

# Löslichkeit und Lösungsenthalpie

## Abstract

The concentration of saturated aqueous solutions of sodium sulphate is determined as a function of temperature by means of ion exchange chromatography and subsequent titration. The enthalpy of solution and the solid state transition temperature between sodium sulphate decahydrate and anhydride are derived from these data.

## 1 Theoretische Grundlagen

### 1.1 Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit

Unter einer **Lösung** versteht man ein aus zwei oder mehreren Teilchenarten bestehendes, flüssiges System, das hinsichtlich seiner makroskopischen chemischen und physikalischen Eigenschaften völlig homogen ist.

Solange man sich innerhalb des Löslichkeitsbereiches befindet, liegt ein einphasiges System vor. Wird die Konzentration des gelösten Stoffes jedoch immer weiter gesteigert, gelangt man gegebenenfalls zur **Sättigungskonzentration**  $c_S$ . Weiter zugefügter Stoff löst sich nicht mehr auf und das System wird zweiphasig. Diese gesättigte Lösung stellt zusammen mit der festen Phase (Bodenkörper) ein heterogenes Gleichgewichtssystem dar. Nach der GIBBSschen **Phasenregel** ( $P + F = K + 2$ ) besitzt ein System mit zwei Komponenten und zwei Phasen zwei Freiheitsgrade, d.h. die Sättigungskonzentration ist bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur eindeutig festgelegt.

Im **Gleichgewicht** besitzt das chemische Potenzial einer Komponente in allen Phasen den gleichen Wert. Es gilt daher für das chemische Potenzial des gelösten Stoffes A in der reinen, festen Phase  $\mu_A^{(s)}$  und in der flüssigen Phase  $\mu_A^{(l)}$

$$\mu_A^{(s)}(p, T) = \mu_A^{(l)}(p, T, c_A) \quad (\mu_A: \text{chemisches Potenzial des Stoffes A}) \quad (1)$$

In der reinen festen Phase hängt das chemische Potenzial der Komponente A nur von Druck und Temperatur ab, während in der Lösung das chemische Potenzial noch von der Zusammensetzung der Lösung, d.h. der Konzentration  $c_A$  der Komponente A, bestimmt wird. Soll das Gleichgewicht auch bei Änderungen von  $p$ ,  $T$  und  $c_A$  erhalten bleiben, so müssen sich die chemischen Potenziale in den beiden Phasen um den gleichen Betrag ändern. Daher gilt:

$$d\mu_A^{(s)}(p, T) = d\mu_A^{(l)}(p, T, c_A) \quad (2)$$

Um eine Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration zu erhalten, schreibt man die totalen Differentiale  $d\mu$  aus und erhält rein formal:

$$\left(\frac{\partial\mu_A^{(s)}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\mu_A^{(s)}}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial\mu_A^{(l)}}{\partial p}\right)_{T,c_A} dp + \left(\frac{\partial\mu_A^{(l)}}{\partial T}\right)_{p,c_A} dT + \left(\frac{\partial\mu_A^{(l)}}{\partial c_A}\right)_{p,T} dc_A \quad (3)$$

Befindet sich das System bei konstantem Außendruck (offenes Gefäß),  $dp = 0$ , fallen die entsprechenden Terme weg:

$$\left(\frac{\partial\mu_A^{(s)}}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial\mu_A^{(l)}}{\partial T}\right)_{p,c_A} dT + \left(\frac{\partial\mu_A^{(l)}}{\partial c_A}\right)_{p,T} dc_A \quad (4)$$

Für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials gilt:

$$\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial T}\right)_{p,n_A} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)\right]_{p,n_A} = -\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{p,T}}_{s_A} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{p,T} = s_A \quad (s_A: \text{partielle molare Entropie}) \quad (6)$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials gilt:

$$\mu_A = \mu_{A,0}(p,T) + RT \ln \frac{c_A}{c_0}, \quad (7)$$

$\mu_{A,0}$  ist das Standardpotential des Stoffes A (Konzentration 1 mol/kg). Unter Verwendung der Beziehungen (6) und (7), folgt:

$$-s_A^{(s)} dT = -s_A^{(l)} dT + RT \ln \frac{c_A}{c_0}. \quad (8)$$

Die Differenz der partiellen molaren Entropie entspricht dabei der differentiellen molaren Lösungsentropie  $\Delta S_A$

$$s_A^{(l)} - s_A^{(s)} = \Delta S_A. \quad (9)$$

Im Gleichgewicht gilt nach der GIBBS-HELMHOLTZ-Beziehung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  und es folgt:

$$\Delta S_A = \frac{\Delta H_A}{T} \quad (\Delta H_A: \text{differentielle molare Lösungsenthalpie}) \quad (10)$$

