

Theodore L. Brown • H. Eugene LeMay • Bruce E. Bursten • Paula Y. Bruice

Chemie

für die gymnasiale Oberstufe

Allgemeine, Anorganische, Organische und Physikalische Chemie

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Die Informationen in diesem Buch werden ohne Rücksicht auf einen eventuellen Patentschutz veröffentlicht. Warennamen werden ohne Gewährleistung der freien Verwendbarkeit benutzt. Bei der Zusammenstellung von Texten und Abbildungen wurde mit größter Sorgfalt vorgegangen. Trotzdem können Fehler nicht ausgeschlossen werden. Verlag, Herausgeber und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen. Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Autor dankbar.

Teil I:

Authorized Translation from the English language edition, entitled CHEMISTRY: THE CENTRAL SCIENCE, 10th Edition, 9780131096868

by THEODORE BROWN; H. EUGENE LEMAY; BRUCE BURSTEN; CATHY MURPHY, published by Pearson Education, Inc, publishing as Prentice Hall, Copyright © 2006 by Pearson Education, Inc.

Teil II:

Authorized Translation from the English language edition, entitled ORGANIC CHEMISTRY, 5th Edition, 9780131963160 by PAULA BRUICE, published by Pearson Education, Inc, publishing as Prentice Hall, Copyright © 2007 by Pearson Education, Inc. All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc.

GERMAN language edition published by PEARSON DEUTSCHLAND GMBH, Copyright © 2013.

Fast alle Produktbezeichnungen und weitere Stichworte und sonstige Angaben, die in diesem Buch verwendet werden, sind als eingetragene Marken geschützt. Da es nicht möglich ist, in allen Fällen zeitnah zu ermitteln, ob ein Markenschutz besteht, wird das ®-Symbol in diesem Buch nicht verwendet.

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

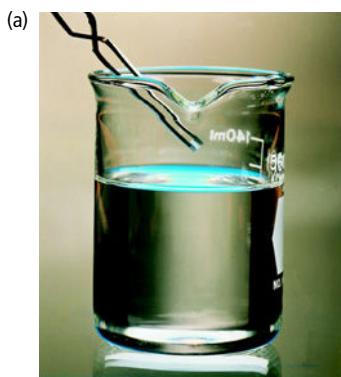
13 14 15

ISBN 978-3-86894-904-9

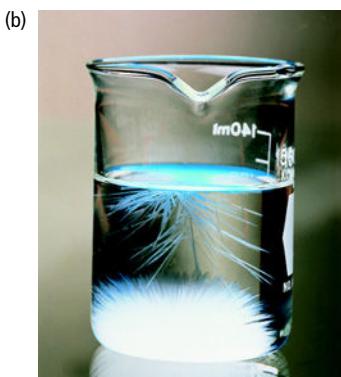
© 2013 by Pearson Deutschland GmbH
Lilienthalstraße 2, 85399 Hallbergmoos/Germany
Alle Rechte vorbehalten
www.pearson.de
A part of Pearson plc worldwide

Lektorat: Kathrin Mönch, kmoench@pearson.de
Fachlektorat: Ursula Pfangert-Becker, Eppelborn
Übersetzung: FRANK Sprachen + Technik GmbH, Niederkassel
(Teil I); Dr. Thomas Lazar, Paderborn (Teil II)
Korrektorat: Ursula Pfangert-Becker, Eppelborn
Einbandgestaltung: Thomas Arlt, tarlt@adesso21.net
Fotonachweis: Gettyimages München / Fotograf: Renata Voss

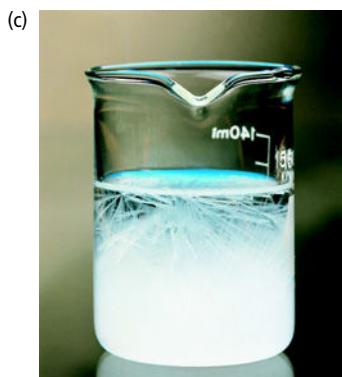
Herstellung: Martha Kürzl-Harrison
Satz & Layout: PTP-Berlin Protago-TEX-Production GmbH,
www.ptp-berlin.eu
Druck und Verarbeitung: Firmengruppe APPL, aprinta druck,
Wemding
Printed in Germany



Ein Impfkristall NaCH_3COO wird zu einer übersättigten Lösung gegeben.



Überschüssiges NaCH_3COO kristallisiert aus.



Die Lösung ist gesättigt.

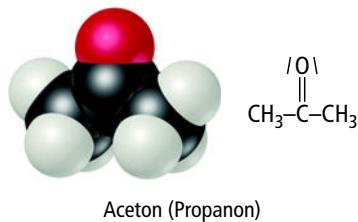
Abbildung 13.9: Natriumacetat bildet leicht eine übersättigte Lösung in Wasser.

Gas	Löslichkeit (mol/L)	
N_2	0,69	10^{-3}
CO	1,04	10^{-3}
O_2	1,38	10^{-3}
Ar	1,50	10^{-3}
Kr	2,79	10^{-3}

Tabelle 13.2: Löslichkeiten von Gasen in Wasser bei 20°C, mit 1 atm Gasdruck.

MERKE !

Je stärker die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs sind, desto größer ist die Löslichkeit (bei sonst vergleichbaren Faktoren).



13.3 Welche Faktoren beeinflussen die Löslichkeit?

Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel

Die Daten in ► Tabelle 13.2 zeigen zum Beispiel, dass die Löslichkeiten verschiedener einfacher Gase in Wasser mit zunehmender Molekülmasse oder Polarität zunehmen. Die Anziehungskräfte zwischen den Gas- und Lösungsmittelmolekülen sind hauptsächlich London'sche Dispersionskräfte, welche mit zunehmender Größe und Masse der Gasmoleküle zunehmen (siehe Abschnitt 11.2). In der Regel gilt, wenn andere Faktoren vergleichbar sind, dass, je stärker die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels sind, desto größer die Löslichkeit ist.

Infolge von günstigen Dipol-Dipol-Anziehungskräften zwischen Lösungsmittelmolekülen und Molekülen des gelösten Stoffs lösen sich polare Flüssigkeiten praktisch unbegrenzt in polaren Lösungsmitteln. Wasser ist nicht nur polar, sondern kann auch Wasserstoffbrückenbindungen bilden (siehe Abschnitt 11.2). Daher sind polare Moleküle und vor allem die, die Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen bilden können, in Wasser gut löslich. Aceton, ein polares Molekül, dessen Strukturformel nebenstehend gezeigt wird, mischt sich zum Beispiel in jedem Verhältnis mit Wasser. Aceton (Propanon) hat eine starke polare $\text{C}=\text{O}$ -Bindung und freie Elektronenpaare am O-Atom, die Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser bilden können.

Flüssigkeiten wie Aceton und Wasser sind **mischbar**, während solche, die sich ineinander nicht lösen, **unmischbar** sind. Benzin, das eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen ist, ist mit Wasser nicht mischbar. Kohlenwasserstoffe sind aufgrund mehrerer Faktoren unpolare Substanzen: Die C—C-Bindungen sind unpolär, die C—H-Bindungen sind fast unpolär. Die symmetrische Molekülgeometrie trägt dazu bei, einen Großteil der schwachen C—H-Bindungsdipole aufzuheben. *Unpolare Flüssigkeiten sind in polaren Flüssigkeiten meist unlöslich*. Daher löst sich Hexan (C_6H_{14}) nicht in Wasser. Die Serie von Verbindungen in ► Tabelle 13.3 zeigt, dass sich polare Flüssigkeiten eher in anderen polaren Flüssigkeiten und unpolare Flüssigkeiten in unpolaren auflösen. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -Moleküle können zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen sowie miteinander bilden (► Abbildung 13.10). Daher unterscheiden sich die Kräfte zwischen Molekülen des gelösten Stoffs, zwischen Molekülen des Lösungsmittels sowie zwischen Molekülen des gelösten Stoffs und des Lösungsmittels in einem Gemisch aus $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und H_2O nicht wesentlich. Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ist daher mit Wasser unbegrenzt mischbar.

Alkohol	Löslichkeit in H_2O	Löslichkeit in C_6H_{14}
CH_3OH (Methanol)	∞	0,12
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Ethanol)	∞	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Propanol)	∞	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Butanol)	0,11	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Pentanol)	0,030	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Hexanol)	0,0058	∞
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Heptanol)	0,0008	∞

Tabelle 13.3: Löslichkeiten einiger Alkohole in Wasser und in Hexan (Ausgedrückt in Mol Alkohol/100g Lösungsmittel bei 20°C. Das Unendlichkeitssymbol zeigt an, dass der Alkohol vollständig mit dem Lösungsmittel mischbar ist.).

Wenn die Länge der Kohlenstoffkette eines Alkohols zunimmt, nimmt die Löslichkeit des Alkohols in Wasser ab, die Löslichkeit des Alkohols in einem unpolaren Lösungsmittel wie Hexan (C_6H_{14}) nimmt dagegen zu.

Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) hat fünf OH-Gruppen an einem Gerüst mit sechs Kohlenstoffatomen, wodurch das Molekül in Wasser sehr gut löslich wird (83 g lösen sich in 100 mL Wasser bei 17,5°C).

Verallgemeinernd kann man sagen, unpolare Substanzen sind wahrscheinlicher in unpolaren Lösungsmitteln löslich, ionische und polare Stoffe sind wahrscheinlicher in polaren Lösungsmitteln löslich. Kovalente Festkörper, wie Diamant und Quarz, sind wegen der starken Bindungskräfte im Festkörper weder in polaren noch unpolaren Lösungsmitteln löslich.

Druckeffekte

Die Löslichkeiten von Festkörpern und Flüssigkeiten werden vom Druck nicht besonders beeinflusst, während die Löslichkeit eines Gases in jedem Lösungsmittel zunimmt, wenn der Druck auf das Lösungsmittel zunimmt. Wir können den Effekt des Drucks auf die Löslichkeit eines Gases verstehen, indem wir uns das dynamische Gleichgewicht in ► Abbildung 13.11 ansehen. Nehmen wir an, dass wir eine gasförmige Substanz zwischen der Gas- und Lösungsphase verteilt haben. Wenn sich Gleichgewicht einstellt, ist die Geschwindigkeit, mit der Gasmoleküle in die Lösung eintreten, gleich der Geschwindigkeit, mit der Moleküle des gelösten Stoffs aus der Lösung entweichen, um in die Gasphase einzutreten.

Die kleinen Pfeile in ► Abbildung 13.11 (a) stellen die Geschwindigkeiten dieser entgegengesetzten Prozesse dar. Nehmen wir jetzt an, dass wir zusätzlichen Druck auf den Kolben ausüben und das Gas über der Lösung komprimieren, wie ► Abbildung 13.11 (b) zeigt. Wenn wir das Volumen auf die Hälfte seines ursprünglichen Werts reduzieren würden, würde der Druck des Gases auf etwa das Zweifache seines ursprünglichen Werts ansteigen. Die Häufigkeit, mit der Gasmoleküle die Oberfläche treffen, um in die Lösungsphase einzutreten, würde daher steigen. Damit würde die Löslichkeit des Gases in der Lösung zunehmen, bis sich wieder ein Gleichgewicht einstellt, d. h. die Löslichkeit steigt, bis genauso viele Gasmoleküle in die Lösung eintreten wie Moleküle des gelösten Stoffs aus der Lösung entweichen. Daher nimmt die Löslichkeit des Gases direkt proportional zu seinem Partialdruck über der Lösung zu.

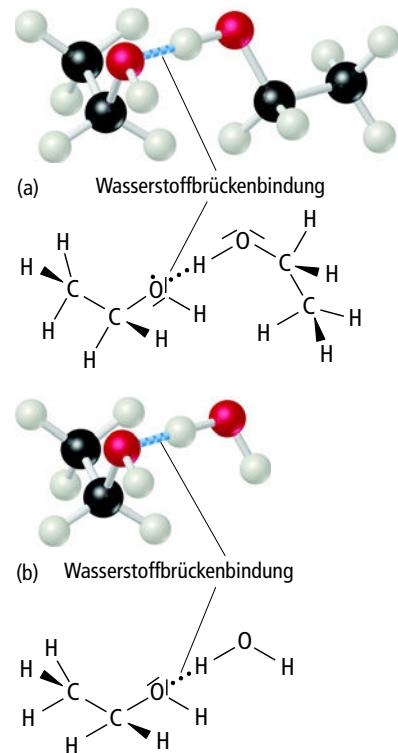


Abbildung 13.10: Wasserstoffbrückenbindungen. (a) Zwischen zwei Ethanolmolekülen und (b) zwischen einem Ethanolmolekül und einem Wassermolekül.

MERKE !

Die Löslichkeit eines Gases verhält sich proportional zu seinem Partialdruck über der Lösung.

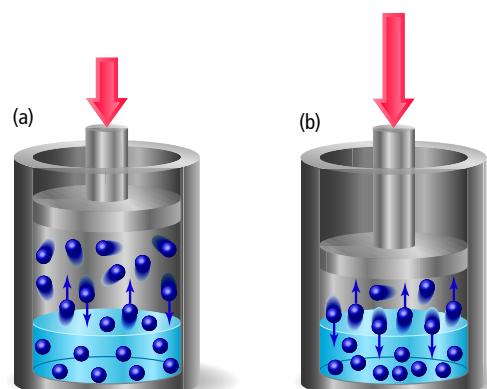


Abbildung 13.11: Wirkung von Druck auf die Löslichkeit von Gasen.

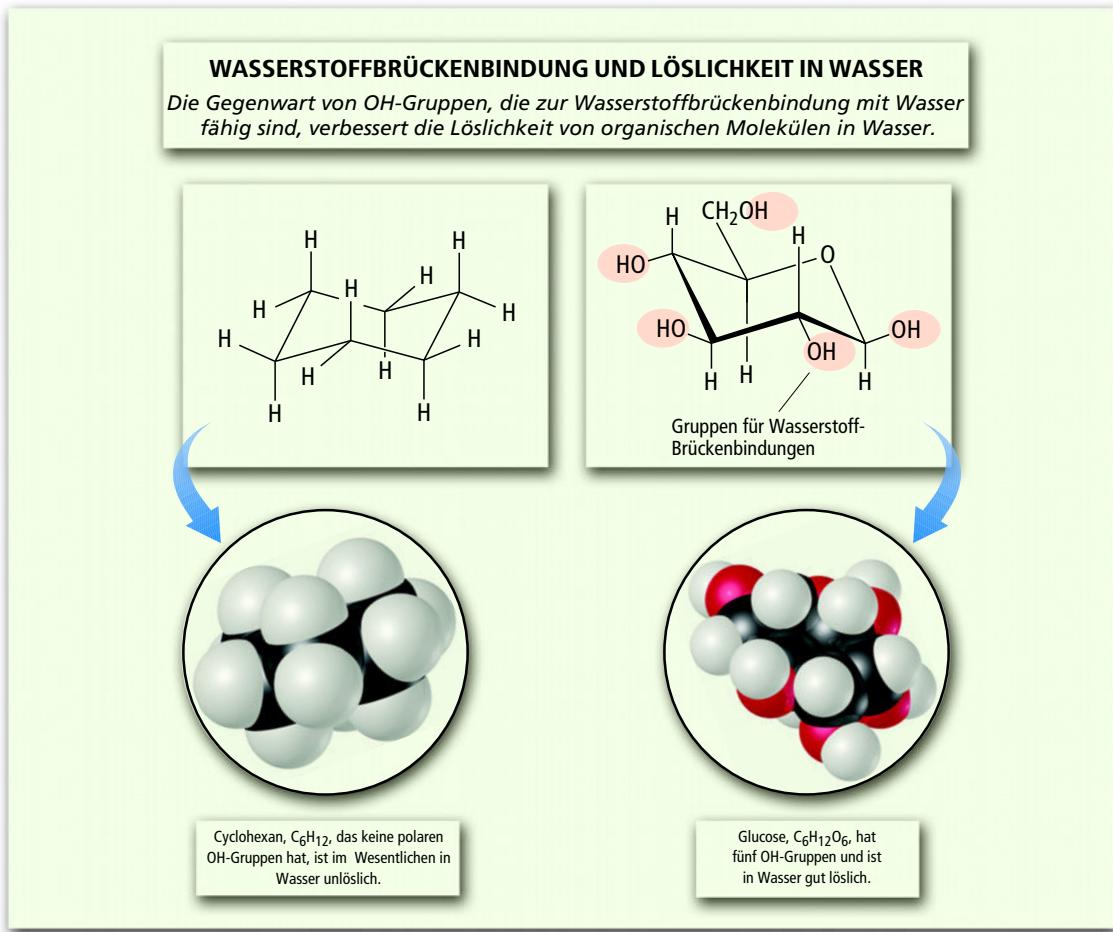


Abbildung 13.12: Struktur und Löslichkeit.



Henry'sches Gesetz (Video)

Übungsbeispiel 13.1: (Lösung CWS) Eine Berechnung nach dem Henry'schen Gesetz

Berechnen Sie die Konzentration von CO_2 in einem Softdrink, der mit einem Partialdruck des CO_2 von 4,0 atm über der Flüssigkeit bei 25 °C abgefüllt wird. Die Konstante nach dem Henry'schen Gesetz für CO_2 in Wasser bei dieser Temperatur ist $3,1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$.

A 1 Berechnen Sie die Konzentration von CO_2 in einem Softdrink, nachdem die Flasche geöffnet wurde und bei 25 °C unter einem CO_2 -Partialdruck von $3,0 \times 10^{-4}$ atm im Gleichgewicht mit der Umgebung vorliegt.

Die Beziehung zwischen Druck und der Löslichkeit eines Gases wird durch eine einfache Gleichung mit der Bezeichnung **Henry'sches Gesetz** ausgedrückt:

$$S_g = k \times p_g \quad (13.4)$$

Hier ist S_g die Löslichkeit des Gases in der Lösungsphase (gewöhnlich in mol/L ausgedrückt), p_g der Partialdruck des Gases über der Lösung und k eine Proportionalitätskonstante, die als Henry-Konstante bezeichnet wird. Die Henry-Konstante ist für jedes Paar aus gelöstem Stoff und Lösungsmittel unterschiedlich. Sie ändert sich ebenfalls mit der Temperatur. Die Löslichkeit von N_2 -Gas in Wasser bei 25 °C und 0,78 atm Druck ist beispielsweise $5,3 \times 10^{-4}$ mol/L. Die Henry-Konstante für N_2 in Wasser bei 25 °C wird daher durch $(5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L})/0,78 \text{ atm} = 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$ angegeben. Wird der Partialdruck des N_2 verdoppelt, sagt das Henry-Gesetz voraus, dass die Löslichkeit in Wasser bei 25 °C ebenfalls verdoppelt wird, und zwar auf $1,06 \times 10^{-3}$ mol/L.

Flaschenabfüller nutzen den Effekt des Drucks auf die Löslichkeit bei der Herstellung von kohlensäurehaltigen Getränken wie Bier und vielen Softdrinks. Diese werden unter einem Kohlendioxiddruck von mehr als 1 atm abgefüllt. Wenn die Flaschen geöffnet werden, nimmt der Partialdruck von CO_2 über der Lösung ab. Daher nimmt die Löslichkeit von CO_2 ab und Kohlensäure entweicht in Blasen aus der Lösung (► Abbildung 13.13).

Temperatureffekte

Die Löslichkeit der meisten festen Stoffe in Wasser nimmt zu, wenn die Temperatur der Lösung steigt. ► Abbildung 13.14 zeigt diesen Effekt für mehrere ionische Substanzen in Wasser. Es gibt jedoch Ausnahmen zu dieser Regel, wie wir für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ sehen, dessen Löslichkeitskurve mit steigender Temperatur nach unten geht.

Im Gegensatz zu festen gelösten Stoffen nimmt die Löslichkeit von Gasen in Wasser mit steigender Temperatur ab (► Abbildung 13.15). Wird ein Glas kaltes Wasser aus dem Wasserhahn erwärmt, sind Luftblasen an der Innenseite des Glases zu sehen. Auf ähnliche Weise verlieren kohlensäurehaltige Getränke ihre Kohlensäure, wenn sie sich erwärmen. Wenn die Temperatur der Lösung steigt, nimmt die Löslichkeit von CO_2 ab und $\text{CO}_2(g)$ entweicht aus der Lösung. Die verringerte Löslichkeit von O_2 in Wasser mit steigender Temperatur ist einer der Effekte der Wärmebelastung von Seen und Flüssen. Die Wirkung ist bei tiefen Seen besonders schwerwiegend, weil warmes Wasser weniger dicht als kaltes Wasser ist. Es bleibt daher über dem kalten Wasser an der Oberfläche. Dies behindert das Lösen von Sauerstoff in den tieferen Lagen und daher die Atmung aller Wasserlebewesen, die Sauerstoff benötigen. Fische können unter diesen Bedingungen erstickten und sterben.



Chemie und Leben:
Im Blut gelöste Gase und Tiefseetauchen



Abbildung 13.13: Löslichkeit nimmt mit sinkendem Druck ab. CO_2 sprudelt aus der Lösung, wenn ein kohlensäurehaltiges Getränk geöffnet wird, weil der CO_2 -Partialdruck über der Lösung verringert wird.

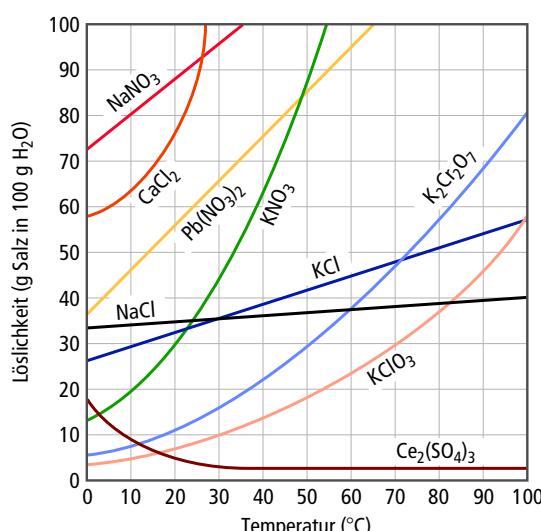


Abbildung 13.14: Löslichkeiten mehrerer ionischer Verbindungen in Wasser als Funktion der Temperatur.

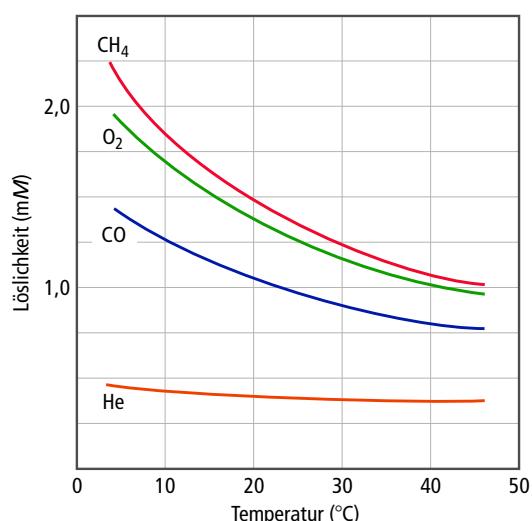


Abbildung 13.15: Veränderung der Löslichkeit von Gasen mit der Temperatur. Die Löslichkeiten sind für einen konstanten Gesamtdruck von 1 atm in der Gasphase in Einheiten von Millimol pro Liter (mmol/L) angegeben.

13.4 Möglichkeiten für die Angabe von Zusammensetzungen

Die Zusammensetzung einer Lösung kann qualitativ oder quantitativ ausgedrückt werden. Die Begriffe *verdünnt* und *konzentriert* dienen zur qualitativen Beschreibung einer Lösung. Eine Lösung mit einem relativ kleinen Anteil von gelöstem Stoff bezeichnet man als *verdünnt*, eine mit einem großen Anteil als *konzentriert*. Wir verwenden mehrere Möglichkeiten, um die Zusammensetzung quantitativ auszudrücken: Massenanteil, Stoffmengenanteil, Stoffmengenkonzentration und Molalität.

Übungsbeispiel 13.2: (Lösung CWS)

Berechnung massebezogener Konzentrationen

(a) Eine Lösung wird durch Auflösung von 13,5 g Glucose ($C_6H_{12}O_6$) in 0,100 kg Wasser hergestellt. Wie ist der Massenanteil des gelösten Stoffs in dieser Lösung in %? (b) Eine 2,5-g-Probe Grundwasser enthielt 5,4 μg Zn^{2+} . Was ist der Anteil von Zn^{2+} in Teilen pro Million (ppm)?

A 2 (a) Berechnen Sie den Massenanteil in % von NaCl in einer Lösung, die 1,50 g NaCl in 50,0 g Wasser enthält. (b) Eine Bleichlösung im Handel enthält einen Massenanteil von 3,62 % Natriumhypochlorit, NaOCl. Was ist die Masse von NaOCl in einer Flasche, die 2500 g der Bleichlösung enthält?

MERKE !

Der Massenanteil ist der Quotient aus der Masse eines Bestandteils einer Lösung und der Gesamtmasse der Lösung. Durch Multiplikation mit 100, 10^6 bzw. 10^9 erhält man die Einheiten %, ppm bzw. ppb.

Übungsbeispiel 13.3: (Lösung CWS)

Berechnung der Molalität

eine Lösung wird durch Auflösung von 4,35 g Glucose ($C_6H_{12}O_6$) in 25,0 mL Wasser bei 25 °C hergestellt. Berechnen Sie die Molalität von Glucose in der Lösung.

A 3 Geben Sie die Molalität einer Lösung an, die durch Auflösung von 36,5 g Naphthalin ($C_{10}H_8$) in 425 g Toluol (C_7H_8) entsteht?

Massenanteil in %, ppm und ppb

Einer der einfachsten quantitativen Ausdrücke der Zusammensetzung ist der **Massenanteil w** eines Bestandteils in % in einer Lösung, gegeben durch:

$$\text{Massenanteil } w \text{ des Bestandteils in \%} = \frac{\text{Masse des Bestandteils in der Lsg}}{\text{Gesamtmasse der Lsg}} \times 100\% \quad (13.5)$$

wobei wir „Lösung“ als „Lsg.“ abgekürzt haben. Daher enthält eine Lösung von Salzsäure, die einen Massenanteil w von 36 % HCl enthält, 36 g HCl pro 100 g Lösung.

Wir drücken die Massenanteile in sehr verdünnten Lösungen häufig in **Teilen pro Million (parts per million, ppm)** aus, definiert als:

$$\text{Massenanteil } w \text{ des Bestandteils in ppm} = \frac{\text{Masse des Bestandteils in Lsg}}{\text{Gesamtmasse der Lsg}} \times 10^6 \quad (13.6)$$

Eine Lösung mit 1 ppm enthält 1 g des gelösten Stoffs pro Million (10^6) Gramm Lösung oder äquivalent dazu 1 mg gelöster Stoff pro Kilogramm Lösung. Da die Dichte von Wasser 1 g/mL ist, hat 1 kg verdünnte wässrige Lösung ein Volumen von fast 1 L. Damit entspricht 1 ppm auch 1 mg gelöster Stoff pro Liter Lösung. Die zulässigen maximalen Anteile giftiger oder krebserregender Substanzen in der Umwelt werden häufig in ppm ausgedrückt.

Für Lösungen, die noch verdünnter sind, werden **Teile pro Milliarde (parts per billion, ppb)** verwendet. 1 ppb stellt 1 g gelösten Stoff pro Milliarde (10^9) Gramm Lösung oder 1 Mikrogramm (μg) gelöster Stoff pro Liter Lösung dar.

Stoffmengenanteil, Stoffmengenkonzentration und Molalität

Gehaltsangaben basieren auf der Stoffmenge eines oder mehrerer Bestandteile der Lösung. Die drei am häufigsten verwendeten sind Stoffmengenanteil und Molalität.

Der **Stoffmengenanteil X** eines Bestandteils einer Lösung ist gegeben durch:

$$\text{Stoffmengenanteil des Bestandteils} = \frac{\text{Stoffmenge des Bestandteils}}{\text{Gesamtstoffmenge aller Bestandteile}} \quad (13.7)$$

Das Symbol X wird allgemein für den Stoffmengenanteil verwendet, mit einem tiefgestellten Index, um den spezifischen Bestandteil anzugeben. Der Stoffmengenanteil von HCl in einer Salzsäurelösung wird zum Beispiel als X_{HCl} dargestellt. Damit hat eine Lösung, die 1,00 mol HCl (36,5 g) und 8,00 mol Wasser (144 g) enthält, einen Stoffmengenanteil für HCl von $X_{HCl} = (1,00 \text{ mol}) / (1,00 \text{ mol} + 8,00 \text{ mol}) = 0,111$. Stoffmengenanteile haben keine Einheiten, weil sich die Einheiten im Zähler und Nenner aufheben. Die Summe der Stoffmengenanteile aller Bestandteile einer Lösung muss gleich 1 sein. Daher ist in der wässrigen HCl-Lösung $X_{H_2O} = 1,000 - 0,111 = 0,889$. Stoffmengenanteile sind sehr nützlich, wenn es um Gase geht, aber sie haben nur begrenzten Nutzen, wenn es um flüssige Lösungen geht.

Erinnern Sie sich, dass die **(Stoffmengen-)Konzentration (c)** eines gelösten Stoffs in einer Lösung definiert ist als:

$$\text{(Stoffmengen-)Konzentration } c = \frac{\text{Stoffmenge gelöster Stoff}}{\text{Volumen Lsg}} \quad (13.8)$$

Wenn Sie zum Beispiel 0,500 mol Na2CO3 in genügend Wasser auflösen, um 0,250 L der Lösung zu bilden, hat die Lösung eine Konzentration von $(0,500 \text{ mol}) / (0,250 \text{ L}) = 2,00 \text{ M}$ an Na2CO3. Die (Stoffmengen-)Konzentration ist besonders nützlich, um das Volumen einer Lösung mit der Menge von gelöstem Stoff, den sie enthält, in Zusammenhang zu bringen.

Die **Molalität** einer Lösung, mit dem Symbol b , ist definiert als:

$$\text{Molalität } b = \frac{\text{Stoffmenge gelöster Stoff (i)}}{\text{Masse Lösungsmittel (Lm)}} \quad (13.9)$$

Wenn Sie daher eine Lösung bilden, indem Sie 0,200 mol NaOH (40,0 g) und 0,500 kg Wasser (500 g) mischen, ist die Molalität der Lösung $(0,200 \text{ mol}) / (0,500 \text{ kg}) = 0,400 \text{ mol/kg}$ (d. h. 0,400 molal) in Bezug auf NaOH.

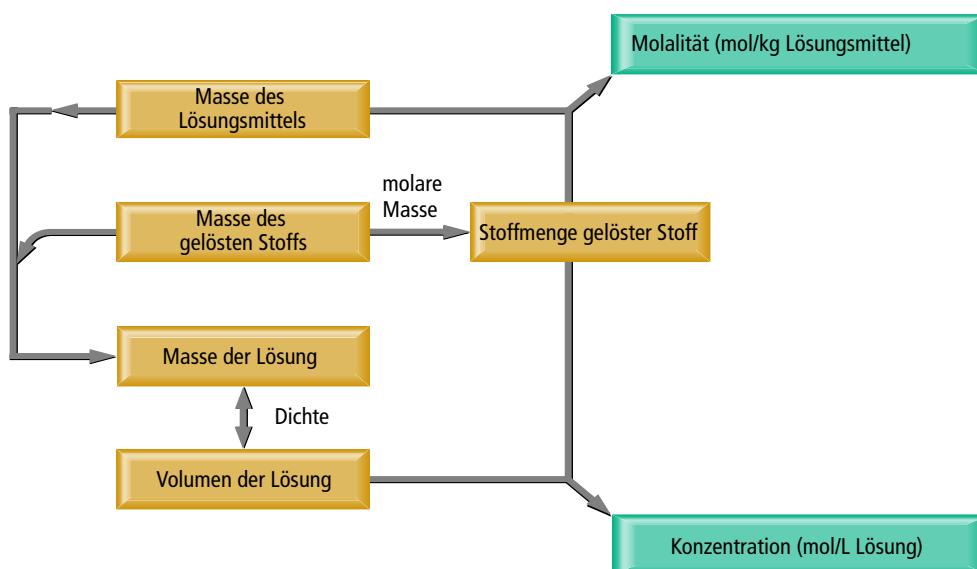
Die Stoffmengenkonzentration (Molarität) hängt vom *Volumen* der Lösung ab, während Molalität von der *Masse* des *Lösungsmittels* abhängt. Wenn Wasser das Lösungsmittel ist, sind die Molalität und Molarität verdünnter Lösungen zahlenmäßig etwa gleich, weil 1 kg der Lösung ein Volumen von etwa 1 L hat.

Die Molarität einer gegebenen Lösung verändert sich nicht mit der Temperatur, da sich Massen nicht mit der Temperatur ändern. Die Konzentration ändert sich jedoch mit der Temperatur, weil die Ausdehnung oder das Zusammenziehen der Lösung ihr Volumen ändert. Daher ist die Molalität häufig die gewählte Konzentrationseinheit, wenn eine Lösung über einen bestimmten Temperaturbereich verwendet werden soll.

Umrechnung von Gehaltsangaben

Manchmal muss die Zusammensetzung einer gegebenen Lösung in mehreren verschiedenen Gehaltsangaben bekannt sein. Dazu können die Einheiten, wie in Übungsbeispiel 13.4 und 13.5 gezeigt, ineinander umgerechnet werden.

Um Molalität und Konzentration ineinander umzurechnen, müssen wir die Dichte der Lösung kennen. ► Abbildung 13.16 beschreibt die Berechnung der Konzentration und Molalität einer Lösung aus der Masse des gelösten Stoffs und der Masse des Lösungsmittels. Die Masse der Lösung ist die Summe der Massen des gelösten Stoffs und des Lösungsmittels. Das Volumen der Lösung lässt sich aus der Masse und Dichte berechnen.



Übungsbeispiel 13.4: (Lösung CWS) Berechnung von Molenbruch und Molalität

Eine wässrige Lösung von Salzsäure hat einen Massenanteil von 36 % HCl. (a) Berechnen Sie den Stoffmengenanteil von HCl in der Lösung. (b) Berechnen Sie die Molalität von HCl in der Lösung.

A 4 Eine Bleichlösung im Handel hat einen Massenanteil von 3,62 % NaOCl in Wasser. Berechnen Sie die (a) Molalität und (b) den Stoffmengenanteil von NaOCl in der Lösung.

Übungsbeispiel 13.5: (Lösung CWS) Berechnung der Konzentration

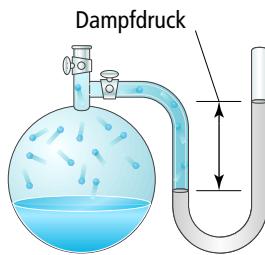
Eine Lösung enthält 5,0 g Toluol (C7H8) in 225 g Benzol und sie hat eine Dichte von 0,876 g/mL. Berechnen Sie die Konzentration der Lösung.

A 5 Eine Lösung, die gleiche Massen von Glycerin (C3H8O3) und Wasser enthält, hat eine Dichte von 1,10 g/mL. Berechnen Sie (a) die Molalität von Glycerin, (b) den Stoffmengenanteil von Glycerin, (c) die Konzentration von Glycerin in der Lösung.

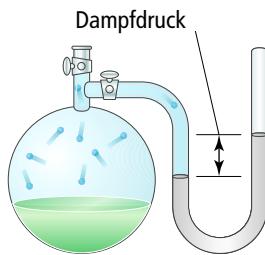
Abbildung 13.16: Berechnung von Molalität und Konzentration. Dieses Diagramm fasst die Berechnung von Molalität und Konzentration aus der Masse des gelösten Stoffs, der Masse des Lösungsmittels und der Dichte der Lösung zusammen.

MERKE !

Kolligative Eigenschaften hängen nur der Konzentration (Anzahl) der Teilchen ab, nicht jedoch von der Art der Teilchen.



(a) Lösungsmittel allein



(b) Lösungsmittel + gelöster Stoff

Abbildung 13.17: Dampfdruckerniedrigung. Der Dampfdruck über einer Lösung, die aus einem flüchtigen Lösungsmittel und einem nichtflüchtigen gelösten Stoff (b) gebildet wird, ist niedriger als der des Lösungsmittels allein (a).

13.5 Kolligative Eigenschaften

Einige physikalische Eigenschaften von Lösungen unterscheiden sich von denen des reinen Lösungsmittels. Reines Wasser gefriert zum Beispiel bei 0 °C, aber wässrige Lösungen gefrieren bei niedrigeren Temperaturen. Ethylenglycol wird als Frostschutzmittel zum Kühlwasser von Autos gegeben, um den Gefrierpunkt der Lösung zu erniedrigen. Es erhöht auch den Siedepunkt der Lösung über den von reinem Wasser und ermöglicht damit den Betrieb des Motors bei höherer Temperatur.

Die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung sind physikalische Eigenschaften von Lösungen, die von der Teilchenzahl (bzw. der Konzentration), aber nicht von der *Teilchenart* oder *Identität* der gelösten Teilchen abhängen. Diese Eigenschaften werden als **kolligative Eigenschaften** bezeichnet. *Kolligativ* stammt von lat. *colligare* = sammeln, verbinden; kolligative Eigenschaften hängen vom gemeinsamen Effekt der Teilchenzahl des gelösten Stoffs ab. Neben der Gefrierpunktserniedrigung und der Siedepunktserhöhung sind auch die Dampfdruckerniedrigung und der osmotische Druck kolligative Eigenschaften.

Erniedrigung des Dampfdrucks

Wir haben in Abschnitt 11.5 gelernt, dass eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Behälter im Gleichgewicht mit seinem Dampf vorliegt. Wenn dieses Gleichgewicht erreicht ist, nennt man den Druck, der vom Dampf ausgeübt wird, **Dampfdruck**. Eine Substanz, die keinen messbaren Dampfdruck hat, ist *nicht flüchtig*, während eine, die einen Dampfdruck aufweist, *flüchtig* ist.

Wenn wir die Dampfdrücke verschiedener Lösungsmittel mit denen ihrer Lösungen vergleichen, sehen wir, dass durch Zugabe eines nichtflüchtigen gelösten Stoffs zu einem Lösungsmittel immer der Dampfdruck erniedrigt wird. Diesen Effekt veranschaulicht ► Abbildung 13.17. Das Ausmaß, in dem ein nichtflüchtiger gelöster Stoff den Dampfdruck erniedrigt, ist proportional zu seiner Konzentration. Diese Beziehung wird durch das **Raoult'sche Gesetz** ausgedrückt, das besagt, dass der vom Lösungsmitteldampf über einer Lösung ausgeübte Partialdruck p_A gleich dem Produkt des Stoffmengenanteil des Lösungsmittels in der Lösung X_A und dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels p_A^0 ist:

$$p_A = X_A p_A^0 \quad (13.10)$$

Der Dampfdruck über der Lösung wird gesenkt, wenn wir den Stoffmengenanteil der nichtflüchtigen gelösten Teilchen in einer Lösung erhöhen. Die Dampfdruckerniedrigung hängt sogar von der Gesamtkonzentration der gelösten Teilchen ab, unabhängig davon, ob sie Moleküle oder Ionen sind.

Eine **ideale Lösung** folgt dem Raoult'schen Gesetz. Echte Lösungen nähern sich dem idealen Verhalten am besten an, wenn die Konzentration des gelösten Stoffs niedrig ist und wenn der gelöste Stoff und das Lösungsmittel ähnliche Molekülgrößen und ähnliche Arten von intermolekularen Anziehungskräften haben.

Viele Lösungen folgen dem Raoult'schen Gesetz nicht genau: Sie sind keine idealen Lösungen. Obwohl Sie wissen sollten, dass diese Abweichungen von der idealen Lösung auftreten, werden wir sie im Allgemeinen vernachlässigen.

Siedepunktserhöhung

Die Zugabe eines nichtflüchtigen gelösten Stoffs senkt den Dampfdruck der Lösung. Damit wird die Dampfdruckkurve der Lösung (blaue Linie), wie ► Abbildung 13.18 zeigt, in Bezug auf die Dampfdruckkurve der reinen Flüssigkeit (schwarze Linie) nach unten verschoben. Bei einer gegebenen Temperatur ist der Dampfdruck der Lösung niedriger als der der reinen Flüssigkeit. Erinnern Sie

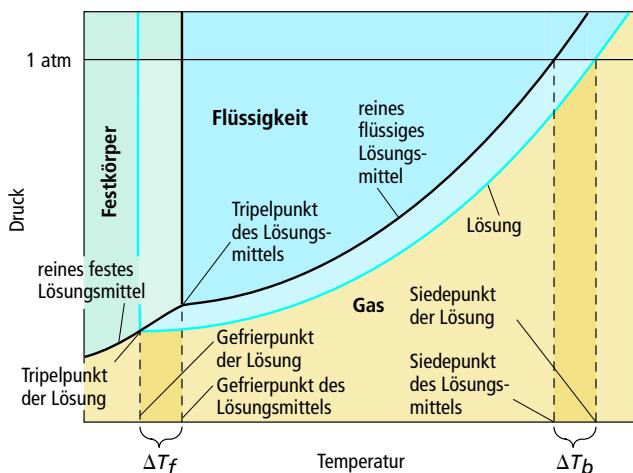


Abbildung 13.18: Phasendiagramme für ein reines Lösungsmittel und für eine Lösung eines nichtflüchtigen gelösten Stoffs.

sich, dass der Normalsiedepunkt die Temperatur einer Flüssigkeit ist, bei der ihr Dampfdruck gleich 1 atm ist (siehe Abschnitt 11.5). Am Normalsiedepunkt der reinen Flüssigkeit beträgt der Dampfdruck der Lösung weniger als 1 atm (Abbildung 13.18). Daher ist eine höhere Temperatur erforderlich, um einen Dampfdruck von 1 atm zu erreichen. Damit ist der *Siedepunkt der Lösung höher als der der reinen Flüssigkeit*.

Der Anstieg des Siedepunktes relativ zu dem des reinen Lösungsmittels ΔT_b ist direkt proportional zur Anzahl von gelösten Teilchen pro Mol Lösungsmittelmoleküle. Wir wissen, dass die Molalität die Stoffmenge des gelösten Stoffs pro 1000 g Lösungsmittel ausdrückt. Daher ist ΔT_b proportional zur Molalität des gelösten Stoffes.

$$\Delta T_b = K_b \cdot b = K_b \times \frac{n_i}{m_{Lm}} \quad (13.11)$$

Die Größe von K_b wird die **molale Siedepunktserhöhung** (oder **ebullioskopische Konstante**) genannt und sie hängt nur vom Lösungsmittel ab. Einige typische Werte für mehrere gebräuchliche Lösungsmittel zeigt ▶ Tabelle 13.4.

Für Wasser ist $K_b = 0,51 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$. Daher siedet eine 1 molare wässrige Lösung aus Saccharose oder jede andere wässrige Lösung, die 1 molal an nichtflüchtigen gelösten Teilchen ist, $0,51 \text{ }^{\circ}\text{C}$ höher als reines Wasser. Die Siedepunktserhöhung ist proportional zu der Konzentration der gelösten Teilchen, unabhängig davon, ob die Teilchen Moleküle oder Ionen sind. Wenn NaCl in Wasser gelöst wird, liegen 2 mol gelöste Stoffteilchen (1 mol Na^+ und 1 mol Cl^-) für jedes Mol NaCl, das sich löst, vor. Daher ist die Siedepunktserhöhung einer 1 molaren wässrigen

MERKE !

Durch das Lösen von Teilchen wird der Siedepunkt einer Lösung erhöht. Die Änderung ist proportional zur Molalität der Lösung.

Lösungsmittel	Normal-siedepunkt ($^{\circ}\text{C}$)	K_b ($^{\circ}\text{C} / \text{mol/kg}$)	Normal-gefrerpunkt ($^{\circ}\text{C}$)	K_f ($^{\circ}\text{C} / \text{mol/kg}$)
Wasser, H_2O	100,0	0,51	0,0	1,86
Benzin, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,4	1,22	- 114,6	1,99
Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4	76,8	5,02	- 22,3	29,8
Trichlormethan, CHCl_3	61,2	3,63	- 63,5	4,68

Tabelle 13.4: Molale Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung.

Lösung NaCl ungefähr $0,51^{\circ}\text{C}/\text{m} = 1^{\circ}\text{C}$, zweimal so groß wie in einer 1-*m*-Lösung eines Nichtelektrolyts wie Saccharose. Also ist es wichtig zu wissen, ob der gelöste Stoff ein Elektrolyt oder Nichtelektrolyt ist, um den Einfluss auf die kolligativen Eigenschaften einschätzen zu können.

Gefrierpunktserniedrigung

Übungsbeispiel 13.6: (Lösung CWS) Berechnung der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

Kfz-Frostschutzmittel besteht aus Ethylen glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), einem nichtflüchtigen Nichtelektrolyten. Berechnen Sie den Siedepunkt und den Gefrierpunkt einer Lösung mit einem Massenanteil von 25,0 % Ethylen glycol in Wasser.

A 6 Berechnen Sie den Gefrierpunkt einer Lösung, die 0,600 kg CHCl_3 und 42,0 g Eukalyptol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) enthält, einen Geruchsstoff, der in den Blättern von Eukalyptusbäumen zu finden ist (► Tabelle 13.4).

Übungsbeispiel 13.7: (Lösung CWS) Gefrierpunktserniedrigung in wässrigen Lösungen

Führen Sie die folgenden wässrigen Lösungen in der Reihenfolge ihres erwarteten Gefrierpunkts auf: 0,050 *m* CaCl_2 ; 0,15 *m* NaCl; 0,10 *m* HCl; 0,050 *m* CH_3COOH ; 0,10 *m* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

A 7 Welcher der folgenden gelösten Stoffe wird den größten Anstieg des Siedepunkts hervorrufen, wenn er zu 1 kg Wasser zugegeben wird: 1 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 2 mol KCl, 3 mol Ethylen glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)?

Wenn eine Lösung gefriert, scheiden sich gewöhnlich Kristalle reinen Lösungsmittels ab. Die Moleküle des gelösten Stoffs sind normalerweise in der festen Phase des Lösungsmittels nicht löslich. Wenn wässrige Lösungen teilweise gefroren werden, ist zum Beispiel der Festkörper, der sich ausscheidet, fast immer reines Eis. Daher ist der Teil des Phasendiagramms in ► Abbildung 13.18, der den Dampfdruck des Festkörpers darstellt, identisch mit dem für die reine Flüssigkeit. Die Dampfdruckkurven für die flüssigen und festen Phasen treffen sich am Tripelpunkt (siehe Abschnitt 11.6). In ► Abbildung 13.18 können wir sehen, dass der Tripelpunkt der Lösung bei einer niedrigeren Temperatur liegen muss, als der in der reinen Flüssigkeit, weil die Lösung einen niedrigeren Dampfdruck als die reine Flüssigkeit hat.

Der Gefrierpunkt einer Lösung ist die Temperatur, bei der sich die ersten Kristalle des reinen Lösungsmittels im Gleichgewicht mit der Lösung zu bilden beginnen. Erinnern Sie sich aus Abschnitt 11.6, dass die Linie, die das Festkörper-Flüssigkeits-Gleichgewicht darstellt, vom Tripelpunkt aus fast senkrecht ansteigt. Da die Tripelpunktktemperatur der Lösung niedriger als die der reinen Flüssigkeit ist, ist der Gefrierpunkt der Lösung niedriger als der der reinen Flüssigkeit.

Wie die Siedepunktserhöhung ist die Gefrierpunktserniedrigung ΔT_f direkt proportional zur Molalität des gelösten Stoffs:

$$\Delta T_f = K_f b = K_f \times \frac{n_f}{m_{\text{Lm}}} \quad (13.12)$$

► Tabelle 13.4 gibt die Werte von K_f , die **molale Gefrierpunktserniedrigung** (oder **kryoskopische Konstante**), für mehrere gebräuchliche Lösungsmittel an. Für Wasser ist $K_f = 1,86^{\circ}\text{C}/\text{m}$. Daher gefriert eine 1 *m* wässrige Lösung aus Saccharose oder jede andere wässrige Lösung, die 1 *m* an nichtflüchtigen gelösten Teilchen ist (wie 0,5 *m* NaCl) $1,86^{\circ}\text{C}$ niedriger als reines Wasser. Die Gefrierpunktserniedrigung, die von gelösten Stoffen hervorgerufen wird, erklärt die Verwendung von Frostschutzmittel in Autos und die Verwendung von Calciumchlorid (CaCl_2), um im Winter das Eis auf den Straßen zu schmelzen.

Osmose

Bestimmte Stoffe, darunter viele Membranen in biologischen Systemen und künstliche Substanzen wie Zellophan, sind **selektiv permeabel** (= durchlässig) früher auch **semipermeabel**. In Kontakt mit einer Lösung lassen sie bestimmte Moleküle durch ihre winzigen Poren, andere jedoch nicht. Vor allem lassen sie in der Regel kleine Lösungsmittelmoleküle wie Wasser hindurch, halten jedoch größere gelöste Moleküle oder Ionen zurück. Diese Selektivität ruft einige interessante und wichtige Eigenschaften hervor.

Betrachten wir eine Situation, in der nur Lösungsmittelmoleküle durch eine Membran hindurchgehen können. Wenn diese Membran zwischen zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration gesetzt wird, bewegt sich Lösungsmittel in beiden Richtungen durch die Membran. Die Konzentration von *Lösungsmittel* ist jedoch in der Lösung, die weniger gelösten Stoff enthält, höher. Daher ist die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel von der weniger konzentrierten zur stärker konzentrierten Lösung übergeht größer als die Geschwindigkeit in der entgegengesetzten Richtung. Damit gibt es eine Nettobewegung der



Osmose und osmotischer Druck (Video)

MERKE !

Unter Osmose versteht man die Nettobewegung von Teilchen des Lösungsmittels durch eine selektiv permeable Membran in Richtung der konzentrierteren Lösung.

Der Nettofluss kommt zum Erliegen, wenn der sich aufbauende Druck dem osmotischen Druck π entspricht.

Lösungsmittelmoleküle von der weniger konzentrierten Lösung in die stärker konzentrierte Lösung. Bei diesem Vorgang, den man Osmose nennt, erfolgt die Nettobewegung von Lösungsmittel immer zu der Lösung mit der höheren Konzentration an Gelöstem.

► Abbildung 13.19 veranschaulicht die Osmose. Beginnen wir mit zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration, die durch eine selektiv permeable Membran getrennt sind. Weil die Lösung links konzentrierter als die auf der rechten Seite ist, gibt es eine Nettobewegung des Lösungsmittels durch die Membran von rechts nach links, da die Lösungen anstreben, gleiche Konzentrationen zu erreichen. Daher werden die Flüssigkeitsstände in den beiden Schenkeln ungleich hoch. Schließlich wird der Druckunterschied aufgrund der ungleichen Höhen der Flüssigkeit in den zwei Schenkeln so groß, dass der Nettofluss des Lösungsmittels

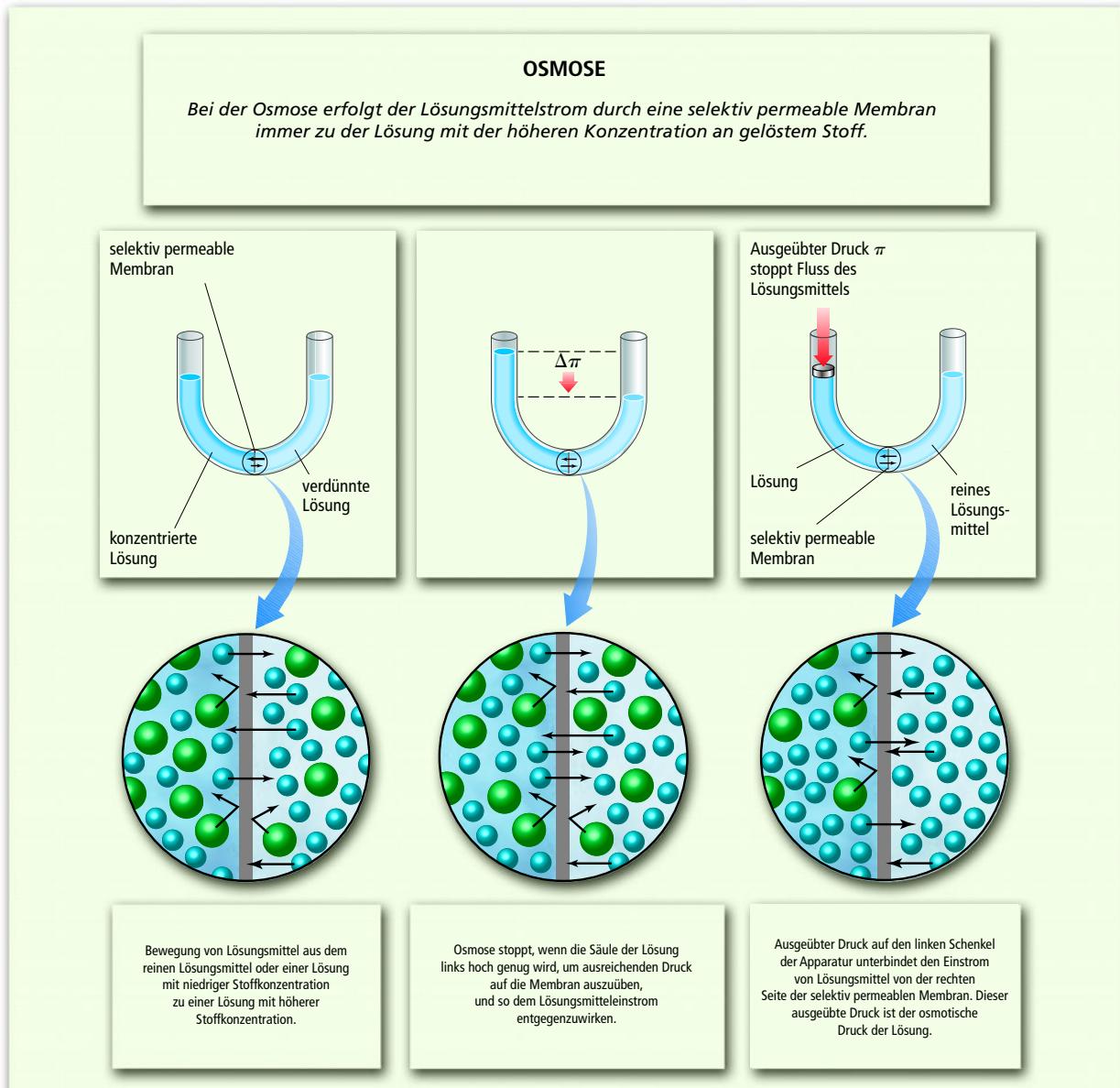


Abbildung 13.19: Osmose.

Übungsbeispiel 13.8: (Lösung CWS) Molare Masse aus Gefrierpunktterniedrigung

Eine Lösung eines unbekannten, nichtflüchtigen Stoffes wurde hergestellt, indem 0,250 g der Substanz in 40,0 g CCl_4 aufgelöst wurde. Der Siedepunkt der entstehenden Lösung war $0,357^\circ\text{C}$ höher als der des reinen Lösungsmittels. Berechnen Sie die molare Masse des gelösten Stoffs.

A 8 Campfer ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) schmilzt bei $179,8^\circ\text{C}$ und hat eine besonders große kryoskopische Konstante $K_f = 40,0^\circ\text{C}/m$. Wenn 0,186 g einer organischen Substanz unbekannter molarer Masse in 22,01 g flüssigem Campfer aufgelöst werden, wird als Gefrierpunkt des Gemisches $176,7^\circ\text{C}$ festgestellt. Was ist die molare Masse des gelösten Stoffs?

aufhört wie die mittlere Abbildung zeigt. Der Druck, der erforderlich ist, um den osmotischen Lösungsmitteleinstrom zu verhindern, ist der osmotische Druck π der Lösung. Der **osmotische Druck** gehorcht einem Gesetz ähnlicher Form wie das ideale Gasgesetz, $\pi V = nRT$, wobei V das Volumen der Lösung, n die Stoffmenge des Gelösten, R die ideale Gaskonstante und T die Temperatur auf der Kelvin-Skala ist. Anhand dieser Gleichung können wir schreiben:

$$\pi = \left(\frac{n}{V} \right) RT = cRT \quad (13.13)$$

wobei c die Konzentration der Lösung ist.

Wenn zwei Lösungen mit identischem osmotischen Druck durch eine selektiv permeable Membran getrennt werden, tritt keine Osmose auf. Die zwei Lösungen sind *isotonisch*. Wenn eine Lösung niedrigeren osmotischen Druck hat, ist sie *hypotonisch* bezüglich der konzentrierteren Lösung. Die konzentriertere Lösung ist *hypertonisch* bezüglich der verdünnten Lösung.

Bestimmung der molaren Masse

Die kolligativen Eigenschaften von Lösungen eröffnen die Möglichkeit, die molare Masse experimentell zu bestimmen.

13.6 Kolloide

Kolloidale Dispersionen oder einfach **Kolloide** bilden die Trennlinie zwischen Lösungen und heterogenen Gemischen. Wie Lösungen können kolloidale Dispersionen Gase, Flüssigkeiten oder Festkörper sein. ► Tabelle 13.5 listet Beispiele für diese Arten auf.

Die Größe der verteilten Teilchen dient zur Einordnung eines Gemisches als Kolloid. Kolloidteilchen reichen von Durchmessern von etwa 5 bis 1000 nm. Die Teilchen in einer Lösung sind kleiner. Das Kolloidteilchen kann aus vielen Atomen, Ionen oder Molekülen bestehen, oder sie können sogar ein einziges riesiges Molekül sein. Das Hämoglobinmolekül, welches Sauerstoff im Blut transportiert, hat zum Beispiel molekulare Abmessungen von $65\text{ \AA} \times 55\text{ \AA} \times 50\text{ \AA}$ und eine Molekülmasse von 64.500 u.

Obwohl Kolloidteilchen so klein sein können, dass die Dispersion selbst unter dem Mikroskop einheitlich aussieht, sind sie groß genug, um Licht sehr effektiv

Kolloidphase	Dispersionsmittel	dispergierte Phase	Kolloidtyp	Beispiel
Gas	Gas	Gas	—	keine (alle sind Lösungen)
Gas	Gas	Flüssigkeit	Aerosol	Nebel
Gas	Gas	Festkörper	Aerosol	Rauch
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Gas	Schaum	Schlagsahne
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Emulsion	Milch
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Festkörper	Sol	Malerfarbe
Festkörper	Festkörper	Gas	fester Schaum	Marshmallow
Festkörper	Festkörper	Flüssigkeit	feste Emulsion/Gel	Butter
Festkörper	Festkörper	Festkörper	festes Sol	Rubinglas

Tabelle 13.5: Arten von Kolloiden.

