

3.5. Gefrierpunktserniedrigung

Ziel

Das Abkühlverhalten eines reinen Lösungsmittels soll im Vergleich zum Abkühlverhalten von Lösungen untersucht werden. Dabei geht es insbesondere um die Effekte der Unterkühlung und (bei der Lösung) der Erniedrigung des Gefrierpunkts. Als Lösungsmittel wird Wasser verwendet, als gelöste Stoffe Kochsalz und Saccharose.

Als Beispiel für eine Anwendung wird schließlich aus der Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht der jeweils gelösten Substanz bestimmt.

Hinweise zur Vorbereitung

Die Antworten auf diese Fragen sollten Sie vor der Versuchsdurchführung wissen. Sie sind die Grundlage für das Gespräch mit Ihrer Tutorin/Ihrem Tutor vor dem Versuch. Informationen zu diesen Themen erhalten Sie in der unten angegebenen Literatur.

- Was versteht man unter Schmelz- und Siedepunkt?
- Wie erreicht man Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung?
- Was beschreibt das chemische Potential?
- Was ist die Besonderheit im Zustandsdiagramm von Wasser?
- Was besagt die CLAUSIUS-CLAPEYRON'sche Gleichung?

Zubehör

- 1-Liter-Becherglas
- Reagenzglas (Inhalt ca. 100 mL)
- elektrisch angetriebener Magnetprüher
- Rührstab
- zwei elektronische Thermometer mit Molybdän-Sensor, Temperatur-Auflösung 0.1 °C
- destilliertes Wasser, NaCl (Kochsalz) und Saccharose (Rüben- oder Rohrzucker) zur Herstellung der Lösungen
- Kochsalz und Eis für die Kältemischung (etwa 100 g Salz auf 300 g Eis ergibt im günstigsten Fall Temperaturen bis $T = -21.3\text{ °C}$)
- Analysenwaage
- Stoppuhr

Grundlagen

Begriff der Lösung

Von einer **Lösung** spricht man, wenn die Moleküle mehrerer Stoffe fein durchmischt sind. Im Gegensatz dazu bezeichnet man mit **Gemenge** Mischungen größerer Klumpen. Beide Begriffe umfassen alle Kombinationen aus fest, flüssig und gasförmig. Bei einem Gemenge muss außerdem noch der Feinheitsgrad angegeben werden (Suspension, Staub, Kolloid, Emulsion, Nebel, Schaum, usw.).

In diesem Versuch werden ausschließlich Festkörper betrachtet, die sich in flüssigen Lösungsmitteln lösen. Dies geschieht bis zu einer Sättigungskonzentration; der Rest bildet einen sogenannten „Bodenkörper“, der aber je nach Stoff auch oben auf dem Lösungsmittel schwimmen kann.

Das Verhalten von in einem Lösungsmittel verteilten Molekülen ist in vieler Hinsicht ähnlich wie das von Gasteilchen im Vakuum. Allerdings gibt es auch Unterschiede.

Kolligative Eigenschaften

Es gibt eine Reihe von Eigenschaften einer Lösung, die nur davon abhängen, wie viele Teilchen gelöst sind, bei denen aber die Art der gelösten Teilchen keine Rolle spielt. Man nennt sie **kolligative Eigenschaften** (*lat.* *colligatio* = Zusammenfassung). Zu ihnen gehören neben der in diesem Versuch untersuchten Gefrierpunktserniedrigung auch die Siedepunktserhöhung und der osmotische Druck. Bei den folgenden Betrachtungen sollen folgende Voraussetzungen gelten:

1. Die gelöste Substanz ist *nicht flüchtig*, d. h. sie trägt nicht zum Dampfdruck bei. Diese Bedingung ist i. Allg. in guter Näherung erfüllt.
2. Die gelöste Substanz verbleibt beim Erstarren eines Teils des Lösungsmittels in der flüssigen Lösung. Es erstarrt also nur das reine Lösungsmittel. Diese Forderung bedeutet zwar eine verhältnismäßig starke Einschränkung, ist aber doch in vielen Fällen hinreichend gut erfüllt (so z. B. auch für die Stoffe, die im Praktikum untersucht werden sollen). Will man sie aufheben, so wird das Problem mathematisch komplizierter, es ergeben sich jedoch keine prinzipiell neuen Erkenntnisse. Daher werden wir hier nur den einfachen Fall behandeln.

