. Beat Meier, Prof. Dr. Markus Reiher, Prof. Dr. Jeremy Richardson, Prof. Dr. Roland Riek, Prof. Dr. Seraina Riniker, Prof. Dr. Ruth Signorell und Prof. Dr. Hans Jakob Wörner.

Für viele interessante Diskussionen über verschiedene Aspekte der Lehre und auch darüber hinaus danke ich ganz speziell Markus Traber, Dr. Urs Hollenstein, Dr. Christian Styger, Dr. Ján Cvengroš, Dr. René Verel, Dr. Johanna Buschmann und Dr. Pierre Funck. Bei den zahlreichen Studierenden, die in einem Praktikumsbetrieb ja schliesslich im Zentrum stehen, bedanke ich mich für die jahrzehntelange lebendige Auseinandersetzung.

Frau Angelika Rodlauer vom vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich schliesslich gilt mein Dank für ihre sorgfältige Arbeit bei der Übernahme des Lektorats und ihre Geduld.

Zürich, im Januar 2022

Erich Meister

Die Coverabbildung zeigt Resultate einer spektrophotometrischen reaktionskinetischen Untersuchung der Reduktion von Methylenblau durch Ascorbinsäure in saurer wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration. Die Messdaten stammen von verschiedenen Studierenden. Details vgl. Kap. 7.

Für die Erteilung des Abdruckrechts von Abbildungen sei den folgenden Autoren, Verlagen und Firmen gedankt:

Seite 32, Fig. 2; Seite 33, Fig. 3: ©1962 Springer-Verlag, Berlin.

Seite 85, Fig. 7: ©1956 Springer-Verlag, Berlin.

Seite 166, Fig. 4: ©1990 American Chemical Society.

Seite 191, Fig. 4: Parr Instrument Company, Moline, Illinois.

Seite 224, Fig. 1: ©1944 Dover Publications, Inc., Mineola.

Seite 228, Fig. 2: ©1985 Springer-Verlag, Berlin.

Seite 257, Fig. 5, Seite 258, Fig. 6, Seite 259, Fig. 8, Seite 261, Fig. 10, Seite 263, Fig. 12,

Seite 264, Fig. 13, Seite 265, Fig. 15: ©2002 Pearson Education, Inc., Glenview.

Seite 270, Fig. 19: Melles Griot GmbH, Bensheim.

Seite 271, Fig. 20: ©2011 American Chemical Society.

Seite 286, Fig. 4: ©1997 Taylor & Francis, Abingdon.

Seite 312, Fig. 10: Perkin-Elmer, Schwerzenbach.

Seite 313, Fig. 11: Ocean Optics, Inc., Dunedin.

Seite 345, Fig. 14: Hamamatsu Photonics, Solothurn.

Seite 395, Fig. 5: Metrohm AG, Herisau.

Seite 470, Fig. 13: ©1992 Vieweg, Braunschweig.

Seite 493, Fig. 10: Schott-Geräte GmbH, Hofheim am Taunus.

Seite 540, Fig. 6: ©1997 CRC Press, Boca Raton.

Seite 635, Fig. 16: ©1994 Science, London.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I. CHEMISCHE GLEICHGEWICHTE	5
1. Löslichkeit	7
1.1. Theoretische Grundlagen	8
1.2. Experiment	20
2. Dampfdruck	29
2.1. Theoretische Grundlagen	30
2.2. Experiment	41
3. Siedediagramm	53
3.1. Theoretische Grundlagen	54
3.2. Experiment	65
4. Schmelzdiagramm	73
4.1. Theoretische Grundlagen	74
4.2. Experiment	88
5. Kryoskopie	95
5.1. Theoretische Grundlagen	96
5.2. Experiment	106
6. Verteilung	119
6.1. Theoretische Grundlagen	120
6.2. Experiment	127
II. KINETIK	133
7. Kinetik	135
7.1. Theoretische Grundlagen	136
7.2. Experiment	148
8. Blitzlicht-Photolyse	161
8.1. Theoretische Grundlagen	162
8.2. Experiment	174

III. THERMOCHEMIE	181
9. Verbrennungswärme	183
9.1. Theoretische Grundlagen	184
9.2. Experiment	190
10. Kalorimetrie	201
10.1. Theoretische Grundlagen	202
10.2. Experiment	208
IV. SPEKTROSKOPIE	221
11. Lichtbeugung und Lichtbrechung	223
11.1. Theoretische Grundlagen	224
11.2. Experiment	240
12. Optische Polarisationsphänomene	251
12.1. Theoretische Grundlagen	252
12.2. Experiment	272
13. Reflexionspektroskopie	281
13.1. Theoretische Grundlagen	282
13.2. Experiment	288
14. Spektrophotometrie	297
14.1. Theoretische Grundlagen	298
14.2. Experiment	311
15. Lumineszenz	323
15.1. Theoretische Grundlagen	324
15.2. Experiment	342
16. Infrarotspektroskopie	349
16.1. Theoretische Grundlagen	350
16.2. Experiment	368
V. ELEKTROCHEMIE UND ELEKTRONIK	377
17. Elektromotorische Kraft	379
17.1. Theoretische Grundlagen	380
17.2. Experiment	396
18. Säure/Base-Gleichgewichte	401
18.1. Theoretische Grundlagen	402
18.2. Experiment	419

19. Konduktometrie	429
19.1. Theoretische Grundlagen	430
19.2. Experiment	445
20. Elektronik	449
20.1. Theoretische Grundlagen	450
20.2. Experiment	467
20.3. Anhang: Beschreibung der Messgeräte	474
VI. TRANSPORT-, SCHALL- UND GRENZFLÄCHENEXPERIMENTE	479
21. Viskosimetrie	481
21.1. Theoretische Grundlagen	482
21.2. Experiment	497
22. Oberflächenspannung	505
22.1. Theoretische Grundlagen	506
22.2. Experiment	519
23. Schallgeschwindigkeit	533
23.1. Theoretische Grundlagen	534
23.2. Experiment	547
24. Akustischer Resonator	563
24.1. Theoretische Grundlagen	564
24.2. Experiment	583
ANHANG	597
A. Auswertung von Messdaten	599
A.1. Allgemeines	600
A.2. Beobachtungsfehler	600
A.3. Stochastische Variablen. Verteilung	601
A.4. Parameter-Schätzwerte (Statistiken)	605
A.5. Statistische Parameter der Grundgesamtheit	606
A.6. Stichprobe und Schätzwerte	614
A.7. Resultatangabe	623
A.8. Fehlerfortpflanzung und Unsicherheitsabschätzung	625
A.9. Ausgleichsrechnung	630
A.10. Verzeichnis statistischer Begriffe und Symbole	654
B. Graphische Darstellung von Messdaten	657
B.1. Vorbemerkungen	658
B.2. Hinweise und Empfehlungen	658
B.3. Beispiele	660

Inhaltsverzeichnis

C. Praktikumsberichte	667
C.1. Vorbemerkungen	668
C.2. Aufbau eines Praktikumsberichts	668
C.3. Vorgehen beim Abfassen eines Praktikumsberichts	670
C.4. Musterbericht	671
D. Verschiedene Tabellen	681
D.1. SI-Einheiten und Dezimalpräfixe	682
D.2. Energie- und Druckeinheiten	683
D.3. Griechisches Alphabet	683
D.4. Konzentrationsmasse	684
D.5. Physikalische Konstanten	686
D.6. Periodisches System der Elemente	687
D.7. Eigenschaften von Lösungsmitteln	688
Index	689

Einleitung

*„Darumb ist von nöthen, das man recht künstlich messen lern.
Wer das wol kan, der macht wunderperlich ding.“*

Albrecht Dürer, 1528

Die 24 Versuchskapitel, die dieses Buch umfasst, behandeln vornehmlich klassische physikalisch-chemische Experimente aus den Gebieten Thermodynamik, Kinetik, Spektroskopie, Elektrochemie und allgemeiner physikalischer Chemie.

