

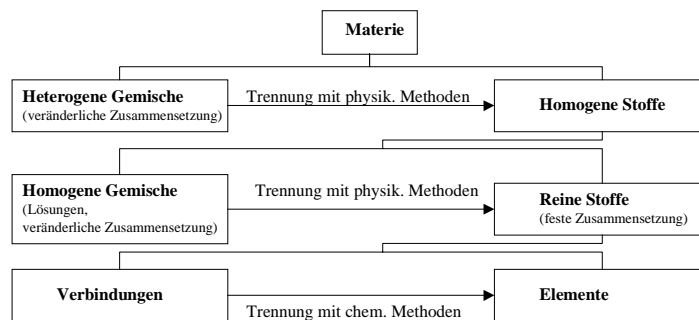
Vorlesung

„Allgemeine und Anorganische Chemie für Human-, Zahn-, und Veterinärmediziner“

Vorlesung 4

Heterogene Gleichgewichte, Gesättigte Lösungen und Löslichkeit, Nernst'sches Verteilungsgesetz, Adsorption, Dialyse und Osmose, Donnan-Gleichgewicht, Chromatographie

Heterogene Gemische



Gemisch: Stoff, der aus mehreren reinen Stoffen in nicht festgelegtem Mischungsverhältnis besteht. Homogene Mischungen haben eine einheitliche Erscheinung, heterogene Gemische bestehen aus mehreren Phasen.

Beispiele:

Lösung (homogenes Gemisch mehrerer reiner Stoffe), **Emulsion** (heterogenes Gemisch aus zwei Flüssigkeiten), **Suspension** (heterogenes Gemisch eines flüssigen und eines festen Stoffes)

Heterogene Gleichgewichte

Definition: Ein heterogenes Gleichgewicht liegt vor, wenn sich ein Stoff auf zwei oder mehr Phasen verteilt und sich an der Verteilung bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen nichts mehr ändert. Heterogene Gleichgewichte sind Verteilungsgleichgewichte (kein chemisches Gleichgewicht).

- (1) Ein und derselbe Stoff liegt selbst in zwei Phasen vor fest/flüssig (Schmelzen, Erstarren), fest/gasförmig (sublimieren), flüssig/gasförmig (Sieden Kondensieren).
- (2) Ein oder mehrere Stoffe sind zwischen zwei oder mehr Phasen verteilt, die nicht mit dem Stoff identisch sind.

Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln

Nernst'sches Verteilungsgesetz

- Ein Stoff wird zwischen zwei Flüssigkeiten, die sich nicht miteinander mischen, verteilt.
- Übergang zwischen der Phase an der Grenzfläche (wird z.B. durch Schütteln beschleunigt)
- Einstellung einer Gleichgewichtsverteilung zwischen der Oberphase und der Unterphase
- Maß für die Verteilung zwischen den Phasen ist der Verteilungskoeffizient K

$$\frac{c \text{ in der Oberphase}}{c \text{ in der Unterphase}} = K \quad \text{Nernst'sches Verteilungsgesetz}$$

- K ist bei definierten Bedingungen eine Konstante.
- Nernstverteilung zwischen zwei Phasen in biologischen Systemen ist eine passive Verteilung (ohne Energieverbrauch), häufig zwischen Lipiden und wässriger Phase, relativ langsame Verteilung

Verteilung eines Gases zwischen der Gasphase und einem Lösungsmittel

- wird analog zur Nernst-Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten mit den Henry-Dalton'schen Gesetz berechnet

$$\frac{c_{\text{Gas}} (\text{in der Flüssigkeit})}{p_{\text{Gas}}} = K \quad \text{Henry-Dalton'sches Gesetz}$$

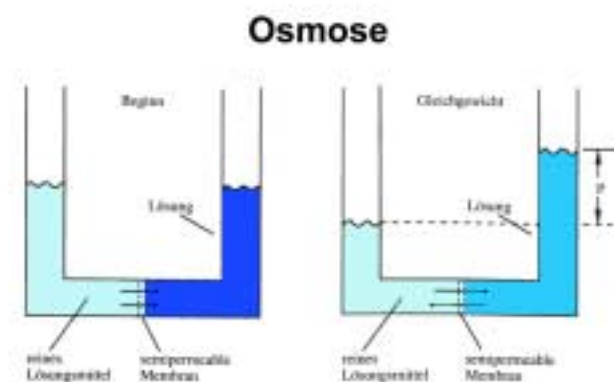
p_{Gas} = Partialdruck des Gases (bar)

c_{Gas} = Konzentration des Gases im Lösungsmittel (mol/l)

- K ist temperaturabhängig.
- Physiologische Bedeutung: CO_2 -Transport im Blut (vorwiegend in Lösung, nur wenig CO_2 ist im $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ -Gleichgewicht chemisch gebunden), O_2 -Transport (geschieht zwar chemisch gebunden im Hämoglobin, aber vorher muß O_2 im Blut gelöst sein), Inhalationsnarkose

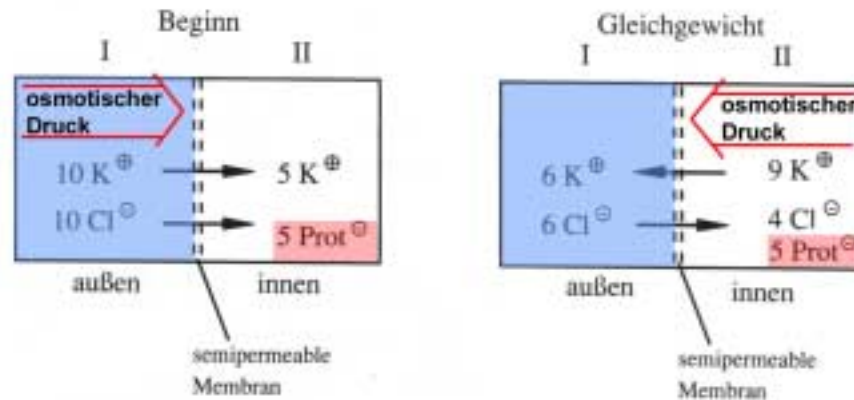
Gleichgewichte an Membranen

- **passive Diffusion:** Durchmischung zweier Lösungen, die durch eine poröse Membran getrennt sind, die aber nur für einen der Stoffe in den Lösungen durchlässig ist.
 - Moleküle des gelösten Stoffes bewegen sich freiwillig von der konzentrierten in die verdünntere Lösung, bis das Konzentrationsgefälle ausgeglichen ist.
 - Diffusion ist abhängig von der Größe des Moleküls, der Temperatur, der Viskosität des Lösungsmittels und der Porengröße.
- **Dialyse:** Trennung zweier Lösungen durch eine halbdurchlässige Membran (Porengröße ca. 10 nm)
 - läßt niedermolekulare Stoffe durch und hält Makromoleküle zurück
 - große physiologische Bedeutung: Dialyse-Membranen in den Nieren (entfernen niedermolekulare Stoffwechselendprodukte aus dem Blut)
 - medizinische Bedeutung: Dialysator, Blutwäsche bei Nierenversagen, Dialyse des Patientenblutes mit physiologischer Kochsalzlösung
- **Osmose:** ähnliches Prinzip wie bei der Dialyse, nur mit kleineren Porengrößen, so daß nur noch das Lösungsmittel durchtreten kann
 - Durch das Konzentrationsgefälle (osmotischer Druck) dringt solange Lösungsmittel durch die Membran in die konzentriertere Lösung, bis der Konzentrationsunterschied ausgeglichen ist oder der sich in der Zelle aufgebaute hydrostatische Druck dem osmotischen Druck gleich wird.
 - Osmotische Druck: $p_{\text{osm}} = c_{\text{Stoff}} \cdot R \cdot T$
 - Osmotischer Druck ist abhängig von: Zahl der Teilchen, Temperatur.
 - physiologische Bedeutung: Aufrechterhaltung der Isotonie (0,9%ige NaCl-Lösung) bei Infusionen, Platzen von Erythrozyten bei Hypotonie



- **Donnan-Gleichgewicht:** Ionengleichgewicht, bei dem an einer semipermeablen Membran Diffusion durch die Membran gegen den osmotischen Druck realisiert wird
 - bei Beteiligung sehr großer Ionen (z.B. Poly-Ionen oder Proteine), die aufgrund ihrer Größe nicht durch die Membran diffundieren können
 - Diffusion erfolgt solange, bis das **Produkt** der wanderfähigen Ionen auf beiden Seiten der Membran gleich ist

Beispiel:



- Donnan-Gleichgewicht:

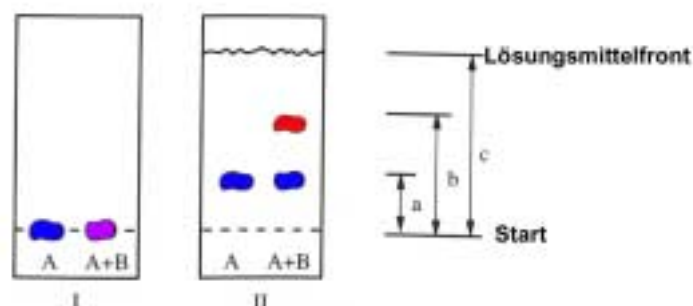
$$[\text{Konz. K}^+ \text{ in I}] \cdot [\text{Konz. Cl}^- \text{ in I}] = [\text{Konz. K}^+ \text{ in II}] \cdot [\text{Konz. Cl}^- \text{ in II}]$$

- Der osmotische Druck wurde durch die Gleichgewichtseinstellung des Donnan-Gleichgewichts aufgebaut.
- Die ungleiche Ladungsverteilung entlang der Membran führt zur Ausbildung eines elektrischen Potentials (Membranpotential), das von der Verteilung der K⁺-Ionen innen und außen abhängt.
- Donnan-Verteilungen sind von großer physiologischer Bedeutung und bauen sich z.B. zwischen dem intrazellulären und dem extrazellulären Raum auf.
- Donnan-Potentiale spielen bei der Reizleitung in Nervenzellen eine große Rolle.

Verteilung eines Stoffes zwischen einer festen und einer mobilen Phase (Chromatographie)

- häufig angewendetes Verfahren zur Stofftrennung
- beruht auf der Verteilung einer Substanz oder mehrerer Substanzen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase
- Die Einzelkomponenten eines Gemisches werden durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase beim Durchlaufen einer Chromatographiestrecke unterschiedlich stark zurückgehalten (Retention).
- Die stattfindenden Wechselwirkungen sind Adsorption, hydrophobe Wechselwirkungen, Ionenaustausch.

Prinzip der Dünnschichtchromatographie:



Prinzip der Säulenchromatographie:

