

KÜHLEN VON SEKT UND SCHMELZPUNKTSERNIEDRIGUNG

In Restaurants bekommt man seinen Sekt oder Weißwein in Sektkühlern, die oft mit Wasser, Eiswürfeln und Speisesalz gefüllt sind...

Als Erklärung für die Kinder sollte Folgendes ausreichen: Wenn Salz und Eis zusammen kommen, will sich das Salz lösen. Dazu muss das Eis erst einmal schmelzen. Zum Schmelzen braucht es Wärme. Die wird aus der Umgebung genommen. Die kühlt deshalb ab. Und deshalb gibt es auch unter Null Grad Celsius noch flüssiges Wasser. (Wenn diese Erklärung aber auch noch zu schwer ist, sollte man es für die Kinder bei der Demonstration und Beschreibung des Phänomens belassen!) Dagegen ist die wissenschaftliche Erklärung für Leute, die es genau wissen wollen, nicht ganz einfach. Das Experiment hat etwas mit dem Verhalten des Wassers beim Gefrieren zu tun. Zur Erinnerung: Wenn Wasser abkühlt, verhält es sich merkwürdig. Es zeigt die bekannte Dichteanomalie: Zunächst nimmt (wie bei allen anderen Flüssigkeiten auch) sein Volumen ab. Bei 4 °C erleben wir eine Überraschung: Bei weiterem Abkühlen nimmt das Volumen wieder zu, die Dichte verringert sich also. Eis ist leichter als flüssiges Wasser. Der Grund ist, dass sich bei 4 °C die in der Flüssigkeit undiszipliniert herumwuselnden Wassermoleküle zu sperrigen Kristall-Strukturen zu ordnen beginnen. Die bewirken letztlich, dass die Struktur von Eis 1/9 mehr Volumen hat als flüssiges Wasser. (Deshalb platzen Flaschen beim Gefrieren, und deshalb schwimmt Eis auf dem Wasser. Drückt man nun umgekehrt auf das Eis, so schmilzt es.

Letzteres bringt uns zurück zum Problem: Warum verflüssigt sich Eis, wenn man Salz darauf streut? Eis steht nämlich immer unter Druck, und zwar unter dem Luftdruck! Der beträgt immerhin 1,013 bar. Das ist so, als wenn ein Gewicht mit etwa 1 kg Masse und einer Grundfläche von 1 cm² darauf steht (-> Berechnung). Deshalb ist Eis von vornherein immer von einem feinen Wasserfilm überzogen. Eis und flüssiges Wasser stehen in einem Gleichgewicht.



In einer Eishalle oder auf einem zugefrorenen Gewässer gleiten Eisläuferinnen und -läufer sanft und schnell auf Stahlkufen auf einer festen Oberfläche. Die Kufen sind schmal und weisen meist noch einen Hohlschliff auf. Die Läuferin oder der Läufer üben wegen der kleinen Fläche einen sehr hohen Druck auf das Eis aus, eine Person mit einem Körpergewicht von 70kg über 200MPa. Dieser Druck reicht aus, das Eis zum Schmelzen zu bringen. Das Wasser nimmt ein kleineres Volumen ein als das Eis. Die Druckerhöhung begünstigt die volumenverkleinernde Teilreaktion. Der Wasserfilm wirkt als Gleitmittel zwischen Schlittschuh und Eis. Ein weiterer wichtiger Faktor, der zur Bildung des Wasserfilms beiträgt, wird durch die Reibung hervorgerufen. Ein Teil der Reibungswärme wird von dem Eis aufgenommen. Die Wärmezufuhr begünstigt die endotherme Bildung von Wasser aus Eis: das Schmelzen.

Das darauf gestreute Salz will sich lösen und zieht dazu die feine Wasserschicht vom Eis ab. Die Wasserschicht erneuert sich immer wieder, weil die Luft ja weiterhin auf das Eis drückt. Deshalb löst sich noch mehr Salz, und so geht es weiter. Damit verschiebt sich das o. a. Gleichgewicht nach rechts. Bald ist der ganze Eisblock verflüssigt.