Die theoretischen Grundlagen zu Beginn eines jeden Kapitels sollen die für das Verständnis der physikalisch-chemischen Zusammenhänge notwendigen Informationen in zusammengefasster, zielgerichteter Form liefern. Dabei will und kann dieses Praktikumsbuch ein gutes Lehrbuch der physikalischen Chemie selbstverständlich nicht ersetzen. Damit die Studierenden die einzelnen Versuche in einer beliebigen Reihenfolge und ohne vorgängiges Studium der anderen Kapitel ausführen können, liess sich hier eine teilweise Redundanz nicht vermeiden. Bei der Behandlung chemischer Gleichgewichte wird in diesem Buch konsequent die Beschreibung mit dem Konzept des chemischen Potentials gewählt, auf dessen Basis die Idealitäts- und Nichtidealitätsvorstellungen in der Thermodynamik in einfacher Weise zusammengefasst werden können. Symbole und Bezeichnungen für physikalisch-chemische Grössen werden wo immer möglich nach den IUPAC-Empfehlungen („Green Book“)¹ verwendet.

Im Anschluss an die grundlegenden Beziehungen in einem Kapitel folgen die praxisbezogenen Abschnitte, die sich der Anwendung der Theorie zur Ermittlung bestimmter physikalisch-chemischer Grössen widmen. Im experimentellen Teil werden die apparativen und arbeitstechnischen Details für die Realisierung der Messungen beschrieben und Hinweise zur Datenauswertung gemacht. Besonderer Wert, und das ist ein Merkmal dieses Buchs, wurde darauf gelegt, dass die Themen durch graphische Darstellungen von Messresultaten illustriert werden, wie sie in diesem Praktikum erhalten wurden, sei es vom Autor selbst oder von Studierenden. Dadurch erhalten Leserinnen und Leser ein Bild davon, was im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten machbar ist. Das kann die Dampfdruckkurve eines Lösungsmittels sein oder das Siedediagramm eines Lösungsmittelgemischs, Absorptionsspektren zur Verfolgung einer chemischen Reaktion, die Auswirkung von Mizellbildung auf die Oberflächenspannung, Echos und stehende Wellen in einem Schallrohr und viele weitere interessante Dinge. Obwohl naturgemäss beschränkt, möchten wir mit dem breiten Versuchsangebot auch die vielfältigen Aspekte der physikalischen Chemie aufzeigen.

Den Studierenden wird während der ihnen zur Verfügung stehenden Zeit Gelegenheit geboten, sich mit einer relativ eng umrissenen Aufgabe auseinanderzusetzen, wobei Vorbereiten, Messen, Analysieren und schliesslich das Verfassen eines schriftlichen Versuchsberichts die elementaren Phasen eines Versuchs bilden. Bei der Durchführung eines Versuchs wird man bei vielen in den Vorlesungen behandelten theoretischen Prinzipien mit der praktischen Realität konfrontiert. Reaktionsgeschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten etwa, die aus Vorlesungen und Übungen bekannte Grössen sind, werden hier auf experimentellem Weg für ein konkretes Reak-

¹International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3rd ed., The Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, 2007.

Einleitung

tionssystem unter bestimmten Bedingungen und mit realen Apparaturen durch Auswertung der Messdaten ermittelt und erhalten dadurch eine zusätzliche persönliche Note. Dabei wird man erkennen, dass zuverlässige experimentelle Daten einem nicht „einfach so“ in den Schoss fallen, sondern dass solide Kenntnisse der theoretischen Grundlagen, Beherrschen der apparativen Eigenschaften sowie Geschick bei der Labortätigkeit notwendige Voraussetzungen dafür sind. Das Praktikumslabor darf man durchaus als „Trainingsort“ und „Fitnessstudio“ betrachten, wo man sich grundlegende Fähigkeiten und Kompetenzen aneignet, vergleichbar mit dem steten Üben und Trainieren in Musik und Sport. Und wie dort gilt auch bei der Arbeit im Labor, dass man aus dem Erkennen von Fehlern und Fehlmanipulationen lernt.

Wir halten es für ausserordentlich wichtig, dass sich die Studierenden während ihrer Ausbildung an einer technischen Hochschule im Rahmen der Möglichkeiten mit den in Forschung und Industrie eingesetzten Instrumenten bekannt und vertraut machen. Dieser Anspruch stösst jedoch dort an eine Grenze, wo das Experiment zum blossen Ablesen eines Messwerts an einer *Blackbox* verkommt. Ein Experiment sollte von den Studierenden in möglichst allen Details, von der Probenpräparation bis zum Registrieren der Messdaten und deren Zusammenhang mit der theoretischen Fragestellung, verstanden und kontrolliert werden können. Aus diesem Grund haben bewährte klassische physikalisch-chemische Experimente, von denen im vorliegenden Buch einige aufgeführt sind, nach wie vor ihre Berechtigung. In transparenten (weil einfachen) Versuchen wird man im Grundstudium Fähigkeiten gründlicher und in grösserer Breite erwerben als in einem mit zahlreichen Messgeräten ausgerüsteten komplexen Forschungslabor, in dem man vor lauter Bäumen den Wald nicht mehr sieht und nur unter individueller fachkundiger Begleitung überhaupt etwas Brauchbares zustande bringt.

Dieses Praktikumsbuch ist kein Kochbuch: Beim Überschlagen eines Kapitels wird man bemerken, dass neben allgemeinen Hinweisen zur Durchführung meist keine detaillierten Rezepte und Arbeitsvorschriften für ein spezifisches Experiment mit vorbestimmten Substanzen beschrieben werden. Auf der Basis der theoretischen Grundlagen und der apparativen Gegebenheiten geben die betreuenden Assistentinnen und Assistenten den Studierenden individuelle konkrete und inhaltlich variierende Aufgaben aus. Damit streben wir an, das nur allzuoft in Hochschulpraktika anzutreffende starre System der immer gleichen Aufgabenstellungen zu vermeiden. Sowohl Studierende als auch Assistenten sollen dadurch ermuntert werden, sich an neue, unerprobte Systeme heranzuwagen: Jeder Versuch soll, trotz des Risikos, ein auf den ersten Blick unbefriedigendes Resultat zu liefern, als eine Herausforderung für eine gewissenhafte Untersuchung, eine „Forschungsarbeit“ (um dieses magische Wort zu gebrauchen) betrachtet werden.

Mehr als die Hälfte der Experimente in unseren Praktika sind heute mit computergesteuerter Messdatenerfassung ausgestattet. Zur Auswertung der Daten und zur Anfertigung graphischer Darstellungen ist die Benützung von Computern ebenfalls seit Längerem selbstverständlich geworden und nicht mehr wegzudenken. Nach unserer Erfahrung lässt sich diese Forderung gerade in einem physikalisch-chemischen Praktikum ideal realisieren, indem die Arbeiten am Rechner nicht Selbstzweck sind, sondern als eine Selbstverständlichkeit in Ergänzung zur Labortätigkeit stattfinden. Bei der Auswertung der Messdaten aus einem Experiment wird man mit wichtigen statistischen Grundbegriffen (Mittelwert, Varianz, Streuung, Vertrauensintervall), dem Fehlerfortpflanzungsgesetz, der Unsicherheitsabschätzung, der Regressionsrechnung und schliesslich der Angabe numerischer Resultate konfrontiert. Im Weiteren sind vielfach graphische Darstellung der Messdaten oder der daraus ermittelten Grössen anzufertigen.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Wahl einer geeigneten Computer-Software. Es ist naheliegend, dass man zur Bearbeitung von wissenschaftlichen Aufgaben auch wissenschaftlich orientierte Mittel beiziehen soll. So mag die Benützung von Office-Software zwar für alles Mögliche erste Wahl sein (wohl in erster Linie aufgrund ihrer Propagierung in den Schu-

len), für die professionelle Auswertung und Darstellung von Messdaten sind diese jedoch nicht zu empfehlen. Gewünscht sind Programme, mit denen Daten reproduzierbar in möglichst intuitiver Weise verarbeitet, analysiert und in hochstehender Qualität graphisch dargestellt werden können. Diese Anforderungen erfüllt R, eine *open source* Programmiersprache und Programmierumgebung für die statistische Analyse und die graphische Darstellung von Daten. Mit R können einfache mathematische Operationen, aber auch anspruchsvolle numerische Berechnungen effizient ausgeführt werden. R wird unter der „GNU general public license“ entwickelt, ist auf allen üblichen Betriebssystemen (Windows, MacOS, Linux) lauffähig und kann aus dem Internet frei heruntergeladen und installiert werden.² Indem sämtliche Operationen in einem Skript formuliert werden, ist der Gang von den Ausgangsdaten zu den Zielgrößen und den graphischen Darstellungen klar dokumentiert und jederzeit reproduzierbar – und somit eine ideale Fortsetzung des Laborjournals. R wird in unseren PC-Praktika seit weit mehr als zehn Jahren empfohlen und wir beginnen damit bereits in der ersten Woche des Studiums. Die Qualität der Datenauswertung und -darstellung hat sich gegenüber früher frappant verbessert.

Das Verfassen von Dokumenten ist im Bereich der Forschung, aber auch bei der beruflichen Tätigkeit in Industrie und Dienstleistungsbetrieben, von grosser und nicht zu unterschätzender Bedeutung. Wissenschaftlich brillante Theorien und Resultate ebenso wie Forschungsgesuche und Patentschriften müssen letztlich „verkauft“, das heisst, einer Leserschaft zur Kenntnis und Beachtung gebracht werden. Das Schreiben von Versuchsberichten in einem Praktikum bietet in diesem Zusammenhang eine ideale Gelegenheit, die eigene Tätigkeit nach aussen hin zu dokumentieren. Im Rahmen eines wissenschaftlichen Studiums erachten wir es als sinnvoll, Versuchsberichte zu verlangen, die in den wesentlichen Punkten den zur Publikation in wissenschaftlichen Zeitschriften erforderlichen Kriterien genügen. Zweifellos verursacht dieser Anspruch viel Arbeit, rechtfertigt sich aber vor dem Hintergrund der späteren Tätigkeit auf jeden Fall.

Als Quintessenz zum Schluss: Die Erarbeitung von theoretischem Grundwissen, die technische Vorbereitung der experimentellen Untersuchung, die Präparation der Substanzen, die Durchführung der Messungen, die computerunterstützte Auswertung und Darstellung der Daten und der daraus gewonnenen Größen und schliesslich die Darlegung, Präsentation und Diskussion dieser eigenständigen Untersuchung in Form eines schriftlich abgefassten wissenschaftlichen Berichts: In der Summe stellt dies im Studium zweifellos ein sehr vielfältiges und ziemlich umfassendes *ganzheitliches Lernen* dar, ein *learning by doing* im eigentlichen Sinn des Wortes.

²The R Project for Statistical Computing. Adresse <http://cran.r-project.org>. Dort stehen auch kurze und längere Einführungen und Manuals zur Verfügung.

CHEMISCHE GLEICHGEWICHTE

- 1 — Löslichkeit
- 2 — Dampfdruck
- 3 — Siedediagramm
- 4 — Schmelzdiagramm
- 5 — Kryoskopie
- 6 — Verteilung

Kapitel 1

Löslichkeit

Unter einer Lösung versteht man allgemein ein aus zwei oder mehreren Stoffen bestehendes System, das hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig homogen ist. Obschon keine prinzipielle Notwendigkeit dazu besteht, bezeichnet man üblicherweise einen der Stoffe als Lösungsmittel und die übrigen als gelöste Stoffe.

Betrachtet man etwa ein System aus Lösungsmittel und gelöstem Stoff, so liegt, solange man sich innerhalb des Löslichkeitsbereichs befindet, ein homogenes einphasiges System vor. Wird die Konzentration des gelösten Stoffs immer weiter gesteigert, so gelangt man schliesslich zur Sättigungskonzentration und weiter zugeführter Stoff löst sich nicht mehr auf – es entsteht ein unlöslicher Bodenkörper und das System wird zweiphasig. Nach der Phasenregel weist das neue System zwei Freiheitsgrade auf, sein Zustand ist also durch die Angabe von Druck und Temperatur eindeutig festgelegt. Eine wichtige Folgerung daraus ist, dass damit bei konstantem Druck und Temperatur die Sättigungsaktivität (das Produkt aus Sättigungskonzentration und Aktivitätskonstante) des gelösten Stoffs in der Lösungsphase eine gegebene Konstante ist. Durch eine gezielte Veränderung der Aktivitätskonstante, etwa durch Lösen eines dritten Stoffs, kann nun die Sättigungskonzentration beeinflusst werden. Diese Löslichkeitsbeeinflussung spielt vor allem bei Elektrolyten eine grosse Rolle und ist als „Salzeffekt“ bekannt.

Flüssigkeiten sind – im Gegensatz zu Gasen – keineswegs immer vollständig mischbar, sondern man trifft alle Eigenschaften zwischen vollständiger und praktisch fehlender Mischbarkeit an. Die Grenze der Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten hängt bei gegebener Temperatur von der Zusammensetzung der Mischung ab und umgekehrt. Eine homogene Mischung von z.B. Phenol und Wasser entmischt sich beim Abkühlen spontan bei einer bestimmten, durch die Zusammensetzung festgelegten Temperatur, und es bilden sich zwei getrennte Phasen. Erst oberhalb einer kritischen Entmischungstemperatur sind die beiden Stoffe lückenlos ineinander löslich.