Die differentielle molare Lösungsenthalpie  $\Delta H_A$  ist von der Zusammensetzung der Lösung abhängig. Bei unendlicher Verdünnung spricht man von der ersten differentiellen Lösungsenthalpie. Für  $c_A \rightarrow c_S$  wird die Differenz der molaren Enthalpien als sogenannte letzte differentielle Lösungsenthalpie bezeichnet, sie ist die differentielle

Lösungsenthalpie einer gesättigten Lösung. Setzt man eine ideale Lösung voraus, so sind die erste und letzte differentielle Lösungsenthalpie identisch.

Aus den Gleichungen (8)-(10) ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration  $c_s$ :

$$d \ln c_s = \frac{\Delta H_A}{RT^2} dT \quad (11)$$

Die unbestimmte Integration dieser Gleichung liefert :

$$\ln c_s = -\frac{\Delta H_A}{R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (12)$$

Diese Gleichung ähnelt der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen-Gleichung und beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration. Die Kurve  $c_s(T)$ , die das Gleichgewicht zwischen der gesättigten Lösung und der festen Phase des gelösten Stoffes in einem Zustandsdiagramm (c,T) beschreibt, nennt man **Löslichkeitskurve**.

$$c_s(T) = \text{const}' \cdot e^{-\frac{\Delta H_A}{RT}} \quad (13)$$

Die Lösungsenthalpie ist gerade gleich der Wärmemenge, die beim Auflösen eines Stoffes A bei konstantem Druck freigesetzt bzw. benötigt wird. Die Lösungsenthalpie wird wesentlich durch zwei Faktoren bestimmt:

1. Die Anziehungskräfte zwischen den Bestandteilen, in die sich der Festkörper auflöst, müssen überwunden werden. Im Falle eines Kristalls handelt es sich dabei um die **Gitterenergie**.
2. Beim Auflösen des Festkörpers wird **Solvatationsenergie** frei. Im Falle des Auflörens von Salz in Wasser kommt diese durch die Wechselwirkung der Ionen mit den Dipolen der Wassermoleküle der Hydrathülle zustande und wird als Hydratationsenergie bezeichnet.

Je nachdem, ob die gewonnene Solvatationsenthalpie größer oder kleiner ist als die Gitterenthalpie, wird beim Lösen die Enthalpie des Systems erhöht bzw. erniedrigt. Dies macht sich (bei konstantem Druck) durch Erwärmung (exotherm) bzw. Abkühlung (endotherm) bemerkbar.

Aus den Gleichungen (12) und (13) folgt in Übereinstimmung mit dem Prinzip von LECHATelier:

- Ist die Lösungsenthalpie  $\Delta H_A < 0$  (exothermer Vorgang), sinkt die Sättigungskonzentration mit steigender Temperatur.

- Ist die Lösungsenthalpie  $\Delta H_A > 0$  (endothermer Vorgang), dann steigt die Sättigungskonzentration mit steigender Temperatur.

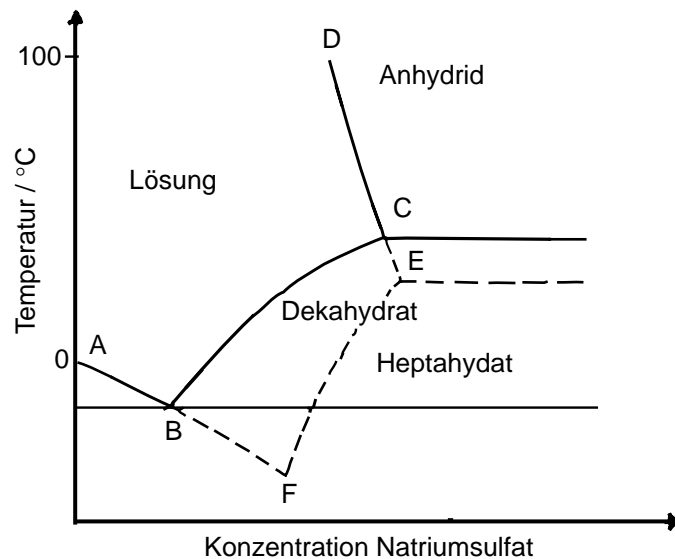


Abb. 1: Phasendiagramm Natriumsulfat/Wasser bei Standarddruck

## 1.2 Das Phasendiagramm des Systems Natriumsulfat/Wasser

Natriumsulfat kann nicht nur als Anhydrid  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vorliegen, sondern auch als Dekahydrat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) und als metastabiles Heptahydrat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Das Phasendiagramm des Systems Natriumsulfat-Wasser bei Standarddruck ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Die Kurve AB kennzeichnet das Gleichgewicht zwischen Eis und der wässrigen Natriumsulfatlösung (vgl. Versuch „Gefrierpunktserniedrigung“). Beim Erreichen des Punktes B (kryohydratischer Punkt), kristallisiert festes Dekahydrat aus. Die Kurven BC und CD sind die Löslichkeitskurven des Dekahydrats und des Anhydrids. Aus ihrem Verlauf ist ersichtlich, dass die Löslichkeit des Dekahydrats mit steigender Temperatur zunimmt, während die des Anhydrids mit steigender Temperatur sinkt. Beim Anhydrid überwiegt die Hydratationsenergie die zur Auflösung nötige Gitterenergie, während beim Dekahydrat die Hydratationsenergie sehr gering ist. Bei Erreichen der Temperatur  $T_C$  (peritektische Temperatur) erfolgt eine Phasenumwandlung der festen Phase. Am Umwandlungspunkt C stehen zwei feste Phasen (Dekahydrat und Anhydrid) und eine flüssige Phase (gesättigte Natriumsulfatlösung) im Gleichgewicht.

Nach der GIBBSSchen Phasenregel

$$F = K + 2 - P \quad (14)$$

$F$ : Anzahl der frei wählbaren Variablen (Freiheitsgrade) des Systems,

$K$ : Anzahl der unabhängigen Komponenten des Systems,

$P$ : Anzahl der Phasen.

hat das System am Umwandlungspunkt C gemäß

$$F = 2 + 2 - 3 = 1 \quad (15)$$

nur einen Freiheitsgrad, d.h. die Umwandlungstemperatur ist bei vorgegebenem Druck eindeutig festgelegt. Kühlt man die gesättigte Natriumsulfatlösung in Anwesenheit des Anhydrids vorsichtig ab, kann man ihre Temperatur unter die des Umwandlungspunktes C bringen, ohne dass sich Dekahydrat ausscheidet. Gelingt es dabei, den Punkt E zu erreichen, beginnt die Ausscheidung von kristallinem Heptahydrat, das sich bei dieser Temperatur im metastabilen Gleichgewicht mit dem Anhydrid befindet.

Bei der Betrachtung der Löslichkeit eines dissozierenden Stoffes wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  muss dessen **Dissoziation** in der Lösung berücksichtigt werden. Das führt zu einer leichten Modifikation von Gleichung (12) und (13).

Für das chemische Potenzial des Salzes gilt:

$$\mu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2\mu(\text{Na}^+) + \mu(\text{SO}_4^{2-}), \quad (16)$$

$$\Rightarrow \mu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2\mu_0(\text{Na}^+) + \mu_0(\text{SO}_4^{2-}) + RT \ln c^2(\text{Na}^+) + RT \ln c(\text{SO}_4^{2-}), \quad (17)$$

$$\Rightarrow \mu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \mu_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) + RT(\ln c^2(\text{Na}^+) + \ln c(\text{SO}_4^{2-})). \quad (18)$$

Wenn das Salz vollständig zerfällt, gilt für die Konzentration der Ionen:

$$c(\text{Na}^+) = 2 \cdot c \text{ und } c(\text{SO}_4^{2-}) = c \quad (c: \text{Konzentration von } \text{Na}_2\text{SO}_4) \quad (19)$$

Damit ergibt sich für das chemische Potenzial von Natriumsulfat in Wasser:

$$\mu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \mu_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) + RT \ln(4c^3). \quad (20)$$

Daher gilt für den Konzentrationsterm in Gleichung (3):

$$\left( \frac{\partial \mu_{\text{A}}^{(1)}}{\partial c} \right)_{p,T} d c_{\text{A}} = 3RT d \ln c_{\text{A}}. \quad (21)$$

Weiter ergibt sich für die Lösung von Natriumsulfat anstelle von Gleichung (12):

$$\ln c_{\text{s}} = -\frac{\Delta H_{\text{A}}}{3R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (22)$$

## 2 Aufgabenstellung

Ermitteln Sie für Natriumsulfat die Löslichkeitskurve, indem Sie die Sättigungskonzentration in Wasser für verschiedene Temperaturen messen. Berechnen Sie weiterhin die

Lösungsenthalpien für Dekahydrat und Anhydrid und bestimmen Sie die Temperatur des Umwandlungspunktes Natriumsulfat-Anhydrid/-Dekahydrat.

### 3 Versuchsdurchführung

#### 3.1 Messprinzip

Im vorliegenden Versuch soll die Sättigungskonzentration in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden. Dazu wird eine gesättigte Natriumsulfatlösung hergestellt und die Konzentration von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Hilfe eines Ionenaustauschers bestimmt. Ionenaustauscher sind hochmolekulare poröse Stoffe, die in ihrem Netzwerk zahlreiche saure (Kationenaustauscher) oder basische (Anionenaustauscher) Gruppen besitzen.

Lässt man die Natriumsulfatlösung über eine mit einem Kationentauscher gefüllte Säule laufen, so nehmen die  $\text{Na}^+$ -Ionen die Stelle der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ein, d.h. sie haften aufgrund ihrer positiven Ladung am negativen Austauschergüst und an ihrer Stelle werden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen frei.



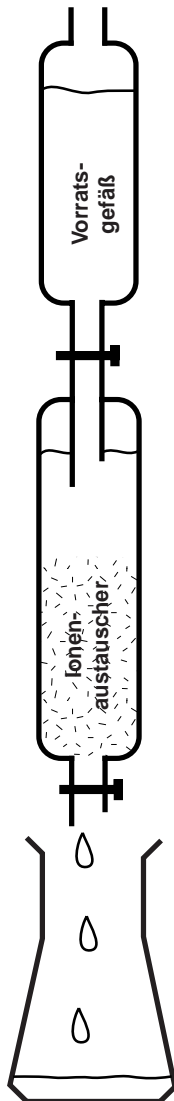
Die bei diesem Ionenaustausch-Prozeß entstehende Schwefelsäure wird mit einer 0,5n Natronlauge titriert und damit die Konzentration von Natriumsulfat bestimmt.

#### 3.2 Durchführung

Die Sättigungskonzentration ist bei sieben verschiedenen Temperaturen zwischen 15 und 45 °C zu bestimmen.

Vor Beginn der Messung wird der Kationenaustauscher mit 2N Salzsäure regeneriert (oberen Teil der Säule mit HCl füllen, Tropfgeschwindigkeit etwa 1-2 Tropfen pro Sekunde). Anschließend wird die Säule bei gleicher Tropfgeschwindigkeit mit entionisiertem Wasser neutral gewaschen. Prüfen Sie die Neutralität mit pH-Papier und achten Sie darauf, dass der Ionenaustauscher nicht trockenläuft.

Währenddessen wird der Thermostat in Betrieb genommen und das gläserne Doppelmantelgefäß etwa zur Hälfte mit entionisiertem Wasser gefüllt. Unterhalb der Raumtemperatur ist ein kräftiger Kühlwasserfluss nötig, oberhalb ist er auf ein Minimum zu reduzieren. Dann fügt man unter kräftigem Rühren portionsweise Natriumsulfat-Dekahydrat zu, bis sich ein Bodenkörper bildet. Vergewissern Sie sich dabei durch etwa zehnmütiges Rühren, dass sich der Bodenkörper nicht wieder auflöst. Lesen Sie dann die genaue Temperatur an dem in die Lösung eintauchenden Thermometer ab.