Eis (fest) + NaCl (fest) + Schmelzenergie + Lösungsenergie → NaCl-Lösung (flüssig)

Statt des festen Eises und Salzes haben wir jetzt flüssiges Salzwasser. Und das ist bis zu minus 21,6 °C kalt. Damit können wir zwei Fragen beantworten:

1 Warum erreichen wir überhaupt so tiefe Temperaturen?

Wasser kühlt schon beim Lösen von Salz etwas ab. Bei der Kältemischung und beim Salzstreuen kommt noch die Wärme zum Schmelzen des Eises hinzu. Die nimmt das Eis aus seiner Umgebung, die deshalb so kalt wird. Auf diese Weise stellt man ja Kältemischungen her!

Man erreicht aber maximal nur minus 21,6 °C. Bei tieferen Temperaturen ist die verfügbare Energie zu gering, als dass das o. a. Gleichgewicht verschoben werden könnte. Deshalb ist unter minus 21,6 °C

auch das winterliche Salzstreuen wirkungslos. (Genau genommen nicht so ganz: Denn von da ab wirken die Salzkristalle wie Sandkörner auf dem Eis. Die bremsen ja auch ganz schön.)

2 Warum bleibt das Wasser bei diesen tiefen Temperaturen eigentlich flüssig?

Das flüssige Wasser ist ja jetzt eine hochkonzentrierte Salzlösung. Darin befinden sich die Ionen des Salzes. Jedes Ion ist von Wassermolekülen umgeben, und zwar erstaunlich geordnet. In der nächsten Nähe befinden sich um jedes Ion jeweils 6 Wasserdipole. Wasserdipole umgeben in oktaedrischer Symmetrie die Ionen von NaCl.

(Die zwei außerhalb der Zeichenebene angeordneten Wasserdipole muß man sich dazu denken.)

Zur Salz- und Eiskristallbildung müssen die Ionen "gestrippt" werden, das heißt, ihre Wasserhülle muss abgestreift werden. Das geht nicht so ohne weiteres! Denn Wassermoleküle sind elektrische Dipole. Die Ion-Dipol-Wechselwirkungen sind erstaunlich stark. Um die Wassermoleküle von den Ionen zu trennen, wäre deshalb noch einmal sehr viel Energie aufzuwenden. Und das schafft das System nicht mehr. Dazu ist es schon zu kalt.

Zur Erinnerung: Diese Vorgänge kennen wir eigentlich schon, allerdings in anderer Ausführung! Bei der Herstellung der Kältemischung sind wir letztlich genauso vorgegangen. Dahinter steckt ja auch physikalisch-chemisch das Gleiche wie beim Winterdienst.

Übrigens ist Salzwasser gar nicht gut für die Umwelt. Auch Brücken zerbröseln, da die Moniereisen im Beton korrodieren. Deshalb verzichtet man auch zunehmend auf das Salzstreuen.

Kältemischungen im Chemielabor

Stoff	g Stoff/ 100 g Eis	Niedrigste erreichbare Temperatur in °C
NaCl	33	- 21,3
Ethanol	105	- 30
H ₂ SO ₄ (66 %)	91	- 37
CaCl ₂ · 6 H ₂ O	143	- 55

Beim Mischen von Kochsalz (und anderen Stoffen) mit Eis stellen sich definierte, tiefe Gleichgewichtstemperaturen ein. Grund ist, da die Lösungswärme für das Salz und die Schmelzwärme für das Eis aus der Umgebung entnommen werden. Dies nutzt man zum Herstellen von Kältemischungen aus (-> Tab. 8). Historisch ist die Mischung von Salpeter und Eis (ca. 30 °C) von Bedeutung, mit deren Hilfe man in früherer Zeit auch im Sommer Sahneeis herstellen konnte. Das Wassereis "erntete" man im Winter und bewahrte es unter Stroh in speziellen Eiskellern auf. Salzwasser kann man weit unter 0 °C, den Gefrierpunkt von reinem Wasser, abkühlen. Salziges Meerwasser gefriert deshalb nicht so rasch. Der Grund: Eis, das aus Salzwasser auskristallisiert, ist reines Süßwasser. Die vom gelösten Stoff festgehaltenen Wassermoleküle werden gehindert, ein Eiskristallgitter aufzubauen. Dies gelingt erst bei tieferen Temperaturen, da die dann freiwerdende größere Kristallisationsenergie des Wassers ausreicht, die Lösemittelmoleküle aus ihrer Bindung an Ionen und andere Stoffe zu lösen.