Die Löslichkeit und insbesondere die begrenzte Löslichkeit von Stoffen ist nicht nur im Labor und bei industriellen Prozessen (etwa beim Ausfällen von Feststoffen) von Wichtigkeit, sondern hat auch beispielsweise bei der globalen Speicherung von Kohlendioxid in den Weltmeeren eine enorme Bedeutung. Beim Stofftransport im Boden spielen Gleichgewichte zwischen Stoffen in der festen Phase und in der gelösten Phase eine entscheidende Rolle.

1.1. Theoretische Grundlagen

1.1.1. Löslichkeit fester Stoffe

Man betrachtet das in Fig. 1 schematisch dargestellte System aus einem Stoff A (s), der eine reine feste Phase bildet, und einer mit ihr im Gleichgewicht stehenden homogenen flüssigen Phase, bestehend aus Lösungsmittel und gelöstem Stoff A (solv):

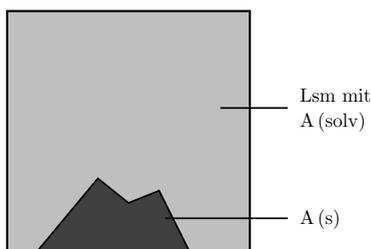
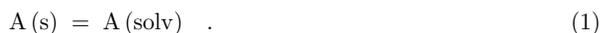


Fig. 1 Das betrachtete System aus fester Phase (reiner Stoff A) und Lösungsphase (im Lösungsmittel gelöster Stoff A). Im Gleichgewicht liegt A in der Sättigungskonzentration gelöst neben restlichem Festkörper vor. Die Menge an Festkörper A(s) ist unerheblich für die Konzentration bei Sättigung.

Der Auflösungsprozess umfasst zwei Teilprozesse:

1. Trennung der Moleküle bzw. Ionen im Fall eines Salzes aus dem Festkörperverbund.
Dieser Schritt verläuft immer endotherm; für die Auflösung ionischer Festkörper in Wasser ist diese *Gitterenthalpie* $\Delta_G H$ gewöhnlich sehr gross.
2. Assoziation der getrennten Moleküle bzw. Ionen mit Lösungsmittelmolekülen.
Dieser stets exotherme Schritt verläuft unter Umsetzung der *Solvatationsenthalpie* $\Delta_{\text{solv}} H$ (bzw. *Hydratationsenthalpie* beim Lösen in Wasser).

Die Summe der beiden Enthalpien, die *Lösungsenthalpie* $\Delta_{\text{lg}} H$, kann je nach Substanz und Lösungsmittel exotherm oder endotherm und betragsmässig gross oder klein sein. Gemäss dem Prinzip von Le Châtelier ist das Vorzeichen von $\Delta_{\text{lg}} H$ verantwortlich für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit: Bei endothermen Lösungsvorgängen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, bei exothermen Lösungsvorgängen nimmt sie hingegen ab.

Das Ausmass der Löslichkeit von Salzen in Wasser überstreicht einen enormen Bereich: In 100 g Wasser lösen sich bei 25 °C ca. 557 g Silberperchlorat AgClO_4 , hingegen nur etwa 0.0018 g Silberchlorid AgCl , und viele Salze lösen sich in noch viel geringerem Ausmass. Als *unlöslich* werden Salze mit einer Löslichkeit von < 0.1 g/L bezeichnet, als *löslich* solche mit einer Löslichkeit von > 10 g/L. Salze im Bereich dazwischen bezeichnet man als *schwach löslich*.

1.1.1.1. Lösungsgleichgewicht und chemisches Potential

Es gelte im Folgenden die Konvention, dass das Lösungsmittel mit dem Index 1 gekennzeichnet wird und der darin zu lösende Stoff den Index 2 trägt. Nach der Phasenregel weist das System zwei Freiheitsgrade auf, d.h., mit der Wahl von Druck p und Temperatur T sind alle übrigen intensiven Zustandsvariablen (darunter beispielsweise die Sättigungskonzentration x_2 des gelösten Stoffs, die Dichte und der Brechungsindex der Lösung) festgelegt.

Das *Phasengleichgewicht* für den in beiden Phasen vorkommenden Stoff lautet:

$$\mu_2^{(s)}(p, T) = \mu_2^{(\text{solv})}(p, T, a_2) \quad . \quad (2)$$

Damit das System bei einer Änderung der Zustandsvariablen im Gleichgewicht bleibt, müssen auch die totalen Differentiale der beiden chemischen Potentiale identisch sein:

$$d\mu_2^{(s)}(p, T) = d\mu_2^{(\text{solv})}(p, T, a_2) \quad (3)$$

bzw.

$$d\left(\frac{\mu_2^{(s)}(p, T)}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_2^{(\text{solv})}(p, T, a_2)}{T}\right) \quad . \quad (4)$$

Diese Gleichgewichtsbedingungen gelten uneingeschränkt für ideale und nichtideale Lösungen, solange beide Phasen bestehen. Die folgende Unterscheidung zwischen idealen Lösungen (Kap. 1.1.1.2) und nichtidealen Lösungen (Kap. 1.1.1.3) geht von unterschiedlichen Ansätzen betreffend die explizite Formulierung des chemischen Potentials der gelösten Spezies aus.

1.1.1.2. Ideale Lösungen

Zur Berechnung der Sättigungskonzentration in einer idealen Lösung geht man zunächst von zwei Annahmen aus:

- Der Bodenkörper (s) wird als reiner fester Stoff behandelt und
- der gelöste Stoff (solv) liegt ideal gelöst vor.

Damit wird $a_2 = x_2$ und die chemischen Potentiale lauten:

$$\mu_2^{(s)}(p, T) = \mu_2^{(s)*}(p, T) \quad (5)$$

$$\mu_{2,(x)}^{(\text{solv})}(p, T, x_2) = \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T) + RT \ln x_2 \quad . \quad (6)$$

Die chemischen Standardpotentiale $\mu_{2,(x)}^{(s)*}(p, T)$ und $\mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)$ sind dabei lediglich Funktionen von Temperatur und Druck und insbesondere unabhängig von der Zusammensetzung der flüssigen Phase. $\mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)$ ist das von unendlicher Verdünnung linear gemäss Gl. (6) auf den hypothetischen Zustand $x_2 = 1$ extrapolierte chemische Potential.

Eingesetzt in die Gleichgewichtsbedingung (2) ergibt sich

$$\mu_2^{(s)*}(p, T) = \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T) + RT \ln x_2 \quad (7)$$

und aufgelöst nach dem Molenbruch bei *Sättigung*

$$\ln x_2 = \frac{\mu_2^{(s)*}(p, T) - \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)}{RT} \quad . \quad (8)$$

Für andere Konzentrationsmasse wie Molarität c und Molalität m verläuft die Herleitung völlig analog und man erhält mit den Standardkonzentrationen $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ und $m^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$:

$$\ln\left(\frac{c_2}{c^\ominus}\right) = \frac{\mu_2^{(s)*}(p, T) - \mu_{2,(c)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)}{RT} \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{m_2}{m^\ominus}\right) = \frac{\mu_2^{(s)*}(p, T) - \mu_{2,(m)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)}{RT} \quad . \quad (10)$$

Die Standardpotentiale $\mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)$, $\mu_{2,(c)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)$ und $\mu_{2,(m)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)$ sind in den verschiedenen Konzentrationsmassen naturgemäss verschieden. Für die Umrechnung von Konzentrationen in die verschiedenen Einheiten vgl. weiter unten Kap. 1.2.3.