In [Atk01] findet sich im Kapitel „Phasendiagramme“ eine ausführliche allgemeine Darstellung von Mischungen, bei der beide Voraussetzungen aufgehoben sind. Allerdings sind die Betrachtungen dort nur qualitativ durchgeführt.

Chemisches Potential einer Lösung

Bei chemischen Reaktionen ist es meist am einfachsten, den Druck p und die Temperatur T zu kontrollieren. Daher betrachtet man bevorzugt ein thermodynamisches Potential,

das von diesen beiden Größen abhängt. Es heißt **Freie Enthalpie** oder GIBBS-Funktion G und hängt mit der Enthalpie H und der Inneren Energie U wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= U + pV - TS \quad . \end{aligned} \quad (3.5.1)$$

Die Ableitung $\frac{\partial G}{\partial n}$ der Freien Enthalpie G nach der Teilchenzahl n ist das sog. **chemische Potential** μ . Diese Größe gibt an, wie viel Arbeit es kostet, ein Teilchen zu einem System hinzuzufügen.

Die „Verunreinigung“ des Lösungsmittels A durch den gelösten Stoff B setzt das chemische Potential des flüssigen Lösungsmittels herab. Quantitativ lässt sich die Verringerung wie folgt beschreiben:

$$\mu_{A,\text{flüssig}}(x_A) = \mu_{A,\text{flüssig},0} + RT \cdot \ln x_A \quad , \quad (3.5.2)$$

wobei $x_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$ der Molenbruch des Lösungsmittels ist, also das Verhältnis der Teilchenzahl des Lösungsmittels zur gesamten Teilchenzahl der Lösung. $\mu_{A,\text{flüssig},0}$ bezeichnet das chemische Potential des reinen flüssigen Lösungsmittels. Wegen $x_A < 1$ ist $\ln x_A < 0$, d. h. das chemische Potential in der Lösung ist tatsächlich *niedriger* als im reinen Lösungsmittel.

Die oben angegebene Formel zur Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials lässt sich aus dem 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik herleiten. Die Herleitung soll hier allerdings nicht explizit durchgeführt werden. Sie ist nachzulesen in diversen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie (z. B. [Atk01]) und Thermodynamik (z. B. [GNS87]).

Mischt sich der gelöste Stoff gemäß oben genannter Voraussetzungen nicht mit dem gasförmigen oder festen Lösungsmittel, so ändert er auch deren chemisches Potential nicht. Betrachtet man $\mu_A(T)$, also den Verlauf des chemischen Potentials als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck, in den Zuständen fest, flüssig und gasförmig, so erhält man Geraden unterschiedlicher Steigung entsprechend der Gleichung

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \frac{\partial G}{\partial n_A}}{\partial T} \right) = \frac{-S_A}{n_A} \quad , \quad (3.5.3)$$

wobei n_A die Teilchenzahl des Lösungsmittels, S_A die zugehörige Entropie und G die Freie Enthalpie (GIBBSsche Energie) des Systems ist. Da die Entropie vom Festkörper über die Flüssigkeit zum Gas immer mehr zunimmt, wird der Verlauf $\mu_A(T)$ auch entsprechend steiler. Abbildung 3.5.1 zeigt skizzenhaft die Verhältnisse.

Gefrierpunktserniedrigung

Eine Absenkung des chemischen Potentials der Flüssigkeit führt zu neuen Schnittpunkten mit den Geraden für Festkörper und Gas bei entsprechend anderen Temperaturen. Die Verschiebung erfolgt beim Sieden um eine kleine Temperaturdifferenz nach oben, beim Gefrieren um eine wesentlich größere Temperaturdifferenz nach unten. Dies ist der Grund, warum im Praktikumsversuch die Gefrierpunktserniedrigung leichter zu messen ist.

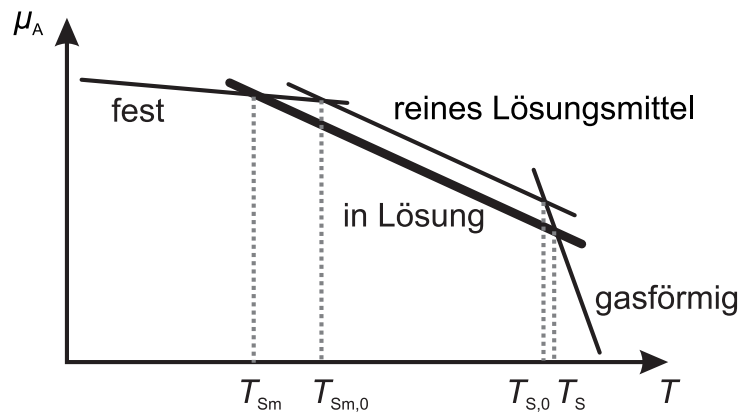


Abbildung 3.5.1.: Verlauf des chemischen Potentials μ_A eines Lösungsmittels A in Abhängigkeit von der Temperatur. Die etwas dickere Linie gibt das gegenüber dem reinen Lösungsmittel reduzierte chemische Potential in der Lösung an.