Den Effekt der Gefrierpunktniedrigung nutzt man im Winter, um Glatteis zu schmelzen. Hierzu werden Salze (NaCl oder CaCl₂) auf das Eis gestreut. Dabei beobachtet man, daß sich festes, scheinbar trockenes Eis verflüssigt. Eis steht in einem dynamischen Gleichgewicht (-> 11) mit flüssigem Wasser:



Gibt man nun Salz hinzu, so löst sich dieses unter gleichzeitiger Abkühlung im flüssigen Wasseranteil. Das dem Gleichgewicht entzogene Wasser wird ständig nachgebildet. Das Gleichgewicht verschiebt sich somit in die linke Richtung; das Eis verflüssigt sich zu einer konzentrierten Salzlösung. Da das NaCl/Eis-Gemisch keine tieferen Temperaturen als - 21,3 °C ermöglicht, nützt unterhalb dieser Temperatur das Streuen von Natriumchlorid nichts mehr. Eine Alternative ist das umweltneutralere

Calciumchlorid CaCl_2 , ein Abfallprodukt der Sodaherstellung, da dessen konzentrierte Lösungen erst ab -55 °C gefrieren.

MISCHUNGSEFFEKTE IN LÖSUNGEN UND SCHMELZEN

Löst man einen Stoff in einem Lösungsmittel oder in einer Schmelze, so treten aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem Lösemittel und dem gelösten Stoff bestimmte, für die Umwelt wichtige Effekte auf.

Siedepunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung

Salzwasser siedet bei höherer Temperatur als reines Wasser. Über salzreichem Meerwasser ist deswegen der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre niedriger als über Süßwasser. Der Grund: Die gelösten Stoffe halten die Wassermoleküle in der Lösung fest. Daher muß mehr Energie zugeführt werden, um diese Bindungen zu lösen. Das Lösemittel verdampft deshalb erst bei höheren Temperaturen. (Wichtig für Wetterbildung über dem Meer.)

Schmelzpunktserniedrigung (= Gefrierpunktserniedrigung)

Man beobachtet, daß verunreinigte feste Stoffe einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als die Reinstoffe. Der Grund ist, daß die Verunreinigungen die hohe Ordnung des Kristallgitters des Reinstoffs stören und dieses deshalb schon bei niedrigerer Temperatur zusammenbricht.

Beispiele: Mischung von höherschmelzenden Metallen mit dem Ziel der Gewinnung von niedrigschmelzenden Legierungen. Diese spielen bei Sprinkleranlagen oder zur Herstellung von Drucktypen eine gewisse Rolle.

Niedrigschmelzende Legierungen

- Bei der Schmelzelektrolyse von Natriumchlorid senkt man dessen Schmelzpunkt (801 °C) mit Calciumchlorid CaCl_2 auf ca. 600 °C . Gleiches gilt für die Schmelzelektrolyse von Aluminiumoxid (SchmP 2045 °C). Durch Zumischung von Kryolith $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, einem Fluorokomplex des Aluminiums, senkt man den Schmelzpunkt auf 935 °C . Allerdings enthält die Mischung dann 80% an Kryolith, dessen Schmelzpunkt bei 980 °C liegt.
- Die Schmelzpunktserniedrigung nutzt man beim Zonenschmelzverfahren zur Reinigung von Metallen und anderen Stoffen wie Silicium aus. Hierbei erhitzt man einen Stab aus dem verunreinigten und deshalb niedriger schmelzenden Silicium in einer scharfen Zone bis zum Schmelzen. Man bewegt diese Zone langsam längs des Stabes. Dabei sammeln sich die Verunreinigungen zunehmend in der Schmelze, während beim Abkühlen nur der höher schmelzende Reinstoff auskristallisiert. (Analogie zum Salzwasser!)

Wood-Metall (SchmP 70 °C)	Rose-Metall (SchmP 94 °C)
4 Teile Bi (271 °C)	2 Teile Bi
2 Teile Pb (327 °C)	1 Teil Pb
1 Teil Sn (232 °C)	1 Teil Sn
1 Teil Cd (321 °C)	