Bei gegebenem Wert für die Differenz der Standardpotentiale¹ kann mit Hilfe der Gleichung (8) bzw. (9) oder (10) die Gleichgewichts-(Sättigungs-)Konzentration berechnet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bei der Temperatur T und bei konstantem Druck erhält man durch partielle Differentiation von Gl. (8) nach der Temperatur:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(s)*}(p, T)}{T}\right)_p - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(\text{solv})\infty}(p, T)}{T}\right)_p \quad (11)$$

Mit der allgemeinen Beziehung $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu(p, T)}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$ folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{H_2^{(\text{solv})\infty}(p, T) - H_2^{(s)*}(p, T)}{RT^2} \quad (12)$$

$H_2^{(\text{solv})\infty}(p, T)$ ist die *partielle molare Enthalpie* des gelösten Stoffs in der idealen Lösung bei der Temperatur T und beim Druck p .² $H_2^{(s)*}(p, T)$ ist die *molare Enthalpie* der reinen festen Substanz. Die Differenz der Enthalpien ist die bei konstanten Werten von p und T beim Auflösen von 1 mol Substanz aufgenommene Wärme. In einer *idealen* Lösung hängt die partielle molare Enthalpie nicht von der Zusammensetzung ab. Folglich ist $H_2^{(\text{solv})\infty}(p, T)$ auch (bei $x_2 = 1$) gleich der molaren Enthalpie $H_2^{(l)*}(p, T)$ der reinen Flüssigkeit. Die Differenz im Zähler von Gl. (12) ist damit gerade gleich der *molaren Schmelzenthalpie* $\Delta_m H_2^*(p, T)$. Es ist aber zu beachten, dass sich diese Grösse nicht wie üblicherweise tabelliert auf die Schmelztemperatur $T_{m,2}^*$ bezieht, sondern auf die Temperatur, bei welcher die Lösung mit dem Molenbruch x_2 im Gleichgewicht mit dem reinen Festkörper steht.

In einem nicht zu grossen Temperaturintervall kann die Schmelzwärme als konstant angenommen und Gl. (12) integriert werden:

$$\ln \left(\frac{x_2(T)}{x_2(T_{\text{ref}})}\right) = \frac{\Delta_m H_2^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right) \quad (13)$$

Wenn die Gl. (13) bis zum Molenbruch $x_2 = 1$ Gültigkeit hat, ist T_{ref} die Schmelztemperatur $T_{m,2}^*$ des gelösten Stoffs. Es ergibt sich bei konstantem Druck die Sättigungskonzentration x_2 bei der Temperatur T (*Schroedersche Löslichkeitsformel*):

$$x_2(T) = \exp \left(\frac{\Delta_m H_2^*}{R} \left(\frac{1}{T_{m,2}^*} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (14)$$

Da $\Delta_m H_2^* > 0$ ist, ist $T < T_{m,2}^*$. Gl. (14) enthält nur Daten über den gelösten Stoff, nicht aber über das Lösungsmittel. Damit kann die ideale Löslichkeit eines festen Stoffs in Flüssigkeiten berechnet werden, wenn seine Schmelztemperatur und -enthalpie bekannt sind.^{3,4}

¹Die Absolutwerte der chemischen Standardpotentiale selbst sind nicht bestimmbar. Ihre Differenz hingegen ist gleich der Differenz der freien Standard-Bildungsenthalpien.

²Vgl. Versuch *Kalorimetrie*.

³Betrachtet man die Lösung eines Stoffs 2 in der Schmelze eines Stoffs 1 (dem Lösungsmittel), erhält man mit Gl. (14) das ideale binäre Schmelzdiagramm bei Vorliegen einer vollständigen Mischungslücke in der festen Phase. Details vgl. Versuch *Schmelzdiagramm*.

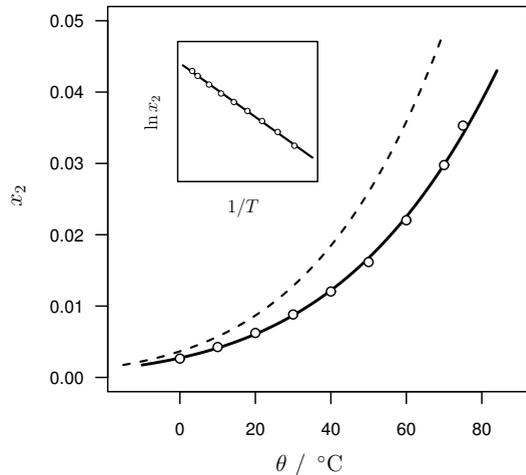
⁴Die ideale Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit kann in der gleichen Weise hergeleitet werden und liefert

Beispiel Die ideale Löslichkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe kann aus ihren Schmelztemperaturen und -enthalpien berechnet werden. Bei 25 °C erhält man die folgenden Werte [4] (in der letzten Kolonne die experimentellen Werte in Benzen):

gelöster Stoff	$\frac{\Delta_m H_2^*}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{T_{m,2}^*}{\text{K}}$	x_2 ideal	x_2 exp.
Biphenyl	16.8	299.2	0.39	0.39
Naphthalin	19.1	353.4	0.30	0.24
Phenanthren	16.5	373	0.25	0.19
Anthracen	28.8	490	0.011	0.0063

Angesichts der angestellten Vereinfachungen ist die Übereinstimmung mit den in Benzen gemessenen Werten gut. Für andere Lösungsmittel ist das aber nicht unbedingt der Fall, vgl. das Beispiel auf Seite 12.

Fig. 2 Löslichkeit x_2 von Anthracen in Benzen als Funktion der Temperatur T . Die experimentellen Werte (\circ , D. Tyrer, *J. Chem. Soc.* **97** (1910) 1778) liegen in guter Näherung auf einer für ideales Verhalten prognostizierten Exponentialfunktion (ausgezogene Linie, Gl. 14), wie auch das eingeschobene linearisierte Diagramm zeigt. Die Löslichkeitskurve, die mit den Literaturdaten für die Schmelztemperatur und -enthalpie berechnet werden kann, ist zum Vergleich als gestrichelte Linie eingezeichnet.



Die zur Herleitung von Gl. (14) getroffenen Idealitätsannahmen vermögen nur in wenigen Fällen genaue Werte für die Löslichkeit zu liefern. Umgekehrt wird man aus experimentellen Löslichkeitsdaten keine genauen Werte für die Schmelzenthalpie des gelösten Stoffes erwarten können. Die Eigenschaften des Lösungsmittels etwa treten in der Schroederschen Formel nicht in Erscheinung. Immerhin erlaubt Gl. (14) wichtige qualitative Schlussfolgerungen, die auch in realen Situationen sehr oft verifiziert werden können:

- Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit „exponentiell“ zu. Fig. 2 und Fig. 10 illustrieren diesen Sachverhalt.
- Die Löslichkeit ist um so grösser, je niedriger der Schmelzpunkt und je kleiner die Schmelzenthalpie sind, bzw. je besser die „Schmelzbarkeit“ ist.

das – bis auf das Vorzeichen – analoge Resultat

$$x_2(T) = \exp\left(\frac{\Delta_v H_2^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b^*}\right)\right),$$

mit der Siedetemperatur $T_{b,2}^*$ und der Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H_2^*$ des Gases. Da $\Delta_v H_2^* > 0$ ist, ist $T > T_{b,2}^*$.

1.1.1.3. Nichtideale Lösungen

Das Verhalten einer nichtidealen Lösung kann durch Einführung der *Aktivität* $a_{i,(x)}^\infty$

$$a_{i,(x)}^\infty = \gamma_{i,(x)}^\infty x_i \quad (15)$$

anstelle des Molenbruchs x_i in formal gleicher Weise wie im vorangehenden Kapitel beschrieben werden.⁵ Die Werte des *Aktivitätskoeffizienten* $\gamma_{i,(x)}^\infty$ und damit auch der Aktivität sind abhängig von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Lösung. Die Gleichgewichtsbedingung für die Koexistenz der gelösten und der festen Phase lautet damit:

$$\mu_2^{(s)*}(p, T) = \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T) + RT \ln(\gamma_{2,(x)}^\infty x_2) \quad (16)$$

und daraus:

$$\ln a_{2,(x)}^\infty = \ln(\gamma_{2,(x)}^\infty x_2) = \frac{\mu_2^{(s)*}(p, T) - \mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)}{RT} \quad (17)$$

Die rechte Seite von Gl. (17) ist gleich wie im Fall der idealen Lösung (Gl. (8)), da das chemische Potential $\mu_2^{(s)*}(p, T)$ der festen Substanz und das chemische Standardpotential $\mu_{2,(x)}^{(\text{solv})\infty}(p, T)$ der Lösung nicht von der Zusammensetzung abhängen. Damit ist die Sättigungsaktivität a_2 festgelegt, nicht aber der Sättigungsmolenbruch x_2 . Wird beispielsweise γ_2 durch die Anwesenheit gelöster Stoffe (auch durch den Stoff 2 selber) erniedrigt, so muss der Molenbruch x_2 ansteigen, damit das Produkt $\gamma_2 x_2$ konstant bleibt. Diese Löslichkeitsbeeinflussung spielt z.B. bei Elektrolyten (vgl. Kap. 1.1.1.5) eine wesentliche Rolle. Die Löslichkeit von Nichtelektrolyten hingegen wird in wässrigem Medium durch Zusatz von Salzen in der Regel herabgesetzt. In beiden Fällen handelt es sich dabei um eine Beeinflussung des Aktivitätskoeffizienten des gelösten Stoffes, der je nach den Wechselwirkungskräften mit den Molekülen oder Ionen des Zusatzstoffes erhöht oder erniedrigt werden kann.

1.1.1.4. Lösungsmittelabhängigkeit der Löslichkeit

Im idealen Modell existiert eine Lösungsmittelabhängigkeit naturgemäss nicht, da Wechselwirkungsunterschiede zwischen verschiedenen Lösungsmitteln und gelösten Stoffen per se ausgeschlossen werden. In der Realität erwartet man aber aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Molekülen des Lösungsmittels und der gelösten Spezies (z.B. Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Ionen, dipolaren Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken) je nach der Natur von Lösungsmittel und Gelöstem eine mehr oder minder ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der Sättigungskonzentration.

Beispiel Für den Kohlenwasserstoff Naphthalin mit $T_m^* = 80.25^\circ\text{C}$ und $\Delta_m H^* = 19.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet man mit Gl. (14) bei 20°C einen Sättigungsmolenbruch von 0.263. Die experimentellen Werte in einigen Lösungsmitteln sind: 0.256 (Chlorbenzol), 0.241 (Benzen), 0.224 (Toluen), 0.090 (Hexan), 0.018 (Methanol).

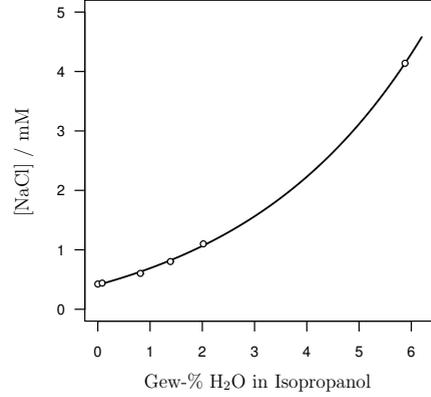
Im obigen Beispiel stellt man fest, dass im polaren Methanol eine viel geringere Löslichkeit gemessen wird als in apolaren Lösungsmitteln.⁶ Salze, also Festkörper aus ionischen Bestandteilen, sind kaum löslich in apolaren organischen Lösungsmitteln, lösen sich hingegen meist gut in polaren Lösungsmitteln oder in Wasser.

⁵Für die Konzentrationsmasse Molarität (Stoffmengenkonzentration) und Molalität gelten für die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten die analogen Ausdrücke $a_{i,(c)}^\infty = \gamma_{i,(c)}^\infty c_i/c^\ominus$ bzw. $a_{i,(m)}^\infty = \gamma_{i,(m)}^\infty m_i/m^\ominus$.

⁶Vgl. dazu die alchemistische Regel *similia similibus solvantur* („Ähnliches wird von Ähnlichem gelöst“). Unter dem Begriff „ähnlich“ meint man heute die Struktur und Polarität der Moleküle [4].

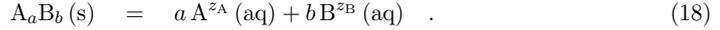
Fig. 3 Die Löslichkeit von Natriumchlorid ist in Isopropanol viel geringer als in Wasser. Durch Zugabe von Wasser lässt sich die Löslichkeit jedoch beträchtlich erhöhen.

Die Abbildung zeigt die Sättigungskonzentration (Molarität) von Natriumchlorid in Isopropanol bei 25 °C in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels (C.A. Kraus, R.P. Seward, *J. Phys. Chem.* **32** (1928) 1294). Als Ursache für die Zunahme der Löslichkeit in wasserhaltigem Alkohol wird die Bildung hydratisierter ionischer Spezies vermutet.



