

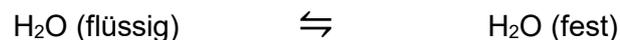
Skript zum Praktikumsversuch

Gefrierpunktserniedrigung in zuckerhaltigen Lösungen

1 Einleitung - Warum Salz das Glatteis bekämpft

Bei niedrigen Temperaturen im Winter hat der Mensch häufig mit Eis zu kämpfen, zum Beispiel auf der Straße und durch Einfrieren der Scheibenwischanlage im Auto. Um den Straßenverkehr sicherer zu machen, wird oft Salz gestreut. Das Salz soll das Glatteis verhindern und sogar auflösen. Doch wie tut es das?

Häufig wird Salz wie Natriumchlorid oder Kalziumchlorid eingesetzt. Bereits gebildetes Eis kann dadurch wieder gelöst werden: Festes und flüssiges Wasser liegen aufgrund der sperrigen Kristallstruktur von Eis immer im Gleichgewicht nebeneinander vor (vgl. auch Kapitel 3).



Das heißt, festes, scheinbar trockenes Eis ist immer von einem Wasserfilm überzogen. Das Gleichgewicht hängt von den gelösten Teilchen und dem Umgebungsdruck ab. Streut man nun Salz, löst sich dieses im flüssigen Anteil. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht hin zu einem höheren Anteil flüssigen Wassers. Das durch das Salz entzogene Wasser wird nachgebildet, das heißt es schmilzt weiteres Eis. In diesem wiederum löst sich weiteres Salz und das Gleichgewicht verschiebt sich immer mehr auf die Seite des flüssigen Wassers. Das heißt, das Eis löst sich nach und nach auf.

Des Weiteren erniedrigt in Wasser gelöstes Salz den Gefrierpunkt von Wasser (ausführlich erklärt in Kapitel 4. Das heißt, die Gefriertemperatur von Wasser, in welchem sehr viel Salz gelöst wurde, liegt nicht mehr bei 0 °C, sondern bei ca. – 20 °C. Das durch das Salz gelöste Wasser wird also auch nicht mehr zu Eis.

Auch Frostschutzmittel wirkt auf eine ähnliche Weise: Alkohol gelöst in Wasser erniedrigt ebenfalls den Gefrierpunkt von Wasser und verhindert so das Einfrieren der Scheibenwischanlage.

2 Gemische und Lösungen

Nur Elemente wie z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff (H₂, O₂) und Verbindungen wie z. B. Wasser (H₂O) sind reine Stoffe. Alles andere sind Gemische aus zwei oder mehr reinen Stoffen. Unterscheiden kann man hierbei zwischen **heterogenen** und **homogenen Gemischen**, wie es

in Abbildung 1 dargestellt ist. In heterogenen Gemischen ist die Mischung immer als Gemisch erkennbar, das heißt, es gibt deutliche Grenzflächen zwischen den Stoffen. Ein einfaches Beispiel hierfür ist zum Beispiel Sand oder Öl in Wasser. Ein homogenes Gemisch hingegen erscheint einheitlich. Es sind keine Grenzflächen erkennbar, da die zwei chemischen Stoffe ineinander löslich sind. Ein Beispiel hierfür ist Saccharose in Wasser. Ist eine homogene Mischung flüssig, wird sie **Lösung** genannt. Die Komponente, welche mengenmäßig am größten vorliegt, ist das Lösungsmittel. Die Menge des gelösten Stoffes wird als Konzentration angegeben.

Lösungen bestehen aus dem Lösungsmittel, in welchem entweder feste Substanzen, wie Natriumchlorid oder Saccharose, flüssige Stoffe, wie Ethanol in Wasser, oder gasförmige Stoffe, wie Kohlenstoffdioxid in Wasser, gelöst sind. Die Lösung der Substanzen ist ein rein physikalischer Vorgang, es findet keine chemische Reaktion statt. Daher sind Lösungen durch Extraktion leicht wieder trennbar. Die gelösten Stoffe sind statistisch im Lösungsmittel verteilt und nicht durch Filtration oder Zentrifugation abzutrennen. Sie verändern jedoch die **physikalischen Eigenschaften** des Lösungsmittels wie zum Beispiel den Siedepunkt, die Dichte oder den Gefrierpunkt, da gelöste Stoffe und das Lösungsmittel Wechselwirkungen miteinander eingehen. Um die gelösten Stoffe bilden sich dabei Lösungsmittel-Hüllen, die sogenannten Solvathüllen. Um gelöste Stoffe in Wasser bildet sich z.B. eine Hydrathülle. Bestehen sehr starke Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff, kann dies sogar zu einer Volumenkontraktion und damit zu einer Erhöhung der Dichte führen, wie es bei Mischungen zwischen Wasser und Ethanol der Fall ist (vgl. auch Thermodynamik-Vorlesung, 3 Semester).

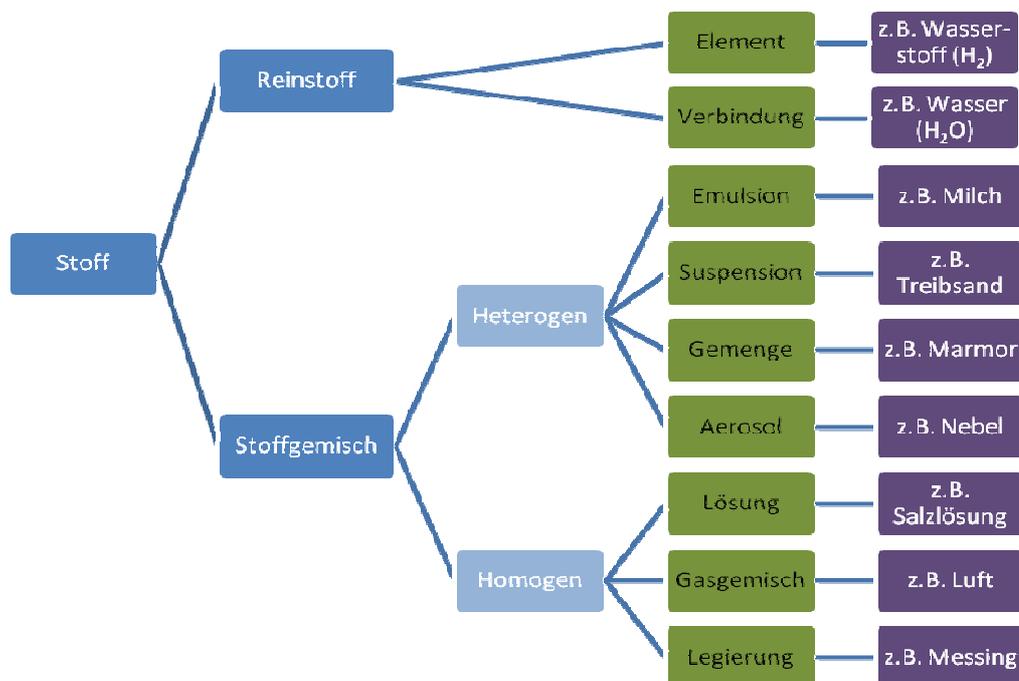


Abbildung 1: Einteilung von Stoffen

Grundsätzlich kann man zwischen **idealen** und **nicht-idealen Lösungen** unterscheiden: Eine Lösung sei aus den Komponenten A und B zusammengesetzt. In idealen Lösungen sind die intermolekularen Kräfte zwischen Stoff A und Stoff B gleich den Kräften zwischen A und A und damit auch gleich den Kräften zwischen B und B. Das heißt, die Tendenz des Moleküls A aus der Flüssigkeit in den Gasraum zu entweichen, ist unabhängig davon, ob es von den A-Molekülen oder den B-Molekülen umgeben ist. Der Dampfdruck über der Lösung ist damit gleich dem Dampfdruck des reinen Stoffes A $p^0(A)$ multipliziert mit dem Stoffmengenanteil der A-Moleküle $x(A)$ in der Lösung (vgl. Gleichung 2.2). Gleiches gilt für die B-Moleküle. Der Gesamtdampfdruck der Lösung ergibt sich aus der Summe der beiden Partialdampfdrücke (vgl. Gleichung 2.1). Dieser Zusammenhang wird auch das **Raoult-Gesetz** genannt [i].

Gesamtdampfdruck der Lösung:

$$p = p(A) + p(B) = x(A) \cdot p^0(A) + x(B) \cdot p^0(B) \quad (2.1)$$

Partialdrücke der Komponenten A und B:

$$p(A) = x(A) \cdot p^0(A) \quad (2.2)$$

$$p(B) = x(B) \cdot p^0(B) \quad (2.3)$$

Die meisten Lösungen sind nicht ideal. Das heißt, die intermolekularen Anziehungskräfte zwischen A und B, A und A und B und B sind nicht gleich sondern unterschiedlich. In diesen Fällen ergeben sich Abweichungen vom Raoult-Gesetz.

3 Gefrieren von Lebensmitteln und Lösungen

Gefrieren ist ein Prozess des kontinuierlichen Wärmeentzugs, wodurch sich die Molekülbewegungen verlangsamen. Einfrieren läuft in zwei Schritten ab, welche häufig gleichzeitig stattfinden.