Um die Verschiebung der Umwandlungstemperaturen quantitativ zu erfassen, muss jeweils die neue Gleichgewichtstemperatur ausgerechnet werden. Wir führen die Rechnung hier zunächst für die Gefrierpunktserniedrigung aus. Am Gefrierpunkt (= Schmelzpunkt) T_{Sm} herrscht Gleichgewicht zwischen dem festen und flüssigen Lösungsmittel. Die chemischen Potentiale beider Phasen müssen also gleich groß sein. Es gilt daher:

$$\mu_{A,\text{fest}} = \mu_{A,\text{flüssig}}(x_A) = \mu_{A,\text{flüssig},0} + RT_{Sm} \cdot \ln x_A \quad . \quad (3.5.4)$$

Mit $x_A + x_B = 1$, der molaren Schmelzenthalpie (= „Schmelzwärme“) $\Delta_{Sm}H$ und der molaren Freien Schmelzenthalpie $\Delta_{Sm}G$, die über

$$\Delta_{Sm}G = \Delta_{Sm}H - T_{Sm} \cdot \Delta_{Sm}S$$

zusammenhängen, folgt unmittelbar

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\mu_{A,\text{fest}} - \mu_{A,\text{flüssig},0}}{RT} = \frac{-\Delta_{Sm}G}{RT} = - \left(\frac{\Delta_{Sm}H}{RT} - \frac{\Delta_{Sm}S}{R} \right) \quad . \quad (3.5.5)$$

Betrachten wir den Fall des reinen Lösungsmittels, so erhalten wir den Gefrierpunkt $T_{Sm,0}$ und die Beziehung

$$\ln(1) = - \left(\frac{\Delta_{Sm}H}{RT_{Sm,0}} - \frac{\Delta_{Sm}S}{R} \right) \quad . \quad (3.5.6)$$

Zieht man Gleichung (3.5.6) von Gleichung (3.5.5) ab, so erhält man

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{Sm}H}{R} \left(\frac{1}{T_{Sm,0}} - \frac{1}{T_{Sm}} \right) \quad .$$

Für sehr geringe Konzentrationen, d. h. $x_B \ll 1$ gilt in guter Näherung $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ und damit

$$x_B \approx \frac{\Delta_{Sm}H}{R} \left(\frac{1}{T_{Sm}} - \frac{1}{T_{Sm,0}} \right) \quad .$$

Da außerdem die Gefrierpunktserniedrigung klein, also $T_{\text{Sm}} \approx T_{\text{Sm},0}$ ist, kann man den Klammerausdruck umschreiben zu

$$\left(\frac{1}{T_{\text{Sm}}} - \frac{1}{T_{\text{Sm},0}} \right) = \frac{T_{\text{Sm},0} - T_{\text{Sm}}}{T_{\text{Sm},0} \cdot T_{\text{Sm}}} \approx \frac{\Delta T_{\text{Sm}}}{T_{\text{Sm},0}^2}$$

mit $\Delta T_{\text{Sm}} := T_{\text{Sm},0} - T_{\text{Sm}}$. Durch Umformung erhält man schließlich für die **Gefrierpunktserniedrigung**

$$\Delta T_{\text{Sm}} \approx \left(\frac{R \cdot T_{\text{Sm},0}^2}{\Delta_{\text{Sm}} H} \right) x_{\text{B}} \quad . \quad (3.5.7)$$

Siedepunktserhöhung

Völlig analog verläuft die Herleitung der Formel für die Erhöhung des Siedepunktes T_{S} der Lösung gegenüber dem Siedepunkt $T_{\text{S},0}$ des reinen Lösungsmittels. Wieder muss ein Gleichgewicht des chemischen Potentials gelten, diesmal für Flüssigkeit und Dampf am Siedepunkt T_{S} . In der weiteren Rechnung muss dann lediglich die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{V}} H$ an Stelle der molaren Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{Sm}} H$ eingesetzt werden. Man findet so für die **Siedepunktserhöhung** $\Delta T_{\text{S}} := T_{\text{S}} - T_{\text{S},0}$

$$\Delta T_{\text{S}} \approx \left(\frac{R \cdot T_{\text{S},0}^2}{\Delta_{\text{V}} H} \right) x_{\text{B}} \quad . \quad (3.5.8)$$

(Achtung: Die Differenzen ΔT_{S} und ΔT_{Sm} sind jeweils so definiert, dass sich positive Werte ergeben.)