1.1.1.5. Löslichkeit starker Elektrolyte

Ein starker Elektrolyt mit der Summenformel A_aB_b liegt in Lösung vollständig dissoziiert in a Kationen A und b Anionen B vor, d.h., man betrachtet die Auflösungsreaktion:



Das chemische Potential der Ionen lautet (als Konzentrationsmass verwenden wir hier wegen der Konsistenz mit der *Debye-Hückel-Theorie* die Molalität):

$$\mu_A = \mu_{A,(m)}^\infty(p, T) + RT \ln \left(\frac{m_A}{m^\ominus} \right) + RT \ln \gamma_{A,(m)}^\infty \quad (19)$$

$$\mu_B = \mu_{B,(m)}^\infty(p, T) + RT \ln \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right) + RT \ln \gamma_{B,(m)}^\infty \quad (20)$$

Im Gleichgewicht, wenn der Festkörper mit den in der Sättigungskonzentration gelösten Ionen vorliegt, gilt mit $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

$$0 = -\mu_{A_aB_b}^{(s)*} + a\mu_A + b\mu_B \quad (21)$$

$$= -\mu_{A_aB_b}^{(s)*} + a\mu_{A,(m)}^\infty + b\mu_{B,(m)}^\infty + RT \ln \left[\left(\frac{m_A}{m^\ominus} \right)^a \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right)^b \right] + (a+b)RT \ln \gamma_{\pm,(m)}^\infty$$

$$= -\mu_{A_aB_b}^{(s)*} + a\mu_{A,(m)}^\infty + b\mu_{B,(m)}^\infty + RT \ln \left[\left(\frac{m_A}{m^\ominus} \right)^a \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right)^b (\gamma_{\pm,(m)}^\infty)^{a+b} \right] \quad (22)$$

mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm,(m)}^\infty$

$$(\gamma_{\pm,(m)}^\infty)^{a+b} = (\gamma_{A,(m)}^\infty)^a (\gamma_{B,(m)}^\infty)^b \quad (23)$$

des dissoziierten Elektrolyten.

Damit lautet die Gleichgewichtsbedingung (22):

$$0 = \underbrace{-\mu_{A_aB_b}^{(s)*} + a\mu_{A,(m)}^\infty + b\mu_{B,(m)}^\infty}_{\Delta_r G^\ominus} + RT \ln \underbrace{\left[\left(\frac{m_A}{m^\ominus} \right)^a \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right)^b (\gamma_{\pm,(m)}^\infty)^{a+b} \right]}_{K_s} \quad (24)$$

Die Grösse K_s

$$K_s = \left(\frac{m_A}{m^\ominus} \right)^a \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right)^b (\gamma_{\pm,(m)}^\infty)^{a+b} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} \right) \quad (25)$$

heisst *Löslichkeitsprodukt* des Salzes A_aB_b .⁷ K_s ist von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängig. Für eine Vielzahl von Stoffen findet man die Werte (für das Lösungsmittel Wasser) in physikalisch-chemischen Datensammlungen tabelliert (vgl. Literaturverzeichnis).

Die Löslichkeit des Salzes A_aB_b , d.h., die Sättigungskonzentrationen m_A und m_B seiner Ionen hängen damit vom Wert von K_s sowie vom mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm,(m)}^\infty$ ab. Die Anwesenheit gelöster Ionen, seien es die Ionen des untersuchten Salzes selbst oder Fremdionen, beeinflusst den Aktivitätskoeffizienten, meist derart, dass $\gamma_{\pm,(m)}^\infty$ mit steigender Konzentration an Ionen abnimmt.

Ein Mass für die Gesamtkonzentration an Ionen, die eine Elektrolytlösung aufweist, ist die *Ionenstärke* $I_{(m)}$, eine dimensionslose Grösse, die durch

$$I_{(m)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 \frac{m_i}{m^\ominus} \quad (26)$$

definiert ist. Die Summe umfasst alle geladenen Spezies in der Lösung und gewichtet deren Konzentrationen mit dem Quadrat ihrer Ladungszahl.

Die Debye-Hückel-Theorie von Elektrolytlösungen liefert für verdünnte Lösungen eine Beziehung zwischen der Ionenstärke der Lösung und dem mittleren Aktivitätskoeffizienten des gelösten Salzes. Eine häufig benutzte empirische Formel⁸ für $\gamma_{\pm,(m)}^\infty$ lautet:

$$\ln \gamma_{\pm,(m)}^\infty = -\alpha |z_A z_B| \frac{\sqrt{I_{(m)}}}{1 + \sqrt{I_{(m)}}} \quad (27)$$

α ist eine dimensionslose Konstante, deren Wert von den Eigenschaften des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängt,

$$\alpha = \left(\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{2\pi N_A \rho_1 m^\ominus} \quad (28)$$

ρ_1 ist die Dichte des Lösungsmittels. Die übrigen Symbole haben die in der Elektrostatik übliche Bedeutung: $\epsilon_0 = 8.854\,187\,812\,8(13) \cdot 10^{-12}$ F m⁻¹ ist die *Vakuumpermittivität*, ϵ_r die *relative Permittivität* (früher auch *Dielektrizitätskonstante*) des Lösungsmittels und $e_0 = 1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung. Für Wasser bei 25 °C ist $\alpha = 1.172$.

Gleichung (27) zeigt, dass für $I_{(m)} > 0$ der Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\pm,(m)}^\infty < 1$ ist und dass er im Grenzfall $I_{(m)} \rightarrow 0$ den Wert 1 annimmt (ideale Lösung).

Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Salzes von der Ionenstärke $I_{(m)}$ der Lösung ergibt sich durch Kombination von Gl. (25) mit Gl. (27):

$$a \ln \left(\frac{m_A}{m^\ominus} \right) + b \ln \left(\frac{m_B}{m^\ominus} \right) = \ln K_s + (a+b)\alpha |z_A z_B| \frac{\sqrt{I_{(m)}}}{1 + \sqrt{I_{(m)}}} \quad (29)$$

Gl. (29) kann für verschiedene Fälle angewendet werden:

1. Löslichkeit eines Salzes, ideale Lösung, ohne Fremdelektrolyt:

Der Term mit der Ionenstärke, der von interionischen Wechselwirkungen herrührt, wird

⁷Für diese Gleichgewichtskonstante gibt es noch weitere Symbole, z.B. K_{sp} (für *solubility product*), K_s° , K_{s0} .

⁸Die einfachste und in der Debye-Hückel-Theorie hergeleitete Beziehung ist $\ln \gamma_{\pm,(m)}^\infty = -\alpha |z_A z_B| \sqrt{I_{(m)}}$, die aber nur für sehr verdünnte Lösungen befriedigende Resultate ergibt. Für konzentriertere Lösungen wurden neben Gl. (27) noch weitere Beziehungen mit empirischen Parametern gefunden.

vernachlässigt. Im Weiteren gilt aus stöchiometrischen Gründen $\frac{m_A}{a} = \frac{m_B}{b} = m$ und damit für die Sättigungsmolalität (Löslichkeit) m des Salzes:

$$\ln\left(\frac{m}{m^\ominus}\right) = \frac{1}{a+b} \ln\left(\frac{K_s}{a^a b^b}\right) \quad \text{bzw.} \quad \frac{m}{m^\ominus} = \left(\frac{K_s}{a^a b^b}\right)^{1/(a+b)} . \quad (30)$$

Beispiel: Löslichkeit von PbCl_2 : $m = \left(\frac{1}{4}K_s(\text{PbCl}_2)\right)^{1/3} m^\ominus$.