Bei Temperaturen deutlich über dem Gefrierpunkt bewegen sich die Moleküle ungeordnet. Durch die Temperatur-Absenkung wird die kinetische Energie der Moleküle geringer. Am normalen **Gefrierpunkt** ist die Temperatur so gering, dass die intermolekularen Anziehungskräfte die thermische Anregung übersteigen, und die Moleküle sich daraufhin annähern. Sie schließen sich zu geordneten Strukturen zusammen und bilden so einen Kristall. Im zweiten Schritt wachsen die Kristalle an, da sich energiearme Moleküle an die geordneten Strukturen anlagern. Die kinetische Energie der in der Flüssigkeit verbleibenden Moleküle erhöht sich, wodurch sich die Temperatur erhöht. Wird weiterhin Wärme abgeführt, so kristallisiert die gesamte Flüssigkeit aus. Die Temperatur bleibt dabei theoretisch konstant, bis die gesamte Flüssigkeit ausgefroren ist. Der **normale Gefrierpunkt** ist die Temperatur, bei dem eine Flüssigkeit und ein Feststoff bei Normaldruck miteinander im Gleichgewicht stehen, was

bei reinem Wasser 0 °C ist. Die dabei entzogene Wärmemenge ist proportional zur Kristallisationsenthalpie Δh_s (oder Schmelzenthalpie) und der Masse des gefrorenen Wassers.

Die Eiskristallkeimbildung kann prinzipiell je nach Zusammensetzung der Flüssigkeit auf zwei verschiedene Arten ablaufen. Liegt eine sehr reine Flüssigkeit vor, so läuft eine **homogene Keimbildung** ab, d.h. es bilden sich aus der Flüssigkeit heraus an zufälligen Orten Kristallisationskeime. Liegen hingegen ungelöste Stoffe in einer Flüssigkeit vor, so können diese als Kristallisationskeime dienen und die Flüssigkeit kristallisiert an deren Oberfläche. Die Keimbildung verläuft demnach **heterogen** (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Einteilung der möglichen Keimbildungsvorgänge

primäre Keimbildung		sekundäre Keimbildung
<p>homogen</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lösung feststofffrei, keine artfremden o. arteigenen Keime - Kristallkeimbildung durch lokale Konzentrationsgradienten 	<p>heterogen</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lösung frei von arteigenen Keimen - artfremde Keime z.B. Verunreinigungen verringern die für Keimbildung notwendige Energie - Keimbildung bereits bei kleinerer Übersättigung 	<ul style="list-style-type: none"> - Lösung mit arteigenen und artfremden Keimen, z.B. Verunreinigungen, Impfkristalle, Bruch, Abrieb - durch Betriebsparameter ist die Keimbildung beeinflussbar - Zustand in industriellen Kristallisatoren
metastabile Breite ($\vartheta_g - \vartheta_{uk}$) von mehreren Kelvin	metastabile Breite ($\vartheta_g - \vartheta_{uk}$) von wenigen Kelvin	metastabile Breite ($\vartheta_g - \vartheta_{uk}$) kann nicht generell angegeben werden

In der Realität kommt es beim Abkühlen von reinem Wasser zunächst zu einer **Unterkühlung** ohne Kristallisation, da die Kristallisation kinetisch und sterisch gehemmt ist. Die Moleküle setzen dann ihre ungeordneten Bewegungen fort, ohne dass Kristalle entstehen. Die Höhe der erzielbaren Unterkühlung hängt vom Vorhandensein von Kristallisationskeimen ab. Reines Wasser kann auf bis zu - 40 °C unterkühlt werden [ii], ohne dass die Kristallisation einsetzt. Die Höhe der Unterkühlung wird auch **metastabile Breite** genannt und ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** exemplarisch dargestellt. Nach Überschreiten einer ausreichenden Unterkühlungstemperatur ϑ_{uk} beginnt die Kristallisation. Dabei wird die Kristallisationsenthalpie freigesetzt und die Temperatur steigt spontan auf den normalen Gefrierpunkt ϑ_g an. Die Temperatur bleibt dann konstant, bis das gesamte vorhandene Wasser zu Eis kristallisiert ist. In diesem Zustand liegt sowohl flüssiges Wasser also auch gefrorenes Wasser in Kristallform nebeneinander vor. Anschließend sinkt die Eistemperatur bis auf die Temperatur des Kühlmediums ϑ_{ge} ab. Diese Vorgänge sind in Abbildung 2 exemplarisch für reines Wasser und ein beliebiges Lebensmittel dargestellt.