Nach dem Absetzen der Kristalle werden aus dem oberen Teil der Lösung mit einer Vollpipette vorsichtig 10 ml Lösung entnommen. Falls es erforderlich ist, wird die Spitze der Pipette durch ein Filterpapier oder Papiertuch geschützt, um das Mitreißen von Kristallen zu verhindern. Bringen Sie die Probe zügig in einen 100 ml Messkolben und füllen Sie mit entionisiertem Wasser auf. Es ist zweckmäßig, während der jetzt folgenden Probenaufarbeitung bereits die Temperatur im Thermostatisiergefäß zu erhöhen und weiteres Salz hinzuzufügen.

Für den Ionenaustauschprozess lässt man den Flüssigkeitsstand der Säule zunächst bis zum oberen Hahn absinken. Dann entnimmt man dem Messkolben eine Probe von 10 ml und gibt sie auf die Ionenaustauschersäule. Anschließend lässt man den Flüssigkeitsstand der Säule wiederum bis zum oberen Hahn absinken, und eluiert dann die Probe unter stetem Nachgießen von entionisiertem Wasser. Fangen Sie das Eluat in einem Erlenmeyerkolben auf. Die Tropfgeschwindigkeit soll etwa ein bis zwei Tropfen pro Sekunde betragen, die Durchlaufzeit für die Probe beträgt dann etwa zehn Minuten. Es wird solange mit entionisiertem Wasser nachgespült, bis das aus der Säule tropfende Eluat neutral ist. Prüfen Sie dies mit pH-Papier.

Wenn der Ionenaustausch-Prozess beendet ist, titrieren Sie zweimal die entstandene Schwefelsäure mit 0,5N Natronlauge gegen Methylorange. Notieren Sie die Temperatur und den NaOH-Verbrauch.

Wenn sich im Thermostatisiergefäß die nächste Temperatur mit der zugehörigen Sättigungskonzentration eingestellt haben, nehmen Sie in gleicher Weise eine neue Probe und arbeiten sie genauso auf. Ein erneute Regeneration des Ionenaustauschers ist nicht nötig.

Wenn die Temperatur der Lösung über der Zimmertemperatur liegt, sollte die Pipette, mit der Sie die Probe ziehen, im Trockenschrank bei ca. 50 °C vorgewärmt werden, um ein Auskristallisieren von Salz in der Pipette zu verhindern.

## 4 Auswertung

1. Berechnen Sie die Sättigungskonzentration  $c_S$  in mol/l und g/l für die verschiedenen Temperaturen. Überlegen Sie dazu: Welches Volumen der unverdünnten Ausgangslösung wurde auf die Säule aufgetragen? Welcher Menge der einmolaren  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung entspricht 1 ml der verwendeten 0,5 N NaOH-Lösung? Geben Sie den Rechenweg  $V(\text{NaOH-Lösung}) \rightarrow c_S$  im Protokoll an.
2. Tragen Sie die Sättigungskonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur (Phasendiagramm) auf und legen Sie Ausgleichskurven (keine Geraden) durch die Punkte. Kennzeichnen Sie die Phasengebiete. Diskutieren Sie die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in den beiden Temperaturbereichen anhand der Wechselwirkungen im Dekahydrat- bzw. Anhydrid-Festkörper (Hinweis: COULOMBSches Gesetz).
3. Bestimmen Sie die Lösungsenthalpien für Dekahydrat und Anhydrid, indem Sie gemäß Gleichung (22) die Konzentration logarithmisch gegen die reziproke (absolute!) Temperatur auftragen.
4. Bestimmen Sie den Umwandlungspunkt C aus den Graphen 2. und 3. als Schnittpunkt der Löslichkeitskurven von Dekahydrat und Anhydrid. Den Fehler von  $T_C$  erhält man aus den äußersten Schnittpunkten der Fehlergeraden in dem Diagramm  $\ln c_S$  gegen  $T^{-1}$ .

## 5 Daten

Molmasse von Natriumsulfat-Anhydrid: 142,5 g/mol