2. Löslichkeit eines Salzes, ideale Lösung, mit Fremdelektrolyt mit einer gemeinsamen Ionensorte:

Enthält die Lösung wegen der Zugabe eines weiteren Elektrolyten zusätzlich noch z.B. das Ion B in der Konzentration m_B^0 , so ergibt sich für das Gegenion A:

$$a \ln\left(\frac{m_A}{m^\ominus}\right) = \ln K_s - b \ln\left(\frac{m_B^0 + m_B}{m^\ominus}\right) . \quad (31)$$

Im Fall eines schwerlöslichen Salzes gilt meist $m_B^0 \gg m_B$. Die Konzentration der einen Ionensorte bestimmt direkt diejenige der anderen Ionensorte, indem sie diese *verringert*. Mit diesem sog. *Aussalzeffekt* (*common ion effect*) lassen sich konstante Konzentrationen einer Ionensorte einstellen.⁹

Beispiel: Löslichkeit von PbCl_2 in einer Lösung von KCl: $\ln\left(\frac{m_{\text{Pb}}}{m^\ominus}\right) = \ln K_s - 2 \ln\left(\frac{m_{\text{KCl}}^0}{m^\ominus}\right)$.

3. Löslichkeit eines Salzes, reale Lösung, ohne Fremdelektrolyt:

Das gelöste Salz verringert über die Ionenstärke selber den mittleren Aktivitätskoeffizienten. Dadurch *erhöht* sich die Löslichkeit m des Salzes leicht gemäss:

$$\ln\left(\frac{m}{m^\ominus}\right) = \frac{1}{a+b} \ln\left(\frac{K_s}{a^a b^b}\right) + \alpha |z_A z_B| \frac{\sqrt{I(m)}}{1 + \sqrt{I(m)}} . \quad (32)$$

Für die explizite Berechnung setzt man zunächst in Gl. (29) die Ionenstärke $I(m) = 0$ und berechnet die Löslichkeit m in einer ersten Näherung.¹⁰ Nun wird die Ionenstärke neu berechnet und wiederum in Gl. (29) eingesetzt, wodurch ein verbesserter Wert für m resultiert. Diese Iteration wird bis zur Konvergenz wiederholt.¹¹

Beispiel: Iterative Berechnung der Sättigungskonzentration von schwerlöslichem Bleisulfat PbSO_4 mit dem Löslichkeitsprodukt $K_s = 1.81 \cdot 10^{-8}$ bei 25 °C.

Iteration	$10^4 \frac{m}{m^\ominus}$	$10^4 I(m)$	$\gamma_{\pm, (m)}^\infty$	
0	1.345	0.000	1.0000	Die Iteration konvergiert also sehr rasch.
1	1.496	5.381	0.8992	Mit der Berücksichtigung der Ionenwechselwirkung nach Debye-Hückel ergibt sich eine
2	1.505	5.985	0.8941	Löslichkeitszunahme von ca. 10 % gegenüber
3	1.505	6.019	0.8938	der einfachen Abschätzung mit $\gamma_{\pm, (m)}^\infty = 1$.
4	1.505	6.021	0.8938	

⁹Davon macht man etwa bei der Herstellung von Ag/AgCl-Referenzelektroden Gebrauch, vgl. Versuch *Elektromotorische Kraft und Säure/Base-Gleichgewichte*. In einer konzentrierten KCl-Lösung stellt sich bei Anwesenheit von festem AgCl eine konstante Sättigungskonzentration von Ag^+ ein, die für das Halbzellenpotential entscheidend ist.

¹⁰Dieser Wert ist die Löslichkeit unter idealen Bedingungen, d.h. ohne Berücksichtigung interionischer Wechselwirkungen.

¹¹Die Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie kann ein kritisches Verhalten der Löslichkeit verursachen: Falls der Wert des Löslichkeitsprodukts eine bestimmte Grösse überschreitet, divergiert die Iteration und suggeriert eine unendliche Löslichkeit. Dieser Effekt tritt jedoch nur bei Konzentrationen auf, bei denen die Debye-Hückel-Theorie keine Gültigkeit mehr hat. Für eine ausführliche Diskussion vgl. [5].

4. Löslichkeit eines Salzes, reale Lösung, mit Fremdelektrolyt:

Der gelöste Fremdelektrolyt verringert über die Ionenstärke den mittleren Aktivitätskoeffizienten. Dadurch *erhöht* sich die Löslichkeit des Salzes (sog. *Einsalzeffekt*). Das Verhalten folgt Gl. (32). Für die Ionenstärke müssen sämtliche Ionen in der Lösung berücksichtigt werden.

Beispiel: Sättigungskonzentration von schwerlöslichem Bleisulfat PbSO_4 in einer Elektrolytlösung mit $I_{(m)} = 0.05$ Hintergrund-Ionenstärke (vgl. mit dem vorangehenden Beispiel).

Iteration	$10^4 \frac{m}{m^\ominus}$	$I_{(m)}$	$\gamma_{\pm, (m)}^\infty$
0	3.169	0.050	0.4246
1	3.197	0.051	0.4208
2	3.197	0.051	0.4208

Die Löslichkeit ist deutlich höher als ohne Fremdelektrolyt, da der Aktivitätskoeffizient wegen der erhöhten Ionenstärke verringert ist.

Wie die Anwesenheit eines gelösten Fremdelektrolyten die Löslichkeit eines Salzes beeinflusst, ist in Fig. 4 am Beispiel von Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) dargestellt. Die Konzentrationen sowohl des Fremdelektrolyten (KNO_3) als auch des sich lösenden Salzes ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tragen beide zur Ionenstärke bei und verändern damit die Aktivitätskoeffizienten. Die durch Gl. (32) beschriebene theoretische Abhängigkeit und die gemessenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung. Mit einer Optimierung der Parameter in der Modellfunktion lässt sich das Löslichkeitsprodukt K_s bestimmen.

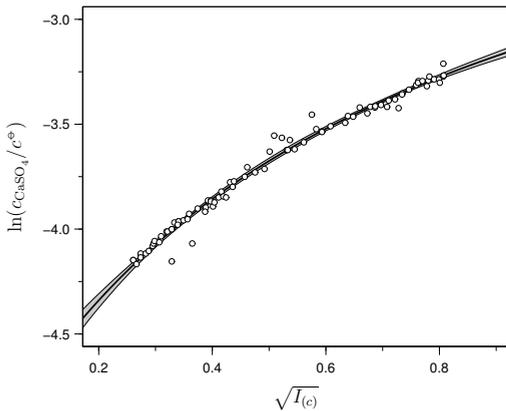


Fig. 4 Sättigungskonzentration von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Ionenstärke (mit KNO_3 als Fremdsalz) (Daten aus [7], Konzentration in mol dm^{-3}). Der Fremdelektrolyt erhöht die Löslichkeit, in Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell. An die gemessenen Daten wurde mit einer nichtlinearen Regression die Modellfunktion (32) angepasst und so das Löslichkeitsprodukt ermittelt ($K_s = 3.7 \pm 0.8 \cdot 10^{-5}$).

Für eine quantitativ gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Löslichkeiten darf die Ionenstärke nicht allzu hoch sein, da der Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Theorie auf nicht zu hohe Konzentrationen beschränkt ist. Im Weiteren müssen sich eventuelle Fremdelektrolyte inert verhalten, d.h., sie dürfen insbesondere keine Komplexbildungsreaktionen eingehen, Säure/Base-Gleichgewichte verschieben oder generell die Speziation in der Lösung verändern. In nicht wässrigen Lösungsmitteln oder bei schwachen, nicht vollständig dissoziierenden Salzen kann das Verhalten markant von den oben abgeleiteten Eigenschaften abweichen (vgl. dazu Fig. 5).