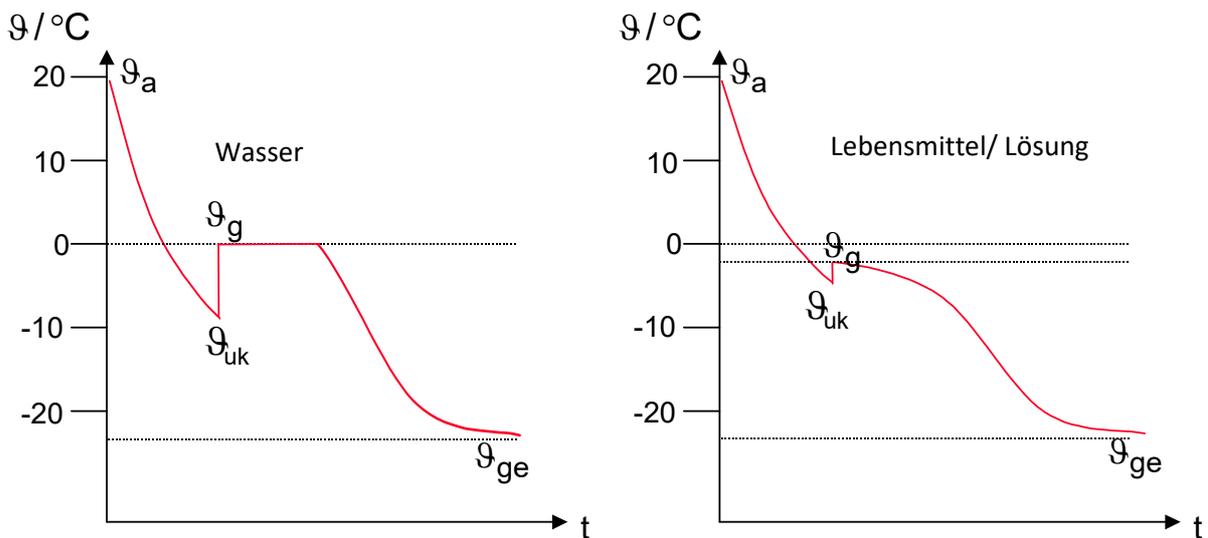


Abbildung 2: Schematischer Temperaturverlauf beim Gefrieren von Wasser und einem Lebensmittel im Vergleich

In Lebensmitteln sind immer ausreichend Kristallisationskeime enthalten, sodass hier nur geringere Unterkühlungen auftreten. Durch die in Lebensmitteln gelösten Stoffe (Salze, Kohlenhydrate, Proteine...) kommt es in Lebensmitteln zusätzlich zu einer Gefrierpunktniedrigung, siehe Kapitel 4. Dies bedeutet, dass das Wasser erst bei Temperaturen unter 0 °C zu Eis kristallisiert. Da in dem sich bildenden Eis keine gelösten Stoffe eingelagert werden, wird die Konzentration der gelösten Stoffe in der verbleibenden Restlösung immer höher. Durch diesen Konzentrationsanstieg nimmt die Gefriertemperatur der Restlösung weiter ab. Zum weiteren Ausfrieren muss demnach die Temperatur schrittweise gesenkt werden. Man spricht bei Lebensmitteln daher von einer Temperatur des **Gefrierbeginns** und einem **Gefrierbereich** und nicht von einem Gefrierpunkt.

Die **Größe** der sich bildenden Eiskristalle hängt hauptsächlich vom Temperaturunterschied zwischen dem gefrorenen und dem ungefrorenen Bereich ab. Bei geringen Temperaturunterschieden bilden sich wenige Kristallisationskeime, die dann weiter zu Eiskristallen anwachsen, d. h. es entstehen wenige große Eiskristalle. Bei größeren Temperaturunterschieden bilden sich sehr viele Keime, die dann schnell weiterwachsen, d. h. es bilden sich viele kleine Kristalle (Abbildung 3). Je größer der Temperaturunterschied, desto größer ist auch die Gefriergeschwindigkeit.

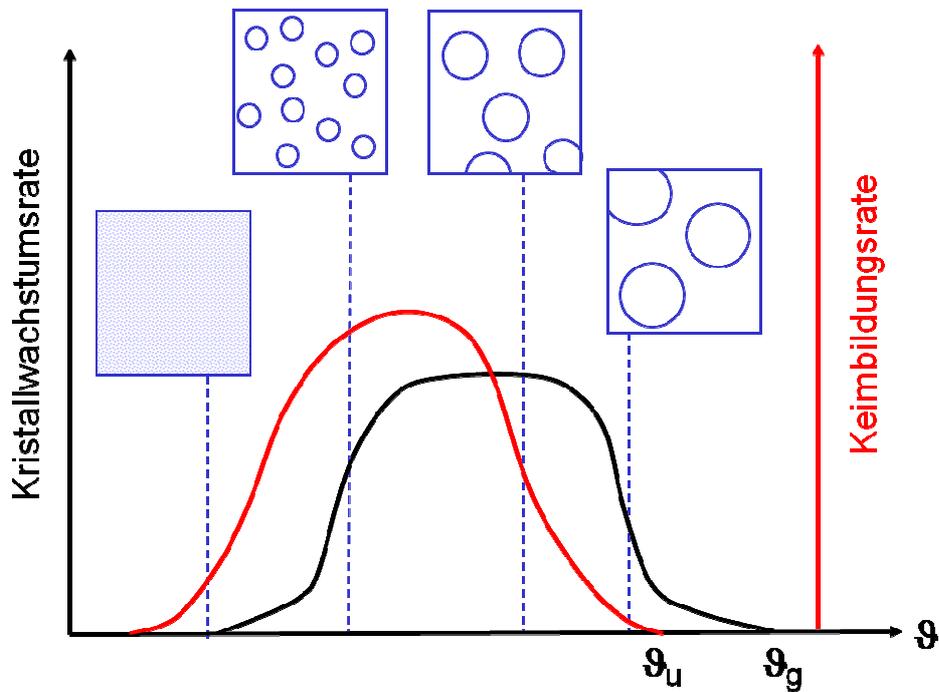


Abbildung 3: Abhängigkeit der Keimbildungs- und der Kristallwachstumsrate von der Gefriertemperatur und deren Einfluss auf die Kristallstruktur

4 Gefrierpunktserniedrigung

Wie in Kapitel 1 erläutert, kann Salz verwendet werden, um den Gefrierpunkt von Wasser zu erniedrigen. Das beruht auf der Eigenschaft von gelösten Stoffen wie z.B. Salz, den Gefrierpunkt des Lösungsmittels zu erniedrigen und steht im direkten Zusammenhang mit der Veränderung des **Dampfdrucks** von Lösungen gegenüber den Reinstoffen. Salz ist ein nicht flüchtiger Stoff, welcher in der flüchtigeren Komponente Wasser gelöst ist. Solange es sich um eine verdünnte Lösung handelt, kann das Raoult-Gesetz (vgl. Kapitel 2) angewendet werden. Damit hat die Lösung einen geringeren Dampfdruck als reines Wasser. Die **Dampfdruckerniedrigung** ist proportional zum Stoffmengenanteil $x(B)$ des nichtflüchtigen Stoffes. Wenn die Lösung zum Beispiel ein Mol Salz und 99 Mol Wasser enthält, ist der Dampfdruck um 1 % erniedrigt. Dieser Effekt hängt für niedrige Konzentrationen nicht von der Art der gelösten Stoffe, sondern nur von deren Menge n (Anzahl der Teilchen) und von der vorhandenen Flüssigkeit ab. Eigenschaften, die nur von der Anzahl der gelösten Teilchen abhängen, werden **kolligative Eigenschaften** genannt.

Am Gefrierpunkt ist der Dampfdruck der flüssigen Phase und der festen Phase gleich groß (vgl. Abbildung 4). Die Dampfdruckkurven des flüssigen und des festen Lösungsmittels schneiden sich am Gefrierpunkt des Lösungsmittels. Aufgrund der Dampfdruckerniedrigung durch die gelösten Stoffe schneidet die Dampfdruckkurve der Lösung die Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels jedoch bei einer niedrigeren Temperatur. Somit ist der Gefrierpunkt der Lösung niedriger als der des reinen Lösungsmittels.

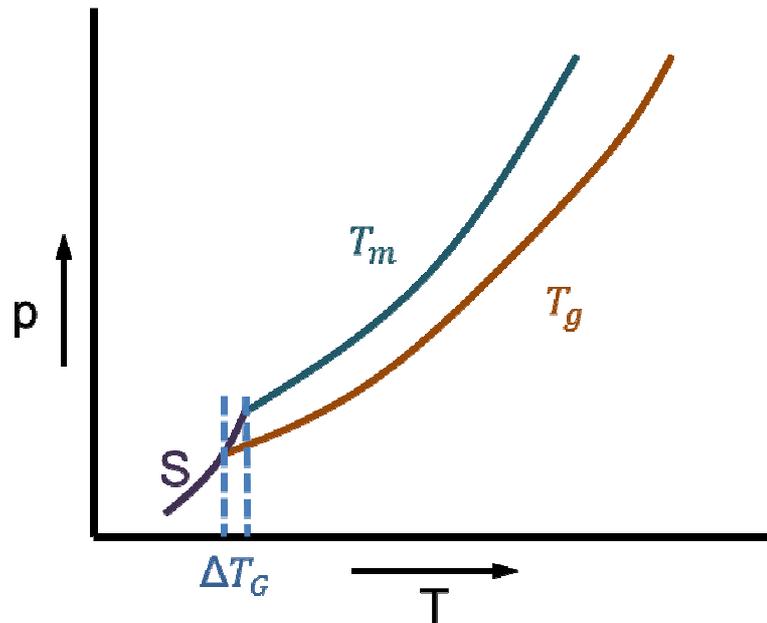


Abbildung 4: Phasendiagramm von Wasser und einer wässrigen Lösung; L_m ist die Dampfdruckkurve des Lösungsmittels, L_g die des Gemischs. S ist die Sublimationskurve und ΔT_G die Gefrierpunktserniedrigung

Die **kryoskopische Konstante** einer Flüssigkeit E_n (z.B. für Wasser: 1,858 kg·K/mol) gibt an, um wie viel Kelvin der Gefrierpunkt gesenkt wird, wenn ein Mol eines Stoffes in einem kg Lösungsmittel gelöst wird. Die Gefrierpunktserniedrigung ΔT kann nach Gleichung 3 berechnet werden:

$$\Delta T = n \cdot E_n \quad (3)$$

Lebensmittel sind komplexe und häufig heterogene Stoffgemische, in denen sehr viele verschiedene gelöste Teilchen wie Salz, Zucker oder Proteine vorliegen. Daher beginnt der Gefriervorgang erst bei Temperaturen unter 0 °C. Die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen macht man sich auch zunutze, um die Verwässerung von Milch zu überprüfen: Wurde Milch mit Wasser gestreckt, liegt der Gefrierbereich von Milch höher, da der Stoffmengenanteil der gelösten Stoffe geringer ist.

Osmose beschreibt die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen aus einer Lösung mit einer geringen Konzentration des gelösten Stoffes in eine Lösung mit einer hohen Konzentration des Stoffes durch eine semipermeable (halbdurchlässige) Membran. Das passiert, da die gelösten Stoffe den osmotischen Druck der Lösung erhöhen und damit osmotisch aktiv sind. Auch dies ist eine kolligative Eigenschaft. Die **Osmolalität** gibt die Molalität der osmotisch aktiven Teilchen in einer Lösung an. Das Wissen um die kolligative Eigenschaft kann daher auch genutzt werden, um die Anzahl der osmotisch wirksamen Teilchen zu bestimmen: Ein Osmometer rechnet durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung auf die Konzentration der gelösten Teilchen zurück und damit den osmotischen Druck einer Lösung.

5 Das Zustandsdiagramm für Saccharoselösungen

Ein **Zustandsdiagramm** zeigt unter welchen Bedingungen ein Stoff bzw. ein Stoffgemisch in flüssiger oder fester Phase oder anderen Zuständen vorliegt. Anhand eines solchen Diagrammes für wässrige Zuckerlösungen kann man die Aufkonzentrierung der Restlösung während des Einfrierens darstellen. Abbildung 5 zeigt dies als Temperatur-Konzentrationsdiagramm bei konstantem Druck für eine Saccharoselösung (exemplarisch für viele zuckerhaltige Lebensmittel, wie z.B. Saft, Limonaden oder Konfitüre).

