

Inhaltsverzeichnis

1	Praktikumsorganisation und Sicherheitsbelehrung	
1.1	Allgemeiner Arbeitsablauf	1
1.1.2	Protokollführung	1
1.1.3	Arbeitsplatzausrüstung	2
1.2	Sicherheitsbelehrung	4
1.2.1	Laborordnung	4
1.2.2	Gefahrensymbole	5
1.2.3	Gefahrenhinweise (R-Sätze)	8
1.2.4	Kombination der R-Sätze	9
1.2.5	Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	10
1.2.6	Kombination der S-Sätze	12
1.2.7	Liste der Reagenzien	13
2	Erste Arbeitstechniken (1. Halbtage)	
2.1	Das Arbeiten mit dem Gasbrenner	17
2.1.1	Funktionsbeschreibung	17
	1. Inbetriebnahme des Gasbrenners und qualitative Untersuchung der Temperaturverteilung in einer Gasflamme	18
2.1.2	Erhitzen mit dem Gasbrenner	20
	2. Wasserkochen im Reagenzglas	20
2.2	Glasbearbeitung	21
	3. Glasbearbeitung	23
2.3	Bohren von Stopfen	23
	4. Bohren eines Stopfens	24
2.4	Filtrieren	24
3	Allgemeine Kennzeichen chemischer Reaktionen	
3.1	Der stoffliche und energetische Aspekt (2. Halbtage)	26
	1. Verbrennung von Magnesium	27
	2. Lösen von Kalk mit Salzsäure	28
	3. Eine endotherme Reaktion: die Silberfotografie	29
	Exkurs: Fotografie	29
	4. Lösen von Natriumhydroxid	30
	5. Wärmetönung beim Verdünnen konzentrierter Schwefelsäure	32

6. Hygroskopische Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure	33
7. Lösen von Ammoniumnitrat (Prinzip einer Kältepackung)	34
8. Bildung einer unterkühlten Natriumacetat-Schmelze (Prinzip einer Wärmepackung)	35
9. Die Neutralisation	36
10. Eine reversible Reaktion: Die Hydratation von Kupfersulfat	36
11. Reaktion von Eisen mit Kupfersulfat (Zementation von Kupfer)	37
12. Gesetz von der Erhaltung der Masse bei der Bildung eines Niederschlags	37
3.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen (3. Halbtage)	39
1. Knallgasreaktion (ein Beispiel für eine schnelle Reaktion)	43
2. Reaktion von Natriumthiosulfat mit Salzsäure (Beispiel einer langsamen Reaktion)	44
3. Auflösen von Magnesium in Säure bei unterschiedlichen Temperaturen	45
4. Auflösen von Magnesium in Säuren unterschiedlicher Konzentration	45
5. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid	46
6. Enzymatische Katalyse bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid	48
7. Reaktionsweg der Katalyse	48
8. Reaktionsgeschwindigkeit und Autokatalyse bei der Reaktion von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat	49
9. Mehlstaubexplosion (Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberflächengröße der Reaktanden)	50
3.3 Das chemische Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz	51
3.3.1 Einleitung	51
3.3.2 Gruppenpuzzle „Chemisches Gleichgewicht“	53
Gruppe 1: Simulation des chemischen Gleichgewichts und das MWG	55
Gruppe 2: Die Konzentration beeinflusst das chemische Gleichgewicht	60
Gruppe 3: Unter Druck bewegt sich einiges	65
Gruppe 4: Die Temperatur beeinflusst das chemische Gleichgewicht	71
3.3.3 Die gravimetrische Methode (4. Halbtage)	77
1. Bestimmung von Eisen	79
2. Bestimmung von Magnesium	80
3. Bestimmung von Barium	81

4 Säure-Base-Reaktionen

4.1 Einführung (5.-7. Halbtage)	83
<i>Exkurs: Saurer Regen</i>	83
1. <i>pH-Wert-Bestimmungen</i>	85
2. <i>Vergleich der Säurestärke von zwei gleichkonzentrierten Säuren</i>	85
3. <i>Abhängigkeit des Protolysegrades von der Verdünnung</i>	86
4. <i>pH-Werte von wässrigen Salzlösungen</i>	87
5. <i>Amphoterer Verhalten von Aluminiumhydroxid</i>	87
6. <i>Puffer und ihre Wirkung</i>	88
<i>Weiterführende Aufgabe: Puffervermögen von Böden</i>	89
7. <i>Herstellen einer Pufferlösung mit bestimmtem pH-Wert</i>	92
<i>Exkurs: Puffer</i>	93
8. <i>Rotkohlsaft als Indikator</i>	95
4.2 Säure-Base-Titrationen	96
4.2.1 <i>Säure-Base-Titration mit Indikator</i>	99
<i>Weiterführende Aufgabe: Maßanalytische Bestimmung von Speiseessig</i>	100
4.2.2 <i>Säure-Base-Titration am Computer</i>	103
4.3 Quantitative Analysen von Alltagssubstanzen (8.-9. Halbtage)	103
4.3.1 <i>Bestimmung der Härte von Trink- und Brauchwässern</i>	104
4.3.2 <i>Bestimmung von Calcium und Carbonat in Eierschalen</i>	108
4.3.3 <i>Säurebindekapazität von Antacida</i>	112

5 Komplexchemie

5.1 Einleitung	116
5.1.1 <i>Bedeutung von Komplexverbindungen</i>	116
5.1.2 <i>Was über Komplexverbindungen vermittelt werden soll</i>	117
5.2 Grundlagen (10.-12. Halbtage)	117
1. <i>Amminkomplexe, Hydroxokomplexe und Hydroxide und ihre pH-Abhängigkeit</i>	117
2. <i>Chloro- und Iodokomplexe, schwerlösliche Halogenide und ihre Konzentrationsabhängigkeit</i>	118
3. <i>Die Komplexstabilität von Fe(III)-Komplexen</i>	119
4. <i>Stabilität von Silber-Komplexen</i>	119
5. <i>Herstellung von Komplexsalzen</i>	120

6.	<i>Bestimmung der Kristallfeldaufspaltung bei den Hexaaquakomplexen</i> <i>$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$</i>	122
7.	<i>Photometrische Analyse</i>	122
5.3	Komplexometrische Analysen (13.-15. Halbtage)	125
5.3.1	Durchführen einer Lehranalyse	126
1.	<i>Bestimmung von Magnesium</i>	126
2.	<i>Bestimmung von Calcium</i>	126
3.	<i>Bestimmung von Aluminium</i>	126
4.	<i>Bestimmung von Zink</i>	127
5.3.2	Projekt „Wasserhärte“	127
	<u><i>Bestimmung der Gesamthärte von Wasser</i></u>	127
1.	<i>Bestimmung der Summe an Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen</i>	128
2.	<i>Bestimmung des Calcium-Gehaltes</i>	129
	<u><i>Komplexbildner in Waschmitteln</i></u>	130
	<i>Exkurs: Waschmittel</i>	130
1.	<i>Wasserhärte und Komplexierung</i>	132
2.	<i>Bestimmung der Austauschkapazität von Zeolith A</i>	133
3.	<i>Titrimetrische Bestimmung des SASIL-Anteils in Waschmitteln</i>	134
5.3.2	Projekt „Mineralstoffe in Arznei- und Lebensmitteln“	135
1.	<i>Bestimmung von Calcium und Magnesium in Mineralstofftablets</i>	135
2.	<i>Eisenbestimmung in Nutella</i>	137
	<i>Exkurs: Eisen als essentielles Spurenelement</i>	137
3.	<i>Essigsäure Tonerde – Herstellung und Qualitätskontrolle</i>	140
6	Redoxreaktionen	
6.1	Grundlagen (16. Halbtage)	144
1.	<i>Vielseitige Redoxchemie</i>	144
2.	<i>Redoxchemie der Halogene</i>	147
	<i>Exkurs: Petrischalenexperimente in der Overhead-Projektion</i>	150
6.2	Durchführung quantitativer Analysen (17.-18. Halbtage)	153
6.2.1	Permanganometrische Titrations	153
	<u><i>Lehranalyse: Analyse einer Calcium-Lösung</i></u>	154
	<u><i>Anwendungsorientierte Analysen:</i></u>	155
1.	<i>Bestimmung von Wasserstoffperoxid</i>	155
2.	<i>Bestimmung des Aktivsauerstoffs im Bleichmittel Natriumperborat</i>	157

6.2.2	Iodometrische Titrationen	158
	<i>Lehranalysen:</i>	158
1.	<i>Iodometrische Analyse einer Glucose-Lösung</i>	158
2.	<i>Iodometrische Analyse einer Kupfer-Lösung</i>	160
	<i>Anwendungsorientierte Analysen:</i>	161
1.	<i>Quantitative Bestimmung von Vitamin C</i>	161
	<i>Weiterführende Aufgabe: Vitamin-C-Analytik</i>	162
2.	<i>Iodometrische Bestimmung des Gehalts an schwefliger Säure in Wein</i>	165
7	Elektrochemie	
7.1	Einführung	167
7.2	Vorstellung der Arbeitsmethode „Stationenarbeit“	167
7.3	Arbeitsmaterialien	169
	19. Halbtage	
	<u>Station 1: Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit</u>	171
1.1	Einführung	171
1.2	Theorie	171
1.2	Versuche	172
1.	<i>Abhängigkeit der Leitfähigkeit von verschiedenen Größen</i>	172
2.	<i>Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration</i>	174
3.	<i>Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte bei gleicher Konzentration</i>	174
	<u>Station 2: Konduktometrische Titrationsen</u>	176
2.1	Einführung	176
2.2	Theorie	176
2.3	Versuche	178
1.	<i>Leitfähigkeitstiteration von Hydrogencarbonat in Mineralwasser</i>	178
2.	<i>Bestimmung der Säurekonzentration in einem Cola-Erfrischungsgetränk</i>	179
2.4	<i>Zusatzaufgabe: Konduktometrische Titration eines Säuregemisches</i>	179
	<u>Station 3: Elektrolyse und elektrischer Strom durch deren Umkehrung</u>	181
3.1	Einführung	181
3.2	Versuche	181
1.	<i>Reaktion von Brom und Zink in Wasser</i>	181
2.	<i>Elektrolyse einer Zinkbromidlösung an Kohleelektroden</i>	182
3.	<i>Umkehrung der ZnBr₂-Elektrolyse</i>	183
4.	<i>Die Zink/Brom-Batterie</i>	184

20. Halbtage

<u>Station 1: Elektrolyse und Faraday-Gesetze</u>	185
<u>Station 2: Elektrogravimetrische Analyse von Kupfer oder Blei</u>	188
<u>Station 3: Die Fällungs-/Redoxreihe der Metalle</u>	190
3.1 Einführung	190
3.2 Versuch	190
<i>Fällungsreihe der Metalle</i>	190
3.3 Theorie	191
<u>Station 4: Das Daniell-Element</u>	193
4.1 Einführung	193
4.2 Versuche	193
1. Spannungsmessung zwischen einer Kupfer- und einer Zink-Halbzelle – das Daniell-Element	193
2. Die Reaktionen im galvanischen Element $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	195

21. Halbtage

<u>Station 1: Die Spannungsreihe der Metalle – die Erweiterung der Fällungsreihe</u>	197
1.1 Einführung	197
1.2 Versuch	197
<i>Die Spannungsreihe der Metalle</i>	197
<u>Station 2: Das Messen von Normalpotentialen und die Erweiterung der Spannungsreihe durch Nichtmetalle</u>	199
2.1 Einführung	199
2.2 Versuche	199
1. Messen von Normalpotentialen mit der Normal-Wasserstoffelektrode	199
2. Potentialdifferenzen zwischen Kupferhalbzellen mit verschiedenen Kupferkomplexen	203
3. Die Stellung der Halogene in der Spannungsreihe	204
<u>Station 3: Die Silber-/Silberchlorid-Elektrode und die Elektrodenpotentiale weiterer Redoxpaare</u>	206
3.1 Einführung	206
3.2 Versuche	206
1. Herstellung einer Silber-/Silberchlorid-Elektrode mit konstantem Potential	206
2. Normalpotential bei der Ionenumladung $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	207
3. Ionenumladung $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	207
<u>Station 4: Lernkontrolle</u>	209
4.1 Aufgaben	209
4.2 Lösungen	210

22. Halbttag

<u>Station 1: Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials – Einführung der Nernst-Gleichung</u>	212
1.1 Einführung	212
1.2 Versuche	212
1. <i>Potentialdifferenz zwischen Ag-Elektroden, die in verschiedenen konzentrierte Silbernitrat-Lösungen eintauchen</i>	212
2. <i>Potentialdifferenzen zwischen Cu-Elektroden in verschiedenen konzentrierten Kupfernitrat-Lösungen</i>	214
<u>Station 2: Funktionsweise der Glaselektrode</u>	219
2.1 Einführung	219
2.2 Theorie	219
<u>Station 3: Potentiometrische Titration</u>	221
3.1 Einführung	221
3.2 Versuch	221
<i>Bestimmung der Ag^+-Ionenkonzentration einer Lösung</i>	221
<u>Station 4: Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen</u>	223
<u>Station 5: Lernkontrolle</u>	224
5.1 Aufgaben	224
5.2 Lösungen	225

23. Halbttag

<u>Station 1: Elektrochemische Stromquellen - Batterien</u>	227
1.1 Einführung	227
1.2 Das Leclanché-Element – die Trockenbatterie	227
<i>Versuch: Modell einer Trockenbatterie</i>	227
<i>Lernkontrolle</i>	229
1.3 Alkali/Mangan-Batterie	231
1.4 Die Zink/Luft-Batterie	231
<i>Modellversuch</i>	231
1.5 Lithium-Batterien	232
<u>Station 2: Elektrochemische Stromquellen - Akkumulatoren</u>	233
2.1 Einführung	233
2.2 Modellversuch: Der Bleiakkumulator	233
2.3 Nickel-Cadmium- und Nickel-Eisen-Akkumulatoren	234
<u>Station 3: Elektrochemische Stromquellen - Brennstoffzellen</u>	236
<i>Modellversuch: Die alkalische Brennstoffzelle</i>	236

<u>Station 4: Zersetzungsspannungen bei Elektrolysen und die Chlor-Alkali-Elektrolyse</u>	239
4.1 Die Problematik der Überspannung	239
<i>Versuch 1: Elektrolyse einer Zinkchlorid-Lösung</i>	239
<i>Versuch 2: Zersetzungsspannung von Salzsäure an einer Platin- und einer Kohleelektrode</i>	240
<i>Versuch 3: Zersetzungsspannung von Salzsäure an zwei Kohleelektroden</i>	242
4.2 Die Chlor-Alkali-Elektrolyse	243
<i>Versuch 1: Elektrolyse einer Kochsalzlösung</i>	243
<i>Versuch 2: Elektrolyse einer NaCl-Lösung nach dem Diaphragmaverfahren</i>	244
<i>Das Diaphragma-Verfahren</i>	246
<i>Membran-Verfahren</i>	246
<i>Amalgam-Verfahren</i>	246
24. Halbtage	
<u>Station 1: Aluminium-Herstellung</u>	248
1.1 Allgemeines	248
1.2 Vom Bauxit zum Aluminium	248
1.3 Das Eloxal-Verfahren	251
<i>Modellversuch: Eloxieren von Aluminium</i>	251
<u>Station 2: Kupfer-Gewinnung</u>	253
2.1 Vom Kupfererz zum Rohkupfer	253
2.2 Raffination von Kupfer	253
<u>Station 3: Korrosion und Korrosionsschutz</u>	255
3.1 Einleitung	255
3.2 Versuche	255
1. <i>Kontaktkorrosion von Eisen</i>	255
2. <i>Sauerstoffkorrosion von Eisen</i>	257
3. <i>Schutz von Eisen durch Kontakt mit Zink, Verzinken von Eisen</i>	258
4. <i>Die Magnesium-Opferanode</i>	259
3.3 Lernkontrolle	261
<i>Exkurs: Petrischalenexperimente in der Overhead-Projektion</i>	263
Abbildungsverzeichnis	265
Literaturverzeichnis	267

1 Praktikumsorganisation und Sicherheitsbelehrung

1.1 Organisation des Praktikums

1.1.1 Allgemeiner Arbeitsablauf

Für die Zeit des Praktikums erhält jeder Student einen Arbeitsplatz mit einer Grundausrüstung an Geräten (s. *Arbeitsplatzausrüstung*). Diese müssen am Ende des Praktikums komplett zurückgegeben werden. Sollten Geräte fehlen oder beschädigt sein, so sind diese vom Studenten zu ersetzen.

Als Arbeitskleidung ist ein Kittel aus Baumwolle zu tragen. Arbeitsmäntel aus Chemiefaser sind dagegen nicht zulässig, da sie bei Bränden schlimme Wunden verursachen können. Des weiteren ist innerhalb des Labors stets eine Sicherheitsbrille mit Seitenschutz zu tragen. Dies gilt auch für Brillenträger.

Während der Laborzeiten werden die im Skript beschriebenen Versuche durchgeführt. Dies erfolgt je nach Angabe entweder allein oder in kleinen Gruppen. Als Vorbereitung für den jeweiligen Praktikumstag sollten mit Hilfe entsprechender Literatur die Grundlagen erlernt und die Versuchsvorschriften durchgearbeitet werden. Nach einem Praktikumstag sind die Versuchsergebnisse und eventuelle Änderungen bei der Durchführung zu protokollieren. Dabei sollen die Rechnungen sorgfältig ausgeführt werden. Als Übung werden die jeweiligen Fragen und Aufgaben bearbeitet.

Ein Protokoll muss am jeweils folgenden Praktikumstag abgegeben werden. Verspätungen sind nicht zulässig.

1.1.2 Protokollführung

Es empfiehlt sich, die Protokolle folgendermaßen zu gliedern:

- **Überschrift**
- **Theoretische Grundlagen** (Zusammenstellung der zugrundeliegenden Prinzipien und der wichtigsten chemischen und mathematischen Zusammenhänge)
- **Versuchsaufbau** (Aufstellung der benötigten Geräte und Chemikalien unter Einbeziehung der Einwaage bei Maß- und Kalibrierlösungen, evtl. eine Skizze des Versuchsaufbaus)
- **Versuchsdurchführung** (zusammenhängende Beschreibung der durchgeführten Tätigkeiten mit Mengen- und Zeitangaben)
- **Auswertung** (Darstellung der Ergebnisse, nachvollziehbare Berechnungen, tabellarische Aufstellung von Messwerten, daraus folgende Resultate)
- Lösung zusätzlicher **Aufgaben**
- evtl. **Anmerkungen**

1.1.3 Arbeitsplatzausrüstung

Glasgeräte:

Bechergläser: 1 · 600 ml
 1 · 400 ml
 2 · 250 ml
 3 · 100 ml
 4 · 50 ml

Erlenmeyerkolben: 3 · 300 ml
 3 · 100 ml
 3 · 50 ml

3 dazu passende Stopfen

Messkolben: 3 · 250 ml
 3 · 100 ml
 2 · 50 ml

Messzylinder: 1 · 10 ml
 1 · 50 ml
 1 · 100 ml

Vollpipetten: 1 · 10 ml
 1 · 20 ml
 2 · 25 ml
 1 · 50 ml

1 Bürette mit Trichter

6 Uhrgläser in 3 verschiedenen Größen

1 Saugflasche mit Olive und passender Gummimanschette

Gummimanschette

1 Vorstoß mit passender Gummimanschette

2 Glasfiltertiegel G3

2 Glasfiltertiegel G4

2 Analysentrichter

1 Exsikkator (klein)

Porzellangeräte:

2 Schmelztiegel mit Deckel und Tiegelschuh

2 Porzellanfiltertiegel A 1

2 Porzellanfiltertiegel A 2

1 Porzellanwägeschiffchen

1 Reibschale (90 mm) mit Pistill

1 Abdampfschale (127/100 ml)

Stativmaterial:

1 Stativstange mit Fuß

3 Doppelkreuzmuffen

2 Stativklammern

2 Bürettenklammern

Gasbrenner und Zubehör:

1 Bunsen- oder Teclubrenner mit Schlauch

1 Dreifuß

1 Tondreieck

Verschiedenes:

1 Tiegelzange

1 Löffelspatel

1 Metallspatel

1 Pinzette

1 Gummiwischer

1 Reagenzglasgestell

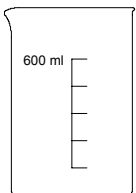
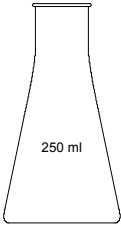
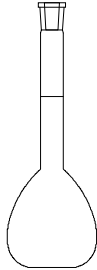
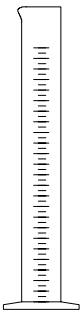
1 Filtrierstativ

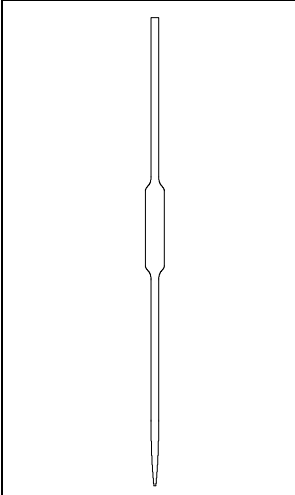
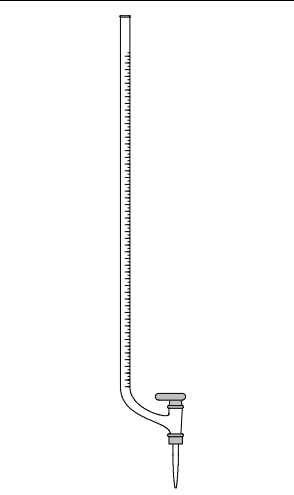
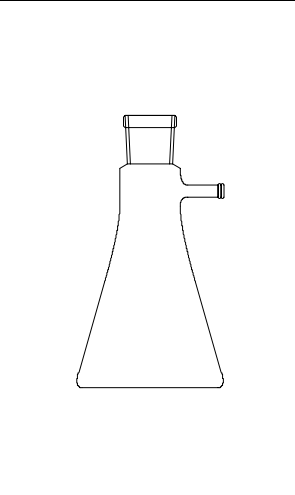
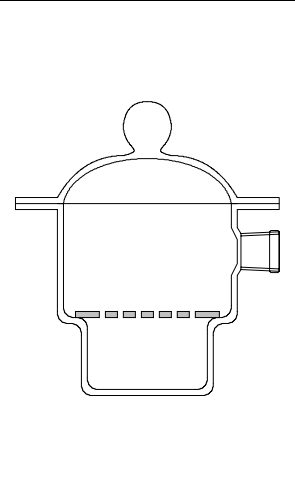
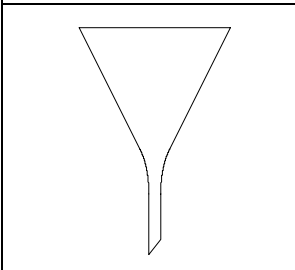
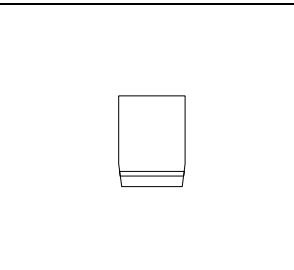
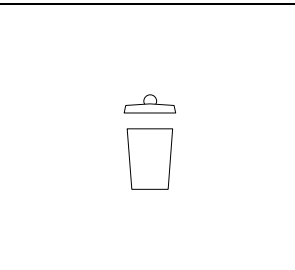
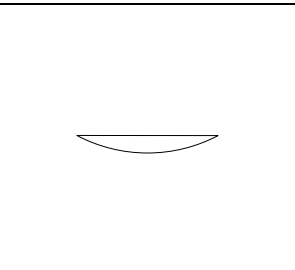
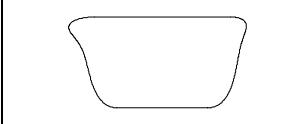
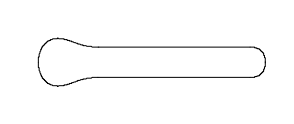
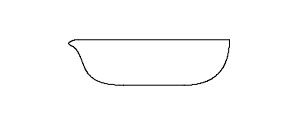
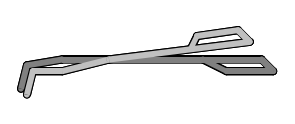
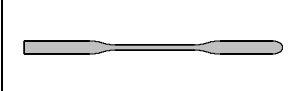
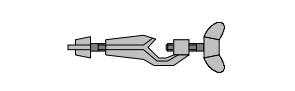
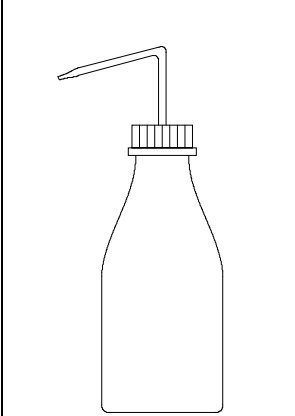
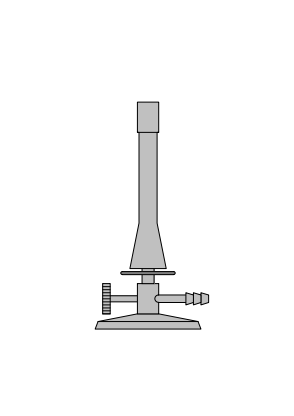
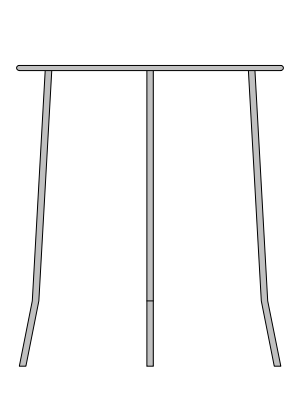
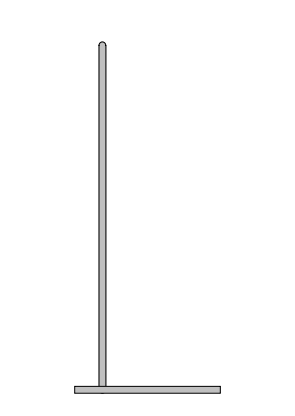
1 PE-Spritzflasche

1 Hülle für Indikatorpapier

1 Vakuumschlauch

1 Thermometer

Becherglas	Erlenmeyerkolben	Messkolben	Messzylinder
			

Vollpipette	Bürette	Saugflasche	Exsikkator
			
Analysentrichter	Glasfiliertiegel	Schmelztiegel mit Deckel	Uhrglas
			
Reibschale (Mörser)	Pistill	Abdampfschale	Tiegelzange
			
Metallspatel	Löffelspatel	Stativklemme	Doppelkreuzmuffe
			
Spritzflasche	Gasbrenner	Dreifuß	Stativ
			

1.2 Sicherheitsbelehrung

1.2.1 Laborordnung

Um Naturgesetze und chemische Grundlagen zu erlernen, lässt es sich oft nicht umgehen, mit Substanzen und Geräten zu arbeiten, die bei unsachgemäßem Gebrauch eine Gefahr für Personen und Umwelt darstellen können. Die Handhabung solcher Gefahrstoffe und Instrumente muss daher während der Ausbildung immer wieder geübt werden.

Zur Minderung des Gefahrenpotentials im Labor sind einige besonders wichtige Verhaltensregeln in der nachfolgenden Laborordnung zusammengefasst. Bitte lesen Sie diese Regeln aufmerksam durch und handeln Sie danach! Bedenken Sie auch, dass bei Unfällen nur dann für Sie Versicherungsschutz besteht, wenn Sie diese Richtlinien eingehalten haben. Bei Nichtbefolgen können Sie für den entstandenen Schaden haftbar gemacht werden. **Folgende Vorschriften sind unbedingt zu beachten:**

1. Der Aufenthalt in den Praktikumsräumen ist nur den Praktikumssteilnehmern erlaubt.
2. Grundsätzlich darf nur unter Aufsicht experimentell gearbeitet werden. Es dürfen nur die Versuche durchgeführt werden, die von der Laboraufsicht genehmigt sind.
3. Die Experimentalarbeiten sind so auszuführen, dass für niemanden eine Gefährdung eintritt.
4. **Rauchen, Essen und Trinken sind in den Praktikumsräumen verboten!** Garderobe und Taschen sind möglichst aus dem Labor fernzuhalten.
5. Um die Gefahr von Augenverletzungen zu vermindern, hat jeder Praktikant in allen Laboratoriumsräumen ständig eine Schutzbrille zu tragen! Für Verätzungen der Augen steht eine Augendusche zur Verfügung. Im Notfall muss damit mindestens 10 Minuten ausgewaschen werden (ggf. zieht ein Helfer die Augenlider auseinander), danach ist unbedingt und unverzüglich ein Arzt aufzusuchen!
6. Jeder Praktikant ist gehalten, sich über den Aufbewahrungsort der dem Arbeitsplatz nächstliegenden Verbandskästen, Feuerlöschgeräte (CO₂-Löcher, Löschdecken) sowie über die Handhabung der Löschbrausen zu informieren. Die Laboraufsicht ist unverzüglich zu informieren, wenn ein Löschgerät benutzt wurde oder nicht ordnungsgemäß funktioniert. Bei Bränden ist ohne Panik möglichst schnell und umsichtig zu handeln. **Lange Haare sind wegen Brandgefahr zusammenzubinden!**
7. Beim Arbeiten mit brennbaren Flüssigkeiten in Mengen bis zu 50 ml sind sämtliche offene Flammen im Umkreis von mindestens 2 Metern zu löschen. Größere Mengen als 50 ml an brennbaren Flüssigkeiten dürfen nur in einem (eingeschalteten) Abzug gehandhabt werden, in dem sich kein offenes Feuer befindet. Die Flaschen sind nach Entnahme der Flüssigkeiten sofort wieder zu verschließen (Lösungsmitteldämpfe sind schwerer als Luft und können auf den Arbeitsflächen entlang kriechen). Es ist verboten, brennbare Flüssigkeiten in den Unterschränken aufzubewahren. Arbeitsgänge mit brennbaren Flüssigkeiten bedürfen ständiger Überwachung. **Das Erhitzen von organischen Lösungsmitteln in offenen Gefäßen oder auf offener Flamme ist verboten!**
8. Konzentrierte Salzsäure, konz. Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, konz. Essigsäure und konz. Ammoniaklösung dürfen nur in den Abzügen aufbewahrt und gehandhabt

werden. Arbeiten, bei denen giftige, reizende oder übelriechende Gase oder Dämpfe verwendet oder entwickelt werden (z.B. bei der Darstellung und dem Einleiten von Schwefelwasserstoff oder bei der Durchführung von Schmelzaufschlüssen), sind in den Abzügen durchzuführen. Die Abzugsfenster sind dabei so weit wie möglich zu schließen. **Der Praktikumssteilnehmer hat sich zu überzeugen, dass der Abzugsmotor eingeschaltet (Kontrolllampe und Motorgeräusch) und die Abzugsklappe geöffnet ist.**

9. Wegen Verunreinigungsgefahr der Reagenzien ist die direkte Benutzung von Vorratsflaschen anstelle des Reagenziensatzes beim experimentellen Arbeiten verboten! Für die Reinhaltung und Füllung des jeweiligen Satzes sind die Praktikanten selbst verantwortlich. Chemikalien dürfen aus den Vorratsflaschen nur mit einem sauberen, trockenen Spatel oder mit einer sauberen, trockenen Pipette entnommen werden. Beim Abfüllen von Flüssigkeiten und Feststoffen sind Trichter zu verwenden.
10. Erfahrungsgemäß verwendet der Anfänger viel zu große Substanzmengen. **Bitte sparen Sie an Chemikalien, wo immer es möglich ist. Abfälle sind jeweils nach Anweisung zu entsorgen.** Durch sparsame Verwendung von Chemikalien und gewissenhafte Entsorgung leisten Sie einen aktiven Beitrag zum Umweltschutz! Die Ausgüsse und das Kanalnetz sind vor Verunreinigung und Verstopfung zu schützen.
11. Bitte helfen Sie mit, unnötigen Verbrauch von Gas, Strom und Wasser zu vermeiden. **Am Ende eines Praktikumstages sind alle Gas- und Wasserhähne zu schließen, außerdem müssen die Elektrostecker aus den Steckdosen gezogen werden.** Arbeitsplätze und Abzüge sind stets sauber zu halten und nach Beendigung der Arbeiten soweit wie möglich abzuräumen. Alle Gefäße oder Apparaturen, die nach dem Praktikumsende stehen bleiben sollen, sind mit Namensschild und Datum zu versehen.
12. Alle allgemeinen Geräte sind mit Sorgfalt zu behandeln. Speziellen Bedienungsanweisungen ist Folge zu leisten. Auftretende Mängel sind sofort der Laboraufsicht mitzuteilen. [1]

1.2.2 Gefahrensymbole

Als erste Information über die Gefährlichkeit im Labor zur Verfügung stehender Stoffe dient die auf dem Vorratsbehälter angebrachte Kennzeichnung. Besonders auffällig sind die orangefarbenen Gefahrensymbole, deren Bedeutung nachfolgend erläutert wird.

Bezeichnung	Symbol	Einstufung	Vorsicht!	Beispiel
F: Leichtentzündlich (feuergefährlich)		Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt unter 21°C, die aber nicht hochentzündlich sind. Feste Stoffe und Zubereitungen, die durch kurzzeitige Einwirkung einer Zündquelle leicht entzündet werden können und danach weiterbrennen oder weiterglimmen.	Von offenen Flammen, Funken und Wärmequellen fernhalten.	Benzin, Alkohol

Bezeichnung	Symbol	Einstufung	Vorsicht!	Beispiel
F+: Hochentzündlich	wie leichtentzündlich, aber F+	Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt unter 0°C und einem Siedepunkt von höchstens 35°C. Gase und Gasgemische, die bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur an der Luft entzündlich sind.	wie leichtentzündliche Stoffe, erhöhte Vorsicht	Ether
O: Brandfördernd		Organische Peroxide, die brennbar sind, auch wenn sie nicht mit brennbaren Materialien in Berührung kommen. Sonstige Stoffe und Zubereitungen, die in der Regel selbst nicht brennbar sind, aber bei Berührung mit brennbaren Materialien, überwiegend durch Sauerstoffabgabe, die Brandgefahr und die Heftigkeit eines Brandes beträchtlich erhöhen.	Nicht mit Brennstoffen mischen oder zusammen lagern.	Wasserstoffperoxidlösung, Kaliumnitrat
E: Explosionsgefährlich		Stoffe und Zubereitungen, die auch ohne Luftsauerstoff exotherm reagieren und die nach festgelegten Prüfbedingungen detonieren, schnell deflagrieren oder beim Erhitzen unter teilweisem Einschluss explodieren können.	Jeden Kontakt mit brennbaren Stoffen vermeiden. Ausgebrochene Brände können gefördert, die Brandbekämpfung erschwert werden.	Sprengstoffe, Munition
C: Ätzend		Zerstörung des Hautgewebes in seiner gesamten Dicke bei gesunder, intakter Haut oder wenn dieses Ergebnis vorausgesagt werden kann.	Durch besondere Schutzmaßnahmen Berührung mit Augen, Haut und Kleidung vermeiden. Dämpfe nicht einatmen! Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen!	Säuren, Laugen
Xi: Reizend		Ohne ätzend zu sein, können bei kurzzeitigem, länger andauerndem oder wiederholtem Kontakt mit Haut oder Schleimhaut Entzündungen hervorgerufen werden. Gefahr der Sensibilisierung bei Hautkontakt.	Berührung mit Augen und Haut vermeiden, Dämpfe nicht einatmen.	Batteriesäure, Abflussreiniger

Bezeichnung	Symbol	Einstufung	Vorsicht!	Beispiel
Xn: Gesundheitsschädlich (mindergiftig)		Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme durch die Haut kann akute oder chronische Gesundheitsschäden verursachen. Bei Anhaltspunkten für schwere, eventuell irreversible Gesundheitsschäden durch einmalige, wiederholte oder länger andauernde Aufnahme, insbesondere bei Verdacht von krebserzeugenden, erbgutverändernden und reproduktionstoxischen (fortpflanzungsgefährdenden) Wirkungen. Gefahr der Sensibilisierung durch Einatmen.	Kontakt mit dem menschlichen Körper ist zu vermeiden. Bei Stoffen, die in Verdacht stehen, krebserzeugend, erbgutverändernd oder reproduktionstoxisch (fortpflanzungsgefährdend) zu sein, wird auf diesen Umstand hingewiesen.	Bleiverbindungen im Akkumulator
T: Giftig		Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut in geringer Menge kann zu Gesundheitsschäden erheblichen Ausmaßes, eventuell mit Todesfolge, führen. Bei erheblichen Anhaltspunkten für schwere, eventuell irreversible Gesundheitsschäden durch einmalige, wiederholte oder länger andauernde Aufnahme, insbesondere bei krebserzeugenden, erbgutverändernden und reproduktionstoxischen (fortpflanzungsgefährdenden) Wirkungen.	Jeglicher Kontakt mit dem menschlichen Körper ist zu vermeiden. Bei Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen. Bei als krebserzeugend, erbgutverändernd oder reproduktionstoxisch (fortpflanzungsgefährdend) eingestuften Stoffen wird auf diese Gefahren hingewiesen. Beim Umgang mit diesen Stoffen sind besondere Vorschriften zu beachten!	Quecksilber (Fieberthermometer)
T+: Sehr giftig	ähnlich wie giftig, aber T+	Einatmen, Verschlucken oder Aufnahme über die Haut in sehr geringer Menge kann zu Gesundheitsschäden erheblichen Ausmaßes, eventuell mit Todesfolge, führen. Bei erheblichen Anhaltspunkten für schwere, eventuell irreversible Gesundheitsschäden durch einmalige, wiederholte oder länger andauernde Aufnahme.	Jeglicher Kontakt mit dem menschlichen Körper ist zu vermeiden. Bei Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen!	Quecksilberoxid (Knopfzellen)
N: Umweltgefährlich		Bei Freisetzung in die aquatische und nichtaquatische Umwelt kann eine Schädigung des Ökosystems durch Veränderung des Naturhaushalts sofort oder später herbeigeführt werden. Manche Stoffe oder ihre Umwandlungsprodukte können gleichzeitig verschiedene Kompartimente beeinträchtigen.	Je nach Gefährdungspotential nicht in Kanalisation, Boden oder Umwelt gelangen lassen. Besondere Entsorgungsvorschriften beachten!	Tetrachlorkohlenstoff („Tetra“, giftig und umweltgefährdend)

1.2.3 Gefahrenhinweise (R-Sätze)

Die tatsächliche Gefährdung durch einen Stoff ist neben den Gefahrensymbolen konkreter den **R-Sätzen (Risikosätze oder Gefahrenhinweise)** zu entnehmen. Die **S-Sätze (Sicherheitsratschläge)** geben Auskunft über erste Arbeitsschutzmaßnahmen.

R- und Sätze können jedoch aufgrund der gebotenen Kürze der Kennzeichnung nur erste Anhaltspunkte geben. Genauere Angaben finden sich in den Sicherheitsdatenblättern, die beim Hersteller eines Stoffes erhältlich sind. Welche R- und Sätze für einen Stoff gelten, ist in Chemikalienkatalogen nachzuschlagen und oft auch auf den Vorratsgefäßen zu lesen. Eine Auflistung aller R- und S-Sätze finden Sie nachfolgend [2].

R 1	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
R 2	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R 3	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
R 4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R 5	Beim Erwärmen explosionsfähig.
R 6	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R 7	Kann Brand verursachen.
R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R 9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R 10	Entzündlich.
R 11	Leichtentzündlich.
R 12	Hochentzündlich.
R 14	Reagiert heftig mit Wasser.
R 15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 15.1	Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R 17	Selbstentzündlich an der Luft.
R 18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R 21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R 23	Giftig beim Einatmen.
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R 25	Giftig beim Verschlucken.
R 26	Sehr giftig beim Einatmen.
R 27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R 28	Sehr giftig beim Verschlucken.
R 29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R 30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R 31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R 32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 36	Reizt die Augen.
R 37	Reizt die Atmungsorgane.
R 38	Reizt die Haut.
R 39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R 40	Irreversibler Schaden möglich.
R 41	Gefahr ernster Augenschäden.
R 42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R 44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
R 45	Kann Krebs erzeugen.
R 46	Kann vererbare Schäden verursachen.

R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R 51	Giftig für Wasserorganismen.
R 52	Schädlich für Wasserorganismen.
R 53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R 54	Giftig für Pflanzen.
R 55	Giftig für Tiere.
R 56	Giftig für Bodenorganismen.
R 57	Giftig für Bienen.
R 58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R 59	Gefährlich für die Ozonschicht.
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
R 64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R 65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

1.2.4 Kombination der R-Sätze

R 14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 15/29	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R 20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Berührung mit der Haut
R 20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berühren mit der Haut.
R 21/22	Gesundheitsschädlich bei Berühren mit der Haut und beim Verschlucken.
R 23/24	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berühren mit der Haut.
R 24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei der Berührung mit der Haut.
R 26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut.
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R 37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R 39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 39/23/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/23/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R 39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 39/26/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/26/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R 39/26/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R 40/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 40/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 40/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 40/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
R 40/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 40/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 40/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R 48/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R 48/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R 48/20/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
R 48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 48/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 48/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 48/23	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R 48/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
R 48/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
R 48/23/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
R 48/23/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
R 48/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R 48/23/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

1.2.5 Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

S 1	Unter Verschluss aufbewahren.
S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 3	Kühl aufbewahren.
S 4	Von Wohnplätzen fernhalten.
S 5	Unter...aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
S 5.1	Unter Wasser aufbewahren.
S 5.2	Unter Petroleum aufbewahren.
S 5.3	Unter Paraffinöl aufbewahren.
S 6	Unter...aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
S 6.1	Unter Stickstoff aufbewahren.
S 6.2	Unter Argon aufbewahren.

S 6.3	Unter Kohlendioxid aufbewahren.
S 7	Behälter dicht geschlossen halten.
S 8	Behälter trocken halten.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 12	Behälter nicht gasdicht verschließen.
S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
S 14	Von...fernhalten (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben)
S 14.1	Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten:
S 14.2	Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten:
S. 14.3	Von Eisen fernhalten:
S. 14.4	Von Wasser und Laugen fernhalten:
S. 14.5	Von Säuren fernhalten:
S. 14.6	Von Laugen fernhalten:
S. 14.7	Von Metallen fernhalten:
S. 14.8	Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten:
S. 14.9	Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten:
S. 14.10	Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten:
S. 14.11	Von brennbaren Stoffen fernhalten:
S 15	Vor Hitze schützen.
S 16	Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen!
S 17	Von brennbaren Stoffen fernhalten.
S 18	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
S 20	Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
S 21	Bei der Arbeit nicht rauchen.
S 22	Staub nicht einatmen.
S 23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben).
S 23.1	Gas nicht einatmen.
S 23.2	Dampf nicht einatmen.
S 23.3	Aerosol nicht einatmen.
S 23.4	Rauch nicht einatmen.
S 23.5	Dampf/Aerosol nicht einatmen.
S 24	Berührung mit der Haut vermeiden.
S 25	Berührung mit den Augen vermeiden.
S 26	Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
S 28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel...(vom Hersteller anzugeben).
S 28.1	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
S 28.2	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
S 28.3	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch Polyethylenglycol 400.
S 28.4	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
S 28.5	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
S 28.6	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
S 28.7	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S 30	Niemals Wasser hinzugießen.
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
S 35	Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
S 35.1	Abfälle und Behälter müssen durch Behandeln mit 2 %iger Natronlauge beseitigt werden.
S 36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
S 37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
S 38	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
S 39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 40	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit...reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
S 40.1	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
S 41	Explosions- und Brenngase nicht einatmen.

S 42	Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung(en) vom Hersteller angeben).
S 43	Zum Löschen...(vom Hersteller angeben) verwenden (wenn Wasser die erhöht, anfügen: „Kein Wasser verwenden“).
S 43.1	Zum Löschen Wasser verwenden.
S 43.2	Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
S 43.3	Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
S 43.4	Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
S 43.6	Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
S 43.7	Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
S 43.8	Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
S 46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
S 47	Nicht bei Temperaturen über...°C aufbewahren (vom Hersteller angeben).
S 48	Feucht halten mit...(geeignetes Mittel vom Hersteller angeben).
S 48.1	Feucht halten mit Wasser.
S 49	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
S 50	Nicht mischen mit...(vom Hersteller angeben).
S 50.1	Nicht mischen mit Säuren.
S 50.2	Nicht mischen mit Laugen.
S 50.3	Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.
S 51	Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
S 52	Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
S 53	Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisung einholen.
S 56	Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S 57	Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
S 59	Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
S 60	Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S 62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.

1.2.6 Kombination der S-Sätze

S 1/2	Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
S 3/7	Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
S 3/9/14	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von...aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/9/14.1	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S 3/9/14.2	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
S 3/9/14.3	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
S 3/9/14.4	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.5	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S 3/9/14.6	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.7	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S 3/9/14.8	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
S 3/9/14/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von...aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/9/14.1/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S 3/9/14.2/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren.

S 3/9/14.3/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
S 3/9/14.4/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.5/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S 3/9/14.6/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.7/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S 3/9/14.8/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
S 3/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 3/14	An einem kühlen, von...entfernten Ort aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/14.1	An einem kühlen, von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.2	An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.3	An einem kühlen, von Eisen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.4	An einem kühlen, von Wasser und Laugen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.5	An einem kühlen, von Säuren entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.6	An einem kühlen, von Laugen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.7	An einem kühlen, von Metallen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.8	An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen entfernten Ort aufbewahren.
S 7/8	Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
S 7/9	Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 7/47	Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über...°C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S 20/21	Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen.
S 24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
S 29/56	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 37/39	Bei der arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 47/49	Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über...°C (vom Hersteller anzugeben) aufbewahren.

1.2.7 Liste der Reagenzien

In dieser Tabelle sind sämtliche Reagenzien aufgelistet, die Sie im Praktikum verwenden werden. Sie sollten sich vor einem Praktikumstag stets über eventuelle Gefahren der Stoffe informieren. (Quelle: HessGISS Datenbank 1999, [2])

Stoffbezeichnung	Kennbuchstabe	R-Sätze	S-Sätze	Konzentrationsgrenzen
Aktivkohle				
Aluminiumoxid				
Aluminiumsulfat Monohydrat	Xi	41	26-39	

Stoffbezeichnung	Kennbuchstabe	R-Sätze	S-Sätze	Konzentrationsgrenzen
konz. Ammoniak-Lösung (w = 25 %, c = 13,4 mol/l)	C,N	34-50	26-36/37/39	Xi R36/37/39: 5 % < w < 10 %
verd. Ammoniak-Lösung (w = 3,5 %, c = 2 mol/l)				
Ammoniumacetat	Xi	36/37/38	26-36	
Ammoniumcarbonat	Xi	36/37/38	26-36	Xi: w > 20 %
Ammoniumchlorid	Xn	22-36	22	Xn: w > 25 %
Ammoniumnitrat	Xn	8-9	15-16-41	Xn: w > 25 %
Ammoniumthiocyanat	Xn	20/21/22-32	13	Xn: w > 25 %
Ascorbinsäure				
Bariumchlorid Dihydrat	T	20-25	45	Xn: w > 25 %
Bariumhydroxid-Lösung (c = 0,05 mol/l)	Xn	20/22	28	
Bleiacetat	T,N	61-33-40-48/22-50/53-62	53-45-60-61	
Bromthymolblau	Xi	10-36/38	26-36	
Calciumcarbonat				
Calconcarbonsäure				
Chloramin T	C	22-31-34-42	7-22-26-36/37/39-45	
Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat	O,Xn	8-22-36/37/38-43	17-26-36-37	
Di-Ammoniumhydrogenphosphat	Xi	36/37/38	26-36	
Di-Natriumhydrogenphosphat				
EDTA-Lösung (c = 0,1 mol/l)	Xn	22		
Eisen(II)-sulfat	Xn	22-36/37/38	26-36	Xn: w > 25 %
Eisen(III)-chlorid Hexahydrat	C	34	7/8-26-36/37/39-45	Xn: w > 25 %
Eisen(III)-nitrat Nonahydrat	O,Xi	8-36/37/38	17-26-36	Xi: w > 20 %
Eisen-Pulver	F	11	16	
Eisen-Späne				
Eisessig (w = 100 %, c = 17,6 mol/l)	Xi	10-35	23.2-26-45	Xi R34: 10 % < w < 25 %
verd. Essigsäure (w = 12 %, c = 2 mol/l)	Xi	36/38	23.2-26-45	
Ethanol (w = 96 %)	F	11	7-16	
Gelborange S				

Stoffbezeichnung	Kennbuchstabe	R-Sätze	S-Sätze	Konzentrationsgrenzen
Kaliumaluminiumsulfat Dodecahydrat			22-24/25	
Kaliumbromat	O,T	45-9-25	53-45	Xn: w > 25 %
Kaliumbromid	Xi	36/37/38	26-36	
Kaliumchromat	T,N	49-46-36/37/38-43-50/53	53-45-60-61	
Kaliumdichromat	T ⁺ ,N	49-46-21-37/38-41-43-50/53	53-45-60-61	
Kaliumfluorid	T	23/24/25	26-45	Xi: w > 20 %
Kaliumiodid	Xn	42/43	22-36/37	
Kaliumoxalat Dihydrat	Xn	21/22	24/25	Xn: w > 25 %
Kaliumpermanganat	O, Xn,N	8-22-50/53	60/61	Xn: w > 25 %
Kaliumthiocyanat	Xn	20/21/22-32	13	Xn: w > 25 %
Kohlendioxid			9	
Kupferspäne				
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat	Xn	22-36/38	22	Xn: w > 25 %
Kupfersulfat (wasserfrei)	Xn,N	22-36/38-50/53	22-60-61	Xn: w > 25 %
Magnesium-Band				
Mangan(II)-sulfat	Xn,N	48/20/22-51/53	22-61	Xn: w > 10 %
Mangandioxid	Xn	20/22	25	
Methylorange		10	24/25	
Methylrot			22-24/25	
Natriumacetat (wasserfrei)			22-24/25	
Natriumacetat Trihydrat				
Natriumbromid	Xi	36/37/38	26-36	
Natriumcarbonat Decahydrat	Xi	36	22-26	Xi: w > 20 %
Natriumchlorid				
Natriumdihydrogenphosphat				
Natriumhydrogencarbonat			22-24/25	
Natriumhydrogensulfat Monohydrat	Xi	41	24-26	
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45	
Natriumperborat Tetrahydrat	O,Xn	8-22-36/37/38	17-26-36	
Natriumperiodat	O,Xi	8-37/38	17	
Natriumsulfat (wasserfrei)			22-24/25	
Natriumthiosulfat Pentahydrat	Xi	36/37/38	26-36	

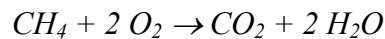
Stoffbezeichnung	Kennbuchstabe	R-Sätze	S-Sätze	Konzentrationsgrenzen
konz. Natronlauge (w = 40 %, c = 14,3 mol/l)	C	35	26-37/39-45	C R35: w > 5 %
verd. Natronlauge (w = 7,4 %, c = 2 mol/l)	C	35	26-37/37-45	Xi R36/38: 0,5 < w < 2 %
Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	T	49-25-43	53-36/37/39-45	
Oxalsäure Dihydrat	Xn	21/22	24/25	Xn: w > 5 %
Pentatriumtriphosphat				
o-Phenanthrolin Monohydrat			22-24/25	
Phenolphthalein in Ethanol/Wasser	F	11	7-16	
Phosphorsäure (w = 10 %, c = 1 mol/l)	Xi	36/38	26-45	
konz. Salpetersäure (w = 65 %, c = 14,4 mol/l)	C	35	23.2-26-36-45	C R34: 5 % < w < 20 %
verd. Salpetersäure (w = 12 %, c = 2 mol/l)	C	34	23.2-26-36-45	
konz. Salzsäure (w = 25 %, c = 7,7 mol/l)	C	34-37	26-45	Xi R36/37/38: 10 % < w < 25 %
verd. Salzsäure (w = 7 %, c = 2 mol/l)				
Sauerstoff	O	8	17	
konz. Schwefelsäure (w = 96 %, c = 18 mol/l)	C	35	26-30-45	C: w > 15 %
verd. Schwefelsäure (w = 9,3 %, c = 1 mol/l)	Xi	36/38	26-30-45	Xi: 5 % < w < 15 %
Silbernitrat	C,N	34-50/53	26-45-60-61	Xi: 5 % < w < 10 %
Stärke-Lösung				
Titan(III)-chlorid (w = 15 %)	C	34-37	26-36/37/39-45	
Wasserstoff	F ⁺	12	9-16-33	
Wasserstoffperoxid (w = 30 %)	C	34	3-28.1-36/39-45	Xi R36/38: 5 % < w < 20 %
Weinsäure	Xi	36/37/38	26-36	
Zinksulfat Monohydrat	Xi	36/38	22-25	Xn: w > 20 %

2 Erste Arbeitstechniken

1. Halbtage

2.1 Das Arbeiten mit dem Gasbrenner

Zur Wärmeerzeugung werden im Chemielabor neben elektrischen Heizgeräten Brenner für Erdgas (Methan) verwendet. Methan verbrennt bei ausreichender Sauerstoffzufuhr unter Energieabgabe zu Wasser und Kohlendioxid.