Unterkühlung

Beim Gefrieren muss zunächst ein „Keim“ entstehen, von dem aus die Verfestigung, d. h. die Kristallisation, eintritt. Fehlt ein solcher Keim, dann kann die Flüssigkeit auch unter den eigentlichen Gefrierpunkt gekühlt werden. Man nennt diesen Vorgang „Unterkühlung“ (*(engl.) „supercooling“*). Eine kleine Störung, z. B. das Klopfen an das Reagenzglas, kann dann plötzlich die Verfestigung auslösen. Dabei steigt die Temperatur durch Freiwerden der Schmelzwärme normalerweise wieder bis zum Gefrierpunkt an. War die Lösung allerdings *extrem* unterkühlt, dann verfestigt sie sich sofort vollständig und erreicht nicht einmal mehr den Gefrierpunkt. Man spricht dann von „*hypercooling*“ (bisher hat sich kein deutscher Ausdruck für diesen Vorgang eingebürgert, das englische Wort wird auch in der deutschen Fachliteratur benutzt). Beim Gefrieren verfestigt sich zumindest zunächst nur das Lösungsmittel, der gelöste Stoff bleibt in der verbleibenden Flüssigkeit, so dass es zu einer Aufkonzentrierung kommt. Dadurch sinkt der Gefrierpunkt weiter ab und die Abkühlkurve verläuft leicht geneigt.

Versuchsdurchführung

Herstellung der Kältemischung

1. Falls von einem früheren Versuch noch eine alte Kältemischung im Becherglas vorhanden ist, kann diese teilweise wiederverwendet werden. Gießen Sie dazu so viel von der Lösung ab, dass über dem ungelösten Salz noch ca. 2 cm hoch gesättigte Lösung stehen bleibt. Falls keine alte Lösung mehr vorhanden ist, geben Sie ca. 2 cm hoch kaltes Wasser in das Gefäß. Die erreichbare Endtemperatur wäre zwar ohne Flüssigkeit etwas tiefer, aber dafür verbessert die Flüssigkeit ganz entscheidend die Wärmeankopplung zwischen Kältemischung und zu untersuchender Lösung, so dass der Abkühlprozess zügiger abläuft.
2. Das Salz sollte etwa 1 – 2 cm hoch den Boden bedecken. Geben Sie erforderlichenfalls weiteres Salz zu.
3. Geben Sie so viel Eis zu, dass das Becherglas zu ca. $\frac{3}{4}$ gefüllt ist.
4. Rühren Sie den Inhalt des Becherglases *gründlich* um.
5. Kontrollieren Sie die Temperatur der Kältemischung mit einem der elektronischen Thermometer. Sie sollte möglichst unter $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen.

Untersuchung von H_2O dest.

6. Spülen Sie das Reagenzglas mit destilliertem Wasser aus, um etwaige Rückstände von früheren Versuchen zu entfernen.
7. Füllen Sie das Reagenzglas mit ca. 50 mL destilliertem Wasser.
Hinweis: Das Gefäß sollte nur ca. halb voll sein, damit die Lösung vollständig in das Kältebad eintaucht.
8. Geben Sie den *sauberen(!)* kleinen „Rührfisch“ in das Reagenzglas und stellen das Reagenzglas in die Kältemischung und auf den Magnetrührertisch. Der Magnetrührer soll auf einer mittleren Drehzahl betrieben werden.
9. Tauchen Sie das andere *saubere(!)* elektronische Thermometer einige Zentimeter in das Wasser ein.
10. Nehmen Sie den Temperaturverlauf des destillierten Wassers als Funktion der Zeit auf und bestimmen Sie daraus den Gefrierpunkt und die maximal erreichte Unterkühlung der Flüssigkeit. Da die Abkühlung relativ schnell erfolgt, ist es notwendig, sehr häufig (d. h. ca. alle $\Delta t = 10\text{ s}$) die Temperatur abzulesen und zu notieren. Nach Eintreten der Verfestigung kann der zeitliche Abstand der Messungen auf $\Delta t \approx 30\text{ s}$ erhöht werden. Es ist aber noch einige Minuten weiterzumessen. *Achten Sie darauf, dass auf jeden Fall die Verfestigung eintritt, sonst ist der Gefrierpunkt nicht bestimmbar!*

Hinweis: Um die erste Abkühlphase bis ca. $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ etwas zu beschleunigen, können

Sie das Reagenzglas in der Kältemischung leicht hin- und herbewegen. Bei tieferen Temperaturen sollte es aber möglichst nicht mehr berührt werden, um eine Erschütterung und daraus folgende vorzeitige Verfestigung zu vermeiden.

Untersuchung verschiedener Lösungen

11. Untersucht werden sollen mindestens zwei Salzlösungen und eine Zuckerlösung. Für die Salzlösungen werden 1 g bzw. 2 g NaCl und 50 g H₂O dest. in das Reagenzglas eingewogen, für die Zuckerlösung 3 g Saccharose und ebenfalls 50 g H₂O dest. Beim Wechsel der Lösung ist das Reagenzglas jeweils *gründlich* mit destilliertem Wasser zu spülen.
12. Nehmen Sie in gleicher Weise wie zuvor beim destillierten Wasser auch für die Kochsalz- und Zuckerlösung die Abkühlkurve auf. Auch hierbei muss unbedingt die Verfestigung eintreten, damit der Gefrierpunkt bestimmt werden kann. Notfalls kann die Verfestigung durch vorsichtiges Klopfen herbeigeführt werden, wenn die Unterkühlungsphase wirklich *sehr* lange dauert (vorher Betreuer fragen!).
13. Den Praktikant(inn)en steht es frei, weitere Lösungen nach eigener Wahl anzusetzen und zu untersuchen, um z. B. den Zusammenhang zwischen gelöster Stoffmenge und Gefrierpunktserniedrigung oder andere gelöste Stoffe näher zu betrachten.
Anregung: Was erwarten Sie, wenn *gleichzeitig* NaCl und Saccharose in der Lösung sind?

Hinweis: Nach Versuchsende können die untersuchten Salz- und Zuckerlösungen einfach im Abguss entsorgt werden. Die Kältemischung bitte *nicht* vollständig ausleeren, sondern nur soviel abgießen, dass noch ca. 2 cm Flüssigkeit über dem ungelösten Salz am Boden des Becherglases stehen bleiben. So für die nächste Gruppe stehen lassen. Das ungelöste Salz kann dann zusammen mit der gesättigten Salzlösung erneut als Grundlage zur Herstellung einer Kältemischung verwendet werden.

Auswertung

Gegeben sei [Lid01, Atk01]:

Molmasse von Wasser: $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.015 \text{ g/mol}$,

molare Wärmekapazität von Wasser: $c_{\text{H}_2\text{O}} = 75.29 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$,

Schmelzpunkt von reinem Wasser: $(T_{\text{Sm},0})_{\text{H}_2\text{O}} = 273.15 \text{ K}$,

molare Schmelzenthalpie von Wasser: $(\Delta_{\text{Sm}}H)_{\text{H}_2\text{O}} = 6008 \text{ J/mol}$.

1. Bestimmen Sie aus den Abkühlkurven jeweils den Gefrierpunkt (angenähert durch das Maximum der Temperatur direkt nach Aufhebung der Unterkühlung) und die erreichte Unterkühlung (Differenz zwischen Gefrierpunkt und Minimum der Temperatur vor Beginn der Verfestigung) von H₂O und allen untersuchten Lösungen.

- Bestimmen Sie die Konzentration der Lösungen am ermittelten Gefrierpunkt unter Berücksichtigung der Korrektur, die sich daraus ergibt, dass bei der Verfestigung nach Aufhebung der Unterkühlung eine endliche Menge des Lösungsmittels sofort ausfriert, und die Konzentration der verbleibenden Lösung dadurch erhöht ist. Berechnen Sie dazu die spontan gebildete Eismenge näherungsweise aus der molaren Wärmekapazität des Wassers und dem Temperatursprung $\Delta_{\text{Sprung}}T$ bei Aufhebung der Unterkühlung nach $n_{\text{Eis}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O},\text{gesamt}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta_{\text{Sprung}}T}{(\Delta_{\text{Sm}}H)_{\text{H}_2\text{O}}}$.
- Berechnen Sie aus den ermittelten Gefrierpunkten und korrigierten Konzentrationen der Lösungen das Molekulargewicht von NaCl und Saccharose. Berücksichtigen Sie dabei die Dissoziation von NaCl in Wasser.

Fragen und Aufgaben

- Warum verläuft der geradlinige Teil der Abkühlkurve $T(t)$ beim reinen Lösungsmittel horizontal, bei der Lösung aber flach abfallend, also mit einer kleinen negativen Steigung?
- Zu welcher Zeit endet der geradlinige Teil der Abkühlkurve? Was muss zu diesem Zeitpunkt geschehen sein?
- Woran erkennt man in der Messkurve das Auftreten einer Unterkühlung vor dem Gefrieren?
- Wie wirkt sich die Dissoziation ionischer Verbindungen (z. B. Kochsalz) in Wasser auf die Gefrierpunktserniedrigung aus? Was muss also bei der Berechnung der Molmasse aus der Gefrierpunktserniedrigung unbedingt beachtet werden?
- Erklären Sie das im Winter übliche Streuen von Salz (oder auch Harnstoff) zur Bekämpfung von Glatteis.
- Was verstehen Sie unter „Ebullioskopie“, was unter „Kryoskopie“ (siehe z. B. [Atk01, Vog95])?
- Aus welchem Grund ist bei manchen hochmolekularen Stoffen die kryoskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts der ebullioskopischen Methode vorzuziehen?
- Wie lassen sich die Erkenntnisse aus diesem Versuch zur Überprüfung der Reinheit von Lösungsmitteln nutzen?
- Kennen Sie eine Substanz, die keinen Tripelpunkt im üblichen Sinne hat?

Ergänzende Informationen

Unlöslichkeit im festen Lösungsmittel

Die Tatsache, dass beim Gefrieren in den meisten Fällen zunächst nur das Lösungsmittel gefriert, nicht aber die gelösten Stoffe, macht man sich vielfach zunutze, so z. B. bei der Herstellung des sog. Eisweins. Für diese Wein-Rarität müssen Trauben in festgefrorenem Zustand gelesen *und* gekeltert werden. Da nur das in den Trauben enthaltene Wasser gefriert, ist der vom Eis abgeschiedene Saft reich an Zucker, Säure und Geschmacksstoffen. Die süßen Eisweine erzielen meist hohe Preise.

Auch beim Bier gibt es ein entsprechendes Produkt, den sog. Eisbock. Kurios ist seine Entstehungsgeschichte (sofern man alten Überlieferungen traut): Im oberfränkischen Kulmbach soll ein Brauergeselle, nach des Tages harter Arbeit schon müde, am Abend keine rechte Lust mehr gehabt haben, die Bockbierfässer vom Hof in den Keller zu rollen. In der folgenden klaren Winternacht herrschte bitterer Frost und am nächsten Morgen war das Bier zu Eis erstarrt, die Fässer geborsten. Doch in der Mitte jeder dieser „Eistonnen“ hatte sich das Konzentrat des Bieres gesammelt und war dank seines hohen Alkoholgehaltes nicht gefroren. Der Brauer, wütend wegen des Verlustes seines Bieres, befahl dem Gesellen im Zorn, das Eis aufzuhacken und das braune Zeug zur Strafe auszutrinken. Doch von Strafe konnte keine Rede sein. Im Innern des Eises hatte sich ein malzig-süßes, schweres, aber süßiges Bier gesammelt: der Eisbock war geboren. Bis heute folgt die Herstellung dem Muster jener kalten Winternacht: durch Einfrieren wird dem kräftig eingebrauten Starkbier Wasser entzogen. Es entsteht ein Bier mit einem Stammwürzegehalt (= Anteil gelöster Stoffe, also vor allem Zucker, aber auch Eiweiß, Mineralien oder Vitamine, in der Würze vor der Vergärung) von nahezu 25 % und einem Alkoholgehalt von 8 % – 9 % [Bie02].

Unterkühlung

In der Natur kommt Unterkühlung durchaus auch vor, z. B. in Form des wegen seiner Gefahren für den Straßenverkehr gefürchteten Eisregens. Eisregen ist eine Bezeichnung für Regen, der im Winter bei Annäherung einer Warmfront auftreten kann. Dabei liegt bodennah noch eine kalte Luftmasse, während in der Höhe durch die Warmfront bereits wärmere Luft herangeführt wird. Der Niederschlag fällt also prinzipiell als Regen, wird aber auf seinem Weg nach unten in der bodennahen Kaltluftschicht noch einmal kräftig unterkühlt. In diesem Falle macht sich der Eisregen durch ein knisterndes Geräusch beim Auftreffen auf den Erdboden bemerkbar. Eisregen führt zudem häufig zu Klareis, welches bisweilen den gesamten Straßenverkehr durch millimeterdicke Eisschichten lahmlegen kann.

Schmelzwärme

Die beim Gefrieren freiwerdende latente Wärme nutzen Obstbauern zum Schutz der Obstbaumblüten gegen Erfrieren. Sie sprühen in kalten Nächten feinen Wasserdampf auf die Bäume. Das Wasser gefriert auf den Blüten, wärmt sie auf diese Weise ein wenig und bildet gleichzeitig eine Schutzschicht (siehe z. B. [Vog95, Mes02] jeweils S. 263).

Kältemischungen

Mit einer ganzen Reihe verschiedener Stoffe erzielt man bei Zugabe von Wassereis recht tiefe Temperaturen. Tabelle 3.5.1 enthält eine Auswahl von Rezepturen solcher „Kältemischungen“. Besonders bekannt ist die Verwendung von NaCl (Kochsalz, „Streusalz“) und neuerdings aus Umweltschutzgründen auch Harnstoff zur Bekämpfung von Glatteis. Zumindest früher wurde auch gerne Asche der Holz- und Kohle-Feuerung als Streumittel verwendet.

In [Blu98] finden sich ein paar interessante Bemerkungen zur früheren praktischen Bedeutung von Kältemischungen:

„Die römischen Kaiser und Napoleon von Frankreich hatten außer ihrer Rauflust noch etwas anderes gemeinsam: Sie schleckten im Sommer gerne gefrorenen Honig oder gefrorene Sahne. (Unsere leckeren Eiszubereitungen gab es damals noch nicht.) Wassereis zu beschaffen war nicht schwer: Im Winter, wenn die Seen zugefroren waren, wurde Wassereis „geerntet“. . . . Das Eis wurde zur Isolierung mit Stroh zugedeckt und in die Stadt gebracht, wo es in speziellen Eiskellern aufbewahrt wurde. Außerdem konnte man auch im Sommer aus den Gletschergebieten des Apennin oder der Alpen Eis besorgen. Allerdings wird Sahne erst unterhalb von etwa -20°C merklich fest. Da die Alten (anders als wir heute) nicht über Kältemaschinen verfügten, mussten sie einen Trick kennen, um noch tiefere Temperaturen zu erzeugen. Das machten sie so: Sie mischten Wasser bzw. Eis mit Salzen. Vor allem nutzten sie bestimmte Salze, die aus den Kellerwänden ausblühten. Dieser „Salpeter“ (also das von den steinernen Kellerwänden abgekratzte Salz; (lat.) *sal petri*) war vor allem Ammoniumnitrat, ein Relikt aus bakteriell zersetzter Gülle, die aus dem benachbarten Abfluß oder Misthaufen durch die Kellerwand drang. Mit diesem Salz ließen sich hochkonzentrierte Lösungen herstellen. Dabei, das hatten die Alten beobachtet, kühlten die Lösungen

Stoff	Menge auf 100 g Eis	niedrigste erreichbare Temperatur ca.
hline Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	10 g	-10.8°C
NH_4NO_3	14 g	-13.6°C
NaNO_3	15 g	-13.0°C
NH_4Cl	25 g	-15.4°C
NaCl	33 g	-21.3°C
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	105 g	-30.0°C
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	143 g	-55.0°C
KOH	31 g	-63.0°C

Tabelle 3.5.1.: Rezepturen für Kältemischungen [Blu98]. Die empfohlenen Zusammensetzungen und niedrigsten erreichbaren Temperaturen sind in verschiedenen Quellen oft sehr unterschiedlich angegeben. Die Zahlen sollten also eher nur als Richtwerte betrachtet werden.

stark ab: Mischte man zum Beispiel ein Gewichtsteil („Lot“) Salpeter mit einem Lot von etwas vorgekühltem Wasser, so erreichten sie Temperaturen bis zu -5.3°C . So konnten sich Napoleons Soldaten sogar mit Hilfe von Schießpulver, in dem ja Nitrat enthalten ist, beim Feldzug in Ägypten zumindest eiskalte Getränke zubereiten. (Vorgekühltes Wasser stellten sie her, indem sie es in porösen Tonkrügen aufbewahrten. Die zum Verdunsten notwendige Verdampfungswärme wurde dem Wasser selbst und dem Krug entzogen. So erreicht man Temperaturen um $+10^\circ\text{C}$.) Mischte man außerdem 10 Teile festes Wassereis mit 1.5 Teilen Salpeter, so erreichte man sogar Temperaturen von -13°C ! Und mit einer Mischung aus Wassereis und Kochsalz (-21.3°C) gefror sogar die Sahne.“

Und hier noch ein paar Worte zur historischen Bedeutung des Salpeters aus [Sch98]:

„Salpeter (⟨lat.⟩ *salpetra* = Steinsalz, von ⟨lat.⟩ *sal* = Salz und ⟨lat.⟩ *petra* = Stein) entsteht durch Verwittern erdiger Stoffe und durch Verwesung organischer Stoffe. Salpeter wittert an manchen Mauern und oberen Erdschichten aus. Er bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe an den Wänden, hauptsächlich von Viehställen. Salpetererde findet man überall dort, wo eine taugliche Erde mit einer Bedeckung gegeben ist, z. B. unter den Fußböden alter Stuben und Kammern, in den Hausfluren und selbstverständlich wieder in Viehställen.

Salpeter benutzte man zur Herstellung der Porzellanfarben und zum Einpökeln des Fleisches. Der beim Salpetersieden entstehende Abgang der erdigen Salze diente als Düngemittel. Nach der Erfindung des Schießpulvers war Salpeter ein viel gesuchter und begehrter Rohstoff zur Herstellung von Pulver und Munition. Aus diesem Grunde wurden über Jahrhunderte hinaus, Höchstpreise für Salpeter gezahlt. Die Salpeterer (Salpetergräber, Salpetersieder) gruben den mit Erde vermischten Salpeter aus den Stallungen und Wohnungen und verkauften ihn zu Schießzwecken. Das Sammeln ausgewitterten Salpeters oder das Ausgraben salpeterhaltiger Erdschichten und das Versetzen des gefundenen Salzes mit Holzasche entwickelte sich zu einem blühenden Gewerbe, so daß die Landesherrn (Erzbischöfe und Kurfürsten) sehr bald Privilegien zum Salpetergraben und -bereiten vergaben und dafür natürlich Abgaben verlangten.

Erfreut waren die Einwohner der Gebiete, für die die Kurfürsten die Genehmigung zum Salpetergraben erteilt hatten, nicht. Den Salpetersiedern war vom Landesherrn die Befugnis erteilt überall dort, wo Salpetererde zu vermuten war, zu graben (Ställe, Remisen, Scheuern, Schuppen, Mistbehälter, Keller und unterirdische Gewölbe. Aber sie rissen auch in den Wohnstuben der Bauernhäuser den Bretterboden auf, um die darunter befindliche Salpetererde auszulaugen. Der Salpetergräber war deshalb ein gefürchteter Gast bei den Bauern und seiner Tätigkeit durfte sich niemand widersetzen. Sogar das Geben und Nehmen von Geschenken sowie alle Arten von Bestechungen waren unter höchste Strafe gestellt.“

Literaturhinweise

Ausführliche Erklärungen zur Siedepunktserhöhung *und* Gefrierpunktserniedrigung findet man u. a. in diversen Lehrbüchern zur Physikalischen Chemie (besonders empfehlenswert ist [Atk01]) .

Literaturverzeichnis

- [Atk01] ATKINS, PETER W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2001.
- [Bie02] BIER UND WIR: <http://www.bierundwir.de/sorten/bockbier.htm>, 2002.
- [Blu98] BLUME: http://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/08_98.htm, 12.10.1998.
- [GNS87] GREINER, WALTER, LUDWIG NEISE und HORST STÖCKER: *Thermodynamik und Statistische Physik*, Band 9 der Reihe *Theoretische Physik*. Verlag Harri Deutsch, Thun · Frankfurt am Main, 1. Auflage, 1987.
- [Lid01] LIDE, DAVID R. (editor): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton · London · New York · Washington, D.C., 82. edition, 2001.
- [Mes02] MESCHEDE, DIETER: *Gerthsen - Physik*. Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg, 21. Auflage, 2002.
- [Sch98] SCHUMACHER, WERNER: <http://home.rhein-zeitung.de/~werner.schumacher/salpeter.htm>, 1998.
- [Vog95] VOGEL, HELMUT: *Gerthsen - Physik*. Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg, 18. Auflage, 1995.