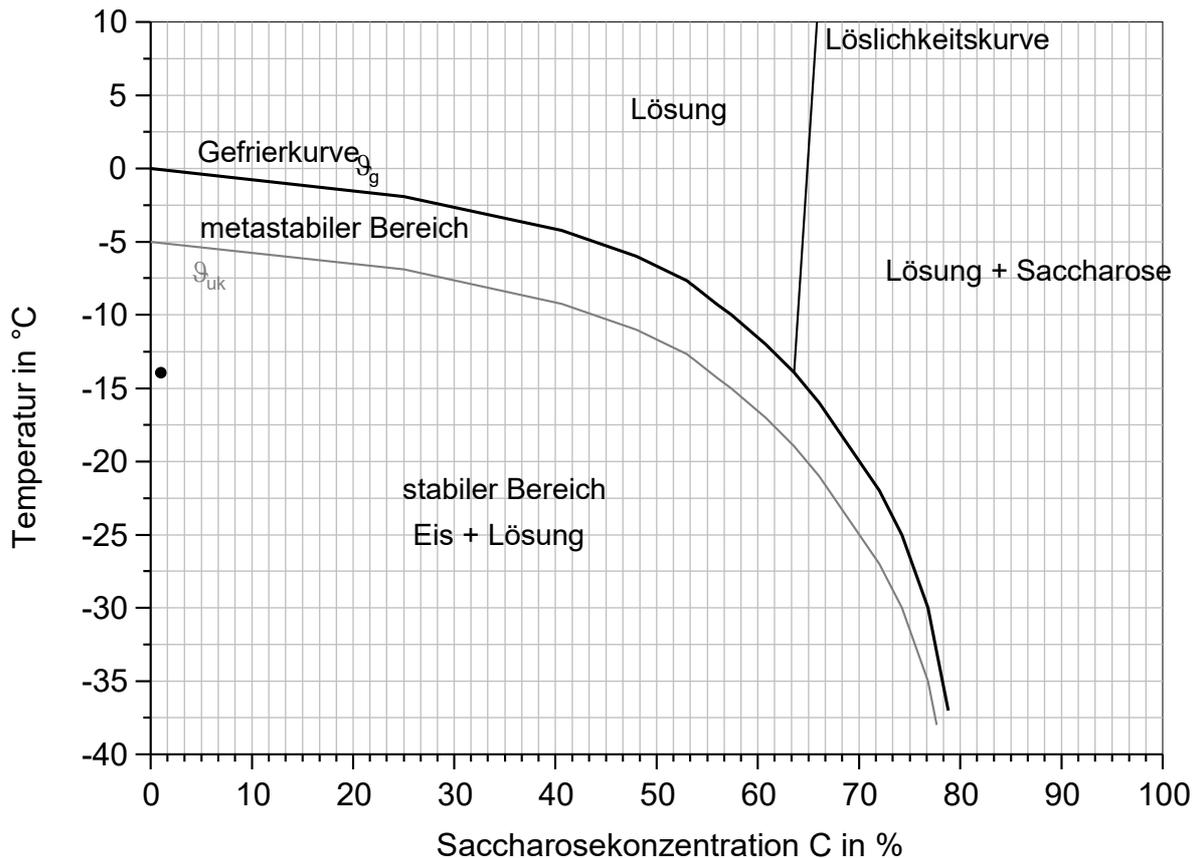


Abbildung 5: Zustandsdiagramm Saccharose / Wasser

Wird eine Saccharoselösung mit der Anfangskonzentration c_A und der Anfangstemperatur T_1 (Zustand 1) auf die Temperatur T_2 (Zustand 2) abgekühlt, so entsteht eine reine Eisphase (Zustand 2'') und eine aufkonzentrierte Restlösung mit der Konzentration c_R (Zustand 2'). Dies ist in Abbildung 6 dargestellt. Unabhängig von der Konzentration der Ausgangslösung ist die Konzentration der Restlösung bei einer bestimmten Temperatur unterhalb des Gefrierbeginns der Lösung immer gleich. Zur Ermittlung des Massenverhältnisses (Eis zu Restlösung) ε wird das sogenannte **Hebelgesetz** verwendet:

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{Eis}}}{m_R} = \frac{c_R - c_A}{c_A - c_{2''}} \quad (5.1)$$

Bei hinreichender Abkühlung wird die Konzentration der Restlösung so hoch, dass die Lösung in einen glasartigen Zustand übergeht. Im **Glaszustand** finden in einem für Lebensmittel relevanten Zeitrahmen keine Veränderungen im Produkt mehr statt. Die Glasübergangstemperatur steigt mit sinkendem Wassergehalt. Die meisten wasserhaltigen Produkte erreichen diesen Zustand erst bei Temperaturen von - 40 °C und weit darunter [iii]. Außerdem sind Produkte im Glaszustand extrem spröde und damit sehr bruchanfällig.

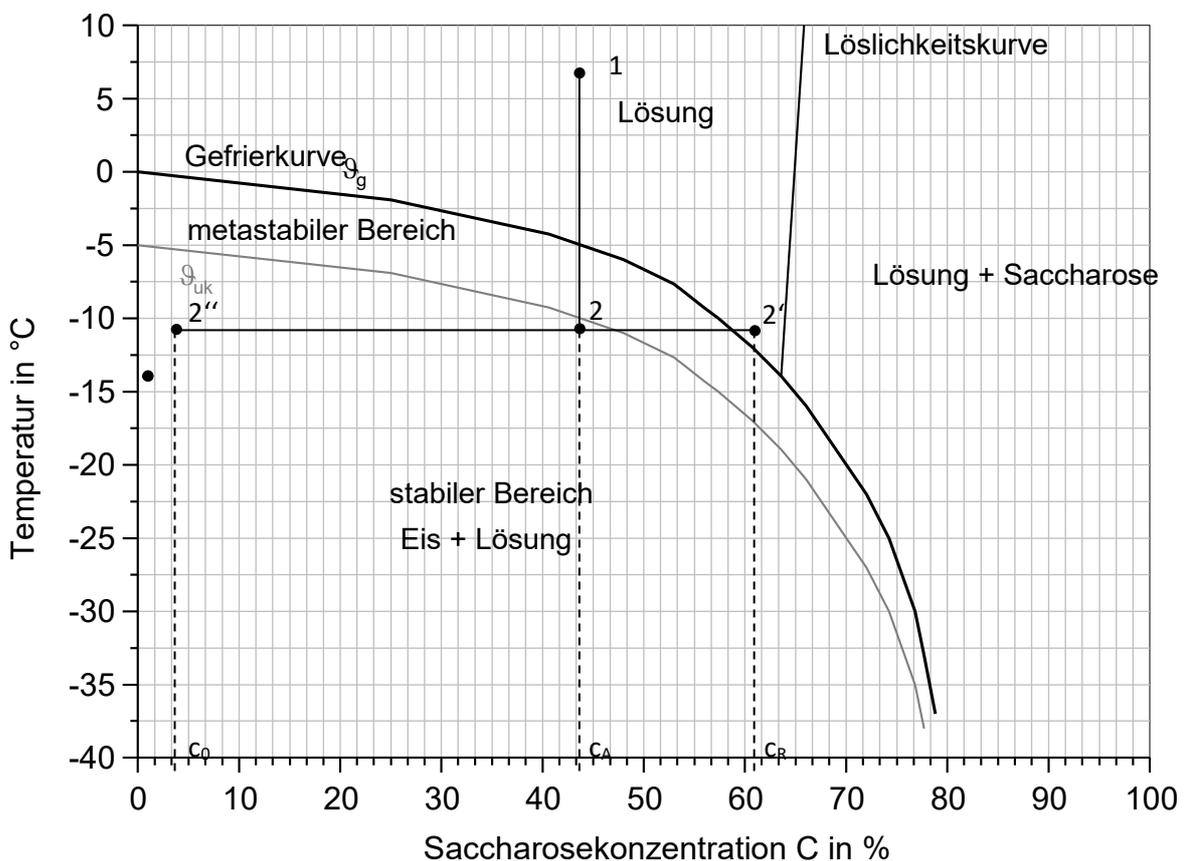


Abbildung 6: Hebel-Gesetz im Zustandsdiagramm von Saccharose/ Wasser

Das Wasser in Lebensmitteln friert über einen Bereich, der bis zu etwa - 30 °C reicht, aus, wobei sich in der Regel die größte Eismenge bis ca. - 5 °C bildet. Etwa 10 % des Wasseranteils eines Lebensmittels sind so fest an die Trockensubstanz gebunden, dass das Wasser nicht kristallisiert werden kann. Man unterscheidet daher zwischen gefrierbarem und **nicht gefrierbarem Wasser**. Abbildung 7 zeigt die Abhängigkeit des Anteils an gefrorenem Wasser von der Produkttemperatur für verschiedene Lebensmittel.

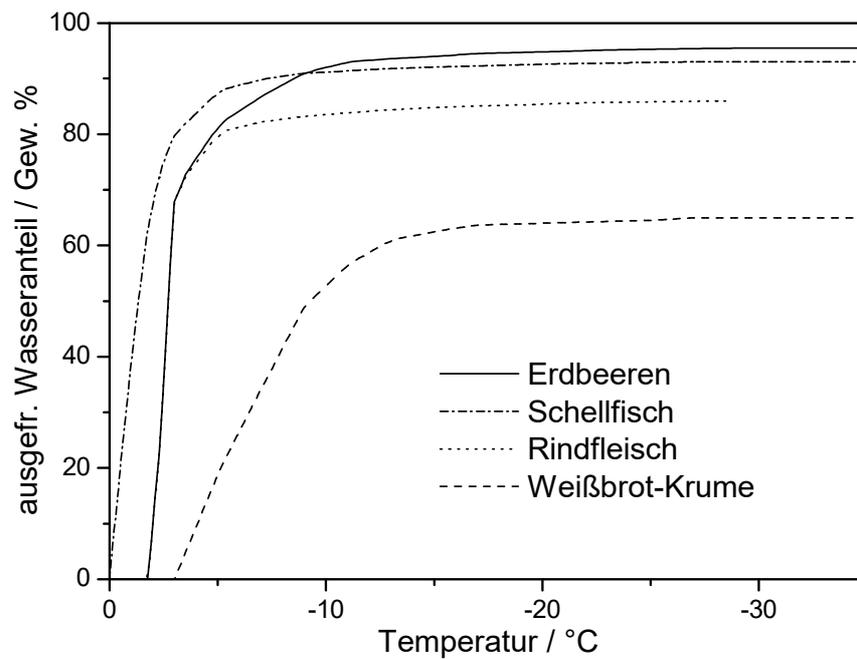


Abbildung 7: Ausgefrorener Wasseranteil für verschiedene Lebensmittel in Abhängigkeit von der Temperatur nach [1].

-
- i C. E. Mortimer, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2001**
 - ii G. Blond, B. Colas, in *Food Freezing: Today and Tomorrow*, (Hrsg. W.B. Bald), Springer - Verlag, Heidelberg. **1991**, 15-43
 - iii J.M.V. Blanshard, P.P Lillford (Hrsg.) *The Glassy State of Foods*, Nottingham University Press, Nottingham **1993**