2.1.1 Funktionsbeschreibung

Bei dem Gasbrenner handelt es sich meistens um einen Teclu- oder einen Bunsenbrenner. Wie diese Brenner funktionieren, soll im folgenden beschrieben werden [1].

Im **Teclubrenner** gelangt das Gas bei geöffneter Schraube *a* durch das mit der Gasleitung verbundene Rohr *b* und eine dünne Bohrung *c* in das vertikale Rohr *d* (Schornstein). In diesem mischt es sich mit Luft, die durch die Öffnung *e* eintreten kann. Die Größe dieser Öffnung lässt sich durch die Rändelschraube *f* verändern.

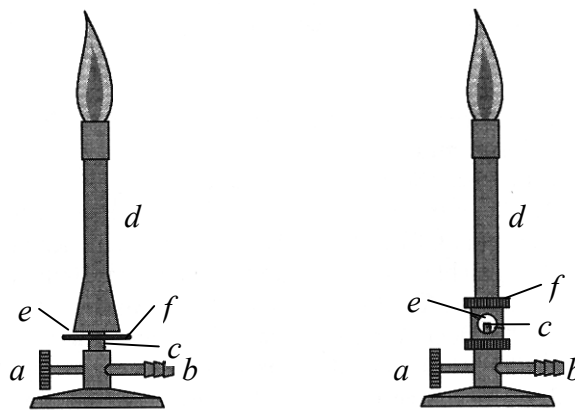


Abb. 2.1 Teclubrenner (links) und Bunsenbrenner (rechts).

Zur Inbetriebnahme des Brenners wird das ausströmende Gas bei geschlossener Rändelschraube (keine Sauerstoffzufuhr) angezündet. Es entsteht eine relativ kalte Flamme, die durch glühende Kohlenstoffteilchen gelb leuchtet. Anschließend wird die Rändelschraube so weit geöffnet, bis das gelbe Leuchten verschwunden ist. Die Flamme zeigt dann folgende Strukturierung:

- Der **Innenkegel** leuchtet hellblau und hat eine Temperatur von etwa 500 °C. Das Gas verbrennt hier nur unvollständig und enthält noch reduzierende Bestandteile (Reduktionszone).

- Der **Außenkegel** leuchtet nur schwach blau. In dieser Zone herrschen Temperaturen von etwa 1500 °C.
- Der **heißeste Punkt** der Flamme befindet sich kurz oberhalb (ca. 0,5 cm) des Innenkegels.
- Im **Flammensaum** sind die Temperaturen etwas geringer als im Inneren des Außenkegels. Es herrscht ein Überschuss an Luftsauerstoff (Oxidationszone).

Durch Drosselung der Gaszufuhr können die Flammentemperaturen vermindert werden. Erhitzen Sie Apparaturen jedoch nicht mit der gelb leuchtenden Flamme, da die Geräte dabei verrußen!

Bei zu starker Luftzufuhr schlägt der Brenner durch, d.h. das Gas brennt im inneren Teil des Brennerrohres direkt oberhalb der Bohrung *c*, wobei das Metall überhitzt wird. In diesem Fall muss der Brenner abgestellt (gelben Gashahn schließen) und nach dem Abkühlen mit geringerer Luftzufuhr betrieben werden. Bei zu hohem Gasdruck entfernt sich die Flamme vom Schornsteinrand, sie wird ausgeblasen.

Im **Bunsenbrenner** wird die Luftmenge durch eine drehbare, durchbohrte Hülse *f* reguliert. Die obigen Erläuterungen gelten sinngemäß auch für den Bunsenbrenner, der jedoch etwas niedrigere Flammentemperaturen als der Teclubrenner erreicht.

Eine besonders heiße Flamme erzielt der **Gebläsebrenner**, bei dem mit einem Kompressor Luft in die Flamme eingeblasen wird. Gebläsebrenner eignen sich besonders zur Glasbearbeitung.



1. Inbetriebnahme des Gasbrenners und qualitative Untersuchung der Temperaturverteilung in einer Gasflamme

Geräte und Chemikalien:

Gasbrenner, Holzstäbchen

Durchführung:

Anmerkung: Vergewissern Sie sich grundsätzlich vor dem Anzünden von Gasbrennern, dass keine brennbaren Substanzen in der Nähe sind (vor allem organische Lösungsmittel) und halten Sie Ihren Kopf nicht direkt über den Brenner! Lassen Sie in Betrieb befindliche Brenner nie ohne Aufsicht!

a) Die leuchtende Flamme:

Der Brenner wird durch einen Gas-Sicherheitsschlauch mit dem Gashahn verbunden und die Luftzufuhr unterbrochen. Der gelbe Gashahn und die Schraube am Brenner werden geöffnet und das ausströmende Gas am oberen Brennerrand entzündet.

Das Gas verbrennt mit gelber, leuchtender Flamme. Daher nennt man diese Flamme auch *Leuchtf Flamme*.

b) Die nicht leuchtende Flamme:

Während die Leuchtf Flamme des Brenners brennt, wird die Luftzufuhr unten am Brenner langsam geöffnet. Durch die einströmende Luft entsteht das deutlich hörbare Rauschen. Je weiter das Luftloch geöffnet wird, desto mehr Luft vermischt sich mit dem Gas. Das Gas verbrennt immer heftiger und die Flamme wird immer heißer. Aus der Leuchtf Flamme wird eine schwach blaue *Heizflamme*.

c) Die Flammenzonen:

Ein Holzstäbchen wird horizontal in die Gasflamme gehalten, bis es an den heißesten Stellen zu verkohlen beginnt. Zugluft ist bei dem Versuch zu vermeiden! Bringen Sie das Stäbchen in die a) leuchtende Flamme, ca. 5 cm über dem Schornsteinende, b) nicht leuchtende Flamme, ca. 1 cm über dem Schornsteinende, c) nicht leuchtende Flamme kurz oberhalb (ca. 0,5 cm) des Innenkegels (heißester Punkt)! In der nachfolgenden Abbildung sind die zuerst verkohlenden Stellen des Holzstäbchens eingezeichnet. Links ist eine leuchtende, rechts eine nicht leuchtende Brennerflamme dargestellt.

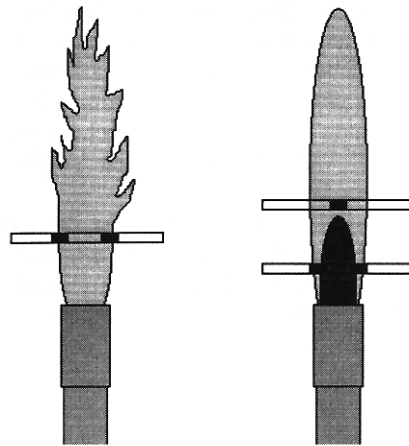


Abb.2.2 Leuchtende und nicht leuchtende Brennerflamme.

2.1.2 Erhitzen mit dem Gasbrenner

In Reagenzgläsern aus feuerfestem Glas (Duran, Fiolax, Pyrex) können Flüssigkeiten direkt in der Flamme erhitzt werden. Das maximal halb gefüllte Reagenzglas wird in der oberen Hälfte mit einer Holzklammer gefasst, seitlich **schräg** in die nicht leuchtende Flamme gehalten und zur Vermeidung eines Siedeverzugs ständig geschüttelt. **Die Reagenzglasmündung ist dabei vom Körper, insbesondere vom Gesicht abzuwenden und darf nicht auf andere Personen gerichtet sein!**



2. Wasserkochen im Reagenzglas

Geräte und Chemikalien:

Brenner, Reagenzglas, Reagenzglashalter, Wasser

Durchführung:

Ein Reagenzglas wird zu etwa einem Drittel mit Trinkwasser gefüllt und wie oben beschrieben unter kräftigem Schütteln in der Flamme des Brenners erhitzt. Die Flüssigkeit soll sieden ohne herauszuspritzen.

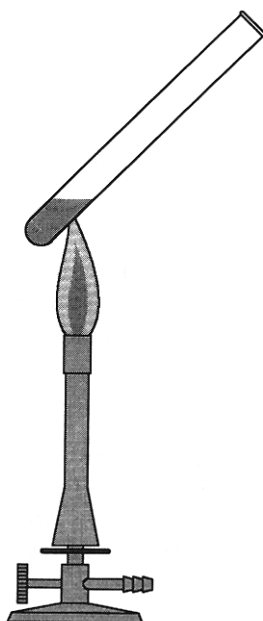


Abb.2.3 Erhitzen eines Reagenzglases in der Gasflamme.

Um Feststoffe stark zu erhitzen, werden diese in einen **Schmelztiegel** gefüllt, der in einem Tondreieck über dem Gasbrenner hängt. Der Tiegelboden soll sich dabei an der heißesten Stelle der Flamme befinden. In der zu erwärmenden Probe lassen sich auf diese Weise mit dem Gasbrenner Temperaturen bis etwa 750 °C erreichen.

Zum Eindampfen von Flüssigkeiten wird eine **Abdampfschale** verwendet, die auf einem Asbestnetz steht. **Erhitzen Sie grundsätzlich keine Glas- oder Porzellangefäße, die Risse aufweisen!** Intakte Schmelztiegel oder Abdampfschalen klingen beim Anschlagen glockenähnlich hell, gesprungene Gefäße ergeben einen scheppernd dumpfen Klang.

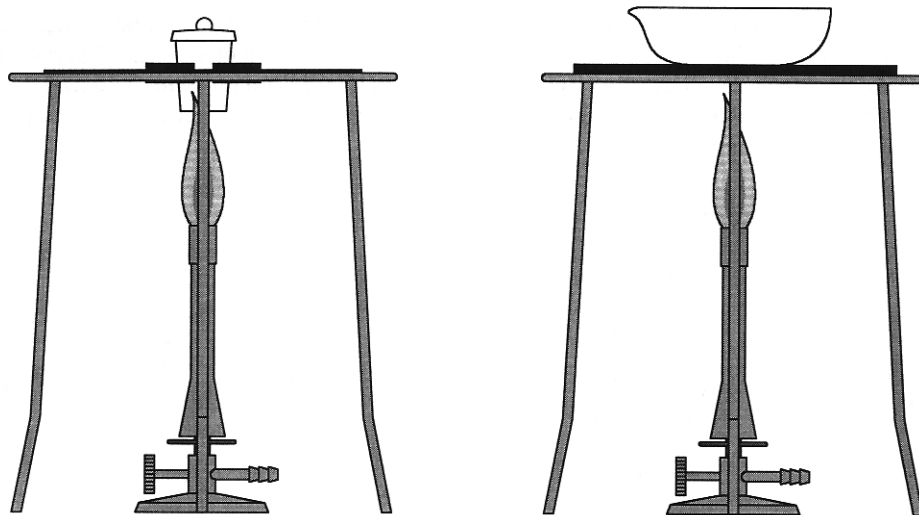


Abb.2.4 Erhitzen eines Schmelztiegels und einer Abdampfschale.

2.2 Glasbearbeitung

a) Trennen von Glasrohren und Glasstäben

Um dünne Glasrohre oder Glasstäbe auseinander zu trennen, wird das Material an der gewünschten Stelle mit einer Ampullensäge oder einer Dreikantfeile auf etwa einem Viertel des Umfangs angeritzt. Danach wird das Glasstück so gefasst, dass sich die angeritzte Stelle auf der vom Körper abgewandten Seite zwischen den beiden Daumen befindet, deren Kuppen etwa 1 cm voneinander entfernt sind. Unter gleichzeitigem seitlichen Zug und sanftem Druck mit dem Daumen trennt sich das Glasrohr bzw. der Glasstab. Wenn das Glas ohne Gewaltanwendung nicht bricht, muss die Ritzstelle vertieft werden. Zum Schutz vor Verletzungen können Lederhandschuhe getragen oder die Hände mit einem Tuch umwickelt werden. [1]

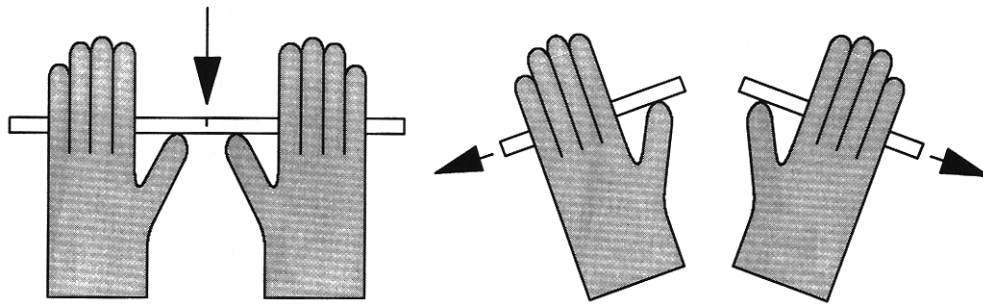


Abb.2.5 Brechen von Glasrohren und -stäben.

b) Rundschmelzen von Glasrohren und Glasstäben

Um Verletzungen zu vermeiden und Beschädigungen von Gummi- oder Korkteilen (z.B. Schläuchen, Stopfen) zu verhindern, müssen die scharfkantigen Enden abgeschnittener Glasrohre oder Glasstäbe rundgeschmolzen werden. Dazu wird das Rohr- bzw. Stabende unter ständigem Drehen am heißesten Punkt der Flamme erhitzt, bis sich die Kanten abrunden (außerhalb der Flamme prüfen). Erhitzen Sie die Glasrohre dabei nicht zu lange, da die Enden sonst zuschmelzen. **Vorsicht! Man sieht dem Glas nicht an, wie heiß es ist. Lassen Sie daher das Glas ausreichend abkühlen, bevor Sie es wieder anfassen!**

d) Ausziehen von Glasrohren

Durch Ausziehen von Glasrohren können Tropfpipetten hergestellt werden. Die Mitte eines nicht zu kurzen Glasrohres wird unter ständigem Drehen am heißesten Punkt der Brennerflamme erhitzt. Dabei liegt das Rohr auf den beiden Mittelfingern und wird von den Daumen und Zeigefingern gedreht. Wenn das Glas erweicht, wird es aus der Flamme genommen, bis zur gewünschten Verjüngung ausgezogen und nach dem Erkalten an geeigneter Stelle abgeschnitten. Anschließend werden die Kanten rundgeschmolzen. Das spitze Ende darf dabei nur kurz in die Flamme gehalten werden, sonst schmilzt die Öffnung zu!

e) Biegen von Glasrohren

Um ein Glasrohr zu biegen, darf es nicht punktförmig erhitzt werden. Wenn kein Brenner mit Schlitzaufsatz (der eine breite Flamme erzeugt) zur Verfügung steht, lässt sich die Erwärmung eines breiteren Rohrstücks dadurch erreichen, dass das Rohr unter ständigem Drehen und gleichzeitigem Hin- und Herbewegen in Richtung der Rohrachse bis zur Erweichung erhitzt wird. Das erweichte Rohr wird aus der Flamme genommen und um maximal 45° abgebogen. Wenn der Winkel vergrößert werden soll, wird das Rohr unmittelbar neben der Abbiegung erneut bis zum Erweichen erhitzt und außerhalb der Flamme wieder um einen kleinen Winkel gebogen. Man fährt auf diese Weise fort, bis der gewünschte Grad der Abbiegung erreicht ist.



3. Glasbearbeitung

Geräte:

Glasrohre, Ampullensäge, Brenner

Durchführung:

Stellen Sie sechs Tropfpipetten und ein gewinkeltes Rohr mit den Maßen 6 cm, 10 cm und 70° her. Schmelzen Sie jeweils die Kanten rund. Die fertigen Gegenstände kommen zur Arbeitsplatzausrüstung.

2.3 Bohren von Stopfen

Um Glasrohre, -stäbe, Thermometer u.a. mit Glasgeräten zu verbinden, müssen sie durch entsprechende Stopfen gebohrt werden. Um einen dichten Sitz zu gewährleisten, sollte der Durchmesser eines Bohrloches etwa 1 mm kleiner als der einzuführende Gegenstand sein. Zum Bohren eines Stopfens verwendet man Stopfenbohrer. Dies sind Metallrohre, die an einer Seite sehr scharf sind und an der anderen Seite einen Handgriff besitzen. Zweckmäßigerweise erwirbt man Stopfenbohrer nicht einzeln, sondern als einen kompletten Satz mit Bohrern verschiedener Durchmesser. Unbedingt notwendig ist ein Stopfenbohrerschärfer. Nur mit wirklich scharfen Bohrern können einwandfreie Bohrlöcher geschnitten werden, die später die Dichtheit der Apparatur garantieren. [3]

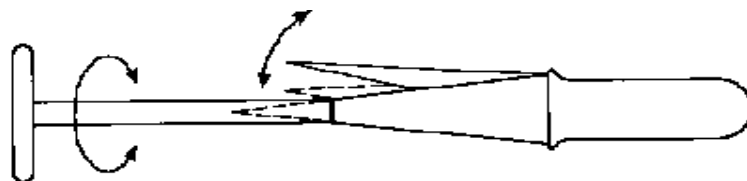


Abb.2.6 Schärfe eines Stopfenbohrers.

a) Bohren eines Stopfens

Um ein sauberes Loch zu bohren, setzt man den Stopfen mit der größeren Fläche auf ein Holzbrett, taucht die Schneide des Bohrers in Glycerin und dreht den Bohrer mit leichtem, gleichmäßigen Druck senkrecht durch den Stopfen. Bei kompakteren Stopfen ist gegebenenfalls die Zugabe von Glycerin mehrmals zu wiederholen.

Den Bohrkern drückt man sofort nach dem Bohren mit einem kräftigen Metallstab aus dem Bohrer.

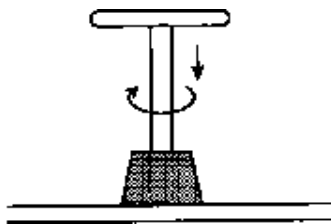


Abb.2.7 Bohren eines Stopfens.

b) Montage eines Stopfens

Vor dem Einführen in das Bohrloch feuchtet man das Glasrohr mit etwas Wasser an und dreht es unter leichtem Druck durch die Bohrung. Das Glasrohr muss dabei immer möglichst knapp am Stopfen angefasst werden, da ein langer Hebel die Bruchgefahr erhöht. Um Verletzungen vorzubeugen, sollte man Glasrohre beim Einführen in die Bohrung nur mit einem Lappen, Handschuh oder einem Spezialgriff aus Gummi anfassen.

c) Demontage eines Stopfens

Nach Gebrauch müssen die Glasrohre sofort wieder aus den Bohrungen entfernt werden, weil schon nach wenigen Tagen die Gummi-Glas-Verbindung so fest wird, dass eine Trennung sehr schwierig wird. Durch die Dauerdehnung auf dem Glasrohr kann außerdem der Gummistopfen schon nach kurzer Zeit brüchig und damit unbrauchbar werden.

Auf Glasrohren festsitzende Gummistopfen lassen sich leichter entfernen, wenn man das Gummi etwas vom Glas nach der Seite hin abhebt und in den Spalt Glycerin oder Wasser gibt. Man kann auch einen wasser- oder glycerinbefeuchteten Draht an mehreren Stellen zwischen Glas und Gummi schieben.



4. Bohren eines Stopfens

Geräte und Chemikalien:

Stopfen (für ein mittleres Reagenzglas), Stopfenbohrerset mit Schärfer, Holzplatte, Glycerin

Durchführung:

Bohren Sie einen Stopfen so, dass das von Ihnen gebogene Winkelrohr hindurchpasst.

2.4 Filtrieren

Im Rahmen der Gravimetrie (dies ist eine Analysemethode, die Sie am vierten Praktikumstag kennen lernen werden) ist es u.a. Ihre Aufgabe, Niederschläge zu filtrieren. Mit der nächsten Übung sollen Sie daher ein Gefühl für das Filtrationsverhalten der verschiedenen Arten von

Niederschlägen erhalten. Dazu werden die folgenden Niederschläge hergestellt und mit verschiedenen Filtermaterialien filtriert:

BaSO_4 10 ml BaCl_2 -Lösung + 20 ml verd. Schwefelsäure
 $\text{Fe(OH)}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 10 ml FeCl_3 -Lösung + 20 ml verd. Ammoniak-Lösung

Die Lösungen mit den Niederschlägen werden im Vergleich zu 30 ml entmin. Wasser durch die Filter gegeben. Sollte ein Durchgang nach etwa 10 Minuten noch nicht beendet sein, so ist der Versuch an dieser Stelle abubrechen. Die gemachten Beobachtungen wie Filtrationszeit, Aussehen von Filtrat und Filterkuchen sind in der Tabelle zu protokollieren. Falls mehrfach wiederholte Filtration Abhilfe schafft, ist dieses ebenfalls in der Tabelle zu notieren.

Niederschlag	Glasfiliertiegel G 4	Porzellanfiliertiegel A 2	Papierfilter (Schwarz)
Entmin. Wasser			
BaSO_4			
$\text{Fe(OH)}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$			

Tab. 2.1 Filtrationszeiten (Min.) verschiedener Niederschläge mit verschiedenen Filtermaterialien.

3. Allgemeine Kennzeichen chemischer Reaktionen

3.1 Der stoffliche und energetische Aspekt

2. Halbtage

Chemische Reaktionen sind Prozesse, die im Alltag sehr oft vorkommen. So laufen beispielsweise chemische Reaktionen dann ab, wenn Getreide wächst, aus Mehl und Sauerteig ein Brotteig entsteht und schließlich das Brot gebacken und danach gegessen wird. Auch wenn man eine Brausetablette in Wasser löst, läuft eine chemische Reaktion ab. Die Tablette reagiert mit dem Wasser, es entsteht das gewünschte Getränk und Gasblasen steigen sprudelnd auf. Bei dem Gas handelt es sich um Kohlenstoffdioxid.

Chemische Reaktionen können gezielt eingesetzt werden. Sie finden aber auch unerwünscht statt, wenn zum Beispiel Eisen rostet oder alte Steinfiguren an Kirchenportalen durch den sauren Regen zerstört werden.

Charakteristisch für eine chemische Reaktion ist, dass neue Stoffe entstehen, die sich von den Ausgangsstoffen durch ihre Eigenschaften unterscheiden.

Chemische Reaktionen sind aber nicht nur *stoffliche Umwandlungen*. Auch der *energetische Aspekt* spielt bei solchen Prozessen eine bedeutende Rolle; denn bei chemischen Reaktionen werden bestehende Bindungen aufgebrochen und neue geknüpft, was stets mit einer Energieumsetzung verbunden ist. Diese Tatsache wird im Alltag in unterschiedlichsten Situationen ausgenutzt. So liefert die Verbrennung von Kohle, Erdöl oder Erdgas Wärme, die man zum Heizen von Häusern benötigt. Die Reaktion zweier Stoffe in Batterien liefert elektrische Energie, die eine Glühlampe zum Leuchten bringt. Durch die Verpuffung eines Benzin-Luft-Gemisches wird mechanische Energie frei, ein Prinzip, ohne das es keinen Otto-Motor gäbe.

Durch chemische Reaktionen wird aber nicht nur Energie freigesetzt. Manche Stoffe benötigen für ihre Umsetzung auch Energie, die sie sich aus der Umgebung nehmen. So wird durch die Aufnahme von Lichtenergie Silber in Fotofilmen reduziert, wodurch Konturen auf Negativen entstehen. Löst sich Ammoniumnitrat in Wasser, dann kühlt sich das System ab. Dieses und andere Salze werden daher gerne in sogenannten Kältepackungen verwendet, die man bei Sportverletzungen zur Kühlung benötigt.

Chemische Reaktionen sind einem einfachen, aber sehr wichtigen Gesetz unterworfen, dem *Gesetz von der Erhaltung der Masse*. Die Formulierung dieses Gesetzes basiert auf den Arbeiten des französischen Wissenschaftlers Antoine Lavoisier (1743-1794), der durch quantitative Beobachtungen chemische Vorgänge analysierte. Das Gesetz besagt, dass sich bei chemischen Reaktionen die Gesamtmasse der Reaktionspartner nicht messbar verändert. Es werden also weder Atome neu geschaffen noch zerstört. Sie werden lediglich umgruppiert, d.h. sie wechseln ihre Bindungspartner.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse besagt, dass der Mensch Stoffe umwandeln, letztlich aber nicht verbrauchen kann. Wenn wir also Eisenerz aus den Vorräten der Erde abbauen, um daraus die zahllosen Produkte unserer modernen Gesellschaft herzustellen, die Eisen enthalten, so verringern wir nicht die Anzahl der Eisenatome in der Welt. Wir bringen das Eisen lediglich in eine andere Form. Und unter Umständen kann diese auch unbrauchbar sein.

Man denke an die Unmengen Stahlschrott, die in den Müllhalden begraben liegen und verrosten.

Es gibt viele Reaktionen, die umkehrbar, d.h. *reversibel* sind. Dies bedeutet, dass eine Reaktion, bei der Energie frei wird, durch entsprechend hohen Energieaufwand wieder rückgängig gemacht werden kann. Diese Tatsache wird auch beim Recycling von Stahlschrott angewandt. Mit viel Energie kann der rostende Stahl in elementares Eisen umgewandelt werden. Und weil der energetische Aufwand dem der Eisengewinnung aus Erzen sehr ähnelt, kann das Recycling von Stahlschrott als rentabel bezeichnet werden.

Mit Hilfe der folgenden Experimente sollen Sie nun folgende Kennzeichen chemischer Reaktionen kennen und verstehen lernen:

- Chemische Reaktionen sind Vorgänge, bei denen sich *neue Stoffe* bilden. Die neuen Stoffe haben *andere Eigenschaften* als die Ausgangsstoffe.
- Bei chemischen Reaktionen wird *Energie* umgesetzt. Dabei kann die Energie in unterschiedlichen Formen auftreten (Wärme, elektrische Energie, Licht...). Im ersten Fall spricht man bei einer Energieabgabe von einer *exothermen* und bei Energieaufnahme von einer *endothermen* Reaktion.
- Bei chemischen Reaktionen ist die Masse der Ausgangsstoffe gleich der Masse der Endstoffe. Man spricht hier von dem *Gesetz der Erhaltung der Masse*.
- *Reversibilität* chemischer Reaktionen.



1. Verbrennung von Magnesium

Geräte:

Tiegelzange, Gasbrenner, Porzellanschale, Reagenzglas

Chemikalien:

Magnesiumband, Indikatorpapier, entmin. Wasser

Durchführung:

Ein 5 cm langes Mg-Band wird über der Porzellanschale mit der Tiegelzange festgehalten und entzündet. Dabei sollte auf keinen Fall direkt in die helle Flamme gesehen werden!

Danach löst man einen Teil des Reaktionsprodukts in Wasser und überprüft mit dem Indikatorpapier den pH-Wert.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Reste verwerfen.

Informatives über Magnesium [4]:

Oberhalb einer Temperatur von 500 °C entzündet sich Magnesium und verbrennt mit blendend hellem Licht zu einem feinen, weißen Rauch bzw. Pulver von Magnesiumoxid. Magnesium befindet sich daher in Leuchtsätzen und wurde früher sogar in Blitzlichtern für

die Fotografie verwendet. Magnesium reagiert jedoch nicht nur mit reinem Sauerstoff, sondern auch mit anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Kohlenstoffdioxid und Wasser. Dies hat zur Folge, dass Magnesiumbrände weder mit Wasser noch mit Kohlenstoffdioxid gelöscht werden können. Wasser und Kohlenstoffdioxid würden durch das Magnesium zersetzt werden, was den Brand nur noch mehr entfachen würde. Man löscht daher Magnesium- wie auch andere Metallbrände am besten mit Sand.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Bei der Verbrennung von Magnesium handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Wie lautet die Reaktionsgleichung?
3. Was entsteht, wenn das Reaktionsprodukt aus der ersten Gleichung mit Wasser zur Reaktion gebracht wird. Geben Sie auch hier die Reaktionsgleichung an.
4. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für den „Löschversuch“ eines Magnesiumbrandes mit Wasser bzw. Kohlenstoffdioxid auf.
5. Was bewirkt beim Löschvorgang der Sand?

2. Lösen von Kalk mit Salzsäure**Geräte:**

2 Reagenzgläser, gebogenes Glasrohr, durchbohrter Stopfen, Spatel, Tropfpipette, Gasbrenner

Chemikalien:

Calciumcarbonat (gepulvert), verd. Salzsäure, Baryt- oder Kalkwasser (Ba(OH)_2 oder Ca(OH)_2)

Durchführung:

Ein Reagenzglas wird senkrecht an ein Stativ geklemmt und mit einer Spatelspitze Kalk (Calciumcarbonat) befüllt. Nachdem ein paar Tropfen Salzsäure zugegeben worden sind, verschließt man das Reagenzglas mit dem mit einem gebogenen Glasrohr versehenen Stopfen. Der freie Schenkel des Glasrohrs wird nun in das andere, mit Baryt- oder Kalkwasser gefüllte, Reagenzglas getaucht. Um die Reaktion zu verstärken, wird mit dem Brenner das Kalk-Salzsäure-Gemisch erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich das Baryt- bzw. Kalkwasser sichtbar trübt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Mit viel Wasser in den Abguss spülen.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf.
3. Nennen Sie zwei Parallelen aus dem Alltag, bei denen Kalk durch eine Säure gelöst wird.

3. Eine endotherme Reaktion: die Silberfotografie

Geräte:

rundes Filterpapier ($\varnothing=7$ cm), Uhrglas, Alufolie, Pinzette

Chemikalien:

Silbernitrat-Lösung ($c = 1$ mol/l), Natriumbromid-Lösung ($c = 1$ mol/l)

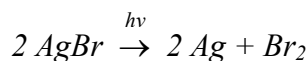
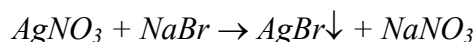
Durchführung:

Das Filterpapier wird durch Eintauchen in die Vorratsflasche mit AgNO_3 -Lösung getränkt. Man lässt überschüssige AgNO_3 -Lösung abtropfen und taucht das getränkte Papier in die andere Vorratsflasche mit NaBr . Es bildet sich AgBr , das zum größten Teil in den Filterporen hängen bleibt. Etwas AgBr wird auch ausgespült, was zu einer Trübung im Vorratsgefäß führt. Diese stört bei Folgeversuchen allerdings nicht. Das mit AgBr gesättigte Papier wird auf ein Uhrglas gelegt und im Trockenschrank bei 50-60 °C kurz getrocknet.

In der Zwischenzeit werden in ein Stück Alufolie verschiedene kleine Motive geschnitten. Diese Maske wird auf das trockene AgBr -haltige Filterpapier fixiert und schließlich das Uhrglas mit „Fotopapier“ und Maske an einen hellen Ort gelegt. Nach etwa einer Stunde sind die Motive sichtbar. [5]

Erläuterung.

Die belichteten Stellen färben sich durch elementares Silber dunkel.



Das „Foto“ wird in das Protokollheft geklebt.

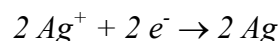
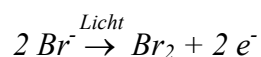
Exkurs

Fotografie

1839 stellte der Physiker Arago vor der Pariser Akademie der Wissenschaften die Erfindung der *Lichtbildnerei* erstmals der Öffentlichkeit vor. Er konnte dabei auf eine Entwicklung von Daguerre zurückgreifen, der lichtempfindliche Schichten durch Einwirkung von Ioddämpfen auf versilberte Kupferplatten herstellte. Nach der Belichtung wurde das noch unsichtbare latente Bild sichtbar gemacht, indem man Quecksilberdämpfe auf die Platten einwirken ließ. Dabei bildete sich an den belichteten Stellen Silber. Das unverbrauchte Silberiodid wurde mit Natriumthiosulfat-Lösung von der Platte gelöst.

Auch die heutige Schwarzweiß- und Farbfotografie nutzt immer noch die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide. Bei der *Herstellung lichtempfindlicher Schichten* werden gelatinehaltige Lösungen von Silbernitrat und Ammoniumbromid vermischt. Dabei fällt das Silberbromid in Mikrokristallen in der Gelatine aus.

Belichten. Fällt Licht auf die Silberbromid-Kristalle, so werden aus einigen Anionen Elektronen abgespalten. Diese *Photoelektronen* werden von Silber-Ionen aufgenommen. Vereinfacht dargestellt, laufen die folgenden Reaktionen nacheinander ab:



Entwickeln und Fixieren. Die an den belichteten Stellen entstandenen Silber-Atome erzeugen ein nicht sichtbares, latentes Bild. Die lichtempfindliche Schicht muss jetzt entwickelt werden. Dazu behandelt man sie mit Reduktionsmitteln wie Hydrochinon. Silber-Ionen eines belichteten Kristalls werden dabei zu Silber-Atomen reduziert, die die fotografische Schicht schwärzen. Man erhält so ein Negativ des fotografierten Motivs.

Die hohe Lichtempfindlichkeit silberhalogenidhaltiger Fotomaterialien beruht auf folgender Tatsache: Von etwa 10^6 Silber-Ionen an der Oberfläche eines Silberbromid-Kristalls müssen nur etwa vier durch Photoelektronen zu Silber reduziert werden. Die anfangs vorhandenen Silber-Atome wirken beim Reduktionsvorgang katalytisch. Die Lichtempfindlichkeit eines Films lässt sich erhöhen, indem man neben Silberbromid auch Silberiodid verwendet. Die gelbe Farbe des Silberiodids lässt auf eine stärkere Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich schließen. Entsprechend wird bei Filmen, die weniger lichtempfindlich sein sollen, Silberchlorid zugegeben.

Beim abschließenden Fixieren wird das restliche Silberbromid aus der Schicht herausgelöst. Die Silber-Ionen werden dabei durch Thiosulfat-Ionen ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) der Fixierlösung in einen löslichen Silberkomplex überführt: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})$. Nach dem Wässern und Trocknen hat man ein haltbares Bild, das auch im Sonnenlicht nicht mehr geschwärzt werden kann. [6]

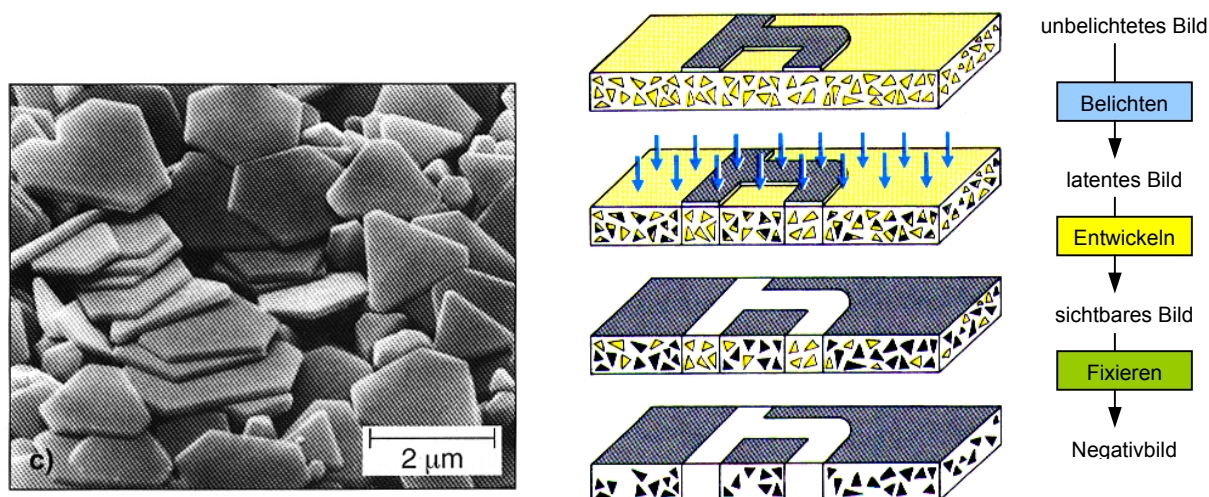


Abb. 3.1 Silberbromid-Kristalle und die Entstehung eines Schwarzweiß-Negativs.

4. Lösen von Natriumhydroxid

Geräte:

Becherglas (100 ml), Glasstab, Thermometer, Löffelspatel, Messzylinder (100 ml), Waage

Chemikalien:

Natriumhydroxid-Plätzchen, Indikatorpapier, entmin. Wasser

Durchführung:

In das Becherglas werden 50 ml Wasser gegeben und die Temperatur gemessen. Dann wiegt man 7,2 g NaOH ab und gibt diese hinzu. Mit dem Glasstab wird gerührt und parallel alle 5-10 Sekunden die Temperatur notiert. Beenden Sie die Beobachtung der Temperatur nach etwa 5 Minuten. Zum Schluss wird mit Indikatorpapier der pH-Wert bestimmt.

Entsorgung:

Die Natronlauge wird für einen späteren Versuch zurückgestellt

Erläuterungen:

Natriumhydroxid ist ein Salz, bei dem die Natrium- und Hydroxid-Ionen in einem regelmäßigen Kristallgitter angeordnet sind. Wird dieses Salz in Wasser gelöst, sind zwei Vorgänge zu beachten:

1. die Spaltung des Ionenkristalls, für die Energie aufgewendet werden muss (Gitterenergie),
2. die Hydratisierung der Ionen, bei der Energie frei wird (Hydratationsenergie).

Um voraussagen zu können, mit welcher Temperaturänderung sich ein in Wasser lösliches Salz löst, muss man die Gitterenergie mit der Hydratationsenergie vergleichen. Ist die zur Spaltung des Ionengitters erforderliche Gitterenergie höher als die freiwerdende Hydratationsenergie, dann kühlt sich das System ab. Im umgekehrten Fall kommt es zu einer Temperaturerhöhung.

Dementsprechend ist bei schwerlöslichen Salzen die Differenz zwischen aufzuwendender Gitterenergie und freiwerdender Hydratationsenergie so hoch, dass die für den Lösungsprozess schließlich nötige Energie nicht mehr allein aus dem System genommen werden kann. In diesem Fall muss man die Lösung erhitzen.

Informatives über Natriumhydroxid [4]:

Festes Natriumhydroxid (Ätznatron) und konzentrierte Natronlauge verursachen tiefgreifende Verätzungen von Haut, Schleimhäuten und Augen, weshalb man mit diesen Stoffen sehr vorsichtig umgehen muss. Verätzte Stellen müssen sofort mit sehr viel Wasser gespült werden. Eventuell neutralisiert man mit verdünnten Säuren wie Haushaltsessig oder Zitronensaft (nicht bei Augenverätzungen).

An der Luft geht NaOH unter Bindung von Kohlendioxid allmählich in Natriumcarbonat (Na_2CO_3) über. Zur Aufbewahrung sowie zum Transport eignen sich Gefäße aus Eisen, Stahl, Nickel-Legierungen oder Polyethylen. Aluminium, Zink und Zinn werden dagegen durch NaOH stark angegriffen.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für den Lösungsprozess von Natriumhydroxid auf.
2. Wie erklärt sich die alkalische Reaktion? Wie heißt das entstehende Produkt?
3. Übertragen Sie die Temperaturwerte in ein Diagramm? Was beobachten Sie?
4. Warum könnte der Temperaturanstieg so groß sein?
5. Was lässt sich daraus für die Handhabung größerer Mengen Natriumhydroxid folgern?
6. Berechnen Sie die Stoffmenge an NaOH und somit an OH^- in der Lösung.
7. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von NaOH mit CO_2 auf. Was ergibt sich demnach, wenn man Natronlauge genauer Konzentration an der Luft stehen lässt.

5. Wärmetönung beim Verdünnen konzentrierter Schwefelsäure

Geräte:

Becherglas (250 ml), Messzylinder (100 ml), Thermometer

Chemikalien:

konz. Schwefelsäure ($c = 18 \text{ mol/l}$), Indikatorpapier

Durchführung:

In das Becherglas werden 45 ml Wasser gegossen und die Temperatur bestimmt. Danach werden langsam 5 ml konz. Schwefelsäure hinzugegeben und der Temperaturanstieg ermittelt. Mit dem Indikatorpapier wird der pH-Wert bestimmt.

Vorsicht!

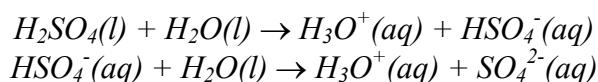
Die Reihenfolge ist unbedingt zu beachten („*Erst das Wasser, dann die Säure, sonst geschieht das Ungeheure...*“). Der Temperaturanstieg ist trotz der relativ geringen Menge an Schwefelsäure sehr hoch. Man kann sich daher gut vorstellen, was erst passiert, wenn man mit größeren Flüssigkeitsmengen arbeitet.

Entsorgung:

Die Lösung wird für einen späteren Versuch aufbewahrt.

Informatives über Schwefelsäure [4]:

Schwefelsäure ist mit Wasser beliebig mischbar, jedoch darf man wegen der dabei auftretenden beträchtlichen Wärmeentwicklung ($95,4 \text{ kJ/mol H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C) konz. Säure nur durch langsames Eingießen in Wasser unter Rühren verdünnen (Schutzbrille!). Bei umgekehrter Zugabe kann sich das Gemisch lokal überhitzen (Gefahr von Siedeverzügen). Die Erhitzung ist auf folgende exotherme Reaktionen zurückzuführen:



Man nennt diese Reaktionen Protolysen. Sie werden diesen Reaktionstyp im nächsten Kapitel näher kennen lernen.

Schwefelsäure wirkt zerstörend auf menschliche, tierische und pflanzliche Gewebe. Auf der Haut verursacht Schwefelsäure heftig schmerzende und schwer heilende Verbrennungen. Eingenommene konz. Schwefelsäure ruft starke Schmerzen und lebensgefährliche Magenverätzungen hervor. Bei Vergiftungen sollte sofort ärztliche Hilfe zu Rate gezogen werden. Mögliche Gegenmaßnahmen sind bei innerlicher Vergiftung Milch, Öl oder Fett (salzfreie Butter) einzugeben. Dann wird ein Brei aus 75 Teelöffeln Magnesia (MgO) und 500 Teelöffeln Wasser zur Neutralisation verabreicht ($\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Eine Magenspülung darf wegen Durchlöcherungsgefahr nicht durchgeführt werden. Zur raschen Verdünnung der Schwefelsäure kann viel warmes Wasser getrunken werden. Schwefelsäure auf der Haut, Papier, Kleidern usw. sollte rasch mit einem trockenen Lappen abgewischt und dann mit viel Wasser behandelt werden. Letzte Säure-Reste kann man durch Nachspülen mit verd. Natriumhydrogencarbonat- oder Ammoniak-Lösung neutralisieren.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Temperaturerhöhung beobachten Sie?
2. Was ist im Umgang mit konz. Schwefelsäure zu beachten?
3. Berechnen Sie die Stoffmenge an H^+ bzw. H_3O^+ in der Lösung. Sie können davon ausgehen, dass Schwefelsäure beide H^+ -Ionen abspaltet.

Die stark wasserziehende (hygroskopische) Wirkung der konz. Schwefelsäure soll auch im nächsten Versuch mit Baumwolle als Reaktionspartner demonstriert werden.

6. Hygroskopische Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure**Geräte:**

Abdampfschale, kleines Stück Baumwollstoff

Chemikalien:

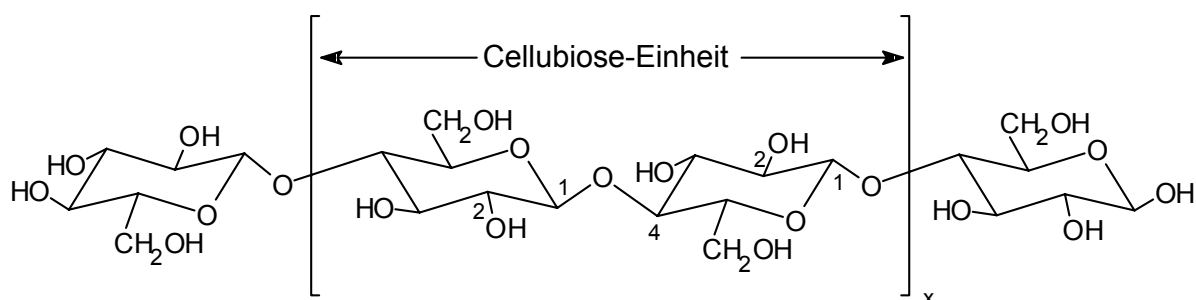
konz. Schwefelsäure ($c = 18 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

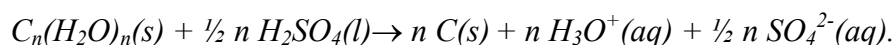
In einer Abdampfschale wird ein Stück Baumwolle mit wenig konz. Schwefelsäure übergossen. Der Ansatz wird bis zum Praktikumsende im Abzug stehen gelassen und der Baumwollstoff immer wieder beobachtet.

Erläuterung:

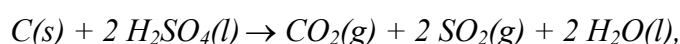
Cellulose (Baumwolle) ist ein Kohlenhydrat mit folgender Strukturformel:



Vereinfacht kann man für Cellulose, wie auch für jedes andere Kohlenhydrat, $C_n(H_2O)_n$ schreiben. Demnach lässt sich die Reaktion mit Schwefelsäure folgendermaßen beschreiben:



Zusätzlich wird ein Teil des Kohlenstoffs von der Schwefelsäure oxidiert:



woraus der Geruch nach Schwefeldioxid resultiert.

Beim Umgang mit konzentrierter Schwefelsäure ist daher äußerste Vorsicht geboten (s. auch *Informatives über Schwefelsäure*).

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Nach vollständigem Zerfall der Baumwolle kann die Lösung mit viel Wasser ins Abwasser gegeben werden.

7. Lösen von Ammoniumnitrat (Prinzip einer Kältepackung)**Geräte:**

Becherglas (50 ml), Glasstab, Löffelspatel, Thermometer

Chemikalien:

Ammoniumnitrat, Wasser

Durchführung:

Das Becherglas wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und die Temperatur bestimmt. Drei Spatellöffel Ammoniumnitrat werden in das Wasser gegeben, es wird mit dem Glasstab gerührt und die Temperatur beobachtet. Die niedrigste Temperatur wird notiert.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösung wird in den Abguss gegeben und mit viel Wasser nachgespült.

Informatives über Kältepackungen [7]:

Wenn man sich einen Knöchel verstaucht, sollte man sofort mit Eis kühlen, damit sich die geplatzten Blutgefäße um die Verstauchung herum zusammenziehen und so der Bluterguss möglichst gering ausfällt. Da man aber nicht immer Eis zur Verfügung hat, greifen Athleten häufig zu sogenannten Kältepackungen. Sie bestehen aus einem unterteilten Plastikbeutel, der in der einen Abteilung einen weißen Feststoff und getrennt davon in der anderen Abteilung blau gefärbtes Wasser enthält. Der weiße Feststoff ist Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 , dessen Lösungsenthalpie positiv ist. Benötigt man die

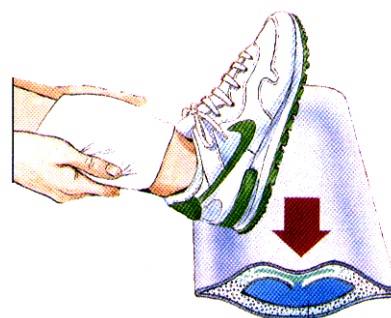


Abb. 3.2 Kältepackung.

Kältepackung, dann zerreißt man die Trennwand zwischen dem Ammoniumnitrat und dem Wasser, indem man den Beutel quetscht. Beim Vermischen der beiden Komponenten löst sich das Salz. Die endotherme Reaktion entzieht der Umgebung (dem verstauchten Knöchel) Energie. Dadurch wird der Knöchel gekühlt.

An der blauen Farbe erkennt der Benutzer, ob die Trennwand zerrissen wurde. Die blaue Farbe vermittelt auch den ästhetischen Eindruck von Kälte – ein roter Farbstoff besäße diese psychologische Wirkung nicht.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf.

8. Bildung einer unterkühlten Natriumacetat-Schmelze (Prinzip einer Wärmepackung)

Geräte:

2 Reagenzgläser, Löffelspatel, Messzylinder (10 ml), Waage, Gasbrenner, evtl. Trichter, Thermometer, Glasstab

Chemikalien:

Natriumacetat (wasserfrei)

Durchführung:

Man wägt in zwei saubere Reagenzgläser je 5 g Natriumacetat ein und gibt jeweils 2 ml Wasser hinzu. Nun erwärmt man die Gemische über der Flamme des Gasbrenners, bis alles Natriumacetat gelöst ist. Es ist darauf zu achten, dass auch die Natriumacetatkristalle, die im oberen Teil des Reagenzglases haften, vollständig gelöst und in die Lösung herabgespült werden. Dann stellt man die Reagenzgläser ab und taucht in ein Reagenzglas einen Thermofühler.

Haben die Lösungen in etwa Raumtemperatur erreicht, löst man im ersten Reagenzglas die Kristallisation durch Einwerfen eines kleinen Natriumacetatkristalls und im zweiten Reagenzglas durch Reiben der Reagenzglaswand (im Inneren der Lösung) mit einem sauberen Glasstab aus. Um die erhebliche Wärmetönung (Exothermie) zu spüren, sollte man ein Reagenzglas in die Hand nehmen und den Temperaturanstieg mit Hilfe des Thermometers bestimmen. [8]

Hinweis:

Sollte die Kristallisation schon während des Abkühlens einsetzen, waren Kristallisationskeime (evtl. Schmutz) vorhanden. Der Versuch muss in diesem Fall wiederholt werden.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Chemikalien können ins Abwasser gegeben werden. Man kann das Salz aber auch zurückgewinnen, indem man den Kristallbrei mit wenig Wasser wieder löst und in ein Sammelgefäß gibt. Beim Stehenlassen verdampft das Wasser, und das zurückbleibende Natriumacetat kann bei späteren Kristallisationsversuchen erneut eingesetzt werden.

Informatives über Wärmepackungen:

Bergsteiger, die in den Herbst- und Wintermonaten in großen Höhen übernachten, haben oft Wärmepackungen in ihrem Gepäck. Diese bestehen meistens aus einer übersättigten Lösung eines Salzes und einer kleinen Metallplatte. Wird nun die Metallplatte gedrückt bzw. gerieben, wird das Salz zum Kristallisieren angeregt. Dieser Vorgang ist exotherm.

Wärmepackungen können aber auch aus einem festen Salz und Wasser bestehen. Sie funktionieren dann ähnlich wie die Kältepackungen, nur mit dem Unterschied, dass die gewählten Salze eine negative Lösungsenthalpie aufweisen. Diese sind beispielsweise wasserfreies Calciumchlorid, CaCl_2 , oder wasserfreies Magnesiumsulfat, MgSO_4 .

Fragen und Aufgaben:

1. Welchen Temperaturanstieg beobachten Sie?
2. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.

9. Die Neutralisation**Geräte:**

Thermometer

Chemikalien:

Natronlauge, Schwefelsäure (beide aus vorherigen Versuchen), Indikatorpapier

Durchführung:

Nach Temperaturbestimmung in beiden Lösungen wird die Schwefelsäure zur Natronlauge gegeben. Der Temperaturanstieg ist zu messen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösung kann verworfen werden. Somit ist die Neutralisation ein wichtiges Prinzip für die Entsorgung von sauren und alkalischen Lösungen.

Fragen und Aufgaben:

1. Welchen Temperaturanstieg beobachten Sie? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf.
2. Nach Ihren vorangegangenen Berechnungen (s. Versuch 4 und 5) müsste die Lösung neutral sein. Ist dies wirklich der Fall? Wenn nicht, woran könnte dies liegen?

10. Eine reversible Reaktion: Die Hydratation von Kupfersulfat**Geräte:**

Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Tropfpipette, Gasbrenner, Löffelspatel, Thermometer

Chemikalien:

wasserfreies Kupfer(II)-sulfat, Wasser

Durchführung:

In ein Reagenzglas wird ein Löffelspatel wasserfreies Kupfersulfat gegeben. Es werden 5-10 Tropfen Wasser hinzugegeben und die Temperatur beobachtet. Anschließend wird das Kupfersulfat bis zur Entfärbung erhitzt.

Entsorgung:

Das Kupfersulfat wird im nächsten Versuch weiterverwendet.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie? Stellen Sie entsprechende Reaktionsgleichungen auf.
2. Welche Beziehung besteht zwischen den beiden Vorgängen?

11. Reaktion von Eisen mit Kupfersulfat (Zementation von Kupfer)**Geräte:**

Becherglas (100 ml), Glasstab

Chemikalien:

Kupfersulfat (aus vorherigem Versuch), verd. Schwefelsäure, Wasser, Eisenspäne

Durchführung:

Das Becherglas wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und das Kupfersulfat aus dem vorherigen Versuch darin gelöst. Dann wird mit verd. Schwefelsäure leicht angesäuert und die Eisenspäne in die Kupfersulfat-Lösung gegeben und umgerührt. Die Lösung wird einige Zeit stehen gelassen und immer wieder beobachtet.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Nach einem Tag kann die Lösung in das Abwasser gegeben und die Eisenspäne verworfen werden. Die Lösung sollte nicht länger stehen bleiben, da die entstehenden Eisen(II)-Ionen durch den Luftsauerstoff oxidiert werden. Dies hat zur Folge, dass Eisen(III)-Ionen das Kupfer wiederum lösen.

Informatives über Kupfersulfat [9,10]:

Lösliche Kupferverbindungen sind für Menschen nur mäßig giftig. So kann ein erwachsener Mensch beispielsweise täglich 100 mg Kupfer in Form von Kupfer(II)-sulfat zu sich nehmen, ohne Schaden an seiner Gesundheit zu erleiden. Eine Menge von etwa 10 g dieses Salzes, das früher als Brechmittel verwendet wurde, ist dagegen tödlich.

Für niedere Organismen ist Kupfer ein starkes Gift. So sterben Bakterien und Fäulniserreger in Wasser, das sich in einem kupfernen Gefäß befindet, rasch ab. Daher halten sich auch Blumen in kupfernen Vasen besser als in gläsernen.

Von Kupfersalzen belastete Gewässer können mit Hilfe von Eisenschrott aufgearbeitet werden (Zementation). Dies veranschaulicht der obige Versuch.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf.

12. Gesetz von der Erhaltung der Masse bei der Bildung eines Niederschlags**Geräte:**

Erlenmeyerkolben (100 ml), Schnappdeckelgläschen, Gummistopfen, Waage

Chemikalien:

verd. Natronlauge, Eisen(III)-chlorid-Lösung

Durchführung:

In einen Erlenmeyerkolben gibt man 20-30 ml verd. Natronlauge.. Ein mit Eisen(III)-chlorid-Lösung zur Hälfte gefülltes Schnappdeckelgläschen stellt man in den Erlenmeyerkolben und verschließt diesen sorgfältig mit einem Gummistopfen. Nun wiegt man genau. Anschließend kippt man das Schnappdeckelgläschen um und schüttelt vorsichtig, damit sich die beiden Flüssigkeiten vermischen. Wiegt man nun wieder, so hat sich trotz des gebildeten Niederschlags die Masse nicht verändert. [11]

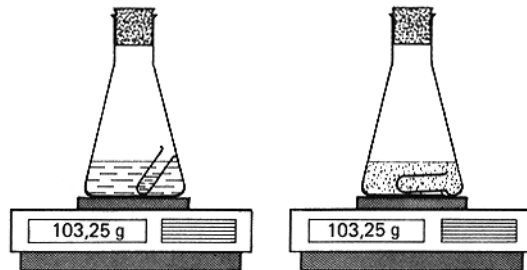


Abb. 3.3 Gesetz von der Erhaltung der Masse.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Mit viel Wasser in den Abguss geben.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie? Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.

3.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen

3. Halbtage

Bei chemischen Reaktionen ist es wichtig zu wissen, mit welcher Geschwindigkeit diese ablaufen. So reagieren Sprengstoffe sehr schnell, während die Korrosion von Eisen relativ langsam verläuft.

Auch der Konstrukteur einer chemischen Produktionsanlage muss wissen, wie schnell die sich im Kessel befindenden Substanzen miteinander reagieren und durch welche Faktoren er die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen kann. Sogar für Biologen und Mediziner ist es notwendig, sich mit der Kinetik der in den Organismen ablaufenden Reaktionen auseinander zu setzen. Schließlich sind Krankheiten oft ein Zeichen dafür, dass sich die Geschwindigkeiten biologischer Reaktionen zu stark verändert haben.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird definiert als Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit:

$$v = -\frac{\Delta c_1}{\Delta t} \text{ bzw. } v = \frac{\Delta c_2}{\Delta t}$$

für c_1 = Konzentration eines Edukts und c_2 = Konzentration eines Produkts.

Da im ersten Fall die Konzentrationsänderung des Edukts negativ ist (Konzentrationsabnahme), muss der Quotient mit (-1) multipliziert werden, damit die Geschwindigkeit v insgesamt einen positiven Wert annimmt.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt nun davon ab, wie viele Teilchen innerhalb einer bestimmten Zeit miteinander reagieren. Wann aber reagieren Teilchen miteinander und wann nicht?

Eine schöne Erklärung liefert hier die sogenannte „Stoßtheorie“, die für *bimolekulare Elementarreaktionen*¹ in der Gasphase entwickelt wurde. Nach dieser Theorie reagieren Teilchen nur dann miteinander, wenn sie in einem ganz bestimmten Winkel aufeinandertreffen und dies mit einer so großen Energie, die zumindest zum Aufbrechen bestehender Bindungen ausreicht. Demnach verhalten sich Teilchen wie Kugeln: sie fliegen wieder voneinander weg, wenn sie mit nur geringer Energie aufeinandertreffen, aber sie zerspringen in Stücke, wenn der Aufprall kräftig genug erfolgt.

Was bedeutet dies aber nun konkret für die Reaktionsgeschwindigkeit? Zunächst müssen Teilchen überhaupt aneinander stoßen, um miteinander reagieren zu können. Dies ist besonders dann häufig der Fall, wenn sich sehr viele Teilchen in einem Raum bewegen. So ist für eine Reaktion zwischen zwei Substanzen A und B die Häufigkeit der Stöße zwischen A und B direkt proportional zu deren Konzentrationen. Wir können daher schreiben:

$$\text{Häufigkeit der Stöße} = \text{Konstante} \cdot [A] \cdot [B]. \quad (1)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt nun:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]. \quad (2)$$

¹ Dies sind Reaktionen, an denen zwei Teilchen beteiligt sind und die ohne die Bildung von Zwischenstufen verlaufen.

Dabei ist k die sogenannte Geschwindigkeitskonstante. Sie hat für jede Reaktion einen ganz bestimmten Wert und ist nicht mit der Konstanten aus Gleichung (1) gleichzusetzen.

Die Häufigkeit an Teilchenstößen und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit sind außerdem besonders hoch, wenn die reagierenden Teilchen in guter Durchmischung vorliegen. Bezogen auf Reaktionen, an denen feste Substanzen beteiligt sind, bedeutet dies, dass deren Oberfläche sehr groß sein muss, damit viele Teilchen aufeinandertreffen können. Sehr anschaulich lässt sich dieser Sachverhalt an folgendem Beispiel demonstrieren: Versucht man, Mehl, das sich in einer Schale befindet, anzuzünden, so gelingt einem dies nur schwer. Bläst man dagegen das Mehl in eine Flamme hinein, so kommt es aufgrund der Oberflächenvergrößerung schlagartig zu einer heftigen Verbrennung, was in Getreidemühlen schon oft zu tragischen Unfällen führte.

Gemäß Gleichung (2) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit v auch dann, wenn die Geschwindigkeitskonstante k größer wird. Um erklären zu können, welche Parameter k beeinflussen, muss wieder auf die Stoßtheorie Bezug genommen werden. Hier wurde gesagt, dass Teilchen nur dann miteinander reagieren, wenn sie mit einer genügend großen Energie aufeinanderprallen. Der Energiebetrag, den sie mindestens aufbringen müssen, wird *Aktivierungsenergie* E_A genannt. Dieser Begriff wurde von *S. Arrhenius* (schwedischer Physiker, 1859-1927) und *M. Trautz* geprägt. Sie nahmen an, dass nur diejenigen Teilchen zu einem hypothetischen „Reaktionsknäuel“ (Übergangszustand) zu reagieren vermögen, deren Energiebetrag den Wert E_A erreicht oder überschreitet.

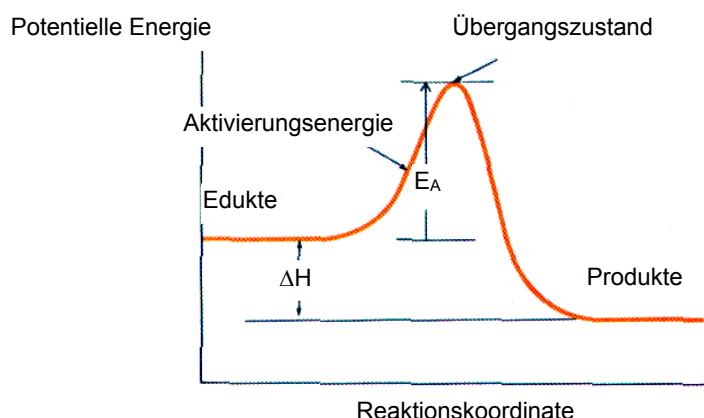


Abb. 3.4 Energieverlauf einer chemischen (exothermen) Reaktion.

Diese Tatsache lässt sich sehr schön mit dem Bild einer Radtour vergleichen (s. Abb. 3.5 b): Möchte man sich einen Berg hinunterrollen lassen, dann muss man zunächst den „Aktivierungsberg“ (Energieberg) überwinden. Je geringer der zu erklimmende Berg ist, um so mehr Radfahrer (pro Zeiteinheit) werden ihn überwinden (hohe Reaktionsgeschwindigkeit) und sich hinunterrollen lassen. Ist der Berg dagegen sehr hoch, dann werden nur wenige die Kraft und Lust haben, die Strapazen auf sich zu nehmen. Es bleibt meist beim Versuch. Auf viertel oder halber Wegstrecke sind Kraft und Motivation verbraucht, man kehrt um, ohne den Berg erklommen zu haben und durch eine rasende Abfahrt belohnt zu werden.

Zurück zu unserer chemischen Reaktion: Es gibt nun zwei Möglichkeiten, dafür zu sorgen, dass möglichst viele Teilchen den „Aktivierungsberg“ überschreiten können. Entweder fügt man dem System Energie zu, zum Beispiel durch Temperaturerhöhung, oder man senkt die Aktivierungsenergie durch Hinzunahme eines Katalysators. Dadurch können mehr

Eduktteilchen die Barriere überwinden und zu Produkten reagieren, die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

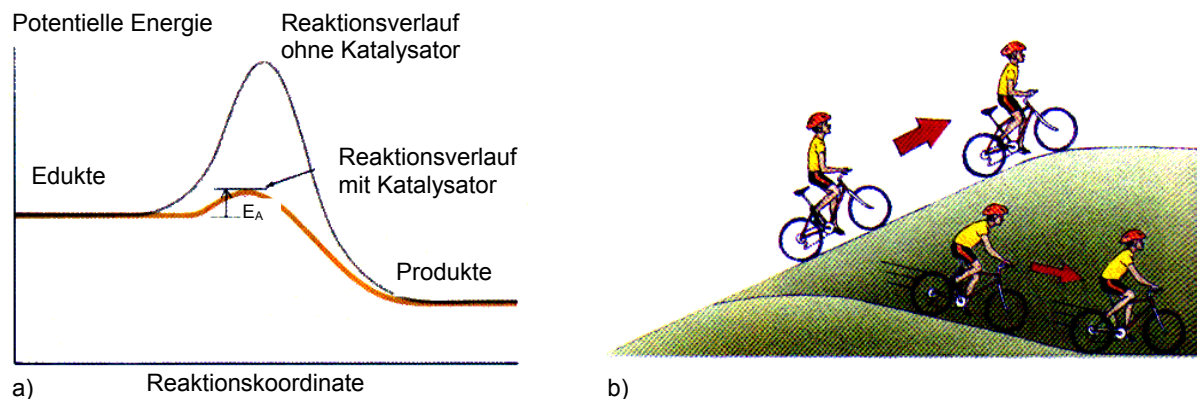


Abb. 3.5 a) Reaktionsverlauf mit und ohne Katalysator. **b)** Analogon beim Fahrradfahren.

Die Parameter *Temperatur* und *Katalysator* gehen in die Geschwindigkeitskonstante k ein.

Informatives über Katalysatoren [12]:

Katalysatoren sind Stoffe, die durch neue Reaktionswege die Reaktionsgeschwindigkeit verändern und dabei nicht verbraucht werden. Der berühmteste Katalysator ist natürlich der Autokatalysator. Der zum größten Teil aus den Metallen Platin und Rhodium bestehende Katalysator sorgt dafür, dass die schädlichen Abgase des Autos (Kohlenmonoxid, Stickoxide und Kohlenwasserstoffe) in unschädlichere (Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff) umgewandelt werden.

Ungefähr 90 % aller Chemikalien werden mit Hilfe von Katalysatoren hergestellt. So werden „künstliche“ Katalysatoren in der Produktion von Treib- und Kunststoffen, Düngemitteln, Medikamenten und Synthesefasern benötigt. Enzyme dagegen sind natürliche bzw. biologische Katalysatoren. Sie kontrollieren die Reaktionen, die im menschlichen Körper ablaufen.

Normalerweise dienen Katalysatoren dazu, Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen. Sie können aber diese auch erniedrigen. Dann nennt man sie Inhibitoren. So gibt man beispielsweise Antioxidantien zu Lebensmitteln, um diese zu konservieren und somit länger haltbar zu machen.

Insgesamt wird die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch folgende Faktoren erhöht:

1. *Konzentrationszunahme beteiligter Substanzen*
2. *Oberflächenvergrößerung*
3. *Temperaturerhöhung*
4. *einen Katalysator.*

Diese Gesetzmäßigkeiten sollen in den folgenden Versuchen qualitativ nachvollzogen werden.

Da Sie hier zum ersten Mal mit Gasen aus Druckflaschen arbeiten, soll zunächst eine kurze Einführung in den Umgang mit Stahlflaschen gegeben werden.

Der richtige Umgang mit Stahlflaschen

Behandlung und Aufstellung der Stahlflaschen:

- 1) Stehende Flaschen (leere und gefüllte) sind gegen Umfallen durch Ketten, Rohrschellen etc. zu sichern.
- 2) Die Flaschen sind vor Erwärmung z.B. durch Heizkörper, Sonnenbestrahlung u.a. zu schützen.
- 3) Die Gasschläuche müssen am Flaschenventil und am Gebrauchsgerät sicher befestigt sein, z.B. durch Schlauchschellen.
- 4) Nach Gebrauch sind die Flaschen gasdicht zu schließen. Bei Verbrauch des Inhalts sind die Verschlussmutter und die Schutzkappen sofort wieder aufzuschrauben.
- 5) Bei den Sauerstoffflaschen sind die Armaturen (Ventile, Manometer, Dichtungen usw.) frei von Fett, Öl und Glycerin zu halten. Sauerstoffmanometer müssen die Aufschrift „Sauerstoff! Fettfrei halten!“ tragen.
- 6) Es wird empfohlen, sich die Laboratoriumsrichtlinien der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie zu beschaffen und einschlägige Hinweise zu beachten.

Anschluss des Reduzierventils an die Stahlflasche:

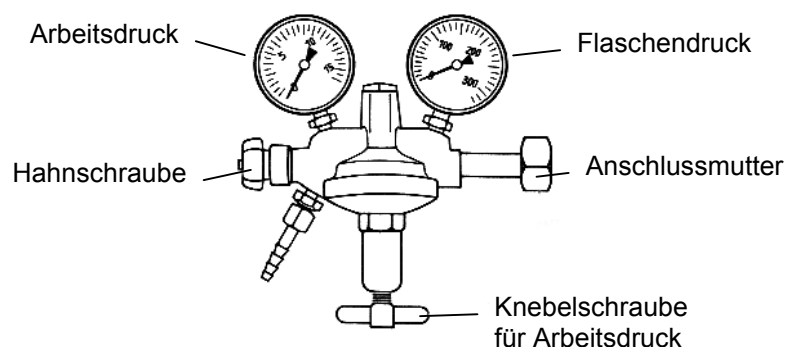


Abb. 3.6 Reduzierventil.

- 1) Flaschendeckel und Verschlusschraube am Flaschenstutzen abschrauben (Achtung: bei Flaschen mit brennbaren Gasen Linksgewinde!)
- 2) Flaschenventil kurz öffnen, um Verunreinigungen auszublasen.
- 3) Reduzierventil mit Anschlussmutter am Flaschenstutzen dicht anschrauben (evtl. Linksgewinde beachten). Nur Originaldichtung verwenden. Bei Sauerstoff keinesfalls Leder oder Gummi! Kein Öl! Kein Fett! Erhöhte Brand- und Explosionsgefahr!
- 4) Knebelschraube am Reduzierventil links (Drehrichtung) herauschrauben, bis sie sich leicht hin und her bewegen lässt, also ganz locker sitzt. Damit ist das Reduzierventil geschlossen. Das empfindliche Arbeitsmanometer kann jetzt beim Öffnen des Flaschenventils durch einen möglichen Überdruck nicht beschädigt werden.

- 5) Hahnschraube schließen.
- 6) Flaschenventil langsam, nicht ruckweise öffnen. Das Manometer zeigt jetzt den Flaschendruck an. Das Arbeitsmanometer darf jetzt keinen Druck anzeigen.
- 7) Knebelschraube langsam nach rechts eindrehen, dadurch wird das Reduzierventil aufgedrückt. So lange nach rechts drehen, bis der gewünschte Arbeitsdruck am Arbeitsmanometer angezeigt wird (kleiner 0,5 bar).
- 8) Gasentnahme durch langsame Linksdrehung der Hahnschraube. Die Tülle dient zur Befestigung eines Gasschlauches.
- 9) Nach Beendigung der Gasentnahme Flaschenventil schließen.
- 10) Restgas ablassen und Hahnschraube schließen.
- 11) Reduzierventil schließen (Knebelschraube nach links herausdrehen, bis sie locker hin und her bewegt werden kann).
- 12) Flasche mit angeschraubtem Reduzierventil sicher aufbewahren. Gegen Umfallen schützen!
- 13) Druckflaschen nie vollständig entleeren. [11]



1. Knallgasreaktion (ein Beispiel für eine schnelle Reaktion)

Geräte:

pneumatische Wanne, Gasableitungsrohr, Plastikflasche (max. 100 ml), Stativ mit Klemme, Feuerzeug, Holzspan, Schlauchklemme, Spritze (50 ml) mit Kanüle

Chemikalien:

Wasserstoff- und Sauerstoffgasflasche, Seifenlösung

Durchführung:

Variante A:

Die Plastikflasche wird pneumatisch zu einem Drittel mit Sauerstoff und zu zwei Dritteln mit Wasserstoff gefüllt. Danach wird sie verschlossen und mit der Öffnung nach unten auf eine Stativklemme aufgelegt. (Auf die Flugrichtung achten und die Flasche auf keinen Fall fest einspannen!)

Die Flasche wird geöffnet und das Gasgemisch mit einem langen Holzspan gezündet.

Variante B:

Eine Spritze wird zu einem Drittel mit Sauerstoff und zu zwei Dritteln mit Wasserstoff gefüllt. Auf eine Arbeitsplatte oder die Hand wird etwas Seifenlösung gegeben. Das Gasgemisch wird dann in die Seifenlösung gedüst und mit einem Holzspan gezündet.

Vorsicht!

Wegen des lauten Knalls sollte der Mund geöffnet werden, um einen Druckausgleich für das Trommelfell zu schaffen.

Erläuterung:

Die Knallgasreaktion ist ein Beispiel für sehr schnelle Reaktionen. Bei entsprechenden Mengen kann sie sehr gefährlich sein. Gasvolumina von mehr als 500 ml sind daher für Experimente strengstens verboten!

Informatives über Knallgas [4]:

Knallgas ist ein Gemisch aus Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas im Volumen-Verhältnis von 2:1, das infolge der hohen Aktivierungsenergie recht reaktionsträge ist. Beim Erhitzen auf etwa 600 °C explodiert es jedoch mit lautem Knall, wobei Wasserdampf entsteht.

In der Gegenwart von Katalysatoren (z.B. fein verteiltes Palladium- oder Platin-Metall) kann die Reaktion bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Dies fand früher beispielsweise Anwendung beim *Döbereiner Feuerzeug*.

Beim *Knallgas-Gebläsebrenner* wird der Sauerstoff erst im Moment des Entzündens dem Wasserstoff-Strom zugemischt und so eine Explosion vermieden. Mit ihm lassen sich Temperaturen bis ca. 3300 °C erzeugen.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf.
2. Nennen Sie ein historisches Ereignis, bei dem die gute Brennbarkeit von Wasserstoff verheerende Folgen hatte.

2. Reaktion von Natriumthiosulfat mit Salzsäure (Beispiel einer langsamen Reaktion)**Geräte:**

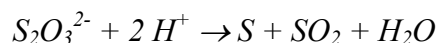
Becherglas (250 ml), Messzylinder (100 ml), weißes Papier, Uhr

Chemikalien:

Natriumthiosulfat-pentahydrat, verd. Salzsäure

Durchführung:

1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wird in 50 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 ml verd. Salzsäure und kurzem Schwenken wird das Becherglas auf ein weißes Blatt Papier gestellt, auf dem ein Kreuz gezeichnet ist, und die Zeit bis zum Verschwinden des Kreuzes gemessen.

Erläuterung:

Diese Reaktion lässt sich auch sehr gut als Schauversuch auf dem Overheadprojektor durchführen. Man nennt diesen Versuch dann „*Untergehende Sonne*“.

Dazu benutzt man statt des Becherglases eine Kristallisierschale, die man auf den Overheadprojektor stellt. Damit das Licht des Projektors nur durch die Kristallisierschale fällt, muss der übrige Bereich mit Hilfe einer Schablone abgedeckt werden. Gibt man nun die Reagenzien in die Schale, so wird die anfangs helle „Sonne“ nach und nach dunkler.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen werden gesammelt und unter dem Abzug filtriert. Rückstand und Filtrat können getrennt verworfen werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?

3. Auflösen von Magnesium in Säure bei unterschiedlichen Temperaturen**Geräte:**

2 Reagenzgläser, Reagenzglasklammer, Reagenzglasständer, Tropfpipette, Brenner

Chemikalien:

Magnesiumband, verd. Salzsäure

Durchführung:

In die beiden Reagenzgläser werden je 1 ml verd. Salzsäure und 1 ml Wasser gegeben. Der Inhalt des einen Reagenzglases wird bis knapp zum Sieden erhitzt. Danach wirft man in jedes Reagenzglas gleichzeitig zwei gleichlange Stücke (ca. 1,5 cm) Magnesiumband. Die Reagenzgläser werden in die Hand genommen und vorsichtig geschüttelt. Dabei hält man das heiße Reagenzglas wiederholt für kurze Zeit in die Brennerflamme, um ein zu schnelles Abkühlen zu vermeiden.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf.
2. Welche Wirkung hat eine Temperaturänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser verworfen werden.

4. Auflösen von Magnesium in Säuren unterschiedlicher Konzentration**Geräte:**

3 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Tropfpipette, Messzylinder (10 ml), Uhr

Chemikalien:

Magnesiumband, verd. Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

In die Reagenzgläser wird Salzsäure in den Konzentration 2, 1 und 0,5 mol/l gefüllt. Dazu gibt man in das erste Reagenzglas 4 ml verd. Salzsäure, in das zweite je 2 ml an Säure und an Wasser und in das dritte 1 ml Säure und 3 ml Wasser. Danach wirft man in jedes Reagenzglas gleichlange Stücke Magnesiumband (ca. 1,5 cm) und stoppt die Zeit bis zur vollständigen Auflösung der einzelnen Metallstücke.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser verworfen werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung auf.
2. Welche Wirkung hat eine Konzentrationsänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit?

5. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid**Geräte:**

5 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Pipetten, Spatel, Holzspan

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid-Lösung (10%ig), verd. Natronlauge, verd. Schwefelsäure, Mangandioxid, Kaliumiodid, Stärkelösung (1%ig), Indikatorpapier

Durchführung:

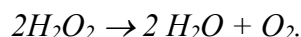
In einem Reagenzglas werden 2 ml Wasserstoffperoxid-Lösung über dem Brenner erhitzt. Das entstehende Gas wird mit einem glimmenden Holzspan überprüft. (**Vorsicht:** Lösungen von Wasserstoffperoxid sollten nicht zu stark eingengt werden, da sonst Explosionsgefahr besteht.)

In einem weiteren Reagenzglas wird zu 2 ml Wasserstoffperoxid-Lösung eine Spatelspitze Mangandioxid gegeben. Auch hier wird das entweichende Gas mit Hilfe der Glimmspanprobe überprüft.

Nun löst man eine Spatelspitze Kaliumiodid in 2 ml Wasser und macht mit verd. Natronlauge alkalisch. Gibt man diese farblose Lösung zu 2 ml Wasserstoffperoxid, kommt es wiederum zu einer heftigen Gasentwicklung, die mit der Glimmspanprobe analysiert werden kann. Man prüfe die Farbe der Lösung nach Zugabe von Stärke und schließlich nach weiterer Zugabe von verd. Schwefelsäure.

Erläuterung:

Nach Erhitzen von Wasserstoffperoxid zerfällt dieses in Sauerstoff und Wasser:

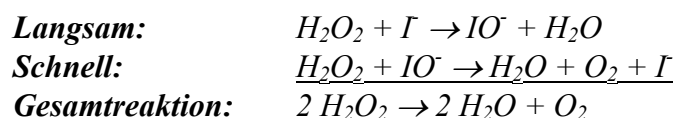


Allerdings verläuft die Glimmspanprobe negativ, da die Glut durch das verdampfende Wasser gelöscht wird. Eine Stoffumwandlung kann daher so nicht demonstriert werden. Durch Zugabe eines Katalysator, wie beispielsweise Mangandioxid, wird die Aktivierungsenergie für die Zersetzung gesenkt. Somit kann auf das Erhitzen verzichtet werden. Die Glimmspanprobe verläuft nun positiv.

Der Katalysator ermöglicht neue Reaktionswege, die geringere Aktivierungsenergien benötigen. Da der Katalysator dabei selbst nicht verbraucht wird, genügen bereits geringe Mengen des Katalysators zur Umsetzung großer Produktmengen.

Im Fall des Mangandioxids spricht man von einem *heterogenen Katalysator*, da Katalysator und Edukte in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Es gibt aber auch *homogene Katalysatoren* wie beispielsweise die alkalische Kaliumiodid-Lösung.

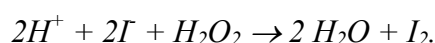
Eine genauere Untersuchung der Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Kaliumiodid hat ergeben, dass die Reaktion in zwei Stufen abläuft:



Obwohl die Iodid-Ionen die Reaktion wesentlich beschleunigen, tauchen sie in der Gesamtgleichung nicht auf; sie wirken katalytisch.

Dass bei der Reaktion kein Iod entsteht, kann man anhand der klaren Lösung oder nach Zugabe von Stärkelösung zeigen. Der Reaktionsansatz bleibt farblos.

Wie stark die Wirksamkeit homogener Katalysatoren allerdings von den Milieubedingungen (z.B. pH-Wert) abhängig ist, lässt sich durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zeigen. Es wird sofort die blaue Farbe der Iod-Stärke-Einschlussverbindung (typischer Nachweis für Iod) sichtbar. Die Blaufärbung der Reaktionslösung zeigt an, dass offensichtlich Iodid-Ionen durch Wasserstoffperoxid zu Iod oxidiert werden. Es findet ein Redoxvorgang statt:



Der Katalysator wird im Säuren demnach verbraucht.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen werden nach dem Ausgasen mit viel Wasser in das Abwasser gegeben.

Bei Interesse: Herstellung von Braunsteintabletten

Um zu demonstrieren, dass ein Katalysator bei einer Reaktion nicht verbraucht wird, empfiehlt es sich, sogenannte Braunsteintabletten herzustellen, die vor und nach der Reaktion gewogen werden können. Ein weiterer Vorteil dieser Tabletten besteht darin, dass sie nach der Umsetzung ohne weiteres zurückgewonnen und wiederverwendet werden können.

Geräte:

Becherglas, Löffelspatel, Tablettenpackungen, Trockenschrank

Chemikalien:

Zement, Braunstein

Durchführung:

Aus Zement, Braunstein und wenig Wasser wird ein dicker Brei hergestellt. Dieser wird in die Mulden von Tablettenpackungen gegeben oder zu kleinen Würfeln geformt und bei 60-80°C mehrere Stunden im Trockenschrank getrocknet. Die fertigen Tabletten können aus den Packungen gedrückt und für Wasserstoffzersetzungen aufbewahrt werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Wie muss Wasserstoffperoxid gelagert werden und warum?

6. Enzymatische Katalyse bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid

Geräte:

Pipette

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid-Lösung (10%ig), rohe und gekochte Kartoffel

Durchführung:

Auf eine aufgeschnittene rohe Kartoffel werden einige Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und die Gasentwicklung beobachtet. Das gleiche wird bei einer gekochten Kartoffel wiederholt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Reste verwerfen.

7. Reaktionsweg der Katalyse

Dass ein Katalysator bei einer Reaktion Zwischenstufen annehmen kann, wird bei der durch Kupfer-Ionen katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid sehr gut deutlich.

Geräte:

2 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, 2 Pipetten, Becherglas

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid-Lösung (10%ig), ammoniakalische Kupfersulfat-Lösung

Durchführung:

In die beiden Reagenzgläser werden je 2 ml der ammoniakalischen Kupfersulfat-Lösung gefüllt. In ein Reagenzglas werden zusätzlich 3-5 Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Die Farben der beiden Reagenzglasinhalte werden über mehrere Minuten beobachtet.

Erläuterung:

In ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung liegen die Kupfer-Ionen meistens als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ vor. Dieser Komplex ist tiefblau. In Gegenwart von H_2O_2 werden die Wassermoleküle durch die Wasserstoffperoxid-Moleküle ausgetauscht, was die olivgrüne Farbe bewirkt, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2]^{2+}$. Da die Wasserstoffperoxid-Moleküle jedoch sehr sperrig sind, gehen sie unter Sauerstoffabspaltung in Wassermoleküle über. Nach vollständiger Umsetzung des Wasserstoffperoxids ist die Kupferlösung wieder tiefblau.

Herstellung der ammoniakalischen Kupfersulfat-Lösung:

Die Katalysatorlösung entsteht z.B. durch Mischen von 14 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Wasser und 2 ml konz. Ammoniak-Lösung.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Katalysatorlösung kann gesammelt und für spätere Versuche wiederverwendet werden.

8. Reaktionsgeschwindigkeit und Autokatalyse bei der Reaktion von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat**Geräte:**

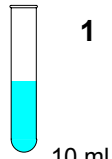
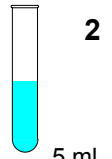
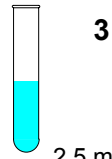
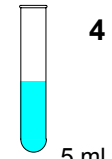
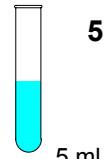
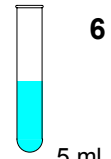
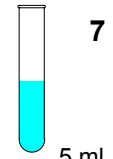
Dreifuß, Drahtnetz, Becherglas (250 ml), 7 Reagenzgläser, Messzylinder (10 ml), Pipetten, Thermometer, Uhr, Glasstab

Chemikalien:

Gemisch aus Oxalsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und verd. Schwefelsäure im Verhältnis 1:1 (Stammlösung), Kaliumpermanganat-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$), Mangan(II)sulfat-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

1. Füllen Sie die Reagenzgläser entsprechend der Tabelle mit Stammlösung und danach mit destilliertem Wasser auf 10 ml auf.
2. Geben Sie in die Reagenzgläser 1, 2 und 3 je zwei Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung, rühren Sie die Lösung mit dem Glasstab um und messen Sie vor einem weißen Hintergrund die Zeiten bis zur Entfärbung der Lösungen. Tragen Sie die Messwerte in die Tabelle ein.
3. Geben Sie nach der Entfärbung der Lösungen erneut zwei Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung in die Reagenzgläser 1, 2 und 3 und verfahren Sie wie unter 2.
4. Stellen Sie das Reagenzglas 4 fünf Minuten in ein Wasserbad bei 60°C . Geben Sie dann in die Gläser 4 und 5 je zwei Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung und verfahren Sie wie unter 2.
5. Geben Sie in das Reagenzglas 6 zwei Tropfen Mangan(II)sulfat-Lösung und anschließend in die Gläser 6 und 7 je zwei Tropfen Kaliumpermanganat-Lösung und verfahren Sie wie unter 2. [13]

Reagenzglas		 1	 2	 3	 4	 5	 6	 7
Stammlösung		10 ml	5 ml	2,5 ml	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Gemessene Zeit bis zur Entfärbung der Lösung in Sekunden	2.							
	3.							

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die farblosen Lösungen in den Reagenzgläsern können mit viel Wasser in den Ausguss gegossen werden. Die restliche Kaliumpermanganat-Lösung sowie die schwefelsaure Oxalsäure werden in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.
2. Leiten Sie aus den im Protokoll notierten Messergebnissen Aussagen über den Einfluss von Konzentration, Temperatur und Katalysator auf die Reaktionsgeschwindigkeit ab.
3. Erklären Sie, warum diese katalytisch ablaufende Reaktion als Autokatalyse bezeichnet wird.
4. Welcher Zusammenhang besteht zwischen diesem Experiment und der Manganometrie? Informieren Sie sich in der Literatur über die Manganometrie. Erklären Sie, warum die Manganometrie im Labor in der Regel bei 60 °C durchgeführt wird.

9. Mehlstaubexplosion (Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberflächengröße der Reaktanden)**Geräte:**

Porzellanschale, Staub-Explosions-Silo, Kerze, Brenner

Chemikalien:

Mehl

Durchführung:

Es wird zunächst versucht, eine Portion Mehl in einer Porzellanschale zu entzünden. Nach Fehlschlagen dieses Versuchs gibt man eine kleine Menge Mehl in das Silo, stellt eine brennende Kerze hinein und wirbelt das Mehl durch Einblasen von Luft auf.

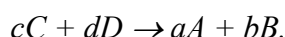
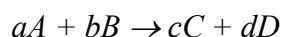
Erläuterung:

Mehl lässt sich nicht so einfach entzünden. Erst wenn ein genügend hoher Zerteilungsgrad erreicht ist, verbrennt das Mehl explosionsartig. Staubexplosionen beruhen demnach auf dem Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächengröße.

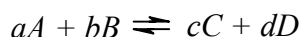
3.3 Das chemische Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

3.3.1 Einführung

Sie haben bereits erfahren, dass chemische Reaktionen reversibel, also umkehrbar sind (s. *Reaktion von Kupfersulfat mit Wasser*). In einem abgeschlossenen System laufen chemische Reaktionen nicht vollständig ab, sondern streben stets einem Zustand zu, bei dem die Konzentrationen der beteiligten Stoffe in einem ganz bestimmten konstanten Verhältnis vorliegen. Dieser Zustand ist nicht statisch, sondern dynamisch. Hin- und Rückreaktion laufen parallel ab:



Allerdings tun sie dies mit gleicher Geschwindigkeit, so dass insgesamt keine Veränderungen beobachtet werden können. Man sagt auch, bei der Reaktion hat sich ein Gleichgewicht eingestellt.



Reaktionen führen in einem abgeschlossenen System immer zu einem *chemischen Gleichgewicht* zwischen den beteiligten Stoffen. Chemische Gleichgewichte spielen in der Natur und in der chemischen Technik eine zentrale Rolle.

Die Norweger Cato Guldborg (ein Mathematiker) und Peter Waage (ein Chemiker) untersuchten um 1864 eine Vielzahl chemischer Reaktionen. Dabei stellten sie fest, dass die molaren Konzentrationen der Edukte und Produkte eines Reaktionsgemisches im Gleichgewicht immer einer bestimmten Beziehung gehorchen, die mit folgender Gleichung ausgedrückt werden kann:

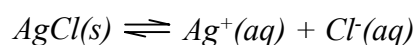
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Diese Gleichung nennt man *Massenwirkungsgesetz*. Es lässt sich für jede Reaktion sehr einfach aus der jeweiligen Reaktionsgleichung herleiten.

K_c nennt man *Gleichgewichtskonstante*. Sie hat für jede chemische Reaktion einen charakteristischen Wert und sie ist temperaturabhängig. Zudem wird sie oft ohne Einheit angegeben. *Es gilt*: Je größer K_c ist, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite.

Eine besondere Form des chemischen Gleichgewichts ist das *Löslichkeitsgleichgewicht*, das sich beispielsweise in einer gesättigten Lösung eines Salzes in Wasser einstellt.

Stellt man eine gesättigte Lösung von Silberchlorid in Wasser her, dann liegt zwischen Bodenkörper und Lösung folgendes dynamisches Gleichgewicht vor:



Pro Zeiteinheit gehen genauso viele Ag^+ - und Cl^- -Ionen in Lösung wie sie sich unter Bildung von $\text{AgCl}(s)$ abscheiden.

Natürlich lässt sich auch hier das Gleichgewicht quantitativ beschreiben:

$$K_c = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

Da für einen Feststoff die Konzentration (Aktivität) immer gleich 1 gesetzt wird, reduziert sich das Massenwirkungsgesetz auf ein Produkt, das sogenannte *Löslichkeitsprodukt* K_L :

$$K_L = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

Da $[Ag^+] = [Cl^-] = [AgCl]$, gilt

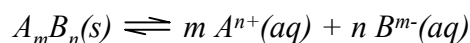
$$K_L = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = [AgCl]^2$$

Achtung: Hier ist mit $[AgCl]$ die Konzentration des gelösten Salzes $AgCl$ gemeint und nicht die des Bodenkörpers.

Die Sättigungskonzentration von $AgCl$ in reinem Wasser und damit die *Löslichkeit* L ist demnach

$$L = [AgCl] = \sqrt{K_L}.$$

Allgemein erhält man für ein Salz A_mB_n mit



das Löslichkeitsprodukt

$$K_L = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

Und weil $[A^{n+}] = m \cdot [A_mB_n]$ und $[B^{m-}] = n \cdot [A_mB_n]$ und damit

$$K_L = m^m \cdot [A_mB_n]^m \cdot n^n \cdot [A_mB_n]^n,$$

gilt für die Löslichkeit

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}}.$$

Dieses Kapitel soll in zwei Teilen bearbeitet werden. Im ersten Teil, den Sie noch am dritten Halbttag beginnen werden, werden Sie sich mit Hilfe der sogenannten Puzzle-Technik näher mit dem chemischen Gleichgewicht auseinandersetzen (nach [14, 15]).

Der zweite Teil, der am vierten Halbttag durchgeführt wird, besteht aus einer quantitativen Untersuchung einer Lösung. Durch Fällung eines Stoffes (also durch Überschreiten des entsprechenden Löslichkeitsprodukts) und anschließendes Wägen sollen Sie herausfinden, wie viel des entsprechenden Stoffes in der Lösung vorhanden ist. Man nennt diese quantitative Methode *Gravimetrie*.

3.3.2 Gruppenpuzzle „Chemisches Gleichgewicht“

Das *Gruppenpuzzle* ist in vier Themen untergliedert. Sie werden daher in vier Gruppen unterteilt. Jede Gruppe beschäftigt sich mit einem Thema und arbeitet dies so auf, dass sie ihre Kommilitonen darüber unterrichten kann.

Die Themen lauten:

Gruppe 1: Simulation des chemischen Gleichgewichts und das Massenwirkungsgesetz

Mit Hilfe eines Modellversuchs werden Sie nachvollziehen, wie sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Außerdem werden Sie noch mehr über das Massenwirkungsgesetz erfahren.

Gruppe 2: Die Konzentration beeinflusst das chemische Gleichgewicht

Die Lage eines chemischen Gleichgewichts kann durch die Änderung der Konzentrationen der Reaktionspartner gestört werden.

Nach der Behandlung dieses Themas werden Sie in der Lage sein vorausszusagen, in welche Richtung das Gleichgewicht durch Konzentrationsänderung verschoben wird.

Gruppe 3: Unter Druck bewegt sich einiges

Die Gleichgewichte chemischer Reaktionen, bei denen Gase beteiligt sind, können durch Druckänderung beeinflusst werden. Dies werden Sie an einer speziellen Reaktion beobachten. Anschließend werden Sie entscheiden können, welche Seite des Gleichgewichtes durch Druckänderung bevorzugt wird.

Gruppe 4: Die Temperatur beeinflusst das chemische Gleichgewicht

Der Titel verrät Ihnen schon den Inhalt dieses Themas. Sie lernen, wie sich das chemische Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung verschieben lässt. Sie werden verstehen, dass die Gleichgewichtskonstante temperaturabhängig ist.

Arbeitsanleitung

Das Gruppenpuzzle ist eine Form von Gruppenunterricht. Dabei erarbeiten die Lernenden einen Teil des Themas zunächst mit Hilfe eines Selbststudienmaterials. Anschließend unterrichten sie ihre Kollegen darüber in kleinen Gruppen [16].

Ein Gruppenpuzzle besteht für die Lernenden aus vier Arbeitsphasen:

1) Wissenserwerb

Alle Lernenden bearbeiten ihren Teil des Lehrstoffes in Einzelarbeit. Dazu werden Texte gelesen, Versuche durchgeführt und Fragen beantwortet, die der Selbstkontrolle dienen, ob das Thema verstanden worden ist. Es ist wichtig, dass sich die Lernenden absolut sicher fühlen. Deshalb folgt nach dem Selbststudium die Expertenrunde.

2) *Expertenrunde*

Diejenigen, die das gleiche Thema bearbeitet haben, treffen sich nun in einer Expertenrunde (Abb. 3.8). Hier besprechen sie das zuvor Gelernte und beantworten sich gegenseitig noch offene Fragen. Sie unterstützen sich auf dem Weg zum Experten.

3) *Didaktische Vorbereitung*

Danach planen die Studentinnen und Studenten in jeder Expertenrunde gemeinsam den Unterricht für die anderen Kommilitonen. Sie besprechen, wie sie ihr Wissen am wirkungsvollsten vermitteln können, welche Hilfsmittel sie einsetzen und wie sie die Zeit einteilen wollen. Schließlich überlegen sie sich gemeinsam einige Kontrollfragen, mit denen sie den Erfolg der Kommilitonen überprüfen wollen.

4) *Unterrichtsrunde*

Die Studentinnen und Studenten bilden nun neue Gruppen. Hier müssen die verschiedenen Themen des Lernstoffes in jeder Gruppe durch einen Experten vertreten sein (Abb. 3.9). Reihum unterrichtet nun jeder „als Lehrperson“ sein vorbereitetes Thema, während die anderen Gruppenmitglieder der Unterrichtsrunde jeweils die Lernenden sind. So findet in mehreren Gruppen parallel der gleiche Unterricht statt.

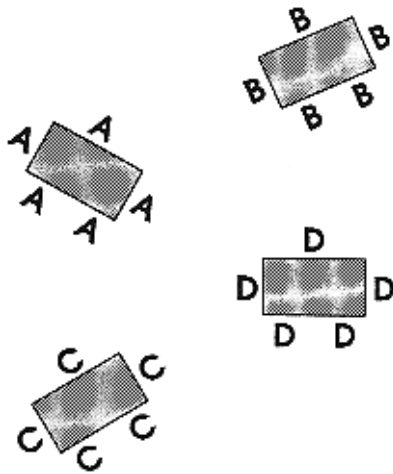


Abb. 3.8 Expertenrunde.

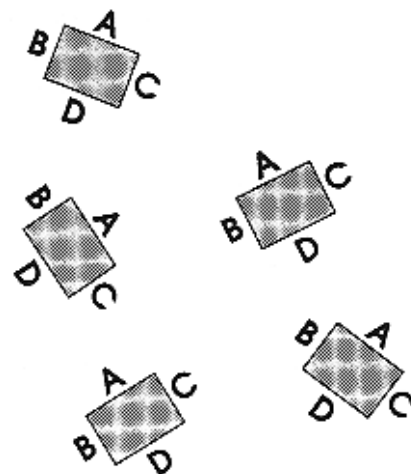


Abb. 3.9 Unterrichtsrunde.

Zeitbedarf

Wissenserwerb:	45 Minuten
Expertenrunde:	20 Minuten
Unterrichtsrunde:	80 Minuten

Studienmaterialien

Es folgen die Studienmaterialien für die einzelnen Gruppen.

Gruppe 1:**Simulation des chemischen Gleichgewichts und das MWG****Wissenserwerb**

Führen Sie den folgenden Versuch durch und werten Sie diesen aus. Beschäftigen Sie sich danach mit der Begründung des Massenwirkungsgesetzes.

Lösen Sie anschließend die Aufgaben der Lernkontrolle und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit den vorgeschlagenen Lösungen. So können mögliche fachliche Lücken beseitigt werden.

Expertenrunde

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

- Wie kann ich mein Wissen meinen Kommilitonen am besten weitergeben?
- Habe ich alles verstanden?
- Welche Fakten sollen anschließend die Kommilitonen kennen?
- Wie zeige ich das Experiment?
- Soll ich vielleicht noch ein Arbeitsblatt ausarbeiten?

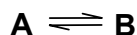
In der Expertenrunde haben Sie Zeit, die Wissensvermittlung an die Kommilitonen genau zu planen.

Unterrichtsrunde

Hier unterrichten Sie Ihre Kommilitonen in Ihrem Thema. Dafür haben Sie sich in der Expertenrunde vorbereitet. In der Unterrichtsrunde erfahren Sie aber auch von Ihren Kommilitonen mehr über die anderen drei Themen.

Studienmaterial

Versuch: Modellexperiment zu einem chemischen Gleichgewicht



Das hier beschriebene Experiment veranschaulicht in einfacher Weise den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung und den dynamischen Charakter des Gleichgewichtszustandes [6].

Geräte und Chemikalien:

2 Messzylinder (50 ml), je ein Glasrohr mit 6 mm und 8 mm Außendurchmesser, mit Bromthymolblau oder einem anderen Farbstoff (z.B. Methylorange) angefärbtes Wasser

Durchführung:

Füllen Sie 40 ml angefärbtes Wasser in einen der Messzylinder. Die Flüssigkeitsmenge in diesem Messzylinder stellt die Menge oder die Konzentration des Edukts A dar.

Um die „Reaktion“ ablaufen zu lassen, verwendet man die Glasrohre als Heber. Tauchen Sie dazu das 8-mm-Rohr jeweils im ersten Messzylinder, das 6-mm-Rohr im zweiten Messzylinder bis auf den Boden. Verschließen Sie dann die obere Öffnung der Glasrohre mit dem Daumen und übertragen Sie die in den Glasrohren enthaltenen Flüssigkeitsmengen gleichzeitig in den jeweils anderen Zylinder. Lesen Sie nach jeder Übertragungsoperation den Flüssigkeitsstand in den Messzylindern ab. Notieren Sie die Werte.

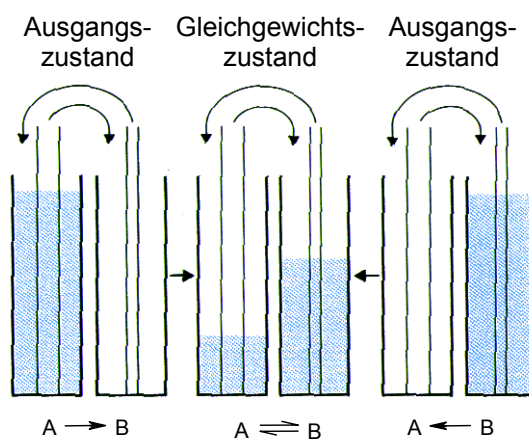


Abb. 3.10 Modellexperiment zum chemischen Gleichgewicht.

Auswertung:

1. Tragen Sie die Werte in ein Diagramm ein. Verbinden Sie die Werte für den Messzylinder A (Edukt) und für den Messzylinder B (Produkt) jeweils durch einen Kurvenzug.
2. Welche der im Modellsystem beobachtbaren Größen entsprechen den folgenden Größen: Momentangeschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion, Geschwindigkeitskonstante der Hin- und Rückreaktion, Gleichgewichtskonzentrationen von A und B?
3. Stellen Sie für das Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz auf. Welchen Wert hat K_c ?

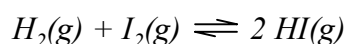
Das Massenwirkungsgesetz

Obwohl Guldberg und Waage das Konzept des Massenwirkungsgesetzes

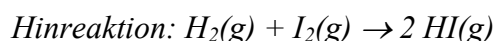
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

bei der Analyse experimenteller Daten entdeckten, ist der Grund für seine Gültigkeit leicht zu verstehen. Wir wissen, dass chemische Gleichgewichte dynamisch sind und sich dann einstellen, wenn die Hin- und Rückreaktionen dieselben Geschwindigkeiten haben. Weil Reaktionsgeschwindigkeiten sich mit der Konzentration ändern (s. vergangenen Praktikumstag), gibt es immer einen Satz von Edukt- und Produktkonzentrationen, bei denen die Geschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktionen gleich sind.

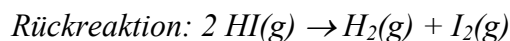
Um uns davon zu überzeugen, dass dem so ist, wenden wir uns der Synthese von Iodwasserstoff zu:



Experimente haben ergeben, dass die Geschwindigkeitsgesetze für die Hin- und Rückreaktion folgendermaßen aussehen:



$$v_{Hin} = k_{Hin} [H_2] [I_2]$$



$$v_{Rück} = k_{Rück} [HI]^2$$

Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion gleich, so dass gilt:

$$k_{Hin} [H_2] [I_2] = k_{Rück} [HI]^2.$$

Diesen Ausdruck kann man umformen zu:

$$\frac{k_{Hin}}{k_{Rück}} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = K_c.$$

Wie man sieht, ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion. Ist die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion groß im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion, dann ist K_c groß und die Produkte werden begünstigt. Ist das Gegenteil der Fall, dann ist K_c klein und die Edukte überwiegen im Gleichgewicht.

Konzentration und Aktivität

In den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts zeigte sich bei genauen Messungen, dass der aus Gleichgewichtskonzentrationen berechnete Wert für K_c nur näherungsweise konstant ist.

Bei Reaktionen in Lösung hängt er nicht nur von der Gesamtkonzentration ab, sondern auch von der Konzentration anderer Ionen, die nicht direkt beteiligt sind.

In den 20er Jahren gelang es schließlich, diese Abweichungen weitgehend zu verstehen. Um die einfache Form des Gesetzes zu erhalten, ging man von Konzentrationen zu *Aktivitäten* a über, indem man einen begründbaren und näherungsweise berechenbaren Korrekturfaktor einführte: $a = f \cdot c$. Tabellenwerke enthalten heute meist nur Gleichgewichtskonstanten K_a , die mit Aktivitäten berechnet sind. Sie entsprechen K_c -Werten für sehr kleine Konzentrationen.

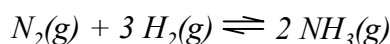
Lernkontrolle

Beantworten Sie nun die nachfolgenden Fragen in schriftlicher Form. Anschließend können Sie Ihre Antworten mit den korrekten Lösungen auf der nächsten Seite vergleichen. Sollten Ihre Antworten unvollständig oder falsch sein, empfiehlt es sich, die Unterlagen nochmals zu studieren.

Sinn dieser Lernkontrolle ist, dass Sie als angehende Experten Ihren Stoff beherrschen und die Kommilitonen kompetent unterrichten können.

Aufgaben:

1. Leiten Sie für das Modellexperiment zum chemischen Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeiten her.
2. Eine Mischung aus 0,5 mol/l N_2 und 0,8 mol/l H_2 reagiert in einem Reaktionsgefäß und erreicht das Gleichgewicht. Im Gleichgewicht beträgt die Ammoniakkonzentration 0,15 mol/l. Berechnen Sie den Wert der Gleichgewichtskonstanten K_c für:



Gehen Sie bei der Bearbeitung der Aufgabe systematisch vor:

Schritt 1: Notieren Sie die an der Reaktion beteiligten Stoffe.

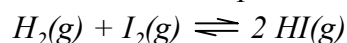
Schritt 2: Schreiben Sie die Ausgangskonzentrationen in mol/l auf.

Schritt 3: Geben Sie nun die Konzentrationsänderungen in mol/l an. (Die Zunahme der molaren Konzentration an NH_3 ist gegeben. Die Abnahme der molaren Konzentrationen von Stickstoff und Wasserstoff ergibt sich aus der Stöchiometrie.)

Schritt 4: Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen in mol/l aus der Anfangskonzentration und der Konzentrationsänderung.

Schritt 5: Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_c mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentrationen.

3. Eine Mischung aus Wasserstoffgas und Ioddampf wurde solange auf 490 °C erhitzt, bis sich das Gleichgewicht einstellte. Bei dieser Temperatur ist für die Reaktion



$K_c = 46$. Die Gleichgewichtskonzentrationen bestimmte man spektroskopisch zu 0,0031 mol/l I_2 und 0,0027 mol/l HI . Berechnen Sie die molare Konzentration an H_2 im Gleichgewicht. Gehen Sie dabei wie folgt vor:

Schritt 1: Notieren Sie die an der Reaktion beteiligten Stoffe.

Schritt 2: Die Ausgangskonzentrationen und Konzentrationsänderungen brauchen Sie hier nicht zu notieren. Geben Sie gleich die Gleichgewichtskonzentrationen an.

Schritt 3: Setzen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen in das Massenwirkungsgesetz der Reaktion ein und lösen Sie nach $[H_2]$ auf.

Lösungen:

1.

Hinreaktion: $A \rightarrow B$

$$v_{Hin} = k_{Hin} [A]$$

Rückreaktion: $B \rightarrow A$

$$v_{Rück} = k_{Rück} [B]$$

Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion gleich, so dass gilt:

$$k_{Hin} [A] = k_{Rück} [B].$$

Diesen Ausdruck kann man umformen zu:

$$\frac{k_{Hin}}{k_{Rück}} = \frac{[B]}{[A]} = K_c.$$

2. *Schritt 1:* N_2 H_2 NH_3
Schritt 2: 0,5 0,8 0
Schritt 3: $-\frac{1}{2} \cdot 0,15$ $-\frac{3}{2} \cdot 0,15$ $+ 0,15$
Schritt 4: 0,425 0,575 0,15
Schritt 5: $K_c = \frac{0,15^2}{0,425 \cdot 0,575^3} = 0,278$

3. *Schritt 1:* H_2 I_2 HI
Schritt 2: x 0,0031 0,0027
Schritt 3: $\frac{0,0027^2}{x \cdot 0,0031} = 46 \Rightarrow x = \underline{5,1 \cdot 10^{-5}}$

Gruppe 2:**Die Konzentration beeinflusst das chemische Gleichgewicht****Wissenserwerb**

Die Reaktionsteilnehmer einer chemischen Reaktion im Gleichgewicht liegen in einem gleichbleibenden Konzentrationsverhältnis nebeneinander vor. Die Lage solch eines Gleichgewichts kann durch die Änderung der Konzentration der Reaktionspartner gestört werden.

Studieren Sie den für dieses Thema bereitgestellten Text. Danach führen Sie den Versuch durch. Eine Anleitung dazu finden Sie weiter hinten.

Lösen Sie anschließend die Aufgaben zu diesem Thema. Anhand der Lösungen und des Textes können Sie mögliche fachliche Lücken ausfüllen.

Expertenrunde

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

- Wie kann ich mein Wissen meinen Kommilitonen am besten weitergeben?
- Habe ich alles verstanden?
- Welche Fakten sollen anschließend die Kommilitonen kennen?
- Wie zeige ich das Experiment?
- Soll ich vielleicht noch ein Arbeitsblatt ausarbeiten?

In der Expertenrunde haben Sie Zeit, die Wissensvermittlung an die Kommilitonen genau zu planen.

Unterrichtsrunde

Hier unterrichten Sie Ihre Kommilitonen in Ihrem Thema. Dafür haben Sie sich in der Expertenrunde vorbereitet. In der Unterrichtsrunde erfahren Sie aber auch von Ihren Kommilitonen mehr über die anderen drei Themen.

Studienmaterial

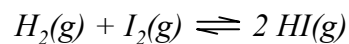
Die Konzentration beeinflusst das chemische Gleichgewicht

Chemische Reaktionen verlaufen umkehrbar. Dies führt in einem abgeschlossenen System zu einem Gleichgewicht. In diesem Gleichgewichtszustand liegen alle Reaktionsteilnehmer in konstanten Konzentrationen vor.

Das Verhältnis der Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht kann durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben werden.

Ein Beispiel:

Für die Reaktion



erhält man das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = K_c.$$

K_c wird Gleichgewichtskonstante genannt. Sie ist für eine gegebene Reaktion bei einer bestimmten Temperatur konstant.

Durch die Änderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer wird der Gleichgewichtszustand gestört. Wir wissen aber, dass die Gleichgewichtskonstante K_c unverändert bleiben muss. Was geschieht jetzt? Die Reaktionsteilnehmer reagieren miteinander, bis das Verhältnis ihrer Konzentrationen wieder dem Wert von K_c entspricht.

Diese Tatsache wird auch im Prinzip von Le Châtelier (1884) zum Ausdruck gebracht.

Sinngemäß zitiert:

„Wenn Stoffaustausch, Austausch thermischer Energie oder Volumenänderung eine jeweils zugehörige Konzentrations-, Temperatur- oder Druckänderung in einem im Gleichgewicht befindlichen System hervorrufen, so werden diese Änderungen durch die Neueinstellung des Gleichgewichts partiell rückgängig gemacht.“ (Arnold Paeske 1992)

Die Lage des Gleichgewichts kann durch die Änderung der Konzentration verschoben werden. Das Massenwirkungsgesetz schreibt vor, dass diese Veränderung so lange geschieht, bis der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_c wieder erreicht ist.

Fall 1: Wir erhöhen die Konzentration von H_2 oder I_2 . Die Gleichgewichtsbedingung ist jetzt nicht mehr erfüllt. Das heißt: Der Quotient des Massenwirkungsgesetzes ist kleiner als K_c . Die Edukte müssen jetzt verstärkt zum Produkt HI reagieren. Das Gleichgewicht wird nach rechts verschoben.

Durch die Erhöhung der Konzentration eines Edukts lässt sich das Gleichgewicht zugunsten der Produkte (also „nach rechts“) verschieben.

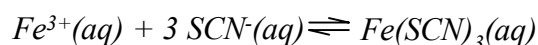
Fall 2: Wir entfernen HI aus dem Reaktionssystem. Aus HI entstehen jetzt weniger H₂ und I₂. Oder: Nun wird aus H₂ und I₂ wieder HI nachgebildet. Das Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionspartner wird wieder den Wert der Gleichgewichtskonstante einnehmen.

Entziehen eines Produktes verschiebt das Gleichgewicht ebenfalls zugunsten der Produkte.

Führen Sie nun das folgende Experiment durch!

Versuch: Gleichgewichtsbeeinflussung durch Konzentrationsänderungen

Bei der Reaktion von Eisen(III)- mit Thiocyanat-Ionen stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Fe(SCN)₃ (Eisen(III)thiocyanat) ist ein löslicher Komplex.

Geräte:

2 Messzylinder (50 ml), 6 Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Reagenzglasklammer, 3 Tropfpipetten, Spatel, Brenner

Chemikalien:

Eisen(III)nitrat-nonahydrat (Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O), Kaliumthiocyanat (KSCN), Natriumdihydrogenphosphat (NaH₂PO₄ · 2 H₂O)

Durchführung:

- 1) Lösen Sie je eine (sehr kleine) Spatelspitze des Eisennitrats und Kaliumthiocyanats in jeweils 15 ml Wasser. Vereinigen Sie anschließend die beiden Lösungen in einem Messzylinder. Welche Farbe stellt sich ein?
- 2) Geben Sie in sechs Reagenzgläser je etwa 1 ml der in (1) erhaltenen Lösung und verdünnen Sie jeweils mit etwas Wasser. Das **erste** Reagenzglas dient als Referenz (damit Sie die Farbe der unveränderten Lösung vor Augen haben). In den anderen fünf Reagenzgläsern werden Sie in den folgenden Schritten das Gleichgewicht verändern.
- 3) Geben Sie in das **zweite** Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Fe(NO₃)₃ und schütteln Sie zur Durchmischung. Was beobachten Sie?
- 4) Welche Veränderung erwarten Sie bei SCN⁻-Zugabe? Geben Sie nun in das **dritte** Reagenzglas eine kleine Spatelspitze KSCN und schütteln Sie. Hat sich Ihre Erwartung bestätigt?
- 5) NaH₂PO₄ bildet mit Fe³⁺ eine Fällung von schwerlöslichem Eisenphosphat (FePO₄). Was erwarten Sie demnach bei NaH₂PO₄-Zugabe? Überprüfen Sie im **vierten** Reagenzglas Ihre Vermutung.
- 6) Verdünnen Sie nun den Inhalt des **fünften** Reagenzglases mit entmin. Wasser auf etwa das vierfache Volumen. Was beobachten Sie und wie erklären Sie sich diese Beobachtung?

- 7) Bleibt noch das **sechste** Reagenzglas. Erwärmen Sie es leicht mit dem Brenner. Wie beeinflusst die Temperatur die Gleichgewichtskonstante?

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser in den Ausguss gegeben werden.

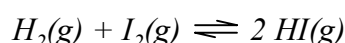
Lernkontrolle

Beantworten Sie nun die nachfolgenden Fragen in schriftlicher Form. Anschließend können Sie Ihre Antworten mit den korrekten Lösungen auf der nächsten Seite vergleichen. Sollten Ihre Antworten unvollständig oder falsch sein, empfiehlt es sich, die Unterlagen nochmals zu studieren.

Sinn dieser Lernkontrolle ist, dass Sie als angehende Experten Ihren Stoff beherrschen und die Kommilitonen kompetent unterrichten können.

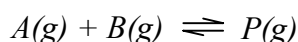
Aufgaben:

1. Bei der Reaktion



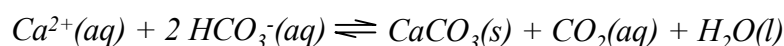
wird dem System zusätzlich HI(g) zugeführt. Auf welche Seite verschiebt sich das Gleichgewicht? Was wird zusätzlich mehr gebildet?

2. Sie haben einen teuren industriellen Prozess:



Die Ausbeute an P ist sehr schlecht. Das Gleichgewicht liegt weit auf der linken Seite. Welche Maßnahmen treffen Sie, um mehr P zu erhalten?

3. Die Ursache für die Wasserhärte sind vor allem Ca^{2+} -Ionen. Neben SO_4^{2-} und Cl^- reagieren sie im Wasser vor allem mit HCO_3^- . Dabei lässt sich folgendes Gleichgewicht formulieren:



$CaCO_3$ ist Kalk, ein schwerlösliches Salz. Wird die Temperatur des Leitungswassers erhöht, entweicht CO_2 aus dem System. Wie verschiebt sich das Gleichgewicht?

4. Bei der Reaktion aus der ersten Aufgabe lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = K_c$$

Wir erhöhen nun die Konzentration von $H_2(g)$. Wird K_c größer oder kleiner?

Lösungen:

1. Das Gleichgewicht verschiebt sich nach links. $[H_2]$ und $[I_2]$ werden über ihrem anfänglichen Wert liegen. Sie werden aus dem zusätzlichen $HI(g)$ gebildet.
2. Wir entziehen der Reaktion fortwährend das Produkt P. Um die Gleichgewichtslage wieder zu erhalten, reagieren A und B miteinander zu zusätzlichem P. Analoges finden Sie im Experiment Fe^{3+} und SCN^- . Dort wird Fe^{3+} dem System entzogen.
3. Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts. Es bildet sich also auch mehr $CaCO_3$, das ausfällt. Dies ist die Ursache dafür, dass in hartem Wasser mit viel Hydrogencarbonat-Ionen Kalkablagerungen entstehen.
Die Kalkablagerung entsteht in heißem Wasser viel schneller als in kaltem.
4. K_c ändert sich bei konstanter Temperatur nicht. Kurz nach der Zugabe von $H_2(g)$ ändert sich nur der Quotient des Massenwirkungsgesetzes. Das Gleichgewicht verschiebt sich nach einiger Zeit nach rechts. Die HI -Konzentration wird über ihrem anfänglichen Wert liegen, die I_2 -Konzentration wird im Vergleich zu ihrem Anfangswert abgenommen haben, und die H_2 -Konzentration wird niedriger sein als direkt nach ihrer Zugabe. Nun entspricht der Wert des Quotienten wieder dem Wert von K_c .

Gruppe 3:

Unter Druck bewegt sich einiges

Wissenserwerb

Chemische Gleichgewichte, an denen Gase beteiligt sind, lassen sich durch Druckänderung verschieben.

Studieren Sie den für dieses Thema bereitgestellten Text. Danach führen Sie einen einfachen Versuch aus dem Alltag durch. Eine Anleitung dazu finden Sie weiter hinten. Als kleine Zusatzinformation folgt ein Text über „*Höhenakklimatisierung*“.

Bearbeiten Sie schließlich die Aufgaben zu diesem Thema. Anhand der Lösungen und des Textes können Sie mögliche fachliche Lücken ausfüllen.

Expertenrunde

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

- Wie kann ich mein Wissen meinen Kommilitonen am besten weitergeben?
- Habe ich alles verstanden?
- Welche Fakten sollen anschließend die Kommilitonen kennen?
- Wie zeige ich das Experiment?
- Soll ich vielleicht noch ein Arbeitsblatt ausarbeiten?

In der Expertenrunde haben Sie Zeit, die Wissensvermittlung an die Kommilitonen genau zu planen.

Unterrichtsrunde

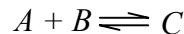
Hier unterrichten Sie Ihre Kommilitonen in Ihrem Thema. Dafür haben Sie sich in der Expertenrunde vorbereitet. In der Unterrichtsrunde erfahren Sie aber auch von Ihren Kommilitonen mehr über die anderen drei Themen.

Studienmaterial

Unter Druck bewegt sich einiges

Chemische Reaktionen verlaufen umkehrbar. Dies führt zu einem Gleichgewicht.

Für eine chemische Reaktion, bei der die Stoffe A und B zu C reagieren und umgekehrt, schreibt man:



Im Gleichgewicht liegen alle drei Reaktionspartner in konstanten Konzentrationen vor.

Das Verhältnis der Konzentrationen kann durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben werden:

$$K_c = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]}$$

K_c wird Gleichgewichtskonstante genannt.

Nun gibt es aber Reaktionen, bei denen nur Gase vorkommen. Jede Gaskomponente A, B und C übt dabei in einem bestimmten Raum einen Druck, den sogenannten Partialdruck, aus. Die Summe der Partialdrücke ergibt den Gesamtdruck des Gasgemisches.

Bei solchen Gasphasenreaktionen kann daher auch mit Partialdrücken gerechnet werden:

$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B}$$

Ein Mol eines Gases besteht aus $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Avogadro-Zahl N_A). Zwei Mole eines Gases besitzen dementsprechend doppelt so viele Teilchen. In einem geschlossenen Gefäß sind die Platzverhältnisse für 2 Mol Gas weniger günstig als für 1 Mol Gas. 2 Mol Gas üben auf die Gefäßwand einen doppelt so großen Druck aus wie 1 Mol Gas.

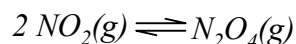
Sie können jetzt schon absehen, dass äußere Druckeinflüsse ein chemisches Gleichgewicht verschieben können: Bei einer Druckerhöhung im System verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite mit der geringeren Molanzahl Gas.

Diese Tatsache wird auch im Prinzip von Le Châtelier (1884) zum Ausdruck gebracht.

Sinngemäß zitiert:

„Wenn Stoffaustausch, Austausch thermischer Energie oder Volumenänderung eine jeweils zugehörige Konzentrations-, Temperatur- oder Druckänderung in einem im Gleichgewicht befindlichen System hervorrufen, so werden diese Änderungen durch die Neueinstellung des Gleichgewichts partiell rückgängig gemacht.“ (Arnold Paeske 1992)

Ein Beispiel:



Zwei Volumeneinheiten des braunen Stickstoffdioxids reagieren zu einer Volumeneinheit des farblosen Distickstofftetraoxids in Gasphase. Bei dieser Reaktion vermindert sich also das Volumen bei der Hinreaktion (von links nach rechts).

Übt man nun einen Druck auf das System aus, weicht es nach jener Seite aus, auf der die Teilchenzahl, d.h. der Druck geringer ist. Der Anteil von $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ wird demzufolge größer.

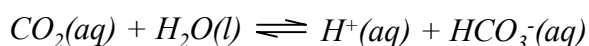
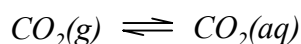
Für Reaktionen mit Volumenänderung gilt:

Durch Druckerhöhung wird die Bildung der Stoffe mit kleinerem Volumen begünstigt. Durch Druckerniedrigung wird die Bildung der Stoffe mit größerem Volumen begünstigt.

Führen Sie nun das folgende Experiment durch:

Versuch: Herstellung von Limonade

Ein alltägliches Beispiel für die Gleichgewichtsverschiebung durch Druck ist die Herstellung von Limonade. Hier wird das Getränk in einen großen Druckbehälter gefüllt und abgekühlt. Dann wird mit Druck CO_2 in den Tank gepresst. Es stellt sich folgende Gleichgewichtsreaktion ein:



Das CO_2 entweicht erst wieder, wenn die Flasche geöffnet wird. Der Druck sinkt schlagartig. Die Reaktion verschiebt sich unter sprudelnder CO_2 -Abgabe nach links.



Geräte:

Becherglas (50 ml), Spritze (50 ml) mit Kanüle, Gummistopfen

Chemikalien:

Mineralwasser mit Kohlensäure, Bromthymolblau

Durchführung:

Geben Sie in das Becherglas etwa 30 ml Mineralwasser und 2 Tropfen Bromthymolblau-Lösung. Das Wasser sollte nun gelb gefärbt sein, was eine saure Lösung anzeigt. (Bromthymolblau ist ein Säure-Base-Indikator. Für $\text{pH} < 6$ ist er gelb, für $\text{pH} = 7$ grün und für $\text{pH} > 7,6$ blau gefärbt.)

Ziehen Sie etwa 15 ml dieses Wassers in die Spritze. Der Rest der Lösung dient als Referenzlösung. Verschließen Sie nun die Spritze mit dem Stopfen und ziehen Sie kräftig an dem Kolben. *Vorsicht:* auf Ihre Hände wirken beachtliche Kräfte! Schütteln Sie etwas! Was beobachten Sie? Ändert sich die Farbe im Vergleich zur Referenzlösung? Wenn nicht, wiederholen Sie diesen Vorgang, nachdem Sie zunächst den Stopfen geöffnet und das

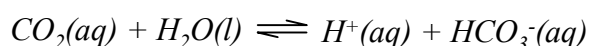
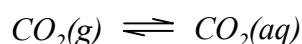
entstandene Gas vorsichtig herausgedrückt haben. Eventuell muss häufiger ein Unterdruck erzeugt werden.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösung wird verworfen.

Bevor Sie die Theorie lesen, überlegen Sie, was passiert ist.

Theorie



Durch Druckerhöhung wird das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben, da hier kein Gas vorliegt und somit weniger Volumen benötigt wird. Es wird mehr Kohlensäure gebildet, was durch die gelbe Farbe angezeigt wird.

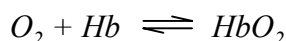
Versucht man dagegen, das Spritzenvolumen zu vergrößern, kann sich das Gleichgewicht auf die linke Seite der ersten Gleichung verschieben, da es nun mehr Raum zur Verfügung hat. Die Folge ist, dass CO_2 entweicht und die Lösung grün wird.

Exkurs

Höhenakklimatisierung

Gerade bei Fernreisen gehören auch sehr hoch gelegene Orte zu den bevorzugten Zielen. Allein Tausende von Touristen wandern jährlich bis zum Gipfel des Kilimandscharo. Dabei sind sie auf die Hilfe einheimischer Träger angewiesen, denn oberhalb von 4000 m droht die Höhenkrankheit.

Sie macht sich durch Kopfschmerzen, Herzklopfen, Übelkeit und Atemnot bemerkbar. Ursache ist eine mangelhafte Versorgung des Körpers mit Sauerstoff. Die im Blut erreichbare Sauerstoff-Konzentration hängt nämlich vom Partialdruck des Sauerstoffs in der Atemluft ab. Im Blut wird Sauerstoff an Hämoglobin (Hb) gebunden; dabei stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Je geringer der Sauerstoff-Partialdruck ist, umso weniger an HbO_2 kann gebildet werden und umso schlechter werden Muskeln und Organe mit Sauerstoff versorgt.

Einwohner der hoch gelegenen Regionen haben bekanntlich keine besonderen Schwierigkeiten mit der Sauerstoffaufnahme. Nach einem Höhengaufenthalt von zwei bis vier Wochen erreichen auch Flachlandbewohner dort ihre volle Leistungsfähigkeit. Selbst sportliche Höchstleistungen sind dann möglich.

Der Körper kann sich offensichtlich auf das geringere Sauerstoffangebot einstellen. Es geschieht dabei genau das, was nach dem PRINZIP VON LE CHÂTELIER zu erwarten ist: Die Hämoglobin-Konzentration im Blut wird erhöht.

Ab 5500 m Meereshöhe kann sich der Körper nicht weiter anpassen. Bergsteiger halten sich daher in größeren Höhen nur möglichst kurze Zeit auf. Zur Ausrüstung gehört dann oft ein Sauerstoffvorrat in Druckflaschen.

Aber auch höhere Sauerstoff-Partialdrücke können Gefahren mit sich bringen. Es kommt dann zu Lungenschädigungen, deren Ursache bisher nicht genau bekannt ist. Für Taucher ist daher bei Atmung von Pressluft nur eine Wassertiefe von 75 m erreichbar; das entspricht einem Sauerstoff-Partialdruck von 1700 hPa (= 1700 mbar = 1,7 atm) [6].

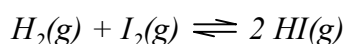
Lernkontrolle

Beantworten Sie nun die nachfolgenden Fragen in schriftlicher Form. Anschließend können Sie Ihre Antworten mit den korrekten Lösungen auf der nächsten Seite vergleichen. Sollten Ihre Antworten unvollständig oder falsch sein, empfiehlt es sich, die Unterlagen nochmals zu studieren.

Sinn dieser Lernkontrolle ist, dass Sie als angehende Experten Ihren Stoff beherrschen und die Kommilitonen kompetent unterrichten können.

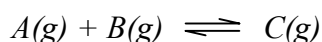
Aufgaben:

1. Es liegt folgendes Gleichgewicht vor:



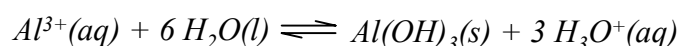
Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für Gase.

2. Auf welche Seite verschiebt sich das Gleichgewicht bei einer Druckerhöhung durch Kompression im obigen System?
3. Die folgende Reaktion stehe im Gleichgewicht:



Nun erhöhen wir den Druck durch Kompression. Die Bildung welches Stoffes oder welcher Stoffe wird durch die Druckerhöhung begünstigt?

4. Warum sprudelt und schäumt eine Mineralflasche beim ersten Öffnen? Formulieren Sie die entsprechende Gleichung.
5. Auf welche Seite wird das Gleichgewicht



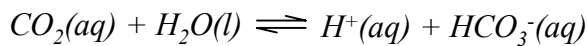
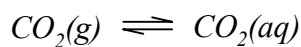
bei einer Druckerhöhung verschoben?

Lösungen:

1. Die Partialdrücke der Gase ersetzen die Konzentrationen im Massenwirkungsgesetz:

$$K_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} \cdot p_{I_2}}$$

2. Wir erwarten keine wesentliche Verschiebung des Gleichgewichts. Auf beiden Seiten der Reaktion hat es zwei Volumeneinheiten Gase. Eine Druckerhöhung hat auf beide Seiten den gleichen Einfluss.
3. Die Bildung von C(g) wird begünstigt. 2 Mol Gas (A und B) besitzen mehr Teilchen als das Mol Gas C. A und B üben den größeren Druck aus als C. Bei einer Druckerhöhung wird die rechte Seite der Gleichung begünstigt.
- 4.



Kohlendioxid und Wasser stehen im Gleichgewicht mit Kohlensäure. Ist die Flasche geschlossen, besteht ein Druck und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Kohlensäure. Öffnet man die Flasche, lässt der Druck nach und das Gleichgewicht kann sich auf die linke Seite der ersten Gleichung verschieben: CO₂ wird gebildet und entweicht als Gasblasen.

5. Wir erwarten keine wesentliche Veränderung. Drückänderungen haben nur auf Reaktionen mit Volumenänderung, d.h. mit Gasen einen Einfluss.

Gruppe 4:**Die Temperatur beeinflusst das chemische Gleichgewicht****Wissenserwerb**

Die Reaktionsteilnehmer einer reversiblen Reaktion liegen bei konstanter Temperatur in einem abgeschlossenen System im chemischen Gleichgewicht vor. Eine Temperaturänderung kann dieses Gleichgewicht stören.

Studieren Sie den für dieses Thema bereitgestellten Text. Danach führen Sie ein Experiment durch. Eine Anleitung dazu finden Sie weiter hinten. Als kleine Zusatzinformation folgt ein Text über die Bildung von Kesselstein.

Bearbeiten Sie schließlich die Aufgaben zu diesem Thema. Anhand der Lösungen und des Textes können Sie mögliche fachliche Lücken beseitigen.

Expertenrunde

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

- Wie kann ich mein Wissen meinen Kommilitonen am besten weitergeben?
- Habe ich alles verstanden?
- Welche Fakten sollen anschließend die Kommilitonen kennen?
- Wie zeige ich das Experiment?
- Soll ich vielleicht noch ein Arbeitsblatt ausarbeiten?

In der Expertenrunde haben Sie Zeit, die Wissensvermittlung an die Kommilitonen genau zu planen.

Unterrichtsrunde

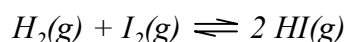
Hier unterrichten Sie Ihre Kommilitonen in Ihrem Thema. Dafür haben Sie sich in der Expertenrunde vorbereitet. In der Unterrichtsrunde erfahren Sie aber auch von Ihren Kommilitonen mehr über die anderen drei Themen.

Studienmaterial

Die Temperatur beeinflusst das chemische Gleichgewicht

Wir haben bereits Vorgänge, die umkehrbar verlaufen, kennen gelernt. Besonders gut untersucht ist die Reaktion von Iod mit Wasserstoff bzw. der Zerfall von Iodwasserstoff.

Beispiel:



Bringt man eine bestimmte Menge Iodwasserstoff in einen verschließbaren Kolben und erwärmt etwas, so beginnt sich die Verbindung bald in die Elemente zu zersetzen.

Der Zerfall erfolgt jedoch nicht vollständig, sondern es bleibt stets eine gewisse Menge Iodwasserstoff übrig. Man beobachtet, dass jeder Temperatur ein ganz bestimmter „Zersetzungsgrad“ (d.h. ein ganz bestimmter Anteil an Wasserstoff und Iod) entspricht. Es stellt sich also bei jeder Temperatur ein Endzustand ein, in welchem alle drei Stoffe in bestimmten Mengen nebeneinander vorhanden sind. Diesen Zustand bezeichnet man als chemisches Gleichgewicht.

Auch die Reaktion eines Gemisches von Wasserstoff und Iod führt – in einem abgeschlossenen Gefäß – nicht zur vollständigen Reaktion, sondern wieder zu einem Gleichgewicht. Darin sind alle drei Substanzen in konstanten Konzentrationen vorhanden. Ist der Gleichgewichtszustand einmal erreicht, so ändert sich äußerlich nichts mehr, sofern man die Temperatur konstant hält.

Ändert man aber die Temperatur, so verschiebt sich das Gleichgewicht auf eine Seite der Gleichung und die Konzentrationen der Substanzen verändern sich entsprechend.

Der Einfluss, den die Temperatur auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts ausübt, wurde als Prinzip von Le Châtelier (1884) oder als Prinzip des kleinsten Zwanges bekannt.

Sinngemäß zitiert:

„Wenn Stoffaustausch, Austausch thermischer Energie oder Volumenänderung eine jeweils zugehörige Konzentrations-, Temperatur- oder Druckänderung in einem im Gleichgewicht befindlichen System hervorrufen, so werden diese Änderungen durch die Neueinstellung des Gleichgewichts partiell rückgängig gemacht.“ (Arnold Paeske 1992)

Alle chemischen Reaktionen sind mit Energieumsetzungen verbunden. Bei jeder Gleichgewichtsreaktion verläuft eine der Teilreaktionen (Hinreaktion, Rückreaktion) *exotherm*, die andere *endotherm*.

Für den Einfluss, den eine Temperaturänderung auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts ausübt, gelten folgende Beziehungen:

Eine Temperaturerhöhung verschiebt bei endothermen Reaktionen das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte.

Bei jeder endothermen Reaktion wird Wärme verbraucht. Das reagierende System weicht deshalb dem äußeren Zwang der Temperaturerhöhung aus, indem es die zugefügte Wärmeenergie in „chemische Energie“ umwandelt, bis wieder ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Eine Temperaturerniedrigung verschiebt bei exothermen Reaktionen das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte.

Bei jeder exothermen Reaktion wird Wärme frei. Das reagierende System weicht deshalb dem äußeren Zwang der Temperaturerniedrigung aus, indem es „chemische Energie“ in Wärmeenergie umwandelt, bis wieder ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Führen Sie nun den folgenden Versuch durch.

Versuch: Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

Geräte:

3 Reagenzgläser, durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Tropfpipette, großes Becherglas, Brenner

Chemikalien:

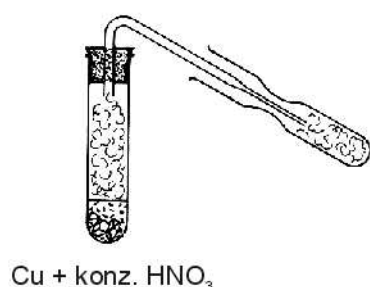
Kupferspäne, konz. Salpetersäure, Eis

Durchführung:

Vorbereitende Arbeiten:

Man bereitet sich aus Reagenzgläsern Glasampullen, in die Stickstoffdioxid eingeschmolzen wird. Dieses wird aus konz. Salpetersäure und Kupferspänen **im Abzug** hergestellt.

Abfüllung mit $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$



Zuschmelzen der Ampulle

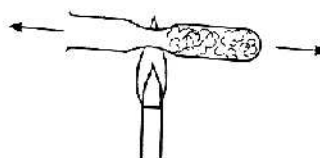
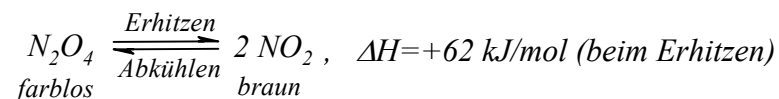


Abb. 3.11 Herstellung einer $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Ampulle.

Eine Ampulle wird erwärmt, indem man sie vorsichtig mehrmals durch die leuchtende Brennerflamme zieht. Eine andere Ampulle kühlt man durch Einlegen in Eiswasser oder im Kühlschrank ab. Die Ampullen werden dann mit einer unbehandelten verglichen [11].

Erläuterung:

Bei der abgekühlten Ampulle tritt Farbaufhellung ein, bei der erwärmten Farbvertiefung. Distickstofftetraoxid (farblos) befindet sich mit Stickstoffdioxid (braun) im Gleichgewicht:



Bei -10°C sind 0%
27°C sind 20%
50°C sind 40%
135°C sind 99% des N₂O₄ in NO₂ gespalten.

Hinweis:

Die Farbänderungen kann man sehr gut demonstrieren, wenn man die Ampullen jeweils mit der Vergleichsampulle auf den OHP legt.

Informatives über Stickoxide [10]:

Das im Versuch hergestellte NO₂ bzw. N₂O₄ gehört zur Gruppe der *Stickoxide* NO_x (auch *Nitrosegase* genannt). Diese Gase haben einen stechenden Geruch und üben in höheren Konzentrationen eine starke Reizwirkung auf die Atemwege aus mit der Gefahr des Entstehens eines toxischen Lungenödems. Stickoxide entstehen einerseits durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Metalle oder organische Substanzen, andererseits bei Verbrennungsvorgängen unter höherer Temperatur, bei denen die in der atmosphärischen Luft enthaltenen Gase Stickstoff und Sauerstoff miteinander reagieren. Sie werden überwiegend als Stickstoffmonoxid emittiert und anschließend atmosphärisch zu Stickstoffdioxid oxidiert. Die höchsten Emissionen je Einheit verbrauchter Energie weist der Verkehrsbereich auf, gefolgt von den Kraftwerken und Industriefeuerungen, während die niedrigsten spezifischen Emissionen aus den Kleinfeuerungen der Haushalte stammen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Ampullen können aufbewahrt werden. Die Kupferspäne werden mit der konz. Salpetersäure in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

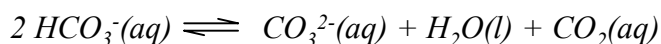
Exkurs**Kesselstein**

Wohl jeder kennt die lästigen Kalkablagerungen, die sich in Heißwasserbereitern bilden. Auch in Warmwasserleitungen und in technisch genutzten Wärmeaustauschern können sie zum Problem werden, da sie die Rohrquerschnitte verringern und wegen ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit die Wärmeübertragung behindern.

Man könnte sich denken, dass die geringere Löslichkeit von Calciumcarbonat in heißem Wasser die Ursache für die Kesselsteinbildung ist. Insgesamt handelt es sich aber um einen recht komplexen Vorgang, bei dem mehrere Reaktionen miteinander gekoppelt sind:

In Wasser sind verschiedene Salze gelöst. Bei den Kationen überwiegen meist Ca²⁺-Ionen, sie sind die Ursache für die Wasserhärte. Bei den Anionen handelt es sich neben SO₄²⁻-Ionen und Cl⁻-Ionen vor allem um HCO₃⁻-Ionen und nicht um CO₃²⁻-Ionen.

Kesselstein bildet sich immer dann, wenn in hartem Wasser ein höherer Anteil an HCO_3^- -Ionen vorliegt. Wesentliche Ursache ist eine Störung des folgenden Gleichgewichts:



Bei höherer Temperatur ist die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid geringer, es entweicht daher gasförmig aus der Lösung. Gleichzeitig bilden sich weitere CO_3^{2-} -Ionen. Da Calciumcarbonat wesentlich schwerer löslich ist als Calciumhydrogencarbonat, kommt es zur Ablagerung von Calciumcarbonat [6].

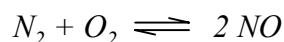
Lernkontrolle

Beantworten Sie nun die nachfolgenden Fragen in schriftlicher Form. Anschließend können Sie Ihre Antworten mit den korrekten Lösungen auf der nächsten Seite vergleichen. Sollten Ihre Antworten unvollständig oder falsch sein, empfiehlt es sich, die Unterlagen nochmals zu studieren.

Sinn dieser Lernkontrolle ist, dass Sie als angehende Experten Ihren Stoff beherrschen und die Kommilitonen kompetent unterrichten können.

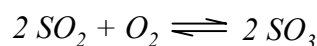
Aufgaben:

1. Erklären Sie den Unterschied zwischen exothermen und endothermen Reaktionen.
2. Die Reaktion:



ist endotherm. Bestimmen Sie die Richtung, in die sich das Gleichgewichtssystem bei einer Temperaturniedrigung verschiebt.

3. Die folgende reversible Reaktion wird bei einer Temperaturerhöhung nach links verschoben.

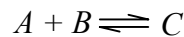


Handelt es sich hier um eine exotherme oder endotherme Reaktion? Bitte begründen Sie Ihre Meinung. Welche Konsequenz hat dies für die industrielle Schwefelsäureherstellung?

4. Wieso ist K von der Temperatur abhängig? Bitte begründen Sie Ihre Meinung.

Lösungen:

1. Die endotherme Reaktion ist eine Reaktion, bei der Wärme von der Umgebung aufgenommen wird. Die exotherme Reaktion ist eine Reaktion, bei der Wärme an die Umgebung abgegeben wird.
2. Bei jeder endothermen Reaktion wird Wärme verbraucht. Eine Temperaturniedrigung begünstigt die endotherme Reaktion nicht. Das Gleichgewicht wird deshalb nach links verschoben.
3. Es handelt sich um eine exotherme Reaktion. Eine Temperaturerhöhung begünstigt die exotherme Reaktion weniger. Das Gleichgewicht wird also nach links verschoben.
Für die industrielle Schwefelsäureherstellung bedeutet dies, dass bei möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet werden muss. Allerdings benötigt die Oxidation des Schwefeldioxids auch eine gewisse Aktivierungsenergie. Die Konsequenz ist der Einsatz eines Katalysators, der die Aktivierungsenergie herabsetzt und das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen ermöglicht.
4. Für die Reaktion



gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]}$$

Eine Temperaturänderung verschiebt den Gleichgewichtszustand nach links oder rechts. Mit der Gleichgewichtsverschiebung haben wir andere Konzentrationen von A, B und C als ursprünglich. Dies wirkt sich auf K aus. (In der *Physikalischen Chemie* werden Sie Gleichungen kennen lernen, die die Temperaturabhängigkeit von K näher beschreiben.)

3.3.3 Die gravimetrische Methode

4. Halbtage

Die *Gravimetrie* ist eine von vielen quantitativen Methoden, mit denen die Menge einer Substanz in einer Lösung bestimmt werden kann.

Hierbei wird der zu bestimmende Stoff zunächst mit einem geeigneten Reagens in Form einer schwerlöslichen Verbindung ausgefällt. Der Niederschlag (*Fällungsform*) wird abgetrennt (filtriert) und nach geeigneter Behandlung (waschen, trocknen, glühen) zur Auswaage gebracht (*Wägeform*). Hierzu müssen einige Voraussetzungen gegeben sein.

- Die Fällung muss quantitativ erfolgen, d.h. der in der Lösung verbleibende Teil des zu bestimmenden Stoffes muss unterhalb der Erfassungsgrenze der Analysenwaage liegen ($c_{\text{Rest}} \leq c_0 \cdot 10^{-4}$).
- Die Wägeform des Niederschlags muss eine definierte stöchiometrische Zusammensetzung haben, um von der gewogenen Masse auf den Gehalt schließen zu können.

So ist beispielsweise darauf zu achten, dass der Niederschlag in seiner Wägeform frei von physikalisch anhaftendem (adsorbiertem) Wasser ist. Dieser Wassergehalt ist im Gegensatz zum chemisch gebundenen Kristallwasser von den umgebenden Bedingungen (Temperatur etc.) abhängig und nicht reproduzierbar. Auch darf der Niederschlag keine anderen als die zu bestimmenden Ionen enthalten. Der Gehalt an Fremdionen, die unter Umständen in der Analysenlösung vorhanden sind und mitgefällt werden, kann durch geschickte Durchführung des Fällungsvorganges oder durch Auflösen des Niederschlags und erneutes Fällen mit dem Fällungsreagenz vermindert werden.

Sie werden im Praktikum den Gehalt von Barium, Magnesium oder Eisen in einer Lösung bestimmen:

Bestimmung von	Fällungsform	Behandlung	Wägeform
Ba^{2+}	BaSO_4	Trocknen, Glühen	BaSO_4
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Trocknen, Glühen	Fe_2O_3
Mg^{2+}	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Trocknen, Glühen	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Am Beispiel der Eisenbestimmung soll nun der Gang der Analyse verdeutlicht werden.

Eine siedende, saure Eisen(III)-salzlösung wird durch langsames Zutropfen mit einer Ammoniaklösung im Überschuss versetzt. Es fällt ein brauner Niederschlag aus. Durch Filtrieren über einen Porzellanfiltertiegel wird der Niederschlag von der Lösung getrennt. Nach Waschen mit ammoniumnitrathaltigem Wasser wird der Niederschlag in dem Tiegel bei 700 °C unter Sauerstoffeintritt geglüht und somit in die Wägeform überführt.

Mit der Analysenwaage wird die Masse der Wägeform, $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, bestimmt. Über die Molmasse des Eisen(III)oxids, $M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, wird die Stoffmenge an Eisen(III)oxid berechnet. In Fe_2O_3 ist genau die doppelte Stoffmenge an Eisen (Fe) enthalten. Aus der Molmasse des Eisens, $M(\text{Fe})$, berechnet sich nun die Masse des im Niederschlag enthaltenen Eisens, $m(\text{Fe})$, nach der Formel:

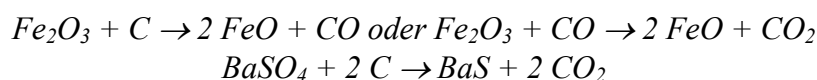
$$m(\text{Fe}) = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

Die allgemeine Form des Quotienten nennt man den *gravimetrischen Faktor* f . Im Beispiel ist

$$f = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

In der Literatur wird dieser Faktor oftmals in der Versuchsvorschrift angegeben. Man kann sich überlegen, wie der gravimetrische Faktor im günstigen Fall beschaffen sein muss. Je kleiner f , desto vorteilhafter für die Bestimmung, da Wägefehler bei kleinem gravimetrischen Faktor weniger Einfluss auf das Endergebnis haben. Der maximale Wert von f ist 1. Dieser Fall tritt z.B. bei der elektrogravimetrischen Bestimmung von Metallen auf, die elementar abgeschieden werden.

Die Filtration kann mit Hilfe eines Porzellanfiltertiegels vorgenommen werden. Es gibt aber auch Papierfilter, die rückstandsfrei verascht werden können. Allerdings ist bei diesen zu beachten, dass der im Papier vorhandene Kohlenstoff nicht die Bestimmung dadurch beeinflusst, dass er reduzierend auf das System einwirkt. Diese Gefahr besteht z.B. bei Oxiden und Sulfaten:



Aschearme Papierfilter wie z.B. „Schwarzbandfilter“ (der Name hat seinen Ursprung in einem schwarzen Streifen auf der Verpackung, das Filterpapier selbst ist weiß) werden durch langsames Aufheizen des Ofens unter Sauerstoffzutritt im nicht abgedeckten Porzellantiegel entfernt. Erst wenn das Filter vollständig verascht ist, wird der Tiegel abgedeckt und bei höherer Temperatur behandelt. Das langsame Aufheizen ist besonders wichtig, sollte nämlich durch vorhergehendes Trocknen nicht alle Feuchtigkeit aus dem Niederschlag vertrieben worden sein, besteht die Gefahr, dass durch das plötzliche Entstehen von Wasserdampf die Probe im Ofen verspritzt.

Der Wägevorgang mit Tiegeln (Glas- und Porzellanfiltertiegeln) beruht auf einer Differenzwägung. Zunächst wird der saubere Tiegel wie bei der späteren Analyse behandelt. Er wird mit Hilfe einer Tiegelszange in einen Tiegelschuh gestellt, um Verunreinigungen am Tiegel zu vermeiden. Dann wird der Tiegel mitsamt Tiegelschuh und Deckel (bei Porzellanfiltertiegeln) in einem Trockenschrank getrocknet bzw. im Ofen geglüht. Nach dem Trocknungsvorgang verbleibt der Tiegel im Exsikkator, bis er auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Das Aufbewahren im Exsikkator vermeidet die Anlagerung von Luftfeuchtigkeit. Das Abkühlen verhindert einen Auftriebseffekt, der die Wägung beeinflussen würde. Ein warmer Tiegel erwärmt nämlich die ihn umgebende Luft. Diese warme Luft steigt auf und erzeugt dadurch einen Unterdruck über dem Waagenteller, was den Tiegel leichter erscheinen lässt. Nun wird die Masse des leeren Tiegels m_T bestimmt und notiert. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und mit Tiegel der Vorschrift entsprechend behandelt (waschen, trocknen, glühen) und danach die Gesamtmasse m_G von Tiegel und Niederschlag bestimmt. Die Masse des Niederschlags m_N ergibt sich aus der Differenz $m_N = m_G - m_T$.

Glasfiltertiegel unterscheiden sich von Porzellanfiltertiegeln durch ihre geringere Temperaturbeständigkeit (max. 250 °C gegenüber 1100 °C). Somit werden Glasfiltertiegel in

der Regel bei organischen Fällungsreagenzien verwendet, wo der Niederschlag nur getrocknet, aber nicht gegläht wird.

Bei Anwendung von Filtertiegeln beschleunigt man die Filtration durch Anlegen eines Unterdrucks. Der Filtertiegel wird, über eine Gummimanschette gedichtet, auf einen Vorstoß gesetzt. Über eine weitere Manschette gedichtet, wird diese Einheit auf eine Saugflasche („Nutsche“) gesetzt, an die ein Wasserstrahlvakuum angelegt wird.

Beim Filtrieren geht man so vor, dass als erstes der Großteil der überstehenden Lösung durch den Filter gegeben wird. Der Niederschlag wird dann mit der verbleibenden Lösung in den Filtertiegel gespült. Dann wird der Filterkuchen zunächst noch einmal mit dem aufgefangenen Filtrat und danach mit der angegebenen Waschlösung versetzt. Das Filtrat ist auf jeden Fall auf eine vollständige Fällung zu überprüfen! Eine Nachfällung kann durch weitere Zugabe des Fällungsreagenzes ausgelöst werden.

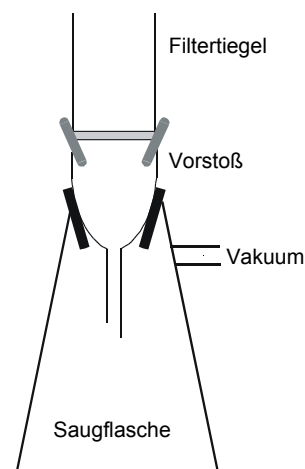


Abb. 3.7 Filtrationsaufbau.

Achtung: Aufgrund der möglichen Implosionsgefahr ist bei der Handhabung von Geräten, an die ein Unterdruck angelegt ist, auf jeden Fall Schutzkleidung (Laborkittel, Schutzbrille) zu tragen. Alle verwendeten Glasgeräte, an die ein Unterdruck (Vakuum) angelegt wird (z.B. Saugflaschen und Exsikkatoren), sind vor der Benutzung auf eventuelle Beschädigungen (Haarrisse etc.) zu prüfen. *Beschädigte Geräte auf keinen Fall benutzen.*



Bei den folgenden Analysen werden jeweils zwei Ansätze parallel bearbeitet, um durch Mitteilen von zwei Messwerten das Versuchsergebnis statistisch abzusichern.

Zum Umgang mit Vollpipetten und Messkolben s. Abschnitt 4.2 *Säure-Base-Titrationen!*

1. Bestimmung von Eisen

Hintergrund:

Fällungsform: „ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ “

Wägeform: Fe_2O_3

$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g/mol}$

$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{ g/mol}$

$f = 0,6994$

Geräte:

2 Bechergläser (600 ml), Vollpipette (20 ml), Peleusball, 2 Schwarzbandfilter, Trichter, 2 Porzellantiegel mit Tiegelschuhen

Chemikalien:

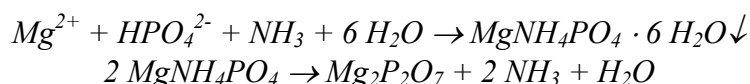
Ammoniumchlorid (NH_4Cl), konz. Ammoniaklösung, Ammoniumnitrat (NH_4NO_3), Indikatorpapier

Durchführung:

20 ml der Analysenlösung werden mit entmin. Wasser auf 300 ml aufgefüllt. Zu der Lösung gibt man etwa 5 g NH_4Cl . Man erhitzt bis zum Sieden und fällt dann durch tropfenweises Zugeben von konz. Ammoniaklösung im Überschuss. Die Lösung sollte anschließend alkalisch sein, was mit dem Indikatorpapier zu prüfen ist. Man erwärmt noch 1-2 h auf dem Wasserbad, lässt den Niederschlag absitzen und filtriert. Dabei wird so vorgegangen, dass zunächst die überstehende Lösung durch den Schwarzbandfilter gegossen wird. Der verbleibende Niederschlag wird mit der übrigen Lösung abgegossen. Der Niederschlag wird mit der Mutterlauge gewaschen. Der Filter mitsamt Niederschlag wird in einen Porzellantiegel gegeben und zunächst über einem Brenner so lange verascht, bis kein Dampf mehr entweicht. Anschließend wird der Niederschlag im Ofen in einem nicht abgedeckten Tiegel auf 700 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird der Niederschlag 30 Minuten geglüht und nach dem Abkühlen als Fe_2O_3 ausgewogen.

2. Bestimmung von Magnesium**Hintergrund:**

Eine Reihe zweiwertiger Ionen wie Mg, Mn, Co und Zn können als Ammoniumhydrogenphosphat gefällt und dann als Diphosphat ausgewogen werden.



Fällungsform: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Wägeform: $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$M(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g/mol}$

$M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,55 \text{ g/mol}$

$f = 0,2184$

Geräte:

2 Bechergläser (600 ml), Vollpipette (20 ml), Peleusball, 2 Porzellanfiltertiegel A2 mit Tiegelschuhen und Deckel, Saugflasche

Chemikalien:

Ammoniumchlorid (NH_4Cl), Ammoniumnitrat (NH_4NO_3), Diammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), verd. Salzsäure, konz. Ammoniak, Phenolphthalein

Durchführung:

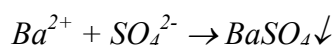
20 ml der Analysenlösung (max. 60 mg = 2,47 mmol des Metalls) werden auf 150 ml verdünnt und mit verd. Salzsäure schwach angesäuert. Dazu werden etwa 3 g NH_4Cl und 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ gegeben und zum Sieden erhitzt. Die Lösung sollte nun klar sein, ansonsten muss noch etwas Salzsäure zugegeben werden. Nach Zugabe von 2 Tropfen Phenolphthalein gibt man unter kräftigem Rühren, wobei die Wand des Becherglases nicht berührt werden

sollte, tropfenweise konz. Ammoniaklösung zu, bis gerade eine Trübung erkennbar ist. Jetzt wird ohne weitere Ammoniakzugabe etwa 1 Minute gerührt, bis der Niederschlag kristallin geworden ist. Die Niederschlagsbildung muss in annähernd neutraler Lösung erfolgen, da ein Überschuss von OH^- die Bildung des Magnesiummorthosphats $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ begünstigt. Anschließend wird bis zum Umschlag des Indikators weiter Ammoniak zugetropft. Nach Erkalten wird die Lösung 1 Stunde stehen gelassen und dann durch einen Porzellanfildertiegel filtriert. Es wird mit der Mutterlauge und mit schwach ammoniakalischem Wasser, dem etwas NH_4NO_3 zugesetzt wurde, gewaschen. Der Niederschlag wird zunächst im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und dann im Ofen bei 900 °C 30 Minuten geglüht.

3. Bestimmung von Barium

Hintergrund:

Barium-Ionen werden mit Schwefelsäure zu weißem Bariumsulfat gefällt:



Fällungsform: BaSO_4

Wägeform: BaSO_4

$M(\text{Ba}) = 137,33 \text{ g/mol}$

$M(\text{BaSO}_4) = 233,39 \text{ g/mol}$

$f = 0,5884$

Geräte:

2 Bechergläser (600 ml), Vollpipette (20 ml), Pelusball, 2 Bechergläser (250 ml), 2 Porzellanfildertiegel A2 mit Tiegelschuhen und Deckel, Saugflasche

Chemikalien:

verd. Schwefelsäure

Durchführung.

20 ml der Analysenlösung (max. 60 mg = 0,44 mmol des Metalls) werden auf 50 ml aufgefüllt und zum Sieden erhitzt. Die erforderliche Menge von 5 ml verd. Schwefelsäure wird in 200 ml Wasser gegeben und ebenfalls erhitzt ($c(\text{verd. H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l} = 1 \text{ mmol/ml}$; es wird also ungefähr 1 ml benötigt). Die Analysenlösung wird nun in der Siedehitze unter Rühren langsam zur Schwefelsäure gegeben. Der Niederschlag wird für 15 Minuten in der siedenden Lösung gehalten, wobei gleichzeitig gerührt wird. Dies verbessert die Körnigkeit der Kristalle und erleichtert das Filtrieren. Man lässt den Niederschlag absitzen und überprüft mit einem Tropfen Schwefelsäure in der überstehenden klaren Lösung die Vollständigkeit der Fällung. Dann wird unter Dekantieren mit heißem Wasser chloridfrei gewaschen und durch einen Porzellanfildertiegel filtriert. Im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und im Ofen bei 700 °C 30 Minuten geglüht.

Wichtig ist, dass die Lösung nicht zu sauer ist, da Bariumsulfat in Gegenwart eines Überschusses starker Säuren löslich ist.

Bariumsulfat wird als Kontrastmittel bei Röntgenaufnahmen des Magen-Darm-Traktes verwendet, weil es ein relativ schweres Salz ist und daher die Röntgenstrahlen stark

absorbiert. Die entsprechenden Flächen auf dem Röntgenfilm bleiben weiß und setzen sich daher sehr gut von den dunkleren Abbildungen der Knochen und des Bindegewebes ab. Obwohl Bariumsalze insgesamt giftig sind, ist Bariumsulfat für diese Behandlungsform zulässig. Der Grund liegt in der sehr geringen Löslichkeit dieses Salzes. Es kann unverändert wieder ausgeschieden werden.

4 Säure-Base-Reaktionen

5.-7. Halbttag

4.1 Einführung

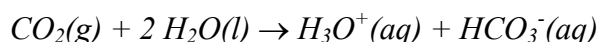
Ein wichtiger Reaktionstyp, an dem die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des chemischen Gleichgewichts, die im vorherigen Kapitel behandelt wurden, wiederholt und präzisiert werden können, sind die Säure-Base-Reaktionen. Hier geht es nun nicht mehr um die Aufstellung des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes und die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_c , sondern um den speziellen Fall der Dissoziationskonstante K_s , die Berechnung von pH-Werten etc.

Säuren und Basen gehören zu den wichtigsten Substanzklassen, die Sie während Ihrer Ausbildung kennen lernen werden. Ihre typischen Stoffeigenschaften resultieren in unterschiedlichste Anwendungen des Lebens (Reinigungsmittel, Stoffwechselfunktionen, Puffer, Düngemittel...). Darüber werden Sie im Laufe Ihres Praktikums mehr erfahren. Zudem werden Sie gegen Ende dieses Kapitels in der Lage sein, mit Hilfe von Säure-Base-Reaktionen quantitative Analysen durchzuführen. Sie werden den Säuregehalt in Tafelessig bestimmen können, den Calciumanteil in Eierschalen und die Säurebindekapazität von Antacida, um nur einiges zu nennen.

Exkurs

Saurer Regen

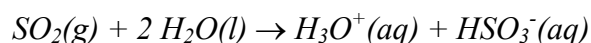
Regen hat in den meisten Fällen einen niedrigeren pH-Wert als 7, was mit den in der Atmosphäre vorhandenen Substanzen zusammenhängt. Den größten Einfluss auf die Acidität des Niederschlags hat CO_2 . Kohlendioxid bewirkt wie jedes Nichtmetalloxid in Wasser eine saure Reaktion:



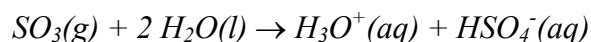
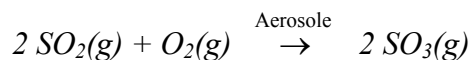
Dadurch wird der pH-Wert von „normalem“ Regen auf 5,7 abgesenkt.

Die Besorgnis über den sauren Regen resultiert aus der Tatsache, dass Regenwasser häufig einen pH-Wert aufweist, der weit unter 5,6 liegt. Die Ursache dafür liegt in den Nichtmetalloxiden Schwefeldioxid, SO_2 , und den Stickstoffoxiden (NO_2 , NO , gemeinsam als NO_x bezeichnet).

Eine Hauptrolle für das atmosphärische SO_2 ist die Oxidation von Schwefel bei der Verbrennung fossiler Energieträger, denn alle fossilen Energieträger enthalten unterschiedliche Mengen an Schwefel (von Spuren bis zu etwa 4%). Dem Schwefeldioxid stehen in der Atmosphäre zwei Wege offen. Es kann sich mit Wasser zu schwefliger Säure verbinden:

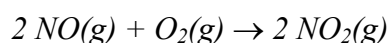


Oder es reagiert in der Gegenwart von Staubteilchen und Aerosolen mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid, dem Säureanhydrid der Schwefelsäure:

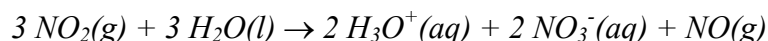


Beide Mechanismen der SO_2 -Entfernung führen zu sauren Produkten.

Eine wichtige Quelle für Stickstoffoxide ist die Reaktion von Stickstoff und Sauerstoff in den Hochtemperatur-Verbrennungskammern der Kraftfahrzeugmotoren und der stromerzeugenden Kraftwerke. Stickstoffmonoxid, NO , reagiert mit atmosphärischem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, NO_2 :



Das NO_2 reagiert wiederum mit Wasser zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid:



Wieder entsteht Säure in den Regentropfen.

Die Auswirkungen des sauren Regens sind von großer Tragweite. Ein sinkender pH-Wert von Seen und Flüssen kann die Qualität, Quantität und die Arten des Lebens im Wasser beeinflussen. Eine Abnahme des pH-Wertes der Böden wirkt sich auf die Pflanzen- und Fruchtarten aus, die man ertragreich anbauen kann. Der Säureangriff auf den Kalkstein von Denkmälern, Statuen und Gebäuden sowie auf Baustahl kann deren Zerstörung beschleunigen. Allerdings ist es immer noch schwierig, die tatsächliche Wirkung des sauren Regens genau zu bewerten. Es fehlen einheitliche Beobachtungen (was an ständigen Änderungen der Technik und Ausstattung liegt) und experimentelle Daten, um eine signifikante Änderung des pH-Wertes seit Beginn der industriellen Revolution bestätigen zu können. Darüber hinaus ist es noch immer schwierig, den Zusammenhang zwischen dem Ort der Quelle und dem Ort der Wirkung zu verstehen [7].



Abb. 4.1 Ein Wald im Allgäu 1988 und 1995

Zum Ablauf der Praktikumstage:

Sie werden sich an den kommenden Tagen mit den Grundlagen der Säure-Base-Reaktionen, Indikatoren und Puffern sowie Titrationsen beschäftigen.

Da für die Säure-Base-Titrationsen nur zwei Computerplätze zur Verfügung stehen, empfiehlt es sich, je nach Studentenzahl mindestens drei bis fünf Gruppen zu bilden. An den folgenden drei Praktikumstagen können dann jeweils zwei Gruppen am Computer Titrationsen durchführen, während sich die anderen Teilnehmer mit den übrigen Versuchen auseinandersetzen.



1. pH-Wert-Bestimmungen

Geräte:

mehrere Bechergläser (50 ml), Indikatorpapier, pH-Checker

Chemikalien:

Substanzen aus dem Alltag wie Essigsäure, Neutralreiniger, Milch, Wein, Mineralwasser, Waschmittel etc.

Durchführung:

Der pH-Checker muss zu Beginn der Messungen kalibriert werden. Dazu verwendet man meistens zwei Pufferlösungen vom pH-Wert 7 und 4.

In die Bechergläser wird jeweils etwas Lösung gegeben und mit Hilfe von Indikatorpapier und des pH-Checkers der pH-Wert ermittelt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser ins Abwasser gegeben werden.

2. Vergleich der Säurestärke von zwei gleichkonzentrierten Säuren

Geräte:

2 Reagenzgläser, Spatel

Chemikalien:

verd. Salzsäure, verd. Essigsäure (jeweils $c = 2 \text{ mol/l}$), Magnesiumband

Durchführung:

Füllen Sie in das eine Reagenzglas Salzsäure, in das andere Essigsäure. Geben Sie ein kleines Stück Magnesiumband dazu und beobachten Sie die unterschiedliche Stärke der Gasentwicklung.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser ins Abwasser gegeben werden.

3. Abhängigkeit des Protolysegrades von der Verdünnung**Geräte:**

pH-Meter oder -Checker, mehrere Bechergläser (50 ml), Vollpipette (10 ml), 3 Messkolben (100 ml)

Chemikalien:

Essigsäure ($c=1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Das pH-Meter muss wie der pH-Checker zu Beginn der Messung kalibriert werden. Dazu verwendet man für das pH-Meter Pufferlösungen vom pH-Wert 4, 7 und 9 und für den pH-Checker Pufferlösungen vom pH-Wert 4 und 7.

Stellen Sie eine Essigsäure der Konzentration 10^{-1} mol/l her. Dazu entnehmen Sie mit einer Vollpipette 10 ml der 1 molaren Essigsäure und füllen diese in einem Messkolben auf 100 ml mit entmin. Wasser auf. Entsprechend stellen Sie Essigsäure-Lösungen der Konzentration 10^{-2} und 10^{-3} mol/l her. Messen Sie anschließend die pH-Werte der Lösungen mit dem pH-Meter (pH-Checker). Dabei beginnt man die Messung bei der Lösung mit der niedrigsten Konzentration. [8]

Hinweis:

Die Reste der Essigsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) werden für einen späteren Versuch („Puffer“) aufbewahrt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können ins Abwasser gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

- Man trage die Messergebnisse in eine Tabelle ein und berechne:
 - die H_3O^+ -Ionenkonzentration der Lösung ($= \text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionenkonzentration),
 - die Konzentration der nicht dissoziierten Essigsäure,
 - den Protolysegrad α und
 - die Säurekonstante K_sDiese Werte werden ebenfalls in die Tabelle eingetragen.
Danach vergleiche man die Protolysegrade α sowie die Säurekonstante K_s der einzelnen Lösungen miteinander.
- Diskutieren Sie die gewonnenen Ergebnisse im Zusammenhang mit dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz. Machen Sie sich klar, dass zwar die Lage eines chemischen Gleichgewichts (ausgedrückt durch die Konzentrationen in mol/l von Edukten und Produkten), nicht aber die Gleichgewichtskonstante von den Anfangskonzentrationen c_0 abhängen kann!

4. pH-Werte von wässrigen Salzlösungen

Geräte:

Reagenzgläser, Spatel

Chemikalien:

Ammoniumacetat ($\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$), Ammoniumcarbonat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), Ammoniumchlorid (NH_4Cl), Dinatriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4), Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), Natriumhydrogensulfat (NaHSO_4), Natriumchlorid (NaCl), Natriumacetat ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$), Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$), Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$), Kaliumaluminiumsulfat ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$), entmin. Wasser, Indikatorpapier oder -lösung, pH-Meter (pH-Checker)

Durchführung:

In etwas Wasser wird jeweils eine Spatelspitze des Salzes gelöst und der pH-Wert mit Hilfe des Indikatorpapiers, der Indikatorlösung oder des pH-Meters (pH-Checkers) bestimmt.

Hinweis:

Weil entmin. Wasser verwendet wird, fallen die pH-Werte etwas niedriger aus. (Entmin. Wasser hat einen pH-Wert von etwa 6.)

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können bis auf die kupferhaltigen Lösungen ins Abwasser gegeben werden. Letztere müssen in den Behälter für Schwermetallabfälle.

Fragen und Aufgaben:

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für den Lösungsprozess der Salze. Begründen Sie kurz den sauren bzw. basischen Charakter der einzelnen Substanzen.
2. Finden Sie heraus, welche Reinigungs- und Pflegemittel in Ihrem Haushalt Säuren, Laugen bzw. saure und alkalische Salze enthalten. Nennen Sie Beispiele.

5. Amphoteres Verhalten von Aluminiumhydroxid

Geräte:

Reagenzglas, Spatel, 2 Pipetten, Brenner

Chemikalien:

Kaliumaluminiumsulfat ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, Alaun), verd. Schwefelsäure, verd. Natronlauge, Universalindikatorlösung

Durchführung:

In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze des Salzes in etwa 2 ml Wasser gelöst. Eventuell wird dabei erhitzt. Dann werden 2 Tropfen Universalindikator hinzugegeben. Mit Hilfe einer Pipette wird verd. Natronlauge zugetropft, bis sich ein Niederschlag von $\text{Al}(\text{OH})_3$ bildet. Danach wird soviel Natronlauge zugetropft, bis sich der Niederschlag wieder auflöst. Das gleiche wird mit der verd. Schwefelsäure durchgeführt. Parallel dazu werden die Farbumschläge beobachtet.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Nach Neutralisation kann die Lösung ins Abwasser gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Bei welchem pH-Wert fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus?
2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Zugabe von NaOH und H_2SO_4 auf.

6. Puffer und ihre Wirkung**Geräte:**

Bechergläser (50 ml), Messzylinder (50 ml), Glasstäbe, Bürette, pH-Meter (pH-Checker)

Chemikalien:

Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Lösungen von Essigsäure, Ammoniak, Natriumacetat, Ammoniumchlorid, Natriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat (jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$), entmin. Wasser

Durchführung:

In je einem Becherglas werden gemischt

- 15 ml NaAc -Lösung und 15 ml Essigsäure
- 15 ml Ammoniaklösung und 15 ml NH_4Cl -Lösung
- 15 ml Na_2HPO_4 -Lösung und 15 ml NaH_2PO_4 -Lösung.

Die pH-Werte der drei Pufferlösungen werden gemessen.

Die Pufferlösungen werden halbiert und jeweils ein Teil mit 2. ml Salzsäure aus der Bürette versetzt. Die pH-Werte der resultierenden Lösungen werden gemessen. Es wird entsprechend fortgefahren, bis die pH-Werte signifikant kleiner werden. Analog dazu werden die anderen Teile Pufferlösungen mit Natronlauge versetzt.

Als Vergleich wird der pH-Wert von entmin. Wasser gemessen. Dann werden jeweils 15 ml Wasser mit 2 ml Salzsäure bzw. 2 ml Natronlauge versetzt und die pH-Werte der resultierenden Lösungen gemessen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Alle Versuchsreste können mit viel Wasser in den Abguss gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Tragen Sie in einem Koordinatensystem die pH-Werte gegen die Zugabe an Säure/Lauge auf.
2. Erklären Sie die Wirkungsweise der Puffersysteme.

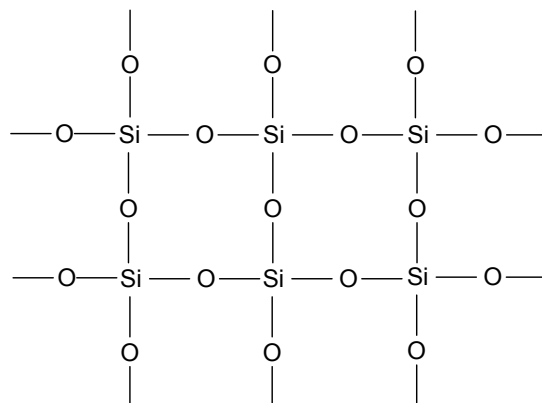
Weiterführende Aufgabe

Die folgende Aufgabe dient der Übung und Vertiefung. Sie können sich zu Hause mit ihr näher auseinandersetzen. Versuchen Sie dabei zunächst, sie alleine zu lösen, bevor Sie sich den Lösungsvorschlag anschauen.

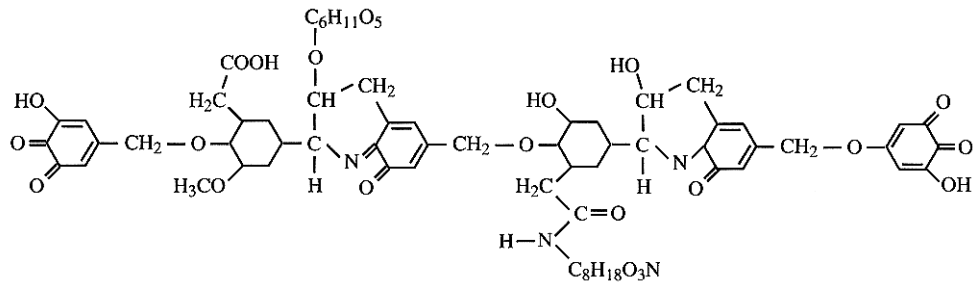
Puffervermögen von Böden

Zur Untersuchung des Puffervermögens von Böden führt man folgende Analyse durch: Man gibt eine bestimmte Menge einer luftgetrockneten Bodenprobe in einen Erlenmeyerkolben, versetzt mit einem definierten Volumen Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und füllt mit dest. Wasser auf 100 ml auf. Die Suspension lässt man 24 Stunden stehen und misst dann deren pH-Wert. Die Tabelle fasst die Ergebnisse für verschiedene Bodentypen zusammen.

Boden	Einwaage in g	pH-Wert nach Zugabe von Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) $V(\text{HCl}) =$					
		0 ml	1 ml	2 ml	4 ml	8 ml	16 ml
Sand (quarzreich, humus- und kalkfrei)	10	6,5	3,2	2,9	2,5	2,2	1,9
Gartenerde (humus- und kalkreich)	5	7,2	6,9	6,8	6,5	6,3	6,3
Lehm (humusarm, kalkfrei)	10	6,8	6,5	6,0	5,0	4,2	2,9
Hochmoortorf (gut zersetzt)	5	3,8	3,0	2,7	2,4	2,0	1,7
zum Vergleich: dest. Wasser	-						

Information zu den Bodentypen:Ausschnitt aus der Struktur von Quarz:Chemische Formel von Kalk: CaCO_3

Humus: Gemisch organischer Stoffe, die bei der Zersetzung toter Organismen entstehen. Dabei treten zunächst besonders häufig auch organische Säuren und deren Calcium- und Magnesiumsalze auf. Im Torf bilden sich als Folge des Prozesses der Inkohlung Substanzen folgender (bzw. ähnlicher) Struktur:



Aufgaben:

1. Berechnen Sie die pH-Werte für die Vergleichsansätze mit dest. Wasser und tragen Sie diese pH-Werte in die Tabelle ein!
2. Stellen Sie die Tabellenwerte graphisch dar (X-Achse: V(HCl); Y-Achse: pH-Wert)!
3. Erklären sie die Unterschiede hinsichtlich der Anfangs-pH-Werte!
4. Erläutern Sie die verschiedenartigen Kurvenverläufe!
5. Weshalb lässt man die Bodenproben vor der Bestimmung des pH-Wertes 24 Stunden stehen?
6. Vergleichen Sie die Auswirkungen des sauren Regens auf die verschiedenen Bodentypen!

Lösungsvorschlag:

1. Ergebnisse der Berechnung der pH-Werte bei Zugabe von Salzsäure zu 100 ml dest. Wasser:

Boden	Einwaage in g	pH-Wert nach Zugabe von Salzsäure (c = 0,1 mol/l) V(HCl) =					
		0 ml	1 ml	2 ml	4 ml	8 ml	16 ml
zum Vergleich: dest. Wasser	-	7,0	3,0	2,7	2,4	2,1	1,9

2.

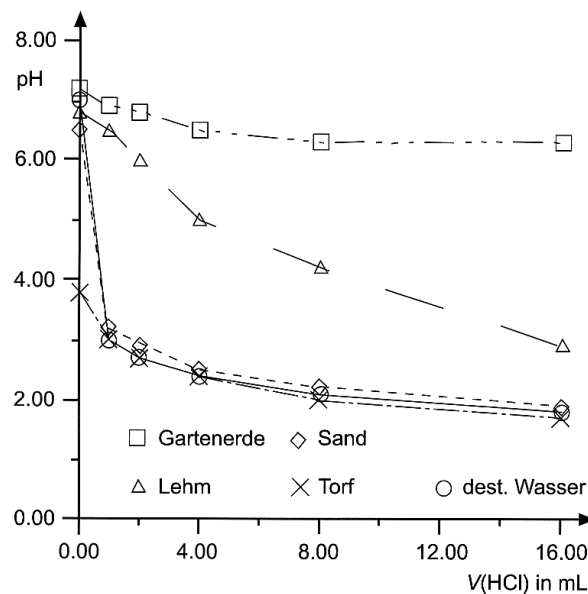
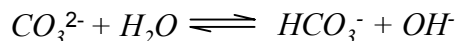


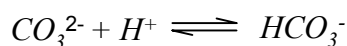
Abb. 4.2 Pufferwirkung verschiedener Bodentypen.

3. Die Aufschlemmung der Gartenerde reagiert als einzige alkalisch, was auf die Gegenwart von Calciumcarbonat zurückzuführen ist:

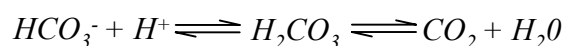


Aber auch das Puffersystem *organische Säure/Salz der Säure* trägt mit zum Anfangs-pH-Wert bei. Dieses Puffersystem ist auch für den schwach sauren Anfangs-pH-Wert der Lehmsuspension verantwortlich. Torf hingegen ist reich an organischen Säuren. Daher ist der Anfangs-pH-Wert bereits relativ gering. Reiner Quarzsand (wasserunlöslich) hat keinen Einfluss auf den pH-Wert des Wassers. Die schwach saure Reaktion der Suspension ist auf andere Bestandteile, die im geringen Maße vorhanden sind, zurückzuführen. (Eventuell wurde auch Wasser verwendet, das nicht völlig neutral war.)

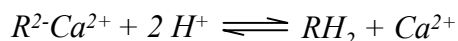
4. Quarz kann nicht als Protonenakzeptor fungieren; er ist also als Puffer unwirksam. Daher sind die Kurven für Sand und dest. Wasser praktisch deckungsgleich. Hervorragende Puffereigenschaften besitzt hingegen Gartenerde. Einerseits wirkt das Carbonat-Ion als Protonenfänger:



und



Andererseits tragen auch die Salze der organischen Säuren zur Pufferwirkung bei. Dabei werden die Metall-Kationen freigesetzt (Ionenaustauschvorgang):
(R = Säurerest).



Beim Lehm fehlt hingegen das Carbonat. Die Pufferwirkung beruht also nur auf den Salzen der organischen Säuren. Da der Humusgehalt aber vergleichsweise gering ist, ist auch die Pufferkapazität gering, und der pH-Wert fällt bereits sehr bald ab.

Torf enthält hauptsächlich organische Säuren, die keine Protonenakzeptoren sondern Protonendonatoren (schwache Säuren) sind. Daher verläuft die Kurve zunächst deutlich unter der des dest. Wassers und verläuft dann im stark sauren Bereich mit dieser praktisch deckungsgleich.

- Die Ionenaustauschvorgänge erfolgen bei Böden nur sehr langsam (Quellungsvorgänge, Eindringen in das Innere eines Bodenpartikels).
- Der Bodentyp mit dem geringsten Puffervermögen ist auch am stärksten von der Versauerung betroffen, hier also der Sandboden. Der pH-Wert von Gartenerde hingegen sinkt erst nach längerer Zeit. Einen Sonderfall stellt Torf dar. Moorwasser an sich ist bereits relativ sauer. Da Regenwasser (noch) nicht stark sauer ist, hat der saure Regen auf Moorböden kaum Auswirkungen. [18]

7. Herstellen einer Pufferlösung mit bestimmtem pH-Wert

Geräte:

Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (10 ml), pH-Meter

Chemikalien:

Essigsäure, Natriumacetat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Ammoniumchlorid, Ammoniak, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat

Durchführung:

Es soll ungefähr 50-100 ml Pufferlösung mit bestimmtem pH-Wert hergestellt werden (der Wert wird vom Assistenten zugewiesen).

Dabei werden je nach pH-Bereich folgende Substanzen verwendet:

Puffer	pH-Bereich
Essigsäure/Natriumacetat	3,8-5,8
Natriumdihydrogenphosphat/ Dinatriumhydrogenphosphat	6,2-8,2
Ammoniumchlorid/Ammoniak	8,2-10,2
Natriumhydrogencarbonat/Natriumcarbonat	9,4-11,4

Die Pufferlösung wird vom Assistenten mit dem pH-Meter überprüft.

Erläuterung:

Beispielrechnung: Es sollen 50 ml einer Pufferlösung mit pH-Wert 4,9 hergestellt werden.

Es gilt:

$$pH = pK_s + \lg \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

Mit $pK_s(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$ folgt:

$$4,9 = 4,74 + \lg \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

$$0,16 = \lg \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

$$1,45 = \frac{c(\text{Base})}{c(\text{Säure})}$$

Es werden 25 ml einer 1 molaren Essigsäure vorgelegt. Darin sind 0,025 mol Essigsäure enthalten. Demnach müssen $1,45 \cdot 0,025 \text{ mol} = 0,03625 \text{ mol}$ Natriumacetat zugefügt werden. Dies entspricht einer Menge von 2,9725 g (Molmasse von Natriumacetat (wasserfrei) = 82 g, Achtung: Wenn nur wasserhaltiges Natriumacetat vorhanden ist, ist die Molmasse entsprechend höher!). Anschließend wird mit entmin. Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Denken Sie daran, dass sich viele Salze nicht so gut in Wasser lösen, wie Sie vielleicht vermuten. Setzen Sie daher die von Ihnen eingesetzten Salzmengen möglichst klein an (1 g pro Substanz reicht schon aus!).

Anmerkung:

Für den nächsten Versuch werden Pufferlösungen mit folgenden pH-Werten benötigt: 4,5; 6,5; 8,5; 11. Dies sollte bei der Pufferherstellung beachtet werden.

Exkurs**Puffer**

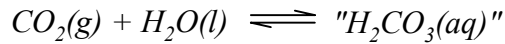
Puffer sind Lösungen, die bei Zugabe von Säuren oder Basen den pH-Wert weitgehend konstant halten. Meistens bestehen sie aus einer schwachen Säure und ihrem Salz.

Der pH-Wert des menschlichen Blutes sollte stets innerhalb eines Bereichs von 7,35 und 7,45 gehalten werden. Dies ist für viele lebenswichtige Funktionen von größter Bedeutung. Ein pH-Wert unterhalb von 6,9 und oberhalb von 7,6 führt zum Tod. Damit der pH-Wert stets im zulässigen Bereich bleibt, existieren im Blut gleich mehrere Puffersysteme. Das wichtigste ist dabei das Kohlensäure/Hydrogencarbonat-System ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$).

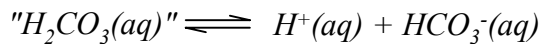
Der Körper regelt die Konzentrationen der beiden Komponenten des $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ -Puffers über verschiedene Mechanismen. Die Kohlensäure-Konzentration des Blutes wird über die Atmung geregelt, die Konzentration des Hydrogencarbonat-Ions über die Ausscheidung im Urin.

Ein weiteres wichtiges Puffersystem, dessen Komponenten ebenfalls Kohlensäure und Carbonate sind, befindet sich in unseren *Ozeanen*. Es funktioniert durch das Zusammenspiel von in der Atmosphäre befindlichem Kohlendioxid und den Kalkfelsen am Meeresgrund (s. Abb. 4.3).

Das CO_2 aus der Luft reagiert mit Wasser zu Kohlensäure:



Die Kohlensäure dissoziiert gemäß:



In das Meerwasser eintretende Laugen können durch die Kohlensäure neutralisiert werden. Für den Fall, dass die Kohlensäurekonzentration nicht ausreichen sollte, kann weiteres Kohlendioxid aus der Atmosphäre aufgenommen werden, was eine Erhöhung des Kohlensäureanteils bewirkt.

Was passiert aber, wenn der pH-Wert des Meerwassers sinkt? Zunächst einmal ist aufgrund der Tatsache, dass H_2CO_3 eine schwache Säure ist, stets die Base HCO_3^- vorhanden, die H^+ -Ionen abfangen kann. Als zweites reagieren die am Meeresgrund existierenden Kalkfelsen mit Wasser nach folgender Reaktion:



Dies liefert die Base CO_3^{2-} , die mit H^+ -Ionen zunächst zu HCO_3^- und schließlich zu H_2CO_3 und damit zu CO_2 und H_2O reagieren kann. Der pH-Wert wird dadurch wieder erhöht.

Das Puffersystem der Ozeane ist insofern sehr clever, als die Pufferkomponenten nicht ständig in Lösung vorliegen, sondern je nach Bedarf aus der Atmosphäre als CO_2 und den Riffelsen als CaCO_3 entnommen werden können.

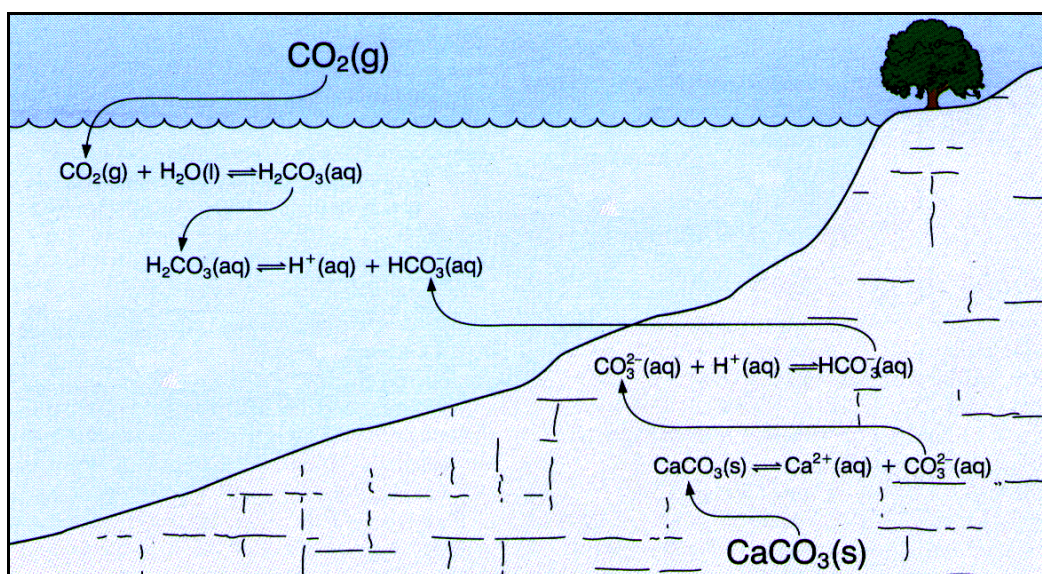


Abb. 4.3 Puffergleichgewichte im Meer.

Man kann sich gut vorstellen, dass zu einer Zeit, als die Atmosphäre noch zu 35% aus CO_2 bestand, Kalkfelsen noch nicht existierten. Die damaligen Gesteine bestanden lediglich aus Silikaten. Die ersten Kalkvorkommen entstanden ungefähr vor 2 Milliarden Jahren [19].

8. Rotkohlsaft als Indikator

Geräte:

2 Bechergläser (250 ml), Brenner, Dreifuß, Netz, Trichter, Filterpapier, mehrere Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Tropfpipette, weißes Papier

Chemikalien:

Rotkohlblätter, Pufferlösungen mit pH-Werten von 4,5; 6,5; 8,5 und 11; Salzsäure, Natronlauge (jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$), verd. Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/l}$), Leitungswasser, Alltagssubstanzen (Zitronensaft, Tafelessig, Waschmittel, Duschbad, Kernseife...), Indikatorpapier

Durchführung:

Zur Herstellung von Rotkohlsaft gibt man frische, zerkleinerte Rotkohlblätter in ein Becherglas mit Leitungswasser und kocht die Mischung einige Minuten, bis sich eine rote Lösung gebildet hat. Nach dem Abkühlen filtriert man ab.

(Sollten Sie in der Schule Rotkohlsaft als Indikator herstellen und den Saft nicht sofort verwenden, können Sie ihn in kleine Gefäße (z.B. für Eiswürfel) oder Plastiktüten füllen. So hat man immer passende Portionen zur Hand.)

In Reagenzgläser werden nun jeweils 5 ml der oben hergestellten Pufferlösungen sowie Salzsäure und Natronlauge der Konzentrationen $c = 0,1 \text{ mol/l}$, Natronlauge der Konzentration $c = 2 \text{ mol/l}$ und Leitungswasser gegeben. Dazu tropft man jeweils etwas Rotkohlsaft. (Arbeiten Sie mit weißem Hintergrund und warten Sie ein paar Minuten, bis sich die endgültigen Farben eingestellt haben!)

Schließlich werden übliche Lösungen von verschiedenen Alltagssubstanzen (Zitronensaft, Tafelessig, Waschmittel, Kernseife, Duschbad...) hergestellt und mit Rotkohlsaft durch Vergleich der aufgestellten „Farborgel“ die pH-Werte bestimmt. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit Indikatorpapier.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

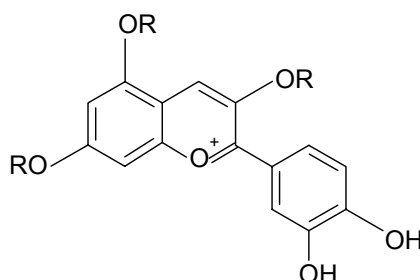
Die Lösungen können ins Abwasser gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Fassen Sie die pH-Werte mit den Farben des Rotkohls in einer Tabelle zusammen.
2. Welche pH-Werte haben die jeweiligen Alltagssubstanzen? Gibt es vielleicht zwischen den Werten mit Indikatorpapier und Rotkohlsaft als Indikator große Unterschiede?

Informatives über den Farbstoff des Rotkohls:

Rotkohl enthält als Farbstoff *Cyanidin*, das folgende Form aufweist:



Die beiden OH-Gruppen können Protonen abgeben, was eine Farbänderung hervorruft. Der gleiche Farbstoff kommt übrigens auch in roten Rosen, Hortensien und blauen Kornblumen vor. Allerdings beruht hier die unterschiedliche Farbe nicht auf verschiedenen pH-Werten. In der Kornblume ist das Cyanidin noch zusätzlich an dreiwertige Ionen wie Al^{3+} und Fe^{3+} gebunden, was die Farbänderung verursacht. Man spricht hier von Komplexbildung. Sie werden diese Bindungsart im nächsten Kapitel genauer unter die Lupe nehmen.

Auch Gärtner machen sich dieses Phänomen zunutze. So gießen Sie rote Hortensien während ihrer Blütezeit mit Lösungen von Aluminium- oder Eisensalzen; dann werden die Blüten nicht rot, sondern blau. Andere vergraben sogar rostige Nägel im Wurzelbereich. Probieren Sie das doch auch mal aus.

4.2 Säure-Base-Titrationen

Mit den folgenden Versuchen werden Sie eine weitere quantitative Analyseverfahren kennen lernen, die *Säure-Base-Titration (Volumetrie)*. Damit Sie sich zunächst mit den dafür notwendigen Geräten und der entsprechenden Arbeitstechnik vertraut machen können, sollen diese kurz vorgestellt werden.

Bei der Durchführung von Analysen werden unterschiedliche Volumenmessgeräte verwendet. Dabei unterscheidet man zwei Klassen: auf *Ausguss (Ablauf)* und auf *Einguss (Einlauf)* justierte.

Zu den auf *Einguss* justierten Volumenmessgeräten gehören der Messzylinder und der Messkolben, wobei letzterer genauer ist. Sie werden mit **In** markiert. Auf Einguss justiert bedeutet, dass die bis zur Marke eingefüllte Menge dem angezeigten Volumen entspricht.

Volumenmessgeräte, die auf *Ablauf* justiert sind, sind beispielsweise Vollpipetten, Messpipetten und Büretten. Sie sind mit **Ex** gekennzeichnet. Bei diesen Messgefäßen entspricht die entnommene Menge dem angezeigten Volumen. Typisch ist hierbei, dass stets ein kleines Restvolumen im Messgefäß zurückbleibt und nicht ausgeblasen werden darf.

Leichte Verschmutzungen können beispielsweise mit Aceton oder Ethanol entfernt und anschließend die Geräte über eine Vakuumpumpe getrocknet werden.

Genau justierte Volumenmessgeräte dürfen nicht erhitzt, also auch nicht in den Trockenschrank gelegt werden. Durch die Ausdehnung des Glases verliert die Justierung an Genauigkeit.

Messkolben:

Messkolben sind Gefäße mit einem nach oben engen, zylindrischen Hals. Die Öffnung wird mit einem genormten Schliffstopfen verschlossen.

Messkolben werden vorwiegend zur Herstellung und zum Verdünnen von Lösungen verwendet.

Das genaue, angegebene Volumen ist dann eingestellt, wenn die untere Wölbung des Flüssigkeitsmeniskus mit der Ringmarke am Hals des Messkolbens übereinstimmt. Dabei sollten die Augen mit dem Meniskus eine Ebene bilden, um *parallaxefreies* Ablesen zu gewährleisten.

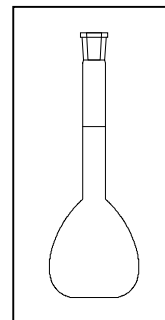
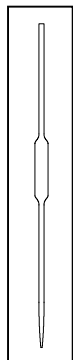


Abb. 4.4 Messkolben

Arbeiten mit Messkolben:

- Die Messkolben müssen fettfrei sein und vor dem Gebrauch mit dem verwendeten Lösemittel vorgespült werden.
- Sind die Substanzen, von denen eine Lösung hergestellt werden soll, schwerlöslich, oder lösen sie sich stark exo- bzw. endotherm, so werden sie in einem Becherglas aufgelöst und nötigenfalls wieder auf Raumtemperatur gebracht.
- Die Überführung eines Feststoffs bzw. einer Lösung in den Messkolben erfolgt mit Hilfe eines Trichters und unter Nachspülen mit entmin. Wasser.
- Der Messkolben wird zunächst nur bis etwa $\frac{3}{4}$ der Höhe des Bauches aufgefüllt und durch Schwenken die Lösung homogenisiert. Dann wird bis knapp unter die Marke weiter aufgefüllt. Eventuell wird mit Fließpapier am Kolbenhals befindliches Lösemittel aufgenommen. Mit einer Pipette wird schließlich genau bis zur Eichmarke aufgefüllt. Parallaxenfehler beim Einstellen des Volumens sollten vermieden werden.

Vollpipetten:

Vollpipetten sind zu einer Spitze ausgezogene, in der Mitte zylindrisch ausgeweitete Glasrohre. Die Messmarke befindet sich kurz oberhalb der Erweiterung. Im Unterschied zu Messpipetten weisen Vollpipetten keine Skalierung auf. Man kann mit ihnen daher nur ein bestimmtes vorgegebenes Gesamtvolumen abmessen.

Vollpipetten sind auf Ablauf justiert. Beim Auslaufen des abgemessenen Volumens muss stets eine Restmenge zurückbleiben.

Abb. 4.5 Vollpipette

Arbeiten mit Vollpipetten:

- Die Pipetten müssen fettfrei und die Pipettenspitze darf nicht beschädigt sein.
- Die abzumessende Flüssigkeit wird nie mit dem Mund, sondern stets mit einem geeigneten Hilfsmittel angesaugt (Peleusball, Pipettierhilfe).
- Vor Gebrauch muss die Pipette mit der abzumessenden Flüssigkeit vorgespült werden.
- Bevor der Meniskus der Flüssigkeit genau auf die Ringmarke eingestellt wird, muss mit einem saugfähigen Papier die Außenseite der Spitze abgewischt werden.
- Ablesefehler (Parallaxefehler) müssen vermieden werden.
- Beim Abfließen der Flüssigkeit wird die Pipette senkrecht und unter leichtem Drehen an die schräg gestellte Gefäßwand gehalten.

- Die Wartezeit, die auf der Pipette angegeben ist, muss beachtet werden und das dann noch vorhandene Restvolumen in der Pipette zurückbleiben.

Büretten:

Büretten sind zylindrische, ca. 10 mm dicke skalierte Glasrohre mit einem regulierbaren Ablauf. Sie messen bei einer Titration das verbrauchte Volumen einer Maßlösung.

Die gebräuchlichsten Büretten fassen ein Volumen von 50 ml. Die Skala ist in 1-ml- und 0,1-ml-Abschnitte eingeteilt und wird von oben nach unten abgelesen. Das genaue Ablesen von Volumina wird mit Hilfe eines *Schellbachstreifens* erleichtert. Diese Ablesehilfe ist ein Streifen, der mit weißem Milchglas auf der Bürettenrückseite eingeschmolzen ist. Durch Lichtbrechung erscheint der Streifen an der Begrenzungsfläche des Flüssigkeitsmeniskus als Spitze, welche mit der Skala genau verglichen werden kann.

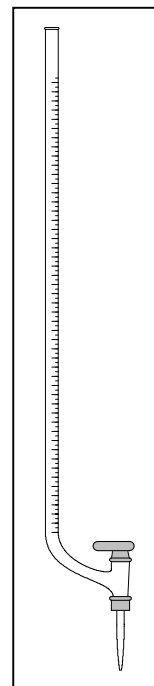


Abb. 4.6 Bürette

Arbeiten mit Büretten:

- Die Bürette muss eine einwandfreie Spitze haben, und der Hahn oder das Ventil müssen absolut dicht sein.
- Die Bürette muss mit der verwendeten Maßlösung vorgespült werden.
- Die Maßlösung wird langsam durch einen Bürettentrichter in die Bürette gefüllt, damit möglichst keine Luftblasen entstehen. Luftblasen werden durch leichtes Klopfen an die Gefäßwand und durch Abfließen der Lösung beseitigt.
- Nach dem Befüllen wird der Trichter entfernt und der Anfangspunkt der Titration eingestellt. Es muss nicht notwendigerweise bei Null begonnen werden. Das Volumen an Maßlösung kann auch als Differenz ermittelt werden (so ergibt eine Titration von 5 bis 12 ml einen Verbrauch von 7 ml).

Das richtige Titrieren:

1. In einen Erlenmeyerkolben wird eine bestimmte Menge an *Analyselösung* pipettiert und der entsprechende Indikator dazugegeben.
2. Die Bürette wird mit *Maßlösung* befüllt und der Anfangspunkt der Titration eingestellt.
3. Während der Titration wird nur auf die *Analyselösung* geachtet, der Füllstand der Bürette ist unwichtig. Eine Hand ist immer am Hahn der Bürette zu halten und mit der anderen wird der Erlenmeyerkolben leicht geschwenkt.
4. Zu Beginn der Titration kann die Maßlösung zügig zugegeben werden, zum Ende ist eine tropfenweise Zugabe sinnvoll.
5. Ist der Äquivalenzpunkt scheinbar erreicht (oder steht kurz bevor), so werden alle, im Verlauf der Titration entstandenen, Spritzer mit wenig entmin. Wasser zur *Analyselösung* gespült.
6. Bei Erreichen des Äquivalenzpunktes wird der Füllstand der Bürette abgelesen und notiert.
7. Die Titration wird in der Regel dreimal durchgeführt, um das Ergebnis zu präzisieren. Die verbrauchten Volumina an Maßlösung werden gemittelt.



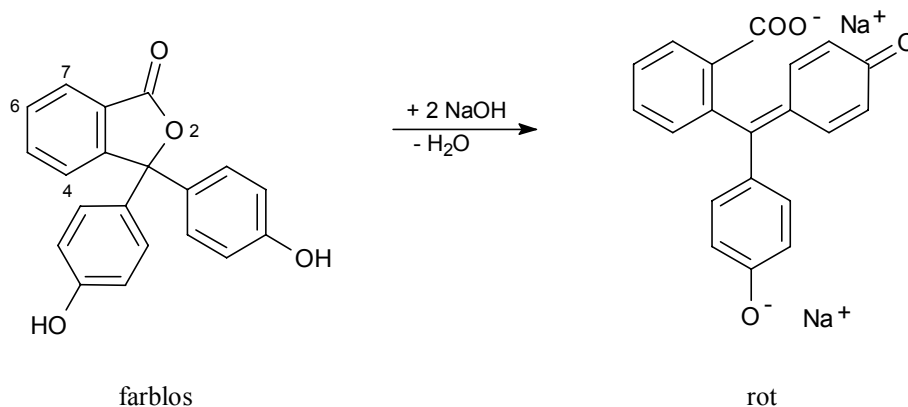
Machen Sie sich zunächst mit Hilfe entsprechender Literatur mit den theoretischen Grundlagen von Säure-Base-Titrationen vertraut (z.B. [20,21,22,6]).

Führen Sie dann eine Titration mit Indikator durch, um die Konzentration einer Säure zu bestimmen. Danach werden Sie am Computerplatz an Stelle eines Indikators ein pH-Meter benutzen. Dies ermöglicht es Ihnen, während einer Titration den pH-Wert der Lösung genau zu verfolgen.

1. Säure-Base-Titration mit Indikator

Der Gehalt an Säuren bzw. Basen kann mit Hilfe eines Säure-Base-Indikators bestimmt werden. Dies ist ein Stoff, der am Äquivalenzpunkt seine Farbe ändert und dadurch den Endpunkt der Titration sichtbar macht.

Ein sehr häufig verwendeter Indikator ist Phenolphthalein. Es wechselt im pH-Bereich von 8,3 bis 10 seine Farbe von farblos nach rot und wird vorwiegend bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base benutzt:



Geräte:

3 Erlenmeyerkolben (100 ml), Vollpipette (25 ml), Peleusball, Bürette

Chemikalien:

Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Salzsäure mit unbekannter Konzentration (aus der Analysenaussage), Phenolphthalein

Durchführung:

In die drei Erlenmeyerkolben werden jeweils 25 ml der Salzsäure pipettiert, mit 2-3 Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit etwas Wasser aufgefüllt. Dann wird in den ersten Kolben langsam die Natronlauge zugetropft, bis der Indikator von farblos nach rosa umschlägt. Das zugetropfte Volumen wird notiert. Dasselbe erfolgt mit den beiden anderen Kolben.

Allerdings sollte hier am vorher ermittelten Äquivalenzpunkt besonders vorsichtig gearbeitet werden, um diesen zu präzisieren.

Aus den ermittelten Volumina wird der Mittelwert berechnet und daraus die Konzentration der Salzsäure bestimmt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser verworfen werden.

Weiterführende Aufgabe

Bei einer Säure-Base-Titration sollte man stets den richtigen Indikator wählen. Dabei muss man darauf achten, dass der pH-Wert des Äquivalenzpunktes mit dem pH-Wert des Farbumschlags des Indikators übereinstimmt.

Um sich dies nochmals klarzumachen, führen Sie bitte zu Hause folgende Aufgabe durch. Versuchen Sie zunächst die Aufgabe alleine zu lösen, bevor Sie sich den Lösungsvorschlag anschauen.

Maßanalytische Bestimmung von Speiseessig

Zwei Studenten sollen den Essigsäure-Gehalt eines Speiseessigs, dessen Stoffmengenkonzentration mit $c = 0,8 \text{ mol/l}$ (5%ig) angegeben ist, überprüfen. Sie titrieren jeweils 30 ml Speiseessig mit Natronlauge der Stoffmengenkonzentration $c = 1 \text{ mol/l}$. Zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes benutzt ein Student Phenolphthalein, der andere Methylorange.

Als sie ihre Ergebnisse vergleichen, stellen sie fest, dass sie unterschiedliche Volumina an Natronlauge verbraucht haben. Zur Überprüfung führen sie eine weitere Titration mit der gleichen Menge Speiseessig durch, verfolgen jedoch diesmal die pH-Wertänderung während der Titration. Sie erhalten die abgebildete Titrationskurve.

Informationen:

$$pK_S(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$$

$$pK_S(\text{Methylorange}) = 3,8$$

$$pK_S(\text{Phenolphthalein}) = 8,8$$

Für korrespondierende Säure/Base-Paare gilt die folgende Beziehung $pK_S + pK_B = 14$

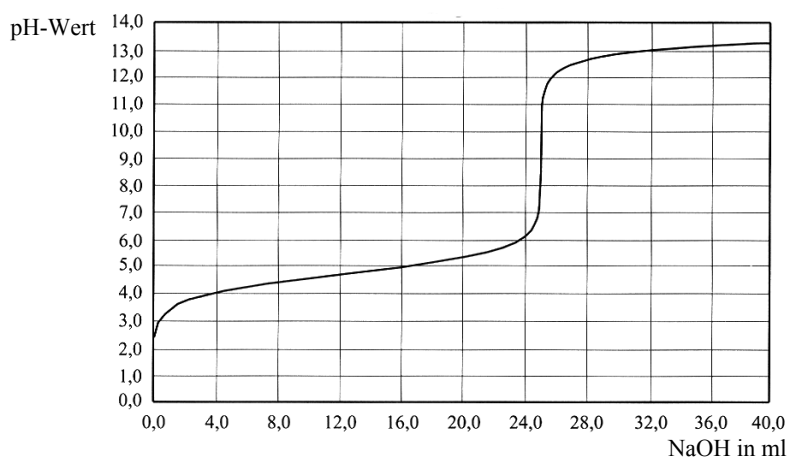


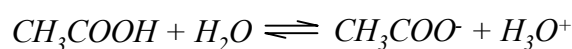
Abb. 4.7 Titrationskurve von Essigsäure.

Aufgaben:

1. Interpretieren Sie den Verlauf des Graphen!
2. Stimmt die angegebene Stoffmengenkonzentration des Speiseessigs?
3. Warum liegt der pH-Wert des Äquivalenzpunktes im alkalischen Bereich? Geben Sie den genauen pH-Wert unter Berücksichtigung des experimentellen Volumens am Äquivalenzpunkt an!
4. Welcher Indikator hat den korrekten Wert ergeben? Begründen Sie Ihren Vorschlag.

Lösungsvorschlag:

1. Essigsäure ist eine schwache Säure, die in Wasser nur zu einem geringen Maß dissoziiert vorliegt:



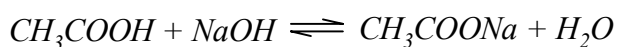
Die Kurve beginnt deshalb bei einem höheren pH-Wert als eine vollständig in Wasser dissoziierte Säure.

Der relativ starke Anstieg des pH-Wertes zu Beginn der Titration ist auf die Reaktion der Hydroxid-Ionen mit Oxonium-Ionen, die durch die geringe Deprotonierung der Essigsäure entstanden sind, zurückzuführen. Der sich anschließende Bereich entspricht einem Essigsäure/Acetat-Ionen-Puffersystem, so dass trotz Zugabe von Hydroxid-Ionen nur eine geringe Änderung des pH-Wertes eintritt.

In der Nähe des Äquivalenzpunktes wird die pH-Wert-Änderung immer größer, weil die Konzentration der Essigsäure so stark verringert worden ist, dass schon sehr geringe Mengen an Hydroxid-Ionen zu einer großen pH-Wert-Änderung führen. Der Wendepunkt des pH-Sprunges, der dem Äquivalenzpunkt entspricht, liegt im alkalischen Bereich.

Nach dem pH-Sprung findet so gut wie keine Reaktion der Hydroxid-Ionen mehr statt, die zugeführte Hydroxid-Ionen bewirken nur noch eine Erhöhung des pH-Wertes. Im Verlaufe der Zugabe sind jedoch immer größere Mengen notwendig, um gleiche pH-Wert-Änderungen zu erreichen. Die pH-Wert-Änderung wird deshalb mit steigender Zugabe an Hydroxid-Ionen immer geringer.

2. Am Äquivalenzpunkt liegen laut folgender Reaktionsgleichung äquivalente Stoffmengen von Essigsäure und Natronlauge vor.



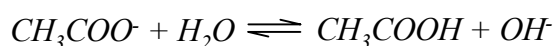
Unter Berücksichtigung der Beziehung $n = c \cdot V$ lässt sich die Konzentration der titrierten Essigsäure wie folgt berechnen:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1 \text{ mol/l} \cdot 0,025 \text{ l}}{0,03 \text{ l}} = 0,833 \text{ mol/l}$$

3. Am Äquivalenzpunkt liegt eine Natriumacetat-Lösung vor. Die Acetat-Ionen reagieren aufgrund ihrer größeren Basizität entsprechend der folgenden Gleichung mit Wasser unter Bildung von Hydroxid-Ionen, so dass sich eine alkalische Lösung einstellt.



Zur Berechnung des pH-Wertes wird zunächst der pOH-Wert der Acetat-Lösung berechnet, aus dem mittels der Beziehung $pH + pOH = 14$ der pH-Wert berechnet werden kann. Da die Acetat-Ionen schwache Basen sind, kann zur Berechnung des pOH-Wertes die folgende Näherungsgleichung angewendet werden:

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot (pK_b(CH_3COO^-) - \lg c_0(CH_3COO^-))$$

Die Ausgangskonzentration der Acetat-Ionen lässt sich gemäß

$$c(CH_3COO^-) = \frac{n(CH_3COO^-)}{V(CH_3COO^-)}$$

berechnen, wobei die Stoffmenge der Acetat-Ionen laut der Gleichung aus Aufgabe (2) gleich der Stoffmenge der zugegebenen Natronlauge ist und das Volumen der Natriumacetat-Lösung gleich der Summe der Volumina von Essigsäure und zugegebener Natronlauge ist.

$$n(CH_3COO^-) = n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

$$V(CH_3COO^-) = V(CH_3COOH) + V(NaOH)$$

$$c(CH_3COO^-) = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH)}{V(CH_3COOH) + V(NaOH)} = \frac{1 \text{ mol/l} \cdot 0,025 \text{ l}}{0,03 \text{ l} + 0,025 \text{ l}} = 0,455 \text{ mol/l}$$

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot (9,25 - \lg 4,55) = 4,3$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,3 = 9,7$$

4. Indikatoren sind Säuren, deren korrespondierende Basen eine andere Farbe besitzen. Zum eindeutigen Erkennen einer der Farben muss die Indikatorsäure bzw. Indikatorbase im zehnfachen Überschuss vorliegen. Das Verhältnis der Konzentration von Indikatorsäure (HInd) bzw. Indikatorbase (Ind⁻) ist abhängig von pH-Wert und kann durch die *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* beschrieben werden:

$$pH = pK_s(HInd) + \lg \frac{c(Ind^-)}{c(HInd)}$$

Wie die folgende Rechnung zeigt, beträgt der Umschlagsbereich eines Indikators zwei pH-Einheiten, er erfolgt im Bereich $pH = pK_s \pm 1$.

$$\text{Reine Farbe der Indikatorsäure: } pH \leq pK_s + \lg \frac{1}{10} \leq pK_s - 1$$

$$\text{Reine Farbe der Indikatorbase: } pH \geq pK_s + \lg 10 \geq pK_s + 1$$

Bei $pH = pK_s$ liegen gemäß der *Henderson-Hasselbalch-Gleichung* Indikatorsäure und Indikatorbase in gleichen Konzentrationen vor, man sieht eine Mischfarbe.

Da die größte Änderung des pH-Wertes innerhalb des pH-Sprunges am Äquivalenzpunkt ist, sollte der pK_s -Wert der Indikatorsäure in der Nähe des pH-Wertes des Äquivalenzpunktes liegen. Dies trifft nur für den Indikator Phenolphthalein zu. Der Umschlagsbereich des Indikators Methylorange liegt im Pufferbereich, es erfolgt während der Titration eine kontinuierliche Änderung der Farbe. [18]

2. Säure-Base-Titrationen am Computer

Führen Sie am Computerplatz folgende Titrationen durch:

1. *Starke Säure mit starker Base:* Salzsäure mit Natronlauge
2. *Schwache Säure mit starker Base:* Essigsäure mit Natronlauge
3. *Mehrprotonige Säure mit starker Base:* Phosphorsäure mit Natronlauge

Eine Arbeitsanleitung liegt am Platz aus.

Fragen und Aufgaben:

1. Nehmen Sie mit Hilfe des Computers die pH-Kurven auf.
 2. Wie unterscheiden sich die pH-Kurven voneinander (Steilheit, Lage des Äquivalenzpunktes in Bezug zum pH-Wert...)?
 3. Bestimmen Sie den Gehalt der jeweiligen Säuren.
 4. Ermitteln Sie die pK_s -Werte der Essig- und Phosphorsäure.
 5. Skizzieren Sie den Verlauf einer pH-Kurve, die sich ergibt, wenn Natronlauge vorgelegt und Salzsäure aus der Bürette zugetropft wird.
-

4.3 Quantitative Analysen von Alltagssubstanzen

8.-9. Halbtage

Es sollen nun von Ihnen drei Analysen durchgeführt werden. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung der *temporären Wasserhärte* und des *Calciumgehalts in Eierschalen* sowie um die *Säurekapazität von Antacida*.

Bevor genaue Versuchsbeschreibungen ausgeteilt werden, sollen Sie sich zunächst selbst mit der gestellten Aufgabe auseinandersetzen und nach einer Lösung suchen. Dieses *problemorientierte Vorgehen* macht Sie mit dem Prozess der naturwissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung näher bekannt.

Auf den nächsten Seiten folgen die Materialien für die Analysen.

4.3.1 Bestimmung der Härte von Trink- und Brauchwässern

Infomaterial

Was ist Wasserhärte und was hat sie zur Folge?

Der Begriff **Härte** entstand aus der Eigenschaft von Wasser, bei der Anwesenheit von Calcium-Ionen die Waschwirkung von Seifen vor allem durch die Bildung unlöslicher Kalkseifen zu verringern. (Kalkseifen sind Calciumsalze höherer Fettsäuren, z.B. der Palmitinsäure.)

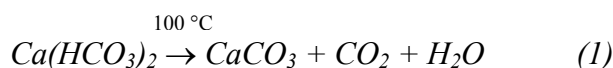
Die Bestandteile des Wassers, die die Wasserhärte verursachen, also die **Härtebildner**, sind die im Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, u.a. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 und auch das weniger gut lösliche CaSO_4 .

Die Summe dieser Salze wird als **Gesamthärte** bezeichnet.

Man unterscheidet zwei Arten von Härte:

1. Die temporäre Härte (zeitweilige, vorübergehende Härte) oder Carbonathärte:

Sie beruht auf dem Anteil an $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Die temporäre Härte verursacht Kalkablagerungen, da sich beim Erhitzen des Wassers die Hydrogencarbonat-Ionen zersetzen und dabei Kesselstein (CaCO_3) bilden:



Zu hohe Wasserhärte führt zu starken Kesselsteinablagerungen in Warmwasser- und Heizungsanlagen und ist wegen des geringeren Wärmeleitungsvermögens von CaCO_3 wärmetechnisch ungünstig. Im Haushalt wird das Aroma von Kaffee und Tee durch die Wasserhärte beeinträchtigt, die menschliche Haut wird beim Waschen mit hartem Wasser spröde (Hautporen werden verstopft).

2. Die permanente Härte (bleibende Härte) oder Sulfathärte:

Sie resultiert aus den Calcium- und Magnesiumsalzen der Schwefel-, Salz-, Salpeter- und auch der Kiesel- bzw. Phosphorsäure.

In welcher Einheit wird Wasserhärte angegeben?

Die Härte des Wassers wird auf die Konzentration an Erdalkali-Ionen bezogen und in *mmol/l* oder *Grad Deutscher Härte °dH* angegeben. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$1 \text{ mmol CaO/l} = 56 \text{ mg CaO/l} = 5,6 \text{ °dH}$$

$$10 \text{ mg CaO/l} = 1,0 \text{ °dH}$$

bzw.

$$1 \text{ mmol MgO/l} = 40,3 \text{ mg MgO/l} = 5,6 \text{ °dH}$$

$$7,14 \text{ mg MgO/l} = 1,0 \text{ °dH}$$

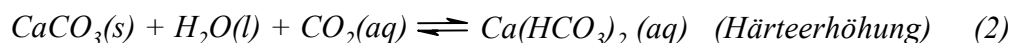
Bei der **Gesamthärtebestimmung** (Summe des Gehaltes an Ca^{2+} und Mg^{2+}) wird die Härte in der Regel als Ca^{2+} bzw. CaO berechnet.

Trink- und Brauchwässer werden je nach Härtegrad zwischen „sehr weich“ und „sehr hart“ eingeordnet:

<i>sehr weich</i>	:	0-4 °dH
<i>weich</i>	:	4-8 °dH
<i>mittel hart</i>	:	8-12 °dH
<i>ziemlich hart</i>	:	12-18 °dH
<i>hart</i>	:	18-30 °dH
<i>sehr hart</i>	:	mehr als 30 °dH

Wie entsteht Wasserhärte?

Calcium- und Magnesium-Ionen sind in fast allen natürlichen unbelasteten Gewässern zu finden. Aus den Gesteinen Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Kalkstein (CaCO_3) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) werden sie durch Kohlensäure in Form der Hydrogencarbonate in Lösung gebracht:



Wasser aus Kalk, Gips- und Dolomitgebieten weist daher hohe Härtegrade bis mehr als 30 °dH auf, Wasser aus Buntsandsteingebieten (Silikate) dagegen enthält nur geringe Mengen an Calcium- und Magnesiumsalzen. Nach der deutschen Wasserstatistik wird von etwa 85% aller Wasserwerke Trink- und Brauchwasser mit mehr als 5 Härtegraden abgegeben. Unter Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse gilt Wasser mit mehr als 25 °dH im allgemeinen als verunreinigt.

Oberflächenwasser hat meistens geringere Härtegrade als Grundwasser. In planktonreichen Seen und Teichen kann durch Kohlensäureassimilation der Planktonorganismen eine biogene Entkalkung stattfinden (Rückreaktion von *Glg.(2)*).

Eine „Verhärtung“ des Grundwassers kann z.B. auch aus Müllhalden erfolgen. Werden Mülldeponien durch versickerndes Regenwasser ausgelaugt, geben sie das durch die Fäulnis der Pflanzenbestandteile entstandene freie Kohlendioxid an das Grundwasser ab. Das Wasser

wird dadurch saurer, was das Lösen des Kalks in den Böden beschleunigt (Hinreaktion von *Glg.(2)*).

Calciumsalze geraten zudem aus Düngemitteln in das Grundwasser. Erhöhte Magnesiumgehalte treten durch Abwässer der Kaliindustrie auf. Im Trinkwasser verursachen sie einen bitteren Geschmack im Zusammenwirken mit Chlorid- und Sulfat-Ionen.

In Bezug auf den Mineralstoffbedarf des Menschen werden Konzentrationen zwischen 20 und 60 mg/l an Ca^{2+} als günstig angesehen; im Trinkwasser sollen 280 mg/l an Ca^{2+} bzw. 125 mg/l an Mg^{2+} nicht überschritten werden.

Problem: Wie finde ich heraus, ob das von mir verwendete Wasser so hart ist, dass ich beim Wäschewaschen neben dem Waschmittel einen zusätzlichen Entkalker verwenden muss?

Überlegen Sie sich, wie Sie am besten an dieses Problem herangehen können. Setzen Sie sich dazu mit Ihren Kommilitonen zusammen und schreiben Sie in Form eines *Brainstormings* Ihre Ideen auf. Machen Sie dies ohne jede Wertung. Wichtig ist, dass Sie zunächst alles, was Ihnen zu diesem Thema einfällt, festhalten. Eine Wertung und Gliederung kann anschließend erfolgen.

Versuchen Sie anschließend, Ihre Gedanken zu ordnen. Nützlich ist hierbei, ein *Flussdiagramm* zu erstellen, an dem Ihr Vorgehen deutlich wird.

Sollten Sie selbst nicht zu einem Ergebnis kommen, können Ihnen die folgenden Fragen weiterhelfen. Versuchen Sie aber zunächst, es ohne die Fragen zu schaffen.

- *Was müssen Sie bei dem von Ihnen verwendeten Leitungswasser bestimmen?*
- *Überlegen Sie, welche quantitativen Analysemethoden Sie bislang kennen gelernt haben.*
- *Welche eignet sich in Ihrem Fall?*
- *Auf welcher chemischen Reaktion wird diese Analysemethode beruhen?*
- *Wie könnte ein entsprechender Versuchsaufbau aussehen?*
- *Ist Ihre Methode selektiv, das heißt werden Sie mit Hilfe der von Ihnen vorgeschlagenen Methode wirklich nur das erfassen, was Sie bestimmen möchten?*
- *Wenn ja, zeigen Sie Ihren Vorschlag den Assistenten und führen Sie die Analyse durch.*

Vorschlag für die Bestimmung der temporären Wasserhärte

Geräte:

3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Vollpipette (100 ml), 50-ml-Bürette

Chemikalien:

Leitungswasser, 0,1 m Salzsäure, Methylrot

Durchführung:

Führen Sie die Analyse dreimal durch, um Ihr Ergebnis zu präzisieren.

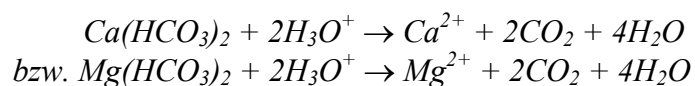
In einem 300-ml-Erlenmeyerkolben werden 100 ml Leitungswasser mit einigen Tropfen Methylrot-Lösung versetzt und mit 0,1 m Salzsäure bis zum Farbumschlag von gelb nach pink titriert.

Auswertung:

Die Härte des Wassers wird, wie bereits erwähnt, auf die Konzentration an Erdalkali-Ionen bezogen und in mmol/l oder Grad Deutscher Härte °dH angegeben. Dabei gilt:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mmol CaO/l} &= 56 \text{ mg CaO/l} = 5,6 \text{ °dH} \\ \text{bzw. } 1 \text{ mmol MgO/l} &= 40,30 \text{ mg MgO/l} = 5,6 \text{ °dH} \\ &7,14 \text{ mg MgO/l} = 1,0 \text{ °dH} \end{aligned}$$

Nun kommt es bei der Titration zu folgenden Reaktionen:



Demnach entspricht die Stoffmenge an zugegebener Salzsäure der doppelten Stoffmenge an Calcium- und Magnesium-Ionen bzw. Calcium- und Magnesiumoxid.

Bei der Analyse einer 100-ml-Wasserprobe gilt demnach folgendes:

1 ml 0,1 m HCl entspricht 0,1 mmol H_3O^+ -Ionen. Diese titrieren 0,05 mmol Calcium- bzw. Magnesium-Ionen. Umgerechnet auf einen Liter ergibt dies eine Menge von 0,5 mmol Calcium- bzw. Magnesium-Ionen. Dies entspricht einer Wasserhärte von 2,8 °dH.

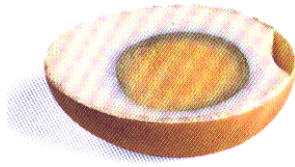
Demnach muss die zugegebene Menge an 0,1 m Salzsäure in ml nur mit dem Faktor 2,8 multipliziert werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche temporäre Wasserhärte in °dH hat das von Ihnen untersuchte Wasser?
2. Wie hoch ist demnach die Konzentration (in mol/l) an HCO_3^- -Ionen?
3. Was lässt sich über die Konzentration an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen sagen?

4.3.2 Bestimmung von Calcium und Carbonat in Eierschalen

Infomaterial



Eierschalen enthalten 98,4% Trockenmasse. Diese besteht zu 3,3% aus einer feinen faserförmigen organischen Matrix und zu 95,1% aus der dazwischenliegenden anorganischen Füllsubstanz, davon 98,43% CaCO_3 , 0,8% MgCO_3 und 0,73% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Während der Eierschalenbildung wird der organische Anteil vor dem anorganischen angelagert.

Die Eierschale ist schichtförmig aufgebaut. Von innen nach außen kommt zunächst die Mamillenschicht, die die Verbindung zur Eierschalenmembran herstellt, dann die mittlere Pallisadenschicht und schließlich die Oberflächenkristallschicht, wobei der organische Anteil von innen nach außen ab- und die anorganische Kristalldichte zunimmt.

Die organische Matrix enthält vor allem Polypeptide, Sacharide, sulfatierte Oligosacharide und Enzyme und ist insbesondere für die Bildung von Hydrogencarbonat aus Kohlenstoffdioxid und Wasser, die gleichzeitige Bindung von Calcium-Ionen und die Einstellung des für das Entstehen von Calcit-„Impfkristallen“ günstigen pH-Wertes von ca. 8 verantwortlich. Die Eierschale ist mit einer äußeren Cuticula-Schutzschicht umhüllt, die aus Proteinen, Polysachariden und Lipiden zusammengesetzt ist und auch Pigmente (braune Eier) enthalten kann.

Problem: Wie viel Calcium bzw. Carbonat ist in Eierschalen enthalten?

Überlegen Sie sich, wie Sie am besten an dieses Problem herangehen können. Setzen Sie sich dazu mit Ihren Kommilitonen zusammen und schreiben Sie in Form eines *Brainstormings* Ihre Ideen auf. Machen Sie dies ohne jede Wertung. Wichtig ist, dass Sie zunächst alles, was Ihnen zu diesem Thema einfällt, festhalten. Eine Wertung und Gliederung kann anschließend erfolgen.

Versuchen Sie anschließend, Ihre Gedanken zu ordnen. Nützlich ist hierbei, ein *Flussdiagramm* zu erstellen, an dem Ihr Vorgehen deutlich wird.

Zeigen Sie Ihren Vorschlag für eine Versuchsdurchführung Ihrem Assistenten bzw. Ihrer Assistentin. Sie werden Ihnen eine Versuchsvorschrift geben, die bereits öfters erfolgreich durchgeführt wurde. Vergleichen Sie Ihren Vorschlag damit. Führen Sie danach die Analyse durch.

Sollten Sie selbst nicht zu einem Ergebnis kommen, können Ihnen die folgenden Fragen weiterhelfen. Versuchen Sie aber zunächst, es ohne die Fragen zu schaffen.

- Überlegen Sie, welche quantitativen Analysemethoden Sie bislang kennen gelernt haben.
- Welche eignet sich zur Bestimmung des Calcium- bzw. Carbonatgehalts?
- Auf welcher chemischen Reaktion beruht diese Analysemethode?
- Wie könnte ein entsprechender Versuchsaufbau aussehen?

- *Ist Ihre Methode selektiv, das heißt werden Sie mit Hilfe der von Ihnen vorgeschlagenen Methode wirklich nur den Gehalt an Calcium- bzw. Carbonat-Ionen ermitteln?*
- *Wenn ja, zeigen Sie Ihren Vorschlag den Assistenten und führen Sie die Analyse durch.*

Vorschlag für die Bestimmung des Calcium- und Carbonatgehalts in Eierschalen (wahlweise im Makro- und Halbmikromaßstab)

Diese (wie auch jede andere) Analyse können Sie auf zwei unterschiedliche Arten durchführen. Zum einen im Ihnen bereits bekannten *Makromaßstab* mit einer 50-ml-Bürette. Zum anderen ist es aber auch möglich, die zu analysierenden Mengen stark zu reduzieren und im *Halbmikromaßstab* zu arbeiten. Sie titrieren dann mit einer 1-ml-Tuberkulinspritze.

Diese Experimentiertechnik erweist sich besonders dann als praktikabel, wenn Sie später Ihre Schüler experimentieren lassen wollen und nicht so viele Büretten zur Verfügung haben. Zudem sparen Sie mit dieser Methode Chemikalien.

Um die Makro- mit der Halbmikrotechnik zu vergleichen und die Genauigkeit der Tuberkulinspritze zu untersuchen, sollten Sie bei der Analyse der Eierschalen beide Techniken anwenden. Der höhere Zeitaufwand ist unwesentlich.

Dabei sollten Sie darauf achten, dass in der Versuchsvorschrift bei Doppelangaben die kursivgedruckten für die Halbmikrotechnik gelten.

Geräte:

Reibschale mit Pistill, Spatel, Analysenwaage, Porzellantiegel, Tiegelzange, Tiegeldreieck, Dreifuß, Brenner, Feuerzeug, Becherglas (250 ml), Siedestab (Glasstab), Messkolben (250 ml), Glastrichter und dazu passendes Filterpapier, Erlenmeyerkolben (300 ml, 50 ml), Vollpipette (100 und 20 ml), Peleusball, Messzylinder (10 ml), Pasteurpipette mit Gummihütchen, zwei 1-ml-Tuberkulinspritzen mit 0,01-ml-Teilung und dünnen Kanülen, 50-ml-Bürette, kleiner Glastrichter, kleine Bechergläser

Chemikalien:

Eierschalen (direkt nach dem Öffnen des Eis die Schalenmembran abziehen, die Schale gut mit Wasser waschen und an der Luft trocknen), Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$), Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Phenolphthalein (0,1%ig)

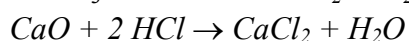
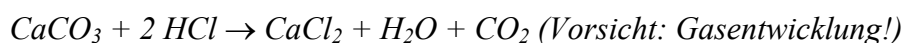
Durchführung:

Probenvorbereitung:

Ca. 3 g einer fein zerriebenen Eierschale werden in den Tiegel eingewogen (Menge genau angeben) und unter dem Abzug 15-20 Minuten geglüht. Dabei verbrennen bzw. veraschen die organischen Bestandteile der Eierschale, was an einer Dunkelfärbung zu erkennen ist. Außerdem zersetzt sich bereits etwas Calciumcarbonat (vgl. „Kalkbrennen“) gemäß:



Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Tiegelinhalt portionsweise in das Becherglas gegeben, in dem sich 100 ml Salzsäuremaßlösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) und 30-40 ml Wasser befinden. Reste im Tiegel müssen mit Wasser quantitativ in das Becherglas gespült werden. Es kommt zu folgenden Reaktionen:

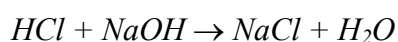


Es wird bis fast zum Sieden erhitzt, um die Reaktionen zu vervollständigen. Nach dem Abkühlen (kann unter fließendem Wasser beschleunigt werden) wird direkt in den 250-ml-Messkolben filtriert.

Die unlöslichen schwarzen Partikel werden gründlich mit Wasser gewaschen. (Das Waschwasser läuft in den Messkolben.) Abschließend wird der Messkolben bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt und umgeschüttelt.

Alkalimetrische Analyse:

Der im Messkolben befindlichen Probelösung werden mit der Vollpipette drei Aliquote von jeweils 20 ml (*bzw. mit der Tuberkulinspritze drei Aliquote von 1 ml*) entnommen und in die großen (*kleinen*) Erlenmeyerkolben gefüllt. Es werden jeweils 40-60 (4-6) ml Wasser und 5 (1) Tropfen Indikator-Lösung zugegeben. Dann wird unter ständigem Schwenken des Kolbens mit Natronlauge aus der Bürette (*Tuberkulinspritze*) titriert bis zum Farbumschlag von farblos nach rot.



Aus den drei titrierten Volumina wird der Mittelwert berechnet und daraus der Gehalt an Calcium bzw. Carbonat bestimmt (s. Auswertung). [23]

Auswertung:

Die Natronlauge zeigt die Salzsäuremenge an, die nicht mit der Eierschale reagiert hat. Dabei entspricht 1 ml 0,1 m Natronlauge 0,1 mmol HCl. Um die Salzsäuremenge zu bestimmen, die zum Lösen der Calciumsalze nötig war, muss die titrierte HCl-Stoffmenge von der eingesetzten Salzsäurestoffmenge abgezogen werden. (Der Anteil, der zum Lösen der Magnesiumsalze verbraucht wurde, wird aufgrund des geringen Magnesiumgehaltes vernachlässigt.) Nun zeigt 1 mmol Salzsäure 0,5 mmol Carbonat (30 mg) bzw. 0,5 mmol Calcium (20 mg) an.

Hinweis:

Das Glühen der Eierschalen ist nötig, da sonst ein vollständiges Auflösen der Mineralien nicht möglich ist. In diesem Fall werden die Partikel durch die organischen Moleküle „verklebt“.

Bei eigenen Messungen konnte der Calciumanteil einer Eierschale zu 37,9% (theoretisch 37,9%) und der Carbonatanteil zu 56,7% (theoretisch 57%) bestimmt werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Wie groß ist die Stoffmenge (in Mol) an Calciumcarbonat?
2. Wie hoch ist der Anteil an Calcium und Carbonat in Massenprozent?
3. Wenn Sie die Eierschalen in Salzsäure geben, werden nicht nur die Calcium-, sondern auch Magnesiumsalze gelöst. Warum können Sie die Menge an Magnesiumsalzen vernachlässigen?
4. Vergleichen Sie das Ergebnis der Makrotechnik mit dem der Halbmikrotechnik.
5. Bei dieser Titration wurde zunächst eine bestimmte Menge an Salzsäure eingesetzt und dann die überschüssige Säure mit Natronlauge bestimmt. Welchen speziellen Namen hat diese indirekte Bestimmungsmethode?

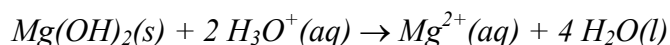
4.3.3 Säurebindekapazität von Antacida

Diese Analyse wird in Zweiergruppen durchgeführt.

Infomaterial

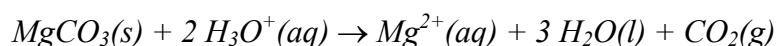
Im Inneren des Magens beträgt der pH-Wert üblicherweise 1,5. Ursache hierfür ist die Magensäure – eine wässrige Lösung verschiedener, vom Körper produzierter oder durch die Nahrung aufgenommener Stoffe, deren Wirkung insgesamt etwa der einer 0,03 molaren HCl-Lösung entspricht. Aufgabe dieser von Zellen in der Magenschleimhaut abgesonderten Flüssigkeit ist es, Enzyme bei der Verdauung der Nahrungsmittel zu unterstützen. Einige Nährstoffe können den Magen unter Umständen zu einer erhöhten Sekretion von Säure stimulieren. Dann kommt es zu Magenbeschwerden (und dem sogenannten „Sodbrennen“).

Die überschüssige Säure kann durch säurebindende Medikamente – die *Antacida* – kompensiert werden. Ein einfacher Wirkstoff ist Magnesiummilch, eine wässrige Suspension von Magnesiumhydroxid. Dieser Stoff stellt Hydroxid-Ionen zur Verfügung, die die Säure neutralisieren:



Analog wirken Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Aluminiumoxid (Al_2O_3), die ebenfalls häufig verwendet werden.

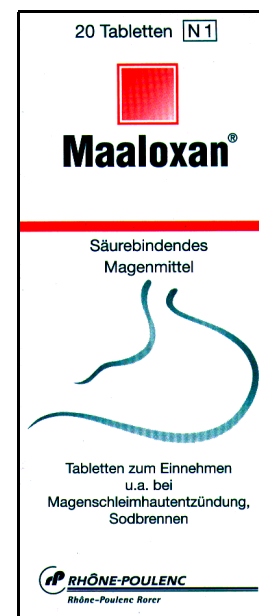
An Stelle von Hydroxiden werden häufig auch Carbonate verwendet, so z.B. in den im Handel erhältlichen „Rennies“:



Allerdings verursacht das freiwerdende Kohlendioxid ein unangenehmes Aufstoßen.

Einige in Apotheken rezeptfrei erhältliche Antacida

<i>Antacidum</i>	<i>Informationen auf dem Beipackzettel</i>	<i>Neutralisierbare HCl-Menge</i>
Maaloxan-Suspension	230 mg Al_2O_3 und 400 mg $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$(13,5 + 13,7) \text{ mmol} = 27,2 \text{ mmol}$
Maaloxan-Tablette	100 mg Al_2O_3 und 200 mg $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$(5,7 + 6,5) \text{ mmol} = 12,2 \text{ mmol}$
Tepilta-Suspension	582 mg $\text{Al}(\text{OH})_3$ und 196 mg $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$(22,4 + 6,7) \text{ mmol} = 29,1 \text{ mmol}$
Gelofalk-Suspension	425 mg Al_2O_3 und 450 mg MgO	$(25,0 + 22,3) \text{ mmol} = 47,3 \text{ mmol}$
Riopan 400-Tabletten	400 mg $\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{SO}_4)_2$	11,3 mmol



Problem: Wie viel Säure kann ein Antacidum binden?

Überlegen Sie sich, wie Sie am besten an dieses Problem herangehen können. Setzen Sie sich dazu mit Ihren Kommilitonen zusammen und schreiben Sie in Form eines *Brainstormings* Ihre Ideen auf. Machen Sie dies ohne jede Wertung. Wichtig ist, dass Sie zunächst alles, was Ihnen zu diesem Thema einfällt, festhalten. Eine Wertung und Gliederung kann anschließend erfolgen.

Versuchen Sie anschließend, Ihre Gedanken zu ordnen. Nützlich ist hierbei, ein *Flussdiagramm* zu erstellen, an dem Ihr Vorgehen deutlich wird.

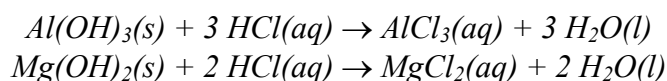
Zeigen Sie Ihren Vorschlag für eine Versuchsdurchführung Ihrem Assistenten bzw. Ihrer Assistentin. Sie werden Ihnen eine Versuchsvorschrift geben, die bereits öfters erfolgreich durchgeführt wurde. Vergleichen Sie Ihren Vorschlag damit. Führen Sie danach die Analyse durch.

Diese Analyse ist schon etwas komplizierter. Sie können daher gerne die folgenden Fragen als Anhaltspunkte zur Hand nehmen.

- *Natürlich werden Sie auch hier eine Säure-Base-Titration durchführen. Ist es sinnvoll, direkt zu titrieren, oder sollte vielleicht eine Rücktitration vorgenommen werden?*
- *Auf welchen chemischen Reaktionen beruht Ihr Vorgehen? Denken Sie daran, dass Sie in den meisten Fällen mehr als eine Substanz in den Antacida vorfinden.*
- *Wie könnte ein entsprechender Versuchsaufbau aussehen? Genügt es, einen Säure-Base-Indikator wie in den vorangegangenen Analysen einzusetzen, um den Endpunkt sichtbar zu machen, oder sollte der Titrationsverlauf insgesamt mit Hilfe eines pH-Meters beobachtet werden?*
- *Zeigen Sie Ihren Vorschlag den Assistenten und führen Sie die Analyse durch.*

Vorschlag für die Bestimmung der Säurekapazität von Antacida

Die Säurebindekapazität von Antacida kann bestimmt werden, indem eine Dosiereinheit des Medikaments in einer definierten Menge überschüssiger Salzsäure gelöst wird:



Anschließend wird die Lösung mit Natronlauge pH-metrisch (d.h. mit Aufnahme einer pH-Kurve) titriert. Dabei sind mehrere Titrationsstufen unterscheidbar. Zunächst wird die freie (überschüssige) Salzsäure neutralisiert. Im pH-Bereich 4 bis 6 wird dann - auch optisch erkennbar - Aluminiumhydroxid ausgefällt. (Sie kennen diese Fällungsreaktion von dem Experiment über das *amphotere Verhalten von Aluminium*.) Danach steigt der pH-Wert an, bis die Magnesiumhydroxid-Fällung im pH-Bereich 8 bis 10 beginnt (s. Abb. 4.8).

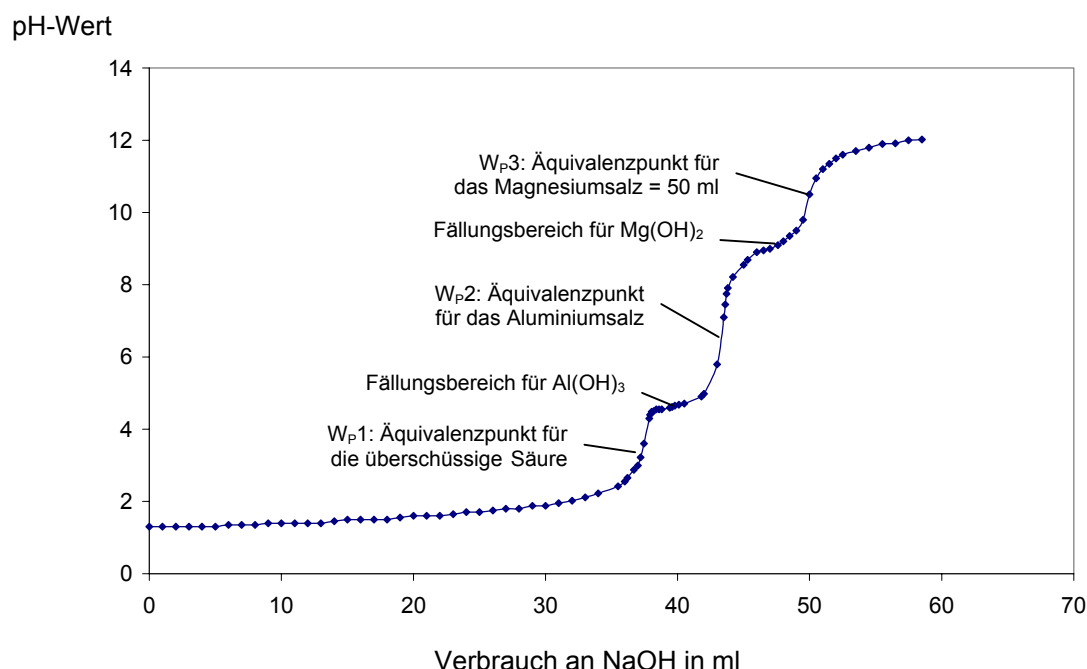


Abb. 4.8 pH-Kurve von Maaloxan.

Geräte:

Brenner, Dreifuß mit Keramiknetz, Mörser und Pistill, Becherglas (600 ml), 50-ml-Bürette, Vollpipette (50 ml), Peleusball, Magnetrührer und -stab, pH-Meter und Einstabmesskette

Chemikalien:

Antacida, Salzsäure (c = 1 mol/l), NaOH (c = 1 mol/l), dest. Wasser

Durchführung:

Eine Einheit Antacidum (1 Beutel oder 1 zermörserte Tablette) wird mit etwa 50 ml HCl ($c = 1 \text{ mol/l}$) versetzt. Es wird kurz aufgeköcht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit etwa 200 ml Wasser verdünnt. Der pH-Messstab wird eingetaucht. Dann wird mit NaOH-Maßlösung titriert, wobei die Reaktionsmischung magnetisch gerührt wird. Nach Zugabe von jeweils 1 ml NaOH wird der pH-Wert abgelesen und gegen die NaOH-Menge aufgetragen. Die Titration wird bei etwa $\text{pH}=12$ beendet. [24]

Hinweis:

Bei der Verwendung von Suspensionen sollte die Flüssigkeit nach dem Lösen mit HCl klar sein. Werden dagegen Tabletten analysiert, ist die Lösung durch verarbeitete Füllstoffe (Stärke, Cellulose etc.) getrübt.

Auswertung:

Aus den Wendepunkten (W_p) der Titrationskurve werden die Gesamtsäurebindekapazität des Antacidums ($50 \text{ ml} - V_{\text{NaOH am } W_{p1}}$), die nur von der Aluminiumkomponente gebundene Säuremenge ($V_{\text{NaOH am } W_{p2}} - V_{\text{NaOH am } W_{p1}}$) und die nur von der Magnesiumkomponente gebundene Säuremenge ($V_{\text{NaOH am } W_{p3}} - V_{\text{NaOH am } W_{p2}} = 50 \text{ ml} - V_{\text{NaOH am } W_{p2}}$) in mmol berechnet.

Bei einer Untersuchung einer Tablette *Maaloxan* wurde z.B. herausgefunden, dass die Gesamtsäurebindekapazität 12,2 mmol, die durch die Aluminiumkomponente gebundene Säuremenge 5,7 mmol und die durch die Magnesiumkomponente gebundene Säuremenge 6,5 mmol beträgt.

Stöchiometrische Berechnungen ergaben aus diesen Werten schließlich eine Menge an Al_2O_3 von 100 mg (Packungsangabe: 100 mg) sowie eine Menge an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ von 190 mg (Packungsangabe: 200 mg).

Fragen und Aufgaben:

1. Geben Sie die Säuremenge an, die sowohl insgesamt als auch von den Einzelkomponenten gebunden werden kann.
2. Berechnen Sie daraus die Masse (in mg) der Einzelkomponenten.
3. Warum bleibt der pH-Wert während der Fällung der Hydroxide nahezu konstant?
4. Das durchschnittliche Volumen eines menschlichen Magens beträgt etwa 1 Liter. Angenommen, bei einer Magenverstimmung entspräche die Konzentration überschüssiger Säure einer Lösung von 0,5% HCl (0,5% Massenanteil). Bestimmen Sie die Masse an Magnesiumhydroxid, die notwendig ist, um den pH-Wert des Magens auf 2 anzuheben. (Gehen Sie davon aus, dass die Dichte der Magenflüssigkeit 1 g/ml beträgt.)

5 Komplexchemie

5.1 Einführung

Innerhalb des Themas „*Säure-Base-Reaktionen*“ haben Sie erfahren, dass man Säuren und Basen auf unterschiedliche Art und Weise beschreiben kann. So sind nach *Brönstedt* Säuren Protonendonatoren und Basen Protonenakzeptoren. *Lewis* erweitert den Säure-Base-Begriff und sieht als Säuren alle Teilchen, die als Elektronenakzeptoren fungieren, während Basen Elektronendonatoren sind. Insgesamt sind demnach alle Brönstedt-Säuren auch Lewis-Säuren, aber nicht umgekehrt.

In diesem Kapitel werden Sie Verbindungen kennen lernen, die aus dem Zusammenspiel von speziellen Lewis-Säuren und -Basen resultieren. Man nennt diese Verbindungen *Komplexe*. Sie bestehen stets aus einem Metall-Ion als Zentralteilchen (der Lewis-Säure) und meist mehreren Liganden (den Lewis-Basen). Letztere sind entweder geladene oder ungeladene Moleküle oder atomare Ionen, jeweils mit „basischen“ Elektronenpaaren.

5.1.1 Bedeutung von Komplexverbindungen

Komplexe sind in der Natur, Technik und im Alltag in vielen Bereichen zu finden.

So enthält beispielsweise das im Blut befindliche Hämoglobin Komplexe aus Eisen(II)-Ionen und Porphyrin (s. Abb. 5.1). Da es dem Eisen möglich ist, Sauerstoff zu binden, kann das Hämoglobin sämtliche Körperregionen mit dieser lebenswichtigen Substanz beliefern.

Auch Moose und Flechten machen sich Komplexbindungen zu nutze. Sie sondern Moleküle ab, die als Chelatliganden fungieren. Diese sind in der Lage, essentielle Spurenelemente aus Steinen zu binden und damit die Moose und Flechten zu versorgen.

Auch Pflanzenfarbstoffe basieren häufig auf Komplexverbindungen spezieller Metall-Ionen. So ist beispielsweise Chlorophyll eine Komplexverbindung des Magnesiums.

Wasserenthärter sind Komplexbildner, die Calcium- und Magnesium-Ionen binden und dadurch die Bildung von Kesselstein oder Kalkseifen verhindern.

Beim fotografischen Fixieren wird nicht belichtetes Silberbromid mit Hilfe eines Komplexbildners entfernt. Dadurch wird vermieden, dass das Foto nachdunkelt.

Komplexe des zweiwertigen Platins unterstützen Krebstherapien, und einer der bekanntesten Komplexbildner, das EDTA, hilft unter anderem bei Schwermetallvergiftungen, die toxischen Ionen aus dem Organismus zu entfernen.

In der analytischen Chemie stellt die Komplexometrie ein bedeutendes Verfahren bei der quantitativen Erfassung vieler Metalle dar.

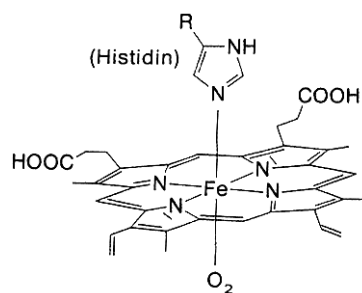


Abb. 5.1 Häm-Scheibe mit dem Eisen(II)-Zentralion und Porphyrin als Ligand.

5.1.2 Was über Komplexverbindungen vermittelt werden soll

In dieser Versuchsreihe sollen Sie zunächst anhand einfacher Reagenzglasversuche die vielfältigen Farben von Komplexverbindungen und das Phänomen des Ligandenaustausches bzw. die unterschiedliche Stabilität von Komplexbindungen nachvollziehen. Danach sollen Sie ein Komplexsalz herstellen. Dadurch lernen Sie, präparativ zu arbeiten.

Die Farbigkeit eines Komplexes wird anschließend mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie erläutert. Hier können Sie mit einem Spektralphotometer die Farbe eines Komplexes quantitativ analysieren, indem Sie die Ligandenfeldaufspaltung von Kupfer- und Titanaquakomplexen messen. Gleichzeitig lernen Sie auch das Arbeiten mit dem Photometer und das Durchführen von photometrischen Analysen.

Nach einer Lehranalyse, die Sie mit dem Prinzip der komplexometrischen Titration vertraut macht, sollen Sie in Form eines kleinen Projekts alltagsbezogene Substanzen untersuchen. Dazu werden Sie in zwei Gruppen unterteilt, von denen eine das Themengebiet „Wasserhärte“ und die andere „Mineralien in Lebens- und Arzneimitteln“ bearbeiten wird.

5.2 Grundlagen

10.-12. Halbtage



1. Amminkomplexe, Hydroxokomplexe und Hydroxide und ihre pH-Abhängigkeit

Viele Schwermetallsalze dissoziieren in Wasser unter Bildung von Aquakomplexen, die nur im sauren bis schwach sauren pH-Bereich stabil sind. Im neutralen bis schwach basischen Bereich werden die Metalle als Hydroxide gefällt. Fügt man Ammoniak zu, dann können aus den Hydroxiden Amminkomplexe mit charakteristischer Farbe entstehen. Es ist aber auch möglich, dass sich das Hydroxid bei zusätzlicher Laugenzugabe wieder löst und einen Hydroxokomplex bildet. Solche Hydroxide, die sowohl in starken Säuren als auch in starken Basen löslich sind, nennt man amphoter. Sie haben dieses Phänomen bereits beim Aluminium kennen gelernt.

Schließlich gibt es Hydroxide, die auch in stark alkalischer Lösung nicht löslich sind.

Geräte:

mehrere Reagenzgläser, Stopfen, Reagenzglasständer, Spatel, zwei Tropfpipetten

Chemikalien:

Lösungen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (jeweils etwa $c = 0,1 \text{ mol/l}$), verd. Ammoniaklösung, verd. Salpetersäure

Durchführung:

1. Beschriften Sie die Reagenzgläser mit Cu, Co, Zn, Fe und geben Sie jeweils 2 ml der Lösungen hinein. Welche Aquakomplexe liegen vor und welche Farben haben sie?
2. Geben Sie zu der Kupferlösung tropfenweise Ammoniak. Was passiert? Was können Sie bei weiterer Ammoniakzugabe beobachten?
3. Wiederholen Sie Schritt 2 mit der Cobalt-, Zink- und Eisensalzlösung. (*Für die Bildung des Cobaltamminkomplexes ist relativ viel Ammoniak nötig. Es bietet sich daher an, mit konz. Ammoniaklösung weiterzuarbeiten.*)
4. Geben Sie nun einen Teil der Lösungen in andere Reagenzgläser und tropfen Sie verd. Salpetersäure hinzu, um den pH-Wert wieder zu verringern. Was beobachten Sie?

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf!
2. Worauf beruhen die unterschiedlichen Farben der Amminkomplexe?
3. Was können Sie für die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung folgern?

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Fe- und Zinklösung sind unbedenklich und werden weggegossen. Die übrigen Lösungen und Niederschläge werden zu den Schwermetallabfällen gegeben. Eventuell mit wenig Wasser nachspritzen!

2. Chloro- und Iodokomplexe, schwerlösliche Halogenide und ihre Konzentrationsabhängigkeit**Geräte:**

mehrere Reagenzgläser, Stopfen, Reagenzglasständer, Spatel, Tropfpipette

Chemikalien:

Lösungen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ (jeweils etwa $c = 0,1 \text{ mol/l}$), konz. Salzsäure, gesättigte KI-Lösung

Durchführung:

1. Beschriften Sie die Reagenzgläser mit Cu, Co, Ag, Pb. Für Ag und Pb werden jeweils zwei Reagenzgläser benötigt. Geben Sie jeweils 2 ml der Lösungen in die Reagenzgläser. Notieren Sie Art und Farbe der vorliegenden Metallspezies.
2. Geben Sie nun zu den Co- und Cu-Lösungen und zu einer der Ag- und Pb-Lösungen tropfenweise konz. Salzsäure. Schütteln Sie nach jeder Zugabe. Notieren Sie nach jeder merklichen Änderung Art und Farbe der neugebildeten Spezies. (Informieren Sie sich dafür gegebenenfalls in der entsprechenden Fachliteratur.)
3. Füllen Sie nun die Reagenzgläser mit 1-3 ml Wasser auf und schütteln Sie. Welche Teilchen liegen jetzt vor? Beachten Sie dazu das Massenwirkungsgesetz.
4. Die verbleibenden beiden Reagenzgläser (Ag, Pb) werden nun mit KI-Lösung versetzt. Notieren Sie Art und Farbe der Niederschläge.
5. Geben Sie dann weitere KI-Lösung zu und notieren Sie die Art der entstehenden Komplexe. Füllen Sie anschließend die Reagenzgläser bis zu $2/3$ mit Wasser auf und schütteln Sie. Was entsteht jetzt?

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf!
2. Was können Sie für die Konzentrationsabhängigkeit der Komplexbildung folgern?
3. Warum sind die Silber- und Bleiaquakomplexe farblos?

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Silbersalzlösung wird in den Behälter für Silberabfälle und die übrigen Lösungen zu den Schwermetallabfällen gegeben.

3. Die Komplexstabilität von Fe(III)-Komplexen**Geräte:**

Erlenmeyerkolben (50 ml), Reagenzgläser, Stopfen, Reagenzglasständer, Spatel, Tropfpipetten

Chemikalien:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, verd. Salpetersäure, NaCl , $(\text{NH}_4)\text{SCN}$, KF

Durchführung:

1. Es werden folgende Lösungen hergestellt:

Eisen(III)-nitrat-Lösung	<i>ein Spatel in etwa 25 ml Wasser; etwas verd. Salpetersäure hinzugeben, bis die Lösung farblos ist</i>
Ammoniumthiocyanat-Lösung	<i>eine Spatelspitze in 5 ml Wasser</i>
Kochsalz-Lösung	<i>ein Spatel in 5 ml Wasser</i>
Kaliumfluorid-Lösung	<i>zwei Spatel in 5 ml Wasser</i>
2. Geben Sie in je 5 ml der Eisen(III)-nitrat-Lösung tropfenweise die folgenden Reagenzien:
a) Kochsalz-Lösung,
b) Ammoniumthiocyanat-Lösung,
c) Kaliumfluorid-Lösung.
3. Wiederholen Sie den Versuch, indem Sie die drei Lösungen nacheinander in 5 ml Eisen(III)-nitrat-Lösung gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen und begründen Sie die Stöchiometrie der verschiedenen Komplexe.
2. Was können Sie bezüglich der Stabilität der Eisen(III)-Komplexe aussagen? (Vergleichen Sie dazu eventuell auch die Gleichgewichtskonstanten aus der Fachliteratur.)

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Substanzen sind bei den hier vorkommenden Mengen unbedenklich und können daher verworfen werden.

4. Stabilität von Silber-Komplexen**Geräte:**

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Spatel, Tropfpipetten

Chemikalien:

Silbernitrat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), verd. Salzsäure, verd. Ammoniak-Lösung, verd. Lösungen von KBr, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und KI

Durchführung:

1. Versetzen Sie etwa 5 ml Silbernitrat-Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure. Fügen Sie Ammoniak-Lösung hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag löst.
2. 2 ml dieser Lösung werden mit einigen Tropfen Kaliumbromid-Lösung versetzt.
3. Fügen Sie dann tropfenweise so viel Natriumthiosulfat-Lösung hinzu, bis sich der entstandene Niederschlag gerade wieder gelöst hat.
4. Geben Sie anschließend etwas Kaliumiodid-Lösung dazu.

Fragen und Aufgaben:

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
2. Was können Sie über die Stabilität der Silber(I)-Komplexe aussagen? (Vergleichen Sie dazu eventuell auch die Gleichgewichtskonstanten aus der Fachliteratur.)
3. Woher kennen Sie das Lösen von Silberbromid mit Natriumthiosulfat?

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen werden in den Behälter für Silbersalze gegeben.

5. Herstellung von Komplexsalzen

Im Folgenden sollen Sie einen der beschriebenen Komplexe herstellen:

Tetraamminkupfer(II)-sulfat**Geräte:**

2 kleine Bechergläser, Waage, Spatel, Glasstab, Trichter, Filterpapier, 2 große Bechergläser, Saugflasche, Glasfritte, Wasserstrahlpumpe, Messzylinder (10 ml), Exsikkator

Chemikalien:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$, konz. NH_3 -Lösung, Eis, Ethanol, Ether

Durchführung:

In einem kleinen Becherglas werden ungefähr 2 g (genaue Menge notieren) feingepulvertes $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in 5 ml H_2O gelöst. Die Lösung wird filtriert und in das Filtrat 3 ml konz. NH_3 gegeben. Der Tetraamminkupferkomplex wird dann durch Zugabe von 3 ml Ethanol aus dem Filtrat ausgefällt. Die Mischung stellt man zur Vervollständigung der Fällung mindestens 15 Minuten in Eis. Anschließend wird der blaue Niederschlag in einer Glasfritte abgetrennt und zuerst mit 6 ml einer eisgekühlten 1:1 Mischung aus Ethanol und Ammoniak, anschließend mit 6 ml einer eisgekühlten 1:1 Mischung aus Ethanol und Ether gewaschen und im Exsikkator getrocknet. [25]

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktionen laufen ab?
2. Berechnen Sie Ihre Ausbeute.

Hexaamminnickel(II)-chlorid**Geräte:**

s.o.

Chemikalien: $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, konz. NH_3 -Lösung, Eis, Ethanol, Ether**Durchführung:**

In einem kleinen Becherglas werden ungefähr 2 g (genaue Menge notieren) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,4 g NH_4Cl in 10 ml Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung gibt man 20 ml konz. NH_3 und kühlt mindestens 15 Minuten im Eisbad. Während dieser Zeit gibt man zur Vervollständigung der Fällung des Komplexsalzes ca. 5 ml einer kalten nahezu gesättigten Lösung von NH_4Cl in konz. NH_3 zu. Der Niederschlag wird in einer Glasfritte abfiltriert und nacheinander mit je 2 ml konz. NH_3 , Ethanol und 5 ml Ether gewaschen. Man erhält ein blau-violettes feinkristallines Pulver, das im Exsikkator getrocknet werden kann. [25]

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktionen laufen ab?
2. Berechnen Sie Ihre Ausbeute.

Trikaliumtrioxalatochrom(III)-trihydrat**Geräte:**

Uhrgläser, Spatel, Messzylinder (50 ml), Becherglas (250 ml), Glasstab, Trichter, Filterpapier, Brenner, Dreifuß, Keramiknetz

Chemikalien:

Kaliumoxalat-monohydrat ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Durchführung:

Zu einer Lösung von 1,2 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (abgewogene Menge notieren) und 5,3 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 60 ml Wasser gibt man unter kräftigem Rühren langsam 0,9 g pulverisiertes $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Nachdem sich alles gelöst hat, wird die Lösung filtriert und fast bis zur Trockne eingedampft. Danach wird die noch verbleibende Lösung zum Auskristallisieren zur Seite gestellt.

Vorsicht im Umgang mit Kaliumdichromat! [25]

Im nächsten Abschnitt werden Sie sich genauer mit den Farben von Komplexen und ihrer Ursache auseinandersetzen. Sie werden dabei lernen, mit einem Spektralphotometer umzugehen. Dies ist ein Instrument, mit dem man messen kann, welche Wellenlänge des Lichts und wie viel davon von einer Lösung absorbiert wird. Da die absorbierte Lichtmenge proportional zur Konzentration der Lösung ist, kann die Photometrie auch dazu genutzt werden, den Gehalt einer Lösung zu bestimmen. Sie lernen mit der *Photometrie* demnach eine weitere quantitative Analyseverfahren kennen.

6. Bestimmung der Kristallfeldaufspaltung bei den Hexaaquakomplexen $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Geräte:

Zeiss Spektralphotometer PM2A, Milton Roy Spectronic 21, 4 Küvetten, 2 Messkolben (100 ml), Becherglas (250 ml)

Chemikalien:

TiCl_3 -Lösung, Kupfersulfat-pentahydrat, sauerstoffarmes Wasser

Durchführung:

Für die Aufnahme der Absorptionskurven werden eine etwa 0,05 molare $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - und eine 0,025 molare $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Lösung angesetzt (in 100 ml Messkolben). Für den $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Komplex wird die Absorptionskurve mit Hilfe des Zeiss Spektralphotometers im Bereich von 700-380 nm aufgenommen, für den $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex wird das Milton Roy Photometer von 1000-500 nm verwendet. (Die Einweisung erfolgt am Gerät! Absorptionsmessung in 20 nm-Abständen bzw. kleineren Abständen in der Nähe des Absorptionsmaximums.) [26]

Auswertung:

Die Messwerte werden zur Bestimmung der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf Millimeterpapier oder mit Hilfe eines Computerprogramms (Excel, Plotit) aufgetragen. Bei Kenntnis der Wellenlänge λ des Lichtes, das die Anregung des Elektrons verursacht (Absorptionsmaxima), lässt sich die Kristallfeldaufspaltung Δ_O in kJ/mol berechnen:

$$\Delta_O = h \cdot \nu \quad [\text{kJ}]$$

mit $\nu = c/\lambda$ [s^{-1}] und $\nu_0 = 1/\lambda$ [cm^{-1}] (ν_0 = Wellenzahl) ergibt sich

$$\Delta_O = h \cdot c \cdot \nu_0 \quad [\text{kJ}] \quad \text{bzw.}$$

$$\Delta_O = h \cdot c \cdot \nu_0 \cdot N_A \quad [\text{kJ mol}^{-1}]$$

Die Größen h (Plancksche Konstante), c (Lichtgeschwindigkeit) und N_A sind Naturkonstanten.

Die erhaltenen Δ_O -Werte sind mit den theoretischen zu vergleichen ($\Delta_O [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 238,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_O [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 150,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), die jeweilige Abweichung ist in % anzugeben.

7. Photometrische Analyse

Im Rahmen einer photometrischen Analyse sollen Sie den Gehalt einer Kupfer-, Chrom- oder Manganlösung bestimmen. Die entsprechenden Versuchsvorschriften finden Sie auf den folgenden Seiten.

Analyse einer Kupferlösung (5-10 mg/100 ml)**Geräte:**

Zeiss Spektralphotometer PM2A, Vollpipette (10 ml), 6 Messkolben (100 ml), 2 Küvetten, Papiertücher

Chemikalien:

Kupfersulfat-pentahydrat, konz. Ammoniaklösung

Durchführung:

1. Stellen Sie fünf Stammlösungen und eine $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Probelösung her.
2. Messen Sie die Extinktion der Probelösung und der Stammlösungen bei 610 nm.
3. Erstellen Sie eine Kalibriergerade (Millimeterpapier/Computer) und bestimmen Sie graphisch und rechnerisch durch eine Ausgleichsgerade den Cu-Gehalt Ihrer Probe.

Probelösung: Die blaue Analysenlösung wird mit 20 ml konz. NH_3 und Wasser aufgefüllt.

Stammlösungen: Zur Aufstellung der Kalibriergeraden sind fünf Stammlösungen herzustellen, deren Gehalt 5-10 mg Cu in 100 ml betragen soll. Dazu wird $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ jeweils in stöchiometrischer Menge im Messkolben mit etwas Wasser gelöst und mit 20 ml konz. NH_3 und Wasser bis zur Markierung aufgefüllt.

Vor Durchführung und Auswertung der Messung erfolgt am Photometer eine Einweisung.

Analyse einer Chromatlösung (5-10 mg/100 ml)**Geräte:**

Zeiss Spektralphotometer PM2A, Vollpipette (10 ml), 6 Messkolben (100 ml), 2 Küvetten, Mikrobürette, Papiertücher

Chemikalien:

Kaliumchromat (K_2CrO_4), verd. Natronlauge

Durchführung:

1. Stellen Sie fünf Standardlösungen und eine CrO_4^{2-} Probelösung her.
2. Messen Sie die Extinktion der Probelösung und der Standardlösungen bei 370 nm.
3. Erstellen Sie eine Kalibriergerade (Millimeterpapier/Computer) und bestimmen Sie graphisch und rechnerisch durch eine Ausgleichsgerade den Cr-Gehalt Ihrer Probe.

Probelösung: Die gelbe Analysenlösung wird mit 20 ml verd. NaOH und Wasser aufgefüllt.

Stammlösungen: Zur Aufstellung der Kalibriergeraden ist eine Stammlösung herzustellen, deren Gehalt 10 mg Cr in 100 ml betragen soll. Dazu wird K_2CrO_4 in stöchiometrischer Menge im Messkolben mit etwas Wasser gelöst und mit 20 ml verd. NaOH und Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Die weiteren vier Stammlösungen werden dadurch

hergestellt, dass mit Hilfe der Mikrobürette der ersten Stammlösung entsprechende Menge entnommen und auf 100 ml aufgefüllt werden.

Vor Durchführung und Auswertung der Messung erfolgt am Photometer eine Einweisung.

Analyse einer Manganlösung (5-10 mg/100 ml)

Geräte:

Zeiss Spektralphotometer PM2A, 6 Bechergläser (250 bzw. 100 ml), Vollpipette (10 ml), 12 Messkolben (100 ml), 2 Küvetten, Papiertücher

Chemikalien:

Mangan(II)-sulfat-monohydrat, konz. Schwefelsäure, konz. Phosphorsäure, Natriumperiodat (NaIO_4)

Durchführung:

1. Stellen Sie Permanganat-Lösungen aus fünf Stammlösungen und einer Probelösung her.
2. Messen Sie die Extinktion der konzentriertesten Lösung zwischen 300-800 nm und bestimmen Sie das Extinktionsmaximum.
3. Messen Sie die Extinktion der Probelösung und der Stammlösungen bei der vorher bestimmten Wellenlänge.
4. Erstellen Sie eine Kalibriergerade (Millimeterpapier/Computer) und bestimmen Sie graphisch und rechnerisch durch eine Ausgleichsgerade den Mn-Gehalt Ihrer Probe.

Probelösung:

Die farblose Analysenlösung wird mit Wasser aufgefüllt. Davon werden mit der Vollpipette 10 ml in ein Becherglas pipettiert und mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnt. Vorsichtig (!) werden 5 ml konz. Schwefelsäure und 5-10 ml konz. Phosphorsäure dazugegeben und mit etwa drei Spatelspitzen NaIO_4 versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und bis zur Violettfärbung gekocht (nicht länger als 5-10 Minuten!). Nach dem Erkalten spült man in einen 100 ml Messkolben über und füllt mit Wasser auf.

Stammlösungen:

Zur Aufstellung der Kalibriergeraden sind fünf Stammlösungen herzustellen, deren Gehalt 5-10 mg Mn in 100 ml betragen soll. Dazu wird $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in stöchiometrischer Menge in etwas Wasser in einem Becherglas gelöst und die Lösung wie oben beschrieben mit NaIO_4 zu MnO_4^- umgesetzt. Die Permanganat-Lösung wird in einem Messkolben auf 100 ml aufgefüllt und nochmals um den Faktor 10 verdünnt (10 ml abpipettieren und auf 100 ml auffüllen).

Vor Durchführung und Auswertung der Messung erfolgt am Photometer eine Einweisung.

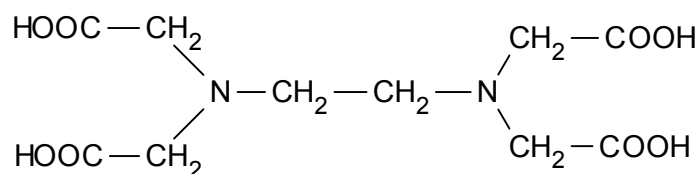
5.3 Komplexometrische Analysen

13.-15. Halbtage

Genauso wie Säure-Base-Reaktionen die Grundlage quantitativer Analysen bilden können, ist dies auch bei Komplexreaktionen der Fall. Man spricht hier von *komplexometrischen Titrations*, mit denen vorwiegend Metall-Ionen quantitativ erfasst werden können.

Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dass das Metall-Ion mit einem starken Komplexbildner zur Reaktion gebracht wird. Zur Endpunktbestimmung benutzt man Indikatoren, die mit den Metall-Ionen ebenfalls einen Komplex bilden. Da dieser jedoch schwächer ist, wird durch Titration des starken Komplexbildners allmählich der Indikator verdrängt. Metall-Indikator-Komplex und Indikator haben unterschiedliche Farben, was den Endpunkt der Titration sichtbar macht.

Der in der Praxis am häufigsten eingesetzte Komplexbildner (Ligand) ist das Dinatriumsalz der Ethylendiammintetraessigsäure:



Die Kurzbezeichnung ist *EDTA* bzw. H_4Y (oder H_2Y^{2-} für das Dinatriumsalz). Im Handel werden EDTA und seine Abkömmlinge unter den Namen *Komplexon®*, *Idranal®* und *Titriplex®* geführt.

EDTA besitzt gleich sechs koordinativ wirkende Atome: zwei Stickstoffatome der Aminogruppen und vier Sauerstoffatome der Carboxylgruppen. Dadurch kann sich das EDTA-Molekül wie eine Krepsschere um das Metall-Ion gruppieren. Es gehört daher auch zu der Gruppe der *Chelatbildner* (griechisch: Krepsschere). EDTA reagiert mit Kationen unabhängig von der Ionenladung immer im Verhältnis 1:1.

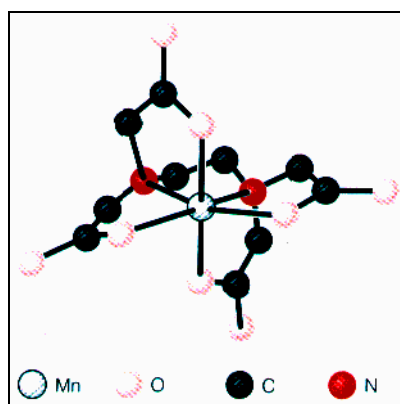


Abb. 5.2 Komplexierung von Mn^{2+} durch EDTA.

Um das Durchführen von komplexometrischen Titrationen zu üben, sollen Sie nun zunächst eine Lehranalyse durchführen und sich danach näher mit einem kleinen Projekt beschäftigen. Dabei können Sie zwischen den Themen „Wasserhärte“ und „Mineralstoffe in Arznei- und Lebensmitteln“ wählen.

Im Rahmen des ersten Themas werden Sie die Gesamthärte von Wasser bestimmen, nachdem Sie im Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“ nur den Hydrogencarbonatgehalt ermittelt haben. Des weiteren sollen Sie sich eingehender mit dem Phänomen „Wasserhärte“ auseinandersetzen und Wege kennen lernen, wie man Wasserhärte zu verringern versucht. Dabei werden Sie unter anderem etwas über Zeolithe erfahren und deren Gehalt in Waschmitteln bestimmen.

Das zweite Thema beschäftigt sich zum einen mit der Analyse von Mineralstofftabletten und der Eisenbestimmung in Nutella. Zum anderen werden Sie essigsäure Tonerde herstellen und diese einer Qualitätskontrolle unterziehen.

Bevor Sie jedoch an den folgenden drei Praktikumstagen an ihrem Projekt arbeiten, informieren Sie sich bitte in der entsprechenden Fachliteratur (z.B. [20,21]) noch genauer über komplexometrische Titrationen!

5.3.1 Durchführen einer Lehranalyse

Untersuchen Sie bitte zunächst eine Analysenlösung unbekannter Konzentration. Die Versuchsdurchführungen der dabei möglichen Metallsalzlösungen finden Sie auf den folgenden Seiten (nach [27]).



1. Bestimmung von Magnesium

20 ml der Magnesiumsalzlösung werden abpipettiert und auf etwa 50 ml mit entmin. Wasser verdünnt. Darin wird zunächst eine Indikatorpuffertablette gelöst. Nach Zugabe von etwa 1 ml konz. Ammoniaklösung wird mit EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) von Rot nach Grün titriert.

Genauere Informationen zu den Inhaltsstoffen von Indikatorpuffertabletten und deren Wirkungsweise finden Sie bei dem Projekt „Wasserhärte“ unter „Bestimmung der Gesamthärte von Wasser“.

2. Bestimmung von Calcium

Siehe Magnesiumbestimmung!

3. Bestimmung von Aluminium

20 ml der Aluminiumsalzlösung werden abpipettiert, mit 50 ml EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) versetzt, mit 2 ml verd. Salzsäure kurz aufgeköcht und 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von etwa 5-6 eingestellt und nach Zugabe von einer Spatelspitze Xylenorange-Indikator-Verreibung (1%ige Verreibung mit KNO_3) mit Zinksulfat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) bis zum scharf erfolgenden Umschlag von Gelb nach Rot titriert.

4. Bestimmung von Zink

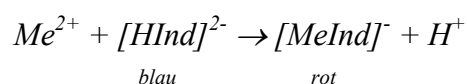
Siehe Magnesiumbestimmung!

5.3.2 Projekt „Wasserhärte“

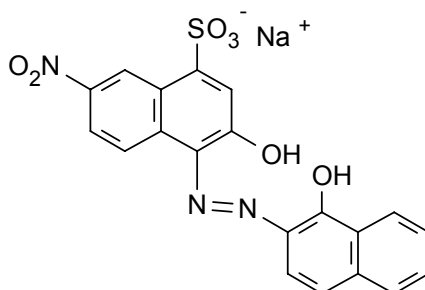
Bestimmung der Gesamthärte von Wasser

Mit Hilfe der Komplexometrie sind Sie nun in der Lage, neben dem Hydrogencarbonatgehalt in Wasser (s. Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“) auch den Gehalt an Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen und somit die Gesamtwasserhärte zu ermitteln.

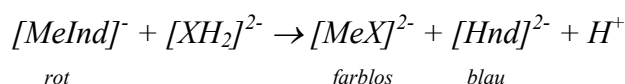
Die Summe der gelösten Erdalkalien wird dabei durch komplexometrische Titration mit EDTA ($[\text{XH}_2]^{2-}$) bestimmt. Dazu wird die zu analysierende Lösung zunächst mit dem Indikator Eriochromschwarz T ($[\text{HInd}]^{2-}$) versetzt. Dieser komplexiert die Ca^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Ionen, wodurch eine rote Farbe entsteht:



Eriochromschwarz T hat folgende Formel:



Wird nun EDTA zu der Lösung titriert, verdrängt dieses den Indikator. Es entstehen nun ein farbloser Metall-EDTA-Komplex sowie wiederum der blaue Indikator.



Normalerweise müsste man einen Umschlag von Rot nach Blau beobachten. Da jedoch die verwendeten Indikator-Puffertabletten (*Erio-T-Puffertabletten*) zusätzlich den Säure-Base-Indikator Methylorange (bei pH = 10 gelb) enthalten, wird der Endpunkt der Titration durch den Umschlag von rotorange/rotbraun nach grün angezeigt¹.



1. Bestimmung der Summe an Ca²⁺- und Mg²⁺-Ionen

Geräte:

Erlenmeyerkolben (300 ml), Vollpipette (100 ml oder 50 ml), Brenner, Dreifuß, Keramiknetz, evtl. Magnetrührer mit Rührfisch, Bürette

Chemikalien:

verd. Salzsäure (c = 2 mol/l), Indikator-Puffertablette, konz. Ammoniak (p.a), EDTA-Lösung (c = 0,01 mol/l)

Durchführung:

Analysieren Sie auch hier stets drei Ansätze, um das Ergebnis zu präzisieren.

100 ml Leitungswasser (oder Mineralwasser) werden in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert. Um zunächst CO₂ bzw. Hydrogencarbonat zu entfernen, wird das Wasser mit 2-3 Tropfen verd. Salzsäure versetzt und dann eine Minute gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung zuerst mit einer Indikatortablette und anschließend mit 10 ml konz. Ammoniak versetzt. Danach wird mit EDTA-Lösung (c = 0,01 mol/l) bis zum scharfen Umschlag von rotorange nach grün titriert.

Auswertung:

Die Gesamthärte wird als Ca²⁺ bzw. CaO berechnet.

1 mol EDTA = 1 mol Ca²⁺ = 1 mol CaO

Bei einer 100 ml Wasserprobe entspricht 1 ml EDTA (c = 0,01 mol/l) einem Gehalt von 0,1 mmol CaO/l = 0,56 °dH.

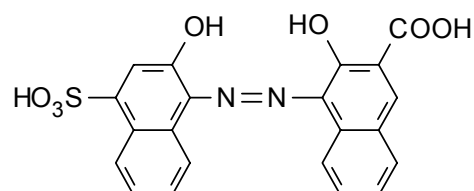
¹ Erio-T-Puffertabletten enthalten neben dem Komplexindikator Eriochromschwarz T und dem Säure-Base-Indikator Methylorange noch MgH₂Y und Ammoniumchlorid. Letzteres bildet nach Zugabe von Ammoniak einen Puffer, der einen für den Metall-Indikator-Komplex günstigen pH-Wert von 10 gewährleistet.

Hinweis:

Die Entfernung des Hydrogencarbonats ist erforderlich, um einen scharfen Indikator-Umschlag zu erzielen. Sind im Leitungswasser Schwermetall-Ionen in titrierbarer Konzentration vorhanden, so macht sich dies in einem schleichenden Farbumschlag bei der Titration mit EDTA bemerkbar. In diesem Fall müssen die störenden Schwermetall-Ionen vor Zugabe des Indikators maskiert werden (s. Fachliteratur).

2. Bestimmung des Calcium-Gehaltes

Zur Bestimmung von Calcium neben Magnesium titriert man das Calcium im stark alkalischen Medium neben ausgefallenem Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) mit EDTA. Als Indikator verwendet man Calconcarbonsäure (Beachten Sie die Ähnlichkeit mit Eriochromschwarz T!):



Selbst bei einem Verhältnis Calcium zu Magnesium von 1:12 sind die mit Calconcarbonsäure erhaltenen Ergebnisse noch sehr genau. Eine Adsorption von Ca^{2+} am $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlag ist bei dieser Methode nicht festzustellen.

Die Reaktionen entsprechen denen der Gesamthärtebestimmung (die Farben sind allerdings andere).

Geräte:

Erlenmeyerkolben (300 ml), Vollpipette (100 ml oder 50 ml), Brenner, Dreifuß, Keramiknetz, evtl. Magnetrührer mit Rührfisch, Bürette

Chemikalien:

Verd. Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$), verd. Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/l}$), Calconcarbonsäure-Verreibung- oder Lösung, EDTA-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$)

Zur Herstellung der Calconsäureverreibung werden 10 mg Indikator mit ca. 1 g wasserfreiem Natriumsulfat im Mörser fein verrieben. Die Verreibung ist in einem verschlossenen Gefäß über längere Zeit haltbar. Als Indikatorlösung wird eine 0,4%ige methanolische Lösung verwendet, sie muss frisch bereitet werden.

Durchführung:

100 ml Leitungswasser werden in einem Erlenmeyerkolben mit 2-3 Tropfen verd. Salzsäure angesäuert und eine Minute gekocht. Nach dem Abkühlen werden 4 ml Natronlauge ($c = 2 \text{ mol/l}$) und eine Spatelspitze Calconcarbonsäure-Verreibung oder 4-5 Tropfen Calconcarbonsäure-Lösung zugegeben. Danach wird mit EDTA-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) bis zum Umschlag von rotviolett nach reinblau titriert. Der Umschlagspunkt ist erreicht, wenn die

Lösung hellblau ohne violetten Unterton geworden ist (ggf. eine austitrierte Lösung als Vergleichslösung verwenden). [27, 28]

Auswertung:

Siehe Gesamthärtebestimmung.

Fragen und Aufgaben:

1. Im Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“ haben Sie mit Hilfe einer Säure-Base-Titration den Calciumgehalt von Eierschalen bestimmt. Skizzieren Sie kurz, wie das Calcium auch komplexometrisch ermittelt werden könnte.

Komplexbildner in Waschmitteln**Exkurs****Waschmittel**

Das Waschen von Wäsche ist chemisch gesehen ein sehr komplexer Vorgang. So sollen mit Hilfe von Waschmitteln Reste von Speisefett und Schmieröl genauso gut entfernt werden wie Staub und Ruß oder Rotwein- und Blutflecken. Ein Meilenstein auf dem Weg zu unseren heutigen Waschmitteln war die Einführung von *Bleichsoda* im Jahre 1878. Es bestand aus Soda, also Natriumcarbonat, und Natriumsilicat und diente zum Einweichen der Wäsche und zum Enthärten des Wassers. 1907 kam mit *Persil* das erste Vollwaschmittel auf den Markt. Neben Seife, Soda und Natriumsilicat enthielt es als Bleichmittel Natriumperborat. Als erstes synthetisches Tensid wurde 1933 Natriummonoalkylsulfat im *Feinwaschmittel Fewa* angeboten. Nach dem zweiten Weltkrieg verdrängten anionische und nichtionische Tenside die Seife als waschaktiven Bestandteil der Waschmittel völlig¹.

Universalwaschmittel enthalten heute *Enthärter*, *Bleichmittel*, *Enzyme* und *Weißtöner*. Als Hilfsstoffe dienen *Schaumregulatoren*, *Vergrauungsinhibitoren*, *Korrosionsinhibitoren* und *Parfümöle*. Natriumsulfat sorgt dafür, dass Pulverwaschmittel rieselfähig sind.

Enthärter:

Obwohl die Erdalkalisalze synthetischer Anionentenside leichter löslich sind als Kalkseife, behindern die Ca^{2+} - und die Mg^{2+} -Ionen des harten Wassers auch in diesem Fall die Waschwirkung. Zudem fällt, wie Sie bereits wissen, aus hydrogencarbonathaltigem Wasser beim Erhitzen Calciumcarbonat aus, das sich als *Kesselstein* auf den Heizstäben der Waschmaschine und auf der Wäsche abgelagert. Waschwasser muss daher enthärtet werden.

Über viele Jahre diente *Pentanatriumtriphosphat (PNT)* als Enthärter (s. Abb. 5.3). Es bildet mit Calcium einen stabilen, wasserlöslichen Komplex und maskiert es dadurch. Die Anwendung von PNT führte jedoch zu Problemen, da sich der Phosphatgehalt in den

¹ Tenside sind Substanzen, die die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen und dadurch den „Lösungsprozess“ des Schmutzes von der Faser beschleunigen. Früher wurden für diese Aufgabe Seifen benutzt (Alkalisalze von Fettsäuren). Da diese aber schwerlösliche Verbindungen mit den Calcium- und Magnesium-Ionen des Wassers bilden (so genannte Kalkseifen), wurden sie durch synthetische Tenside ersetzt. Im Bereich der Organischen Chemie werden Sie darüber mehr erfahren.

Abwässern stark erhöhte, was zu einer Eutrophierung in langsam fließenden und stehenden Gewässern und damit zu einem übermäßigen Algenwachstum führte.

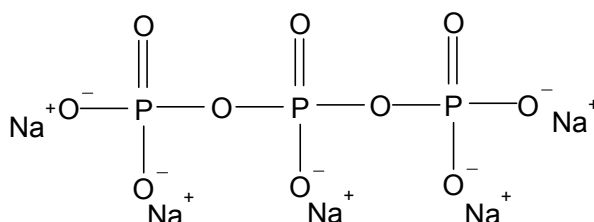


Abb. 5.3 Pentanatriumtriphosphat.

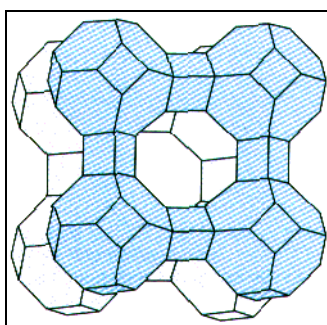
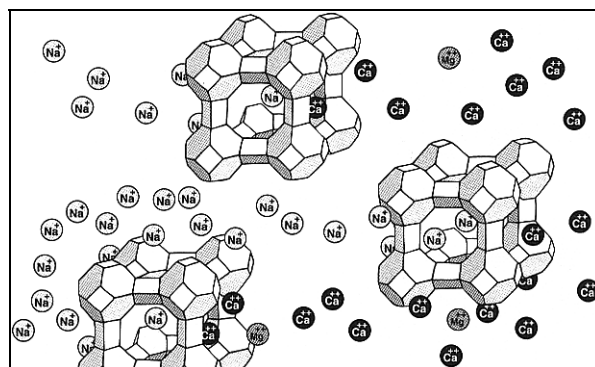


Abb. 5.4 Zeolith A: die Si^{4+} - und Al^{3+} -Ionen befinden sich an den Eck-, die O^{2-} -Ionen an den Kantenmittelpunkten.

Weltweit wurden als Phosphatersatzstoffe spezielle Natriumalumosilicate, die *Zeolithe*, eingeführt. Als Enthärter ist besonders Zeolith A (Sasil) geeignet. Bei ihm bilden Si-, Al- und O-Atome bzw. -Ionen Kuboktaeder, die über ihre Quadratflächen miteinander verbunden sind. Im Innern der Würfel entsteht dadurch ein Hohlraum, in dem Ionen festgehalten werden können. Durch diese Eigenschaft können Zeolithe als Ionenaustauscher fungieren (s. Abb. 5.5). Zeolithe sind gesundheitlich und ökologisch unbedenklich. Im Gegensatz zu PNT haben sie jedoch kein Schmutztragevermögen. Waschmittel enthalten daher heute zusätzlich Polycarboxylate.

Abb. 5.5 Sasil ist so konstruiert, dass es Natrium-Ionen und Wasser-Moleküle ungehindert durch die „Fenster“ passieren lässt, jedoch die härtebildenden Calcium-Ionen bindet.



Bleichmittel:

Zum Entfärben von Obstflecken und als Mittel gegen Faservergrauung enthalten Waschmittel *Natriumperborat*. Wie dieses Molekül wirkt, werden Sie im Kapitel „Redoxreaktionen“ erfahren.

Enzyme:

Blutflecken, Kakao und andere Eiweißstoffe sind nur schwierig zu entfernen. Durch Zusatz von *Proteasen* werden die Makromoleküle gespalten und lassen sich dann problemlos auswaschen. *Amylasen* katalysieren die Hydrolyse von Polysacchariden, *Lipasen* bauen Fette ab.

Weißtöner:

Abbauprodukte farbiger Verunreinigungen absorbieren blaues Licht. Weiße Wäsche wird dadurch gelbstichig. Zum Ausgleich enthalten Waschmittel Weißtöner, die nach der Wäsche auf der Faser haften. Die Weißtöner-Moleküle nehmen UV-Licht aus dem Tageslicht auf und wandeln es durch Fluoreszenz in sichtbares, blaues Licht um. Weiße Wäsche erscheint dann in einem strahlenden Weiß.

**1. Wasserhärte und Komplexierung**Bildung von Kesselstein**Geräte:**

Becherglas (400 ml), 3 neuwertige Bechergläser (100 ml), Spatel, Glasstab, Brenner, Dreifuß, Keramiknetz

Chemikalien:

Mineralwasser, Pentanatriumtriphosphat, Zeolith A (alternativ „Calgon“)

Durchführung:

Man erhitzt in einem möglichst neuwertigen Becherglas 50 ml des Mineralwassers zum Sieden und setzt das Sieden einige Minuten fort. Auf dem Glas schlägt sich ein grau-weißer Niederschlag von Calciumcarbonat nieder, entstanden aus dem Hydrogencarbonat nach folgender Reaktion:



Führt man denselben Versuch noch einmal durch, aber unter vorherigem Zusatz von etwas Pentanatriumtriphosphat bzw. Zeolith A, so bleibt die Bildung des Niederschlages aus; die Calcium-Ionen werden komplexgebunden in Lösung gehalten. (Da Zeolith A nicht wasserlöslich und dadurch stets ein weißer Niederschlag zu sehen ist, sollte die Lösung nach kurzem Aufkochen zunächst filtriert werden. Danach kann weiter zum Sieden erhitzt werden.)

Komplexierung von Calcium durch Triphosphat**Geräte:**

Reagenzgläser mit Stopfen, Spatel, Tropfpipette

Chemikalien:

Natriumcarbonat, Calciumchlorid, Pentanatriumtriphosphat

Durchführung:

In den Reagenzgläsern werden Lösungen von Natriumcarbonat und Calciumchlorid hergestellt. Die Natriumcarbonat-Lösung wird auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu einem Teil wird etwas Pentanatriumtriphosphat gegeben und die Lösung geschüttelt. Danach werden zu beiden Lösungen zwei Tropfen Calciumchlorid-Lösung gegeben. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der sich jedoch in der Lösung mit Pentanatriumtriphosphat durch Schütteln sofort wieder löst.

2. Bestimmung der Austauschkapazität von Zeolith A

Wie viel Calcium Zeolith A aufnehmen kann, lässt sich folgendermaßen ermitteln: Eine definierte Portion des Zeoliths wird mit einem definierten Überschuss CaCl_2 zur Reaktion gebracht. Nach Filtration wird die vom Zeolith nicht aufgenommene Menge Calcium durch komplexometrische Titration bestimmt. Die aufgenommene Menge Calcium kann dann berechnet und es kann abgeschätzt werden, wie viel Zeolith ungefähr für einen Waschvorgang erforderlich ist.

Geräte:

Dreifuß, Brenner, Keramiknetz, Messkolben (500 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (100 ml), Trichter, Halterung und Filterpapier, Bürette (50 ml), Vollpipette (20 ml), Peleusball

Chemikalien:

Zeolith A, CaCl_2 -Lösung (1,5 g CaCl_2 oder 3 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu 500 ml lösen), EDTA-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$), 2-3%ige NH_3 -Lösung, Indikatorpuffertabletten, entmin. Wasser

Durchführung:Blindversuch:

20 ml CaCl_2 -Lösung werden mit 80 ml entmin. Wasser verdünnt und mit 10 ml Ammoniak-Lösung und 2 Indikatorpuffertabletten versetzt. Nach deren Auflösen wird unter ständigem Umschwenken des Kolbens von Rot nach Grün titriert.

Hauptversuch:

20 ml CaCl_2 -Lösung werden mit 80 ml entmin. Wasser verdünnt und mit etwa 150 mg genau eingewogenem pulverförmigem Zeolith A versetzt. Die Suspension wird kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Der Filtrückstand wird mit wenig Wasser gewaschen und das Filtrat mit 10 ml Ammoniak-Lösung und einer Indikatorpuffertablette versetzt. Nach deren Auflösen wird mit 0,01 molarer EDTA Maßlösung von Rot nach Grün titriert. [29]

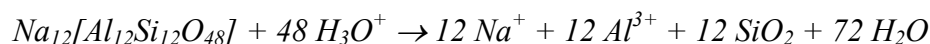
Auswertung:

1 ml 0,01 molare EDTA-Lösung zeigt 0,4008 mg Ca an. Daraus folgt:

$$\text{Aufnahmekap. (in mg Ca/g Zeolith A)} = \frac{(\text{Verbrauch ml}_{\text{Blindversuch}} - \text{Verbrauch ml}_{\text{Hauptversuch}}) \cdot 0,4008}{\text{Einwaage (g)}_{\text{Zeolith}}}$$

3. Titrimetrische Bestimmung des SASIL-Anteils in Waschmitteln

Durch Säureaufschluss werden die im SASIL gebundenen Aluminium-Ionen (Al^{3+}) freigesetzt und durch Zugabe des Komplexbildners EDTA (H_2X^{2-}) im Überschuss irreversibel komplexgebunden.



Der nicht verbrauchte Anteil an Komplexbildner wird mit Zink-Ionen (Zn^{2+}) unter Verwendung des Metallindikators Xylenolorange titrimetrisch ermittelt. Dabei geht das Zink zunächst einen Komplex mit dem übrigen EDTA ein. Ist davon nichts mehr vorhanden, bildet sich ein rötlicher Zinkkomplex mit Xylenolorange.

Die Bestimmung von Aluminium bzw. von SASIL erfolgt somit insgesamt über eine Rücktitration. Dies ist nötig, da Aluminium mit EDTA nicht schnell genug reagiert. Eine direkte Titration würde daher keine genauen Ergebnisse liefern.

Geräte:

2 Bechergläser (600 ml), Saugflasche, Büchnertrichter, 2 Uhrgläser, 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Glastrichter, Rundfilter, 2 Vollpipetten (100 ml), Messkolben (1000 ml), Bürette (50 ml), Messpipette (5 ml und 10 ml), Rührfisch, Magnetrührer

Chemikalien:

phosphatfreies, zeolithhaltiges Waschmittel, Aktivkohle, Natriumacetat, Indikatorpapier, Salzsäure (konz. Salzsäure im Verhältnis 1:3 mit Wasser vermischt), EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Zinksulfat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Xylenolorange (1%ige Verreibung mit KNO_3)

Durchführung:

2-3 g genau eingewogenes zeolithhaltiges Waschmittel werden in einem Becherglas (600 ml) mit 3 g Aktivkohle, 25 ml entionisiertem Wasser und 25 ml Salzsäure zehn Minuten gekocht. Sollte die Flüssigkeit vorzeitig verdampfen, werden noch etwas Salzsäure und Wasser hinzugegeben. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mittels eines Büchnertrichters filtriert und die klare Lösung quantitativ in ein Becherglas (600 ml) überführt. Dazu pipettiert man 100 ml EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und kocht diese Mischung wiederum zehn Minuten. Die abgekühlte Lösung wird mit festem Natriumacetat versetzt, um einen pH-Wert zwischen 4 und 5 einzustellen. Anschließend fügt man 10 ml Acetatpuffer (hat die andere Gruppe bereits hergestellt) zu. Dann überführt man die Mischung quantitativ in einen Messkolben (1000 ml), füllt bis zur Marke auf und mischt gut durch. Zur Titration pipettiert man dreimal jeweils 100 ml der Probe, gibt je eine Spatelspitze Xylenolorange-Verreibung zu und titriert mit Zinksulfat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) bis zum Umschlag von Weingelb nach Rot. [30]

Auswertung:

Die durch die Aluminium-Ionen verbrauchte Komplexonmenge ergibt sich aus der Differenz „Komplexon (gesamt) – Komplexon (Rücktitration)“.

1 ml Komplexon-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) zeigt 2,698 mg Aluminium an. Da der Massenanteil $w(\text{Al})$ im kristallwasserfreien SASIL 19% beträgt, entspricht 1 ml Komplexon-Lösung gleichzeitig 14,2 mg SASIL.

Beispiel:

2,8 g Waschpulver werden nach entsprechender Behandlung zu 1 Liter gelöst. Eine 100-ml-Probe dieser Lösung verbraucht bei der Rücktitration 5,1 ml Zinksulfat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$). Somit beläuft sich der durch Aluminium verursachte Komplexon-Verbrauch auf $10 \text{ ml} - 5,1 \text{ ml} = 4,9 \text{ ml}$ pro 100 ml bzw. 49 ml pro 1000 ml Analysenlösung. In den 2,8 g Waschpulver sind somit $49 \cdot 14,2 \text{ mg} = 695,8 \text{ mg}$ SASIL enthalten ($w(\text{SASIL}) = 25\%$).

5.3.3 Projekt: „Mineralstoffe in Arznei- und Lebensmitteln“

Mineralstoffe spielen bei allen Lebensvorgängen eine wichtige Rolle. Aus der Sicht des Chemikers handelt es sich dabei um Bestandteile von Salzen, das heißt um Ionen. Auch wenn man üblicherweise von den Mineralstoffen „Eisen“, „Magnesium“ oder „Calcium“ spricht, so sind doch immer die entsprechenden Ionen, also Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -, Mg^{2+} - oder Ca^{2+} -Ionen gemeint.

Der Organismus kann der Nahrung die Mineralstoffe nur in Ionenform entziehen. Diese werden dann in den Körperflüssigkeiten zu dem Ort ihrer Funktion transportiert. Entsprechend ihren Aufgaben liegen die Mineralstoffe dann in unterschiedlichen Formen vor:

- komplexgebunden (z.B. Fe^{2+} im Hämoglobin),
- als schwerlösliche Salze (z.B. als Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ in Knochen oder Zähnen)
- oder gelöst als Ionen (z.B. Cl^- in der Körperflüssigkeit).

**1. Bestimmung von Calcium und Magnesium in Mineralstofftabletten**

Führen Sie die komplexometrische Titration sowohl in Makro- als auch in Halbmikrotechnik (HM) durch.

Sie sollten jeweils drei Ansätze titrieren, um das Ergebnis zu präzisieren.

Geräte:

Becherglas (100 ml), Messkolben (250 ml), Brenner, Dreifuß, Keramiknetz, Trichter, Filterpapier, Vollpipette (50 ml) mit Peleusball oder Tuberkulinspritze (1 ml), Erlenmeyerkolben (300 ml, HM: 50 ml), Pasteurpipette mit Gummihütchen, Bürette (50 ml) oder Tuberkulinspritze (1 ml) mit Kanüle, Spatel

Chemikalien:

calcium- und magnesiumhaltige Mineralstofftabletten (z.B. Kneipp Magnesium + Calcium, 63 mg Magnesium und 106 mg Calcium), verd. Salzsäure, verd. Natronlauge, konz. Salpetersäure, konz. Ammoniak-Lösung, Wasserstoffperoxid-Lösung (30%ig), Indikatorpuffertabletten, Calconcarbonsäure (1%ige Verreibung mit Na_2SO_4), EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), dest. Wasser

Durchführung:

Eine calcium- und magnesiumhaltige Tablette wird in etwa 50 ml Wasser gelöst, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind. (Falls die Lösung durch Bindemittel- und/oder Vitaminzusatz stark getrübt ist, werden 5 ml HNO_3 und 5 ml H_2O_2 zugegeben, um die Zuschläge oxidativ zu zerstören. Nach kurzem Kochen unter dem Abzug wird filtriert. Eine verbleibende Resttrübe stört bei der folgenden Titration nicht.) Die Lösung wird in den Messkolben gespült und dieser bis zum Eichstrich mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Umschütteln werden der Lösung mit Hilfe der Vollpipette 50 ml (HM: 2 ml) entnommen und in den Erlenmeyerkolben gegeben. Es wird mit etwa 50 ml (HM: 10 ml) Wasser verdünnt und mit 2 ml (HM: 0,2 ml) NH_3 -Lösung versetzt. (Falls die Lösung zuvor mit HNO_3 und H_2O_2 oxidativ behandelt wurde, muss mehr NH_3 zugesetzt werden.) Dann wird eine Indikatorpuffertablette (HM: $\frac{1}{4}$ Indikatorpuffertablette) zugegeben. Nachdem sich diese aufgelöst hat, wird mit EDTA-Maßlösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün titriert.

Anschließend wird eine Calcium-Einzelbestimmung durchgeführt. Dazu wird die aliquotierte Mineralstofflösung mit Wasser verdünnt und durch Zutropfen von Natronlauge auf pH 12-13 gebracht, um das Magnesium als Hydroxid auszufällen. Dann wird eine Spatelspitze Calconcarbonsäure-Verreibung zugegeben und mit EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rotviolett nach Reinblau titriert.

Nähere Informationen zur Indikatorpuffertabletten und den Calconcarbonsäure finden Sie bei dem Projekt „*Wasserhärte*“ unter „*Bestimmung der Gesamthärte von Wasser*“.

1 ml EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) zeigt 4.008 mg Ca und 2,413 mg Mg an. [31]

Hinweis:

Es sollten möglichst keine Brausetabletten verwendet werden, da in ihnen Citronensäure enthalten ist, die das Magnesium komplexiert und dadurch eine Fällung des Hydroxids verhindert. Ein Umschlagspunkt ist hier nur schlecht zu erkennen.

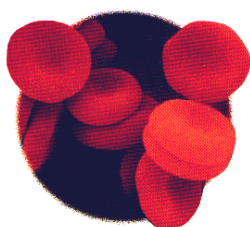
Fragen und Aufgaben:

1. Bestätigen Sie durch entsprechende Rechnungen, dass 1 ml EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) 4.008 mg Ca und 2,413 mg Mg anzeigt.
2. Vergleichen Sie das Ergebnis der Makro- mit dem der Halbmikrotechnik.

2. Eisenbestimmung in Nutella

Exkurs

Eisen als essentielles Spurenelement



Der menschliche Körper enthält 4-5 g Eisen. Der Hauptteil davon (73%) ist im Blutfarbstoff Hämoglobin gebunden und dient dort der Sauerstoffbindung. Wird unserem Körper nicht ausreichend Eisen zugeführt, so verringert sich die Menge des Hämoglobins im Blut. Die Zellen werden dadurch nur noch mangelhaft mit Sauerstoff versorgt. Als Folge davon müssen die Zellen ihren Energieumsatz herabsetzen. Deswegen sind die Symptome dieser Krankheit, die man als Anämie bezeichnet, Schwächegefühl und Müdigkeit.

Aber auch Pflanzen benötigen Eisen, da dieses Element Bestandteil eines Enzyms ist, das bei der Synthese von Chlorophyll mitwirkt. Das Chlorophyll wiederum ist ein grünes Pigment, das zur Photosynthese der Pflanze unentbehrlich ist. Eisenmangel in der Ernährung einer Pflanze bemerkt man in der Regel zuerst daran, dass die jungen Blätter eine gelbe Farbe annehmen. Man bezeichnet diese Krankheit als Eisen-Chlorose. Sie tritt häufig auf, wenn bestimmte Bodenbedingungen die Verfügbarkeit des Eisens herabsetzen.

Eisen ist meistens im Boden vorhanden, doch es kann z.B. in einer unlöslichen Form vorliegen, so dass es der Pflanze nicht als Nährstoff zur Verfügung steht. Das Eisen liegt im Boden in den Oxidationsstufen +3 und +2 vor, je nachdem, in welchem Ausmaß der Sauerstoff in die Erdoberfläche eindringen und das Eisen oxidieren kann. Pflanzen können sowohl Fe^{2+} - als auch Fe^{3+} -Ionen verwenden, doch unter den normalen Bodenbedingungen (pH in der Umgebung von 7) bilden die Fe^{3+} -Ionen Verbindungen, die schwerer löslich als die der Fe^{2+} -Ionen sind. In einem typischen Boden, in dem der pH-Wert höher als drei ist, fallen Fe^{3+} -Ionen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus. Fe^{2+} -Ionen bilden hingegen erst bei einem pH-Wert von über sechs einen Niederschlag aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Pflanzen, die auf alkalischen Böden wachsen, leiden deswegen oft unter Eisenmangel. Dieser Mangel kann nicht einfach dadurch behoben werden, dass man Eisensalze auf den Boden gibt, weil die daraus freigesetzten Eisen-Ionen sofort wieder als Hydroxide ausfallen. In der Landwirtschaft ist es daher üblich, in einem solchen Fall das Eisen in Form eines Komplexes, z.B. $[\text{FeEDTA}]^{2-}$, zuzugeben. Das Eisen kann dann nicht mehr ausgefällt werden und steht der Pflanze somit zur Verfügung. Befindet sich der Chelat-Komplex erst einmal in der Pflanze, so kann das Eisen daraus nach Bedarf freigesetzt werden.

Alle lebenden Zellen benötigen Eisen, auch Bakterien. Dies macht sich der Abwehrmechanismus unseres Körpers zu nutze, indem er die Eisenversorgung der Bakterien behindert.

Die Mikroorganismen versuchen, das von ihnen benötigte Eisen mit Hilfe hochwirksamer, chelatbildender Liganden unserem Körper zu entziehen. Auf der anderen Seite hält unser Körper das Eisen ebenfalls durch starke Komplexbindungen fest. Unterstützt werden kann er dabei durch Medikamente, die chelatbildende Liganden enthalten. Wissenschaftliche Untersuchungen haben ergeben, dass die Chelatbildung in den Bakterien bei erhöhten Temperaturen unterdrückt wird. Deswegen ist Fieber eine Abwehrmaßnahme unseres Körpers gegen eingedrungene Bakterien. [32]

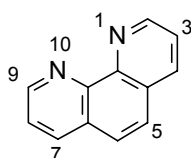
In Tabelle 5.1 finden Sie aufgelistet, wie viel Eisen in verschiedenen Lebensmitteln enthalten ist:

Nahrungsmittel	Eisengehalte (mg Fe/100 g)
Rohes Obst	0,5-1
Rohes Gemüse	0,5-2
Spinat	3-4
Weißer Bohnen	6
Schnittlauch	11
Pilze	1-6
Bierhefe	17,3
Eier	2,5
Fisch	1-3
Fleisch	2-5
Rinderleber	6,5
Weizenkeime	9,4
Kakao	12,5

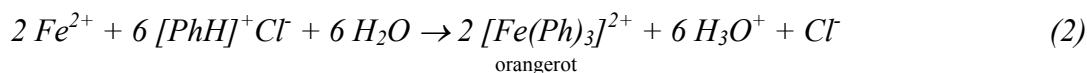
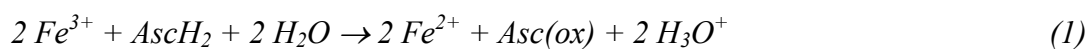
Tab. 5.1 Eisengehalte in Nahrungsmitteln.

Quantitative Eisenbestimmung

Die Bestimmung des Eisengehaltes des jeweiligen Probematerials erfolgt photometrisch. Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) bilden mit 1,10-Phenanthrolin

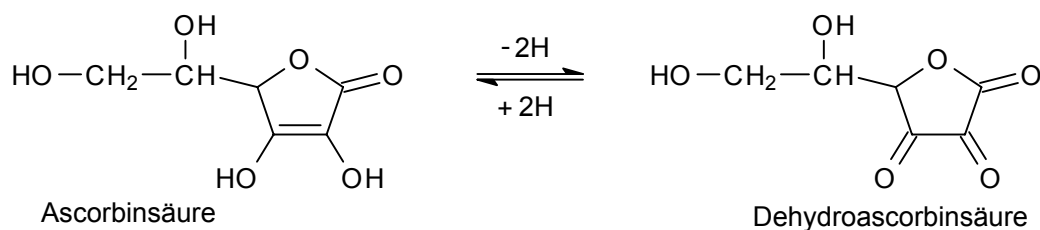


in wässriger Lösung einen orangeroten Komplex, der im pH-Bereich von 2,5-9 beständig ist und Licht der Wellenlänge von 546 nm absorbiert. Das bei der Aufarbeitung des Probematerials anfallende Eisen(III) (Fe^{3+}) muss daher vor der Komplexbildung zunächst durch ein geeignetes Reduktionsmittel, z.B. Ascorbinsäure, zu Eisen(II) reduziert werden. Mittels eines Acetat-Puffers stellt man in der Reaktionslösung den pH-Wert auf den optimalen Bereich ($\text{pH} = 4,5$) ein.



(Ascorbinsäure = AscH_2 , Dehydroascorbinsäure = Asc(ox) , 1,10 Phenanthrolinhydrochlorid = $[\text{PhH}]^+\text{Cl}^-$, 1,10-Phenanthrolin-Eisen(II)-Komplex-Ion = $[\text{Fe(Ph)}_3]^{2+}$)

Die Oxidation der Ascorbinsäure wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



Geräte:

Analysenwaage, Photometer, 2 Quarzküvetten ($d = 1 \text{ cm}$), Kunststoffspatel, Dreifuß, Tondreieck, Bunsenbrenner, Tontiegel (mittlere Größe, glasiert), Trichter, Papierfilter, Messkolben (250 ml), 11 Messkolben (100 ml), Vollpipetten (1 x 50 ml, 2 x 10 ml, 1 x 5 ml), Eppendorfpipette (1 ml) oder Messpipette (2 ml)

Chemikalien:

Nussnugatcreme oder Kakaopulver, Eisenpulver, verd. Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$), konz. Salzsäure, Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$), Essigsäure (96%ig), Ascorbinsäure ($\text{C}_5\text{O}_6\text{H}_8$, 10%ig), 1,10 Phenanthrolinhydrochlorid ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, 0,5%ig), entmin. Wasser

Durchführung:

Herstellung der Eisen(II)-Stammlösung:

Zu 100 mg Fe-Pulver gibt man 3 ml verd. H_2SO_4 und füllt mit entmin. Wasser auf 100 ml auf (1 mg Fe^{2+} pro 1 ml Lösung).

Herstellung der Acetatpufferlösung ($\text{pH} = 4,5$):

130 ml Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$) und 15 ml Essigsäure (96%ig) werden mit entmin. Wasser auf 250 ml aufgefüllt.

Aufarbeitung des Probematerials:

Etwa 8 g Probematerial (Einwaage notieren) werden in einem mittelgroßen glasierten Porzellantiegel eingewogen und auf einem Dreifuß mit Tondreieck mit dem Bunsenbrenner verascht. Die Veraschung beginnt man zunächst mit kleiner Brennerflamme, danach entzündet man den Rückstand und glüht anschließend solange, bis die erhaltene Asche fast farblos und an der Tiegelinnenwand kein Rußbelag mehr vorhanden ist. Nach Erkalten nimmt man die Asche in 20 ml konz. Salzsäure auf, engt mit dem Bunsenbrenner fast bis zur Trockne ein (1-2 ml) und filtriert die aufgearbeitete Probe in einen Messkolben (100 ml). Porzellantiegel und Filter werden sorgfältig mit entmin. Wasser gewaschen. Das Gesamtvolumen an Waschflüssigkeit sollte etwa 70 ml betragen. Durch Zusatz von festem Natriumacetat (5-6 g) wird die salzsaure Probelösung im Messkolben auf $\text{pH} = 5$ abgepuffert. Die Einstellung des pH-Wertes wird kontrolliert und der Messkolben abschließend bis zur Marke mit entmin. Wasser aufgefüllt.

Erstellung des photometrischen Eichdiagramms:

Zunächst muss die Eisen(II)-Stammlösung verdünnt werden. Dazu pipettiert man 10 ml in einen Messkolben (100 ml) und füllt mit entmin. Wasser auf. Von dieser Lösung pipettiert man nun 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 ml in je einen Messkolben (100 ml) und gibt jeweils 5 ml der Ascorbinsäure-Lösung und 20 ml der Acetatpuffer-Lösung dazu. Nach 5 Minuten fügt man 10 ml Phenanthrolin-Lösung zu und füllt die Mischung nach einer Reaktionszeit von 20

Minuten mit entmin. Wasser auf 100 ml auf. Gleichzeitig wird eine Vergleichslösung für den „Blindwert“ aus Ascorbinsäure, Pufferlösung und Phenanthrolin-Lösung hergestellt.

Die farbigen Standardproben werden in 1-cm-Quarzküvetten bei 546 nm gegen den Reagenzienblindwert photometriert. Das Eichdiagramm erhält man, indem man die im Einzelfall gemessene Extinktion gegen die Stoffmengenkonzentration an Eisen aufträgt. Es ergibt sich ein lineares Eichdiagramm.

Gehaltsbestimmung des Eisens im Probematerial:

Man pipettiert 50 ml der eisenhaltigen Probelösung in einen Messkolben (100 ml) und verfährt im Folgenden wie bei der Herstellung der Standardproben. Anschließend misst man die Extinktion bei 546 nm und bestimmt mit Hilfe des Eichdiagramms den Eisengehalt. Der Eisengehalt ist in mg pro 100 g Probematerial anzugeben. [33,34]

Ergebnis eines repräsentativen Versuchs:

Gemäß der Packungsangabe sollten in 100 g einer Nussnugatcreme 2,8 mg Eisen enthalten sein. Gefunden wurden 2,54 mg.

Fragen und Aufgaben:

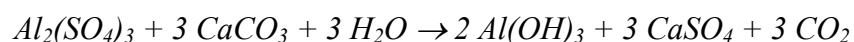
1. Warum muss ein Kunststoffspatel benutzt werden und nicht ein gewöhnlicher?

3. Essigsäure Tonerde – Herstellung und Qualitätskontrolle

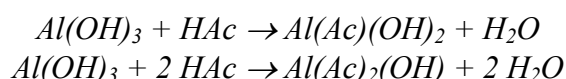
Handelsübliche so genannte essigsäure Tonerde ist eine meistens mit Weinsäure stabilisierte Lösung von basischem Aluminiumacetat. Als Umschlag wird sie bei Prellungen und Verstauchungen und zur adstringierenden Wundbehandlung eingesetzt. Der adstringierende (zusammenziehende) Effekt beruht vermutlich auf einer Eiweißdenaturierung und –fällung. Dies hat eine entquellende, austrocknende und verschließende Wirkung zur Folge, was letztlich der Blutstillung, Entzündungshemmung und Schmerzlinderung dient.

Nach dem Deutschen Arzneibuch wird essigsäure Tonerde folgendermaßen hergestellt:

Aus einer Aluminiumsulfat-Lösung wird durch Zugabe von Calciumcarbonat Aluminiumhydroxid und Calciumsulfat ausgefällt, gleichzeitig entweicht Kohlenstoffdioxid.



Das Aluminiumhydroxid wird dann mit einem Unterschuss Essigsäure zu basischem Aluminiumacetat gelöst:



Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Calciumsulfates wird dem Filtrat Weinsäure zugegeben, die die Aluminiumkationen komplexiert, so dass eine Hydrolyse der nur mäßig stabilen basischen Aluminiumacetate und die damit verbundene Fällung von Aluminiumhydroxid verhindert wird. Das fertige Produkt ist also eine Aluminiumacetat-tartrat-Lösung.

Der Herstellung eines Produkts folgt in der industriellen Fertigung stets eine Qualitätskontrolle. Dies soll im Praktikum nachempfunden werden. Dabei wird die

Gesamtacidität der Lösung durch alkalimetrische, der Aluminiumgehalt durch komplexometrische Titration (im üblichen Makro- oder im chemikaliensparenden Halbmikromaßstab) ermittelt.

Geräte:

Waage, Spatel, Mikrospatel, Magnetrührer und -stab, Becherglas (400 ml), dazu passendes Uhrglas, 2 Bechergläser (50 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), 2 Erlenmeyerkolben (25 oder 50 ml), Messzylinder (100 ml), 2 Messkolben (100 ml), Schraubdeckelflasche (200 ml), Saugflasche, Büchnertrichter mit passendem Filterpapier, Dreifuß mit Keramiknetz, Brenner, Bürette oder Tuberkulinspritze (1 ml) mit Kanüle, Vollpipette (10 ml) mit Peleusball oder Tuberkulinspritze (1 ml), Pasteurpipette mit Gummihütchen

Chemikalien:

Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), Calciumcarbonat (CaCO_3), Essigsäure (96%ig), Weinsäure, Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$), EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), ZnSO_4 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Phenolphthalein-Lösung, Xylenorange (1%ige Verreibung mit KNO_3), entmin. Wasser

Durchführung:*1. Herstellung der essigsauren Tonerde*

In einem Becherglas (400 ml) werden 30,0 g (Einwaage notieren) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (45 mmol) in 135 ml entmin. Wasser gelöst. Unter magnetischem Rühren und innerhalb von 3 bis 5 Minuten werden 13,5 g CaCO_3 (135 mmol) mit einem Spatel portionsweise zugegeben (CO_2 -Entwicklung!). Das Becherglas wird mit einem Uhrglas zugedeckt und die resultierende Suspension 5 Minuten nachgerührt. Dann wird eine Mischung von 11,3 g 96%iger Essigsäure (180 mmol) und 25 ml entmin. Wasser mit einer Pasteurpipette innerhalb von 3 bis 5 Minuten zugetropft. Nach mindestens 15-minütigem Rühren wird über einen Büchnertrichter abgenutscht. Der Filtrerrückstand wird nicht nachgewaschen. Die Masse des Filtrates wird bestimmt; pro 100 g werden 3,5 g Weinsäure zugegeben.

2. Bestimmung der Gesamtacidität

10 ml (HM: 0,5 ml) der hergestellten essigsauren Tonerde werden mit einer Vollpipette (HM: Tuberkulinspritze) in einen Erlenmeyerkolben (300 ml, HM: 25 oder 50 ml) pipettiert und mit ca. 100 ml (HM: 5 ml) entmin. Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 5 (HM: 1) Tropfen Phenolphthaleinlösung wird aus der Bürette (HM: Tuberkulinspritze) mit Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$) bis zur Rosafärbung der resultierenden Suspension titriert.

Nach dem Deutschen Arzneibuch sollen 12,0 bis 14,0 ml (HM: 0,6 bis 0,7 ml) Maßlösung verbraucht werden.

3. Bestimmung des Aluminiumgehaltes

10 g der hergestellten essigsauren Tonerde werden im Messkolben zu 100 ml mit entmin. Wasser verdünnt. Von dieser Verdünnung werden 10 ml (HM: 1,0 ml) mit einer Vollpipette (HM: Tuberkulinspritze) in einem Erlenmeyerkolben (300 ml, HM: 25 oder 50 ml) pipettiert und mit ca. 100 ml (HM: 10 ml) entmin. Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 20 ml (HM: 2 ml) Acetatpuffer (75 ml Natronlauge ($c = 1 \text{ mol/l}$) und 6 ml 96%ige Essigsäure mischen und

im Messkolben mit entmin. Wasser auf ein Volumen von 100 ml auffüllen) und 10 ml (HM: 1,0 ml) EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird eine Spatelspitze (HM: Mikrospatelspitze) Xylenolorange-Verreibung zugegeben und das überschüssige EDTA mit ZnSO_4 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) aus der Bürette (HM: Tuberkulinspritze) bis zum Farbumschlag von Weingelb nach Rot zurücktitriert.

(Die Bestimmung des Aluminiums erfolgt über eine Rücktitration, d.h. Aluminium wird mit EDTA zur Reaktion gebracht und das überschüssige EDTA mit Zink bestimmt. Dies ist nötig, da Aluminium nicht schnell genug mit EDTA reagiert. Eine direkte Titration wäre daher ungenau.)

1 ml EDTA-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) zeigt 2,698 mg Aluminium an. Nach dem Deutschen Arzneibuch soll essigsaure Tonerde einen Massenanteil von 1,30 bis 1,45 % Aluminium aufweisen. Das Analysenergebnis erlaubt außerdem die Bestimmung der Ausbeute bezogen auf das anfangs eingewogene Aluminiumsulfat. [35]

Ergebnis eines repräsentativen Versuchs:

Gesamtacidität: 12,3 ml NaOH-Verbrauch

Aluminiumgehalt: 1,21 %

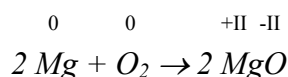
Ausbeute: 65 %

6 Redoxreaktionen

Chemische Reaktionen beruhen stets auf einem *Donator-Akzeptor-Prinzip*. So werden bei den Säure-Base-Reaktionen von den Säuren Protonen abgegeben und von den Basen diese aufgenommen. In der Komplexchemie fungieren die Liganden als Donatoren, indem sie Elektronen für eine koordinative Bindung zur Verfügung stellen. Die Zentral-Ionen sind dabei die Akzeptoren.

Auch Redoxreaktionen basieren auf diesem Konzept. Allerdings sind hier nicht wie bei Säure-Base-Reaktionen Protonen von Interesse, sondern Elektronen; und im Gegensatz zu den Komplexreaktionen werden diese bei den Redoxreaktionen von den Reaktionspartnern vollständig abgegeben bzw. aufgenommen.

Eine typische Redoxreaktion ist die Verbrennung von Magnesium:



Hier wird Magnesium *oxidiert*, d.h. *es gibt Elektronen ab*. Die Oxidationszahl des Magnesiums steigt dadurch von 0 auf +II. Im Gegensatz dazu wird der Sauerstoff *reduziert*, *er nimmt Elektronen auf*, seine Oxidationszahl sinkt von 0 auf –II. Man sagt auch, dass Magnesium ein Reduktions- und Sauerstoff ein Oxidationsmittel ist. Oxidation und Reduktion laufen stets parallel ab.

Redoxreaktionen kommen in Natur und Technik sehr häufig vor. Jeder Verbrennungsprozess, das Braunwerden von frisch geschnittenen Äpfeln, das Fotografieren, das Rosten von Eisen und die Erzeugung von elektrischem Strom durch eine Taschenlampenbatterie sind nur einige Beispiele. Nicht zuletzt spielen Redoxreaktionen bei der Gewinnung von Metallen aus ihren Erzen eine entscheidende Rolle.

An den folgenden drei Praktikumstagen werden Sie sich zunächst mit den Redoxreaktionen einiger Stoffe auseinandersetzen. Danach werden Sie mit den *Redoxtitrationen* eine neue quantitative Analyseverfahren kennen lernen.

6.1 Grundlagen

16. Halbtage



1. Vielseitige Redoxchemie

Bei diesen Versuchen soll es darum gehen, verschiedene Redoxreaktionen, schwerpunktmäßig zur Chemie des Eisens, Mangans und Wasserstoffperoxids, kennen zu lernen.

Stellen Sie zunächst in Gruppenarbeit die benötigten Lösungen her. Dabei müssen Sie nicht exakt arbeiten. Für etwa 4 Studenten sollte ein Flaschenset zur Verfügung stehen.

Geräte:

Reagenzgläser, Reagenzglasgestell, Trichter, dazu passendes Filterpapier, Mikrospatel

Chemikalien:

In Tropffläschchen jeweils 50-100 ml: 3%ige Lösungen von H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HNO_3 , NaOH , FeSO_4 (versetzt mit etwas H_2SO_4), FeCl_3 , NH_4SCN , CuSO_4 , KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MnSO_4 und $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ (Weinsäure), 0,3%ige Lösung von KMnO_4 (die aussehende KMnO_4 -Maßlösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$) um das 10fache verdünnen), 30%ige Lösung von H_2O_2 , 5-6%ige H_2SO_3 , 1%ige Stärkelösung (frisch zubereitet durch Kochen in Wasser und anschließender Filtration)

Feststoffe: MnO_2 , Fe-Pulver, NaOH

pH-Papier

Durchführung:

1. Man gibt 10 Tropfen KMnO_4 -Lösung in ein Reagenzglas und tropft so lange H_2SO_3 zu, bis eine farblose Lösung resultiert.
2. Man gibt in ein mit 2 ml Wasser gefülltes Reagenzglas 1-2 Tropfen KMnO_4 -Lösung und 5 Tropfen H_2SO_4 und tropft so lange H_2O_2 -Lösung zu, bis eine farblose Lösung resultiert. (Eventuell muss etwas erwärmt bzw. längere Zeit gewartet werden.)
3. Man gibt in ein mit 2 ml Wasser gefülltes Reagenzglas 1-2 Tropfen KMnO_4 -Lösung und 5 Tropfen H_2SO_4 und tropft so lange FeSO_4 -Lösung zu, bis eine farblose Lösung resultiert.
4. Man gibt in ein mit 2 ml Wasser gefülltes Reagenzglas 1-2 Tropfen KMnO_4 -Lösung und 5 Tropfen H_2SO_4 und tropft so lange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung zu, bis eine farblose Lösung resultiert. (Eventuell muss etwas erwärmt bzw. längere Zeit gewartet werden.)
5. Man gibt 10 Tropfen MnSO_4 -Lösung in ein Reagenzglas, gibt 1 Tropfen NaOH -Lösung dazu und tropft dann vorsichtig H_2O_2 -Lösung zu der Mischung.
6. Man gibt eine Mikrospatelspitze MnO_2 in ein Reagenzglas und tropft vorsichtig H_2O_2 -Lösung auf die Substanz.

7. Man gibt eine Mikrospatelspitze MnO_2 in ein Reagenzglas, füllt es etwa 1 cm hoch mit Wasser und säuert die Suspension mit 10 Tropfen H_2SO_4 an. Dann tropft man so lange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung zu, bis eine klare Lösung resultiert. (Die Reaktion verläuft schneller, wenn man etwas erwärmt.)
8. Man gibt 10 Tropfen KI-Lösung in ein Reagenzglas, 1 Tropfen Stärkelösung und 1 Tropfen H_3PO_4 dazu. Schließlich gibt man 1 Tropfen H_2O_2 -Lösung zu. Dann tropft man so lange H_2SO_3 zu, bis die Lösung farblos wird.
9. Man gibt 10 Tropfen KI-Lösung in ein Reagenzglas, 1 Tropfen Stärkelösung und 1 Tropfen H_3PO_4 dazu. Schließlich gibt man 1 Tropfen H_2O_2 -Lösung zu. Dann tropft man so lange $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu, bis die Lösung farblos wird.
10. Man gibt 10 Tropfen KI-Lösung in ein Reagenzglas und 5 Tropfen H_2SO_4 dazu. Anschließend gibt man 1-2 Tropfen KMnO_4 -Lösung zu. Dann tropft man so lange $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zu, bis die Lösung farblos wird.
11. Man gibt 30 Tropfen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung in ein Reagenzglas und unter dem Abzug 30 Tropfen HCl dazu und wartet ab.
12. Man gibt eine Mikrospatelspitze Fe-Pulver in ein Reagenzglas und füllt es etwa 1 cm hoch mit HCl .
13. Man gibt eine Spatelspitze Fe-Pulver in ein Reagenzglas, füllt es etwa 1 cm hoch mit FeCl_3 -Lösung und gibt 10 Tropfen HCl hinzu. Nach 5 Minuten dekantiert man ab und gibt 3 Tropfen NH_4SCN -Lösung zum Filtrat.
14. Man füllt ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch mit FeSO_4 -Lösung, gibt etwa die gleiche Menge H_2SO_4 und ganz wenig Fe-Pulver zu. Nach 5 Minuten gibt man 3 Tropfen NH_4SCN -Lösung zu und danach 5 Tropfen H_2O_2 -Lösung.
15. Man füllt ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch mit FeSO_4 -Lösung, gibt etwa die gleiche Menge H_2SO_4 und ganz wenig Fe-Pulver zu. Nach 5 Minuten gibt man 1 Tropfen NH_4SCN -Lösung zu und danach 20 Tropfen HNO_3 .
16. Man gibt nacheinander 10 Tropfen FeCl_3 -Lösung, 20 Tropfen Weinsäure und 20 Tropfen Natronlauge in ein Reagenzglas und prüft, ob der pH-Wert stark alkalisch (>13) ist. (Sollte dies nicht der Fall sein, wird noch etwas NaOH nachdosiert.) Dann gibt man 50 Tropfen H_2O_2 -Lösung zu (Vorsicht: Gasentwicklung!).
17. Man gibt eine Mikrospatelspitze Fe-Pulver in ein Reagenzglas und etwa 1 ml CuSO_4 -Lösung dazu. Nach 5 Minuten gibt man 5 Tropfen H_2SO_4 zu, wartet weitere 5 Minuten und kocht kurz auf. Man dekantiert vom Feststoff ab, versetzt diesen mit etwa 1 ml Wasser, schüttelt leicht und dekantiert erneut. Zu dem im Reagenzglas verbliebenen Feststoff gibt man etwa 1 ml Schwefelsäure und die gleiche Menge H_2O_2 .

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Reste aus den Versuchen 1-16 werden in ein Sammelgefäß für Säuren und Laugen gegeben. Nach der Neutralisation wird filtriert und das Filtrat in den Ausguss geschüttet. Die Filtrerrückstände werden zu den Feststoffabfällen gegeben. Die Reaktionslösung aus Versuch 17 wird gesammelt und kann unter Umständen wiederverwendet werden. Ansonsten wird sie zu den Schwermetallabfällen gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Überlegen Sie sich zunächst selbst, welche Reaktionen stattgefunden haben könnten. Sollten Sie Schwierigkeiten dabei haben, helfen Ihnen die Auswertungshinweise auf der folgenden Seite weiter.
2. Ergänzen Sie zum besseren Verständnis die Reaktionsgleichungen in den Auswertungshinweisen mit Oxidationszahlen und Elektronenübergängen.

Auswertungshinweise:

1. $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}_2\text{O}$
2. $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O}$
4. $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$

KMnO_4 ist ein starkes Oxidationsmittel. Eine KMnO_4 -Maßlösung kann daher eingesetzt werden, um den Gehalt einer Lösung eines Reduktionsmittels wie Sulfit oder Fe^{2+} zu bestimmen. Auch H_2O_2 , selbst als starkes Oxidationsmittel bekannt, kann von dem noch stärkeren Oxidationsmittel KMnO_4 oxidiert werden. Oxalsäure ist das Reagenz der Wahl, um den Titer einer KMnO_4 -Lösung zu bestimmen, womit gleichzeitig exemplarisch gezeigt ist, dass KMnO_4 auch organische Wasserinhaltsstoffe zerstören kann.

Unter Umweltschutzgesichtspunkten kann man die Reaktionen 1 und 3 folgendermaßen interpretieren: Oxidationsmittel wie Permanganat, die stark wassergefährdend sind, können mittels geeigneter Reduktionsmittel wie Sulfit oder Fe^{2+} entgiftet werden, denn die resultierenden Mn^{2+} -Ionen sind ungiftig.

5. $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
6. $2 \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{[\text{MnO}_2]} \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Wasserstoffperoxid kann im alkalischen Medium z.B. zweiwertiges Mangan zu vierwertigem oxidieren. Braunstein ist ein besonders aktiver Katalysator für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid (Oxidationsstufe des Sauerstoffs –I) zu dem stabileren Disauerstoff und Wasser (Oxidationsstufen des Sauerstoffs 0 bzw. –II). Die Reaktion kann zur Darstellung kleiner Mengen O_2 im Labor ausgenutzt werden.

7. $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Der Vergleich dieser Reaktion mit der Reaktion 4 zeigt, dass Braunstein ein Zwischenprodukt bei der Reduktion von siebenwertigem Mangan zum zweiwertigen ist.

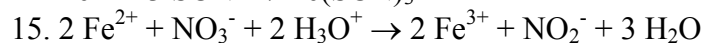
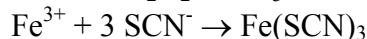
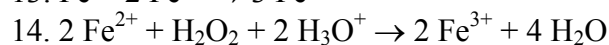
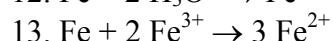
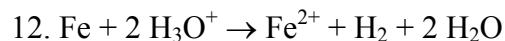
8. $2 \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{I}_2 + \text{SO}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$
9. $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
10. $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{I}^- + 16 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{I}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$

Wasserstoffperoxid bzw. Permanganat oxidieren Iodid in saurem Medium zu elementarem Iod, das mit Stärke einen tiefblau gefärbten Einlagerungskomplex liefert. Mit Reduktionsmitteln wie Schwefeldioxid oder Thiosulfat bildet sich Iodid zurück. Die Reaktion von Iod mit Thiosulfat spielt in der Iodometrie die zentrale Rolle (z.B. zur Bestimmung des Gehaltes einer Lösung an Peroxid oder Permanganat). Sie werden darüber an den folgenden Praktikumstagen mehr erfahren.

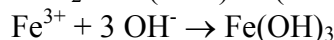
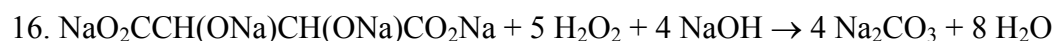
11. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Das Thiosulfat, in dem ein Schwefelatom in der Oxidationsstufe +VI und das andere in der Oxidationsstufe –II vorliegt, reagiert im sauren Medium zu elementarem Schwefel

(Oxidationsstufe 0) und SO_2 , dem Anhydrid der schwefligen Säure, was am auftretenden stechenden Geruch bemerkbar ist.

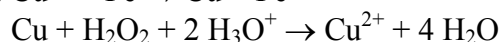
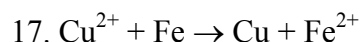


Das unedle Eisen kann von Protonen zum zweiwertigen oxidiert werden. Gleichzeitig entsteht Wasserstoff. Dreiwertiges Eisen komproportioniert mit elementarem Eisen zu zweiwertigem. Dies ist daran zu erkennen, dass sich die gelbe FeCl_3 -Lösung aufhellt. Zewertiges Eisen wird von Wasserstoffperoxid zu dreiwertigem oxidiert, das mit Thiocyanat eine rote, lösliche Verbindung bildet (typischer Nachweis für Fe^{3+} -Ionen). Zewertiges Eisen reagiert hingegen nicht mit Thiocyanat. Um sicherzustellen, dass die eingesetzte FeSO_4 -Lösung frei von Fe^{3+} -Ionen ist (die können sich nämlich durch Einwirkung von Luftsauerstoff leicht bilden), wird vorab etwas elementares Eisen zugesetzt, das eventuell vorliegendes Fe^{3+} wie in Versuch 13 reduzieren würde. Ähnlich wie Wasserstoffperoxid vermag auch Salpetersäure das zewertige Eisen zu oxidieren.



Dreiwertiges Eisen lässt sich im alkalischen Medium quantitativ als Hydroxid fällen. Wenn jedoch starke Komplexbildner wie Weinsäure in der Lösung vorliegen, maskieren diese das Eisen, so dass eine Fällung verhindert wird. Erst wenn die organischen Liganden z.B. mittels Wasserstoffperoxid oxidativ zerstört worden sind, kann das Eisen mit den OH^- -Ionen in Wechselwirkung treten und schwerlösliches Eisen(III)hydroxid bilden. Der Versuch spiegelt eine Möglichkeit der Behandlung organisch belasteter Wässer wider, die in ähnlicher Weise auch im Umweltschutz und bei der Trinkwassergewinnung zur Anwendung kommt.

Die bei der Reaktion zu beobachtende Gasentwicklung ist auf eine metallkatalysierte Zersetzung eines Teils des Wasserstoffperoxids zu Wasser und Sauerstoff wie in Reaktion 6 zurückzuführen.



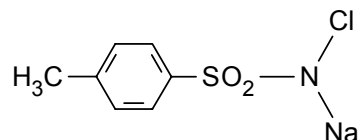
Das unedle Metall Eisen kann das edlere Metall Kupfer aus seiner Ionenlösung ausfällen. Diese Reaktion beschreibt eine in der Technik angewandte Methode zur Kupfergewinnung (Zementation). Überschüssiges Eisen löst sich in dem sauren Medium unter Bildung von FeSO_4 und Wasserstoff auf (vgl. Reaktion 12). Das „Zementkupfer“ löst sich in Schwefelsäure unter oxidierenden Bedingungen (H_2O_2) zu CuSO_4 auf, welches aufgehoben und direkt wiederverwendet werden kann. [17]

2. Redoxchemie der Halogene

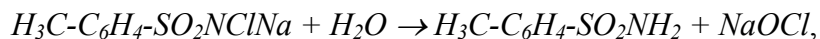
Die Stoffklasse der Halogene und ihre vielseitige Redoxchemie ist ein wichtiges Thema des Chemieunterrichts. Nachteilig ist jedoch, dass der Umgang mit Chlor aus einer Druckflasche oder flüssigem Brom bei Schülerexperimenten ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. Im

Folgenden sollen daher Versuche mit Chlor- und Bromwasser durchgeführt werden, bei denen die Halogene durch Ansäuern stabiler wässriger Ausgangslösungen von Chloramin T bzw. einer Bromat/Bromid-Mischung erzeugt und direkt in Folgereaktionen verbraucht werden. Die Konzentrationen sind so eingestellt, dass keine nennenswerten Chlor- und Brommengen entweichen.

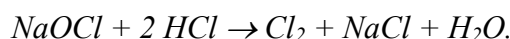
Chloramin T (Natrium-N-Chlor-4-toluensulfonamid)



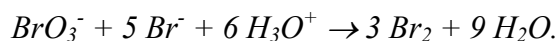
ist als Pulver und in Tabletten handelsüblich und wird als Desinfektionsmittel in Krankenhäusern und Schwimmbädern verwendet. Es ist ungiftig, in Wasser leicht, jedoch in organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Der Stoff wird durch Wasser hydrolysiert. Dabei entsteht Natriumhypochlorit,



das mit Salzsäure zu elementarem Chlor komproportioniert werden kann:



Aus einer wässrigen *Bromat/Bromid-Mischung* bildet sich im sauren Medium durch Komproportionierung elementares Brom:



Die wässrige (nicht angesäuerte) Chloramin-T- bzw. Bromat/Bromid-Lösung ist haltbar und nicht korrosiv.

Stellen Sie sich auch hier zunächst in Gruppenarbeit ein Flaschenset für jeweils etwa 4 Studenten her.

Geräte:

Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Sammelgefäß (500 ml) für Versuchsreste

Chemikalien:

In Tropffläschen jeweils etwa 50-100 ml folgender Lösungen: 5%ige wässrige Chloramin-T-Lösung, Bromat/Bromid-Lösung (27,8 g KBr und 2,78 KBrO₃ zu 1 l lösen; ergibt beim Ansäuern eine 0,05 molare Bromlösung), 1%ige KBr-Lösung, 1%ige KI-Lösung, 3%ige Salzsäure, 3%ige Schwefelsäure, 0,1%ige Methylorangelösung, gesättigte Na₂S₂O₃-Lösung
Außerdem: wasserfreies Na₂SO₄, Petrolether

Durchführung:Reaktion von Chlor mit Bromid

2 ml Chloramin-T-Lösung werden in einem Reagenzglas mit 8 Tropfen Salzsäure und danach mit 10-15 Tropfen KBr-Lösung versetzt.

Die Reaktionslösung wird mit etwa 1 ml Petrolether überschichtet und leicht geschüttelt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Reaktion von Chlor mit Jodid

2 ml Chloramin-T-Lösung werden in einem Reagenzglas mit 8 Tropfen Salzsäure und danach mit 10-15 Tropfen KI-Lösung versetzt.

Die Reaktionslösung wird mit etwa 1 ml Petrolether überschichtet und leicht geschüttelt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Reaktion von Brom mit Jodid

2 ml Bromat/Bromid-Lösung werden in einem Reagenzglas mit 10 Tropfen Schwefelsäure und danach mit 10 Tropfen KI-Lösung versetzt.

Die Reaktionslösung wird mit etwa 1 ml Petrolether überschichtet und leicht geschüttelt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Bleichwirkung von Chlor

In ein Reagenzglas werden ca. 5 ml entmin. Wasser, 3 Tropfen Methylorangelösung und 10 Tropfen Salzsäure gegeben. Die rote Lösung wird dann tropfenweise mit der Chloramin-T-Lösung bis zur Entfärbung versetzt.

Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben.

Bleichwirkung von Brom

In ein Reagenzglas werden ca. 5 ml entmin. Wasser, 3 Tropfen Methylorangelösung und 10 Tropfen Schwefelsäure gegeben. Die rote Lösung wird dann tropfenweise mit der Bromat/Bromid-Lösung bis zur Entfärbung versetzt.

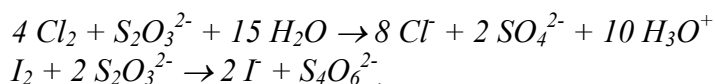
Die Versuchsreste werden in das im Abzug stehende Sammelgefäß gegeben. [17]

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf. Notieren Sie auch die Oxidationszahlen und Elektronenübergänge.
2. Was lässt sich über die Oxidationswirkung der Halogenide aussagen?

Entsorgung:

Die Reste der Extraktionsversuche werden gesammelt und folgendermaßen aufgearbeitet. Durch Schütteln mit Thiosulfat-Lösung wird noch vorhandenes Halogen zu ungiftigem Halogenid reduziert (Entfärbung). Gleichzeitig entsteht ebenfalls ungiftiges Sulfat bzw. Tetrathionat:



Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase in das Sammelgefäß für Säuren und Laugen gegeben und die organische Phase in den Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

Exkurs

Petrischalenexperimente in der Overhead-Projektion

Eine gute Möglichkeit, Versuche vor großen Gruppen zu demonstrieren, bietet die Overheadprojektion. Hier werden als Reagenzgefäße Petrischalen verwendet, die eine ebene Fläche aufweisen. Als Reagenzien bieten sich alle Lösungen an, die eine Transmission von Licht erlauben. Besonders farbige Lösungen sind hier effektiv. Des weiteren können mit dieser Methode auch Gasentwicklungen beobachtet und Niederschläge sichtbar gemacht werden. Letztere erscheinen jedoch an der Projektionswand stets dunkel.

Im Folgenden werden einige Petrischalenexperimente zum Thema „Redoxreaktionen“ beschrieben. Im Kapitel „Elektrochemie“ werden Sie weitere Beispiele kennen lernen. [36]

Elektronenaffinität der Halogene (Verdrängungsreihe)

Chemikalien und Geräte:

„Chlorkuh“ (Stativ mit Klammer und Muffe, U-Rohr mit seitlichen Stützen und Fritte, 2 Kohleelektroden in durchbohrten Gummistopfen, 2 lange Experimentierkabel, Stelltrafo mit 0-20 V Gleichstrom, 2 rechtwinklig gebogene Glasröhrchen mit Luftballonverschluss, 2 Gummischlauchstücke (ca. 5 cm lang) zum Anschluss der Glasröhrchen an das U-Rohr, 1-ml-Spritze mit Kanüle, 10-ml-Spritze mit Kanüle), Petrischale dreigeteilt, halbkonz. Salzsäure, Kaliumchlorid-Lösung (w = 10%), Kaliumbromid-Lösung (w = 10%), Kaliumiodid-Lösung (w = 3%), evtl. Stärke-Lösung, Brom

Durchführung:

In der „Chlorkuh“ wird durch Elektrolyse von Salzsäure Chlor erzeugt. Füllen Sie die drei Halogenid-Lösungen in die Felder der geteilten Schale. Ziehen Sie dann an der Anodenseite der „Chlorkuh“ Chlor auf die Spritze auf und düsen Sie jeweils einige Bläschen in die Halogenid-Lösungen auf dem Overhead-Projektor ein. In dieselben Lösungen können Sie auch Bromdampf injizieren, den Sie aus der Bromvorratsflasche auf eine 10-ml-Spritze aufziehen.

Verhalten innerhalb einer Gruppe (Alkalimetalle)

Chemikalien und Geräte:

3 Porzellanschalen, Messer, Pinzette, Petrischale dreigeteilt mit Spritzschutz aus Kartonstreifen, 2 Pasteurpipetten mit Hütchen, Neutraltensid-Lösung, Phenolphthalein-Lösung, Lithium, Natrium, Kalium, Spritzflasche mit entmin. Wasser

Durchführung:

Füllen Sie in die Drittelfelder der präparierten Petrischale Wasser und geben Sie je einige Tropfen Neutraltensid und Phenolphthalein-Lösung zu. Werfen Sie dann kleine Stücke (besonders klein beim Kalium) der Alkalimetalle hinein (ein Drittelfeld pro Alkalimetall).

Oxidation von Fe^{2+} **Chemikalien und Geräte:**

Petrischale dreigeteilt, Spatel, 2 Pasteurpipetten mit Hütchen, 1-ml-Spritze, Eisen(II)-sulfat-Lösung (Fe^{3+} -frei, auf Eisenpulver angesetzt und mit etwas verd. Schwefelsäure angesäuert), Kaliumthiocyanat, Wasserstoffperoxid-Lösung (3%ig), Silbernitrat-Lösung ($w = 5\%$), Chlor aus der „Chlorkuh“ (s.o.)

Durchführung:

Füllen Sie Fe^{3+} -freie Eisen(II)-sulfat-Lösung in die Drittelfelder und streuen Sie mit dem Spatel jeweils einige Kaliumthiocyanat-Kristalle ein (wenn hier schon eine schwache Rotfärbung eintritt, sollte das Experiment dennoch fortgesetzt werden, mit dem Ziel, als eindeutigen Fe^{3+} -Nachweis nur die sehr intensive Rotfärbung anzuerkennen). Als Oxidationsmittel werden zugesetzt: einige Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung, einige Tropfen Silbernitrat-Lösung und einige Chlorbläschen aus der 1-ml-Spritze, die zuvor an der „Chlorkuh“ mit Chlor betankt wurde.

Reduktion von Fe^{3+} **Chemikalien und Geräte:**

Petrischale dreigeteilt, Spatel, 2 Erlenmeyerkolben (enghalsig, 250 ml), Spritzflasche mit entmin. Wasser, Eisen(III)-chlorid, rotes Blutlaugensalz, Zinkgranalien, Kaliumiodid, Eisen(II)-sulfat

Durchführung:

Füllen Sie in die Drittelschalen A und B jeweils stark verdünnte Eisen(III)-chlorid-Lösung sowie jeweils etwas Blutlaugensalz-Lösung. In der Teilschale C legen Sie Eisen(II)-sulfat-Lösung vor. Geben Sie zur Teilschale C einige Kristalle des roten Blutlaugensalzes (Blindprobe), in die Teilschale A eine Zinkgranalie sowie in die Teilschale B einige Kaliumiodid-Kristalle.

Reduktion von Permanganat in saurer Lösung**Chemikalien und Geräte:**

Petrischale dreigeteilt, Spatel, 1 Pasteurpipette, Kaliumpermanganat-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$), verd. Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid-Lösung (3%), Natriumsulfit, Natriumnitrit

Durchführung:

Gießen Sie in die Drittelschalen Permanganat-Lösung und säuern Sie jeweils mit verd. Schwefelsäure an. Geben Sie dann in die erste Teilschale einige Tropfen Wasserstoffperoxid-Lösung, in die nächste einige Natriumsulfit- und in die dritte einige Natriumnitrit-Kristalle.

Grundlagen der Manganometrie (Rücktitration)**Chemikalien und Geräte:**

Petrischale zweigeteilt mit Deckel, Spatel, Oxalsäure-Lösung (gesättigt), Kaliumpermanganat

Durchführung:

Gießen Sie in die eine Schalenhälfte die Oxalsäure-Lösung, in die andere das Kalkwasser, Geben Sie zur Oxalsäure eine kleine Spatelspitze Kaliumpermanganat-Kristalle und verschließen Sie die Schale mit dem Deckel.

Bezugsquellen für Petrischalen:

Petrischalen aus Polystyrol mit und ohne Teilung:

Greiner GmbH, Maybachstr. 2, D-72636 Frickenhausen

Petrischalen aus Glas mit und ohne Teilung (auch Vierfachteilung):

August Hedinger, Postfach 600262, D-70302 Stuttgart-Wangen

6.2 Durchführung quantitativer Analysen

17.-18. Halbtage

Bei quantitativen Analysen kann man auch Redoxreaktionen heranziehen. Die am häufigsten verwendeten Methoden sind dabei die *permanganometrischen* und die *iodometrischen Titrations*.

Im ersten Fall arbeitet man meistens im sauren Medium und benutzt eine Kaliumpermanganat-Lösung als Maßreagenz. Bei Zutropfen oxidiert diese die zu analysierende Substanz. Mangan wird dabei zu farblosem Mn^{2+} reduziert. Der Äquivalenzpunkt wird dadurch sichtbar gemacht, dass überschüssiges Permanganat nicht mehr reduziert wird und sich dadurch die Analysenlösung violett färbt.

Bei der iodometrischen Titration fungiert meistens Iod als oxidierendes Reagenz. Es kann entweder direkt titriert werden oder entsteht in situ durch Ansäuern einer KI/KIO_3 -Lösung. Der Äquivalenzpunkt wird durch Bildung des blauen Iod-Stärke-Komplexes erkennbar. Bei Rücktitrationen wird überschüssiges Iod mit Thiosulfat-Lösung titriert. Dieses reduziert das Iod zu Iodid.

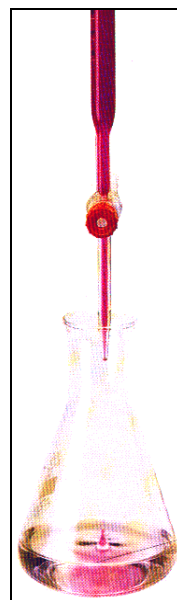


Abb. 6.1 Titration mit Kaliumpermanganat-Lösung.

Sie sollen an den folgenden zwei Praktikumstagen eine permanganometrische und eine iodometrische Titration als zu bewertende Lehranalysen sowie zwei anwendungsorientierte Analysen durchführen, wobei Sie unter den angebotenen Vorschriften auswählen können.

6.2.1 Permanganometrische Titrations

Informatives über Kaliumpermanganat:

Kaliumpermanganat ist ein starkes Oxidationsmittel. Arbeitet man mit diesem Stoff, dann sind braune Flecken von Braunstein (MnO_2) nicht zu vermeiden.

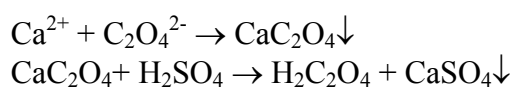
Zur Fleckentfernung wird folgendes empfohlen [4]:

Gepulvertes Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) auf den Fleck streuen, mit verd. Salzsäure benetzen und mit viel Wasser abspülen. Auch mit Oxalsäure lässt sich die Entfernung erreichen. Bei empfindlichem Untergrund ist ein Gemisch aus verd. Essigsäure und Wasserstoffperoxid zu empfehlen.

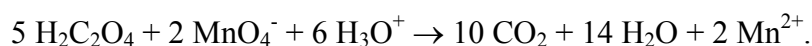
Überschüssige Kaliumpermanganat-Lösungen werden reduziert (z.B. in schwefelsaurer Lösung mit Wasserstoffperoxid) und können dann in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben werden.

Lehranalyse:**Analyse einer Calcium-Lösung**

Die Bestimmung beruht darauf, dass Calcium-Ionen in schwach ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumoxalat als Calciumoxalat ausgefällt werden. Dieser Niederschlag wird quantitativ abfiltriert und mit Schwefelsäure umgesetzt.



Die dabei entstehende freie Oxalsäure reagiert in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat nach

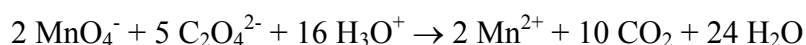


Der Calciumoxalat-Niederschlag darf nur mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden, da die Löslichkeit von Calciumoxalat bei 18 °C 0,6 mg/100 g H₂O beträgt.

Bestimmung des Titers:

Kaliumpermanganat-Lösungen sind nicht sehr lange haltbar, da Permanganat-Ionen sogar mit Staub, Glasbestandteilen etc. reagieren. Da Licht diese Reaktionen beschleunigt, werden Kaliumpermanganat-Lösungen in dunklen Glasflaschen aufbewahrt. Trotzdem kann nach einer gewissen Zeit nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Konzentration an Permanganat-Ionen mit der Angabe auf der Flasche übereinstimmt. Man muss daher vor jeder Titration den so genannten *Titer* der Lösung bestimmen. Dies erfolgt durch Titration mit Natriumoxalat, das sich sehr genau einwiegen lässt.

Die Titereinstellung beruht auf folgender Redoxgleichung:

**Arbeitsvorschrift:**

Man wägt drei oder vier Proben von ungefähr 0,15 bis 0,2 g getrocknetes Natriumoxalat ab. Jede Probe wird in etwa 200 ml Wasser gelöst, die Lösung mit je 10 ml Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure 1:4 verdünnt) angesäuert und auf 75 bis 85 °C erwärmt.

Anschließend wird mit der Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Dabei sollte zunächst langsam zutropft werden, da die Reaktion zu Beginn nicht sehr schnell abläuft. Erst wenn sich Mn²⁺-Ionen gebildet haben, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, da diese katalytisch wirken. Der Endpunkt gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Permanganat-Lösung nicht mehr entfärbt wird, sondern der Lösung eine schwach rotviolette Färbung erteilt, die etwa 15 Sekunden erhalten bleiben sollte.

Nach einiger Zeit kann sich eine austitrierte Lösung wieder entfärben. Dies erklärt sich nicht nur aus dem Zutritt oxidierbarer Substanzen aus der Luft, sondern auch dadurch, dass die im Verlauf der Titration entstandenen Mangan(II)-Ionen ihrerseits die Permanganat-Ionen langsam reduzieren.

Berechnung des Titors t:

Es gilt: $t = V(\text{soll})/V(\text{ist})$

mit $V(\text{soll})$ = Volumen an MnO_4^- , welches gemäß Berechnung zugetropft werden sollte
 $V(\text{ist})$ = Volumen an MnO_4^- , welches tatsächlich zugetropft wurde.

Der Titer t sollte einen Wert von ungefähr 1 besitzen. Er ist bei weiteren Titrationen stets mit dem zugetropften Volumen zu multiplizieren, um einen exakten Wert zu erhalten.

Geräte:

Becherglas (400 ml), Vollpipette (25 ml), Bürette (50 ml), Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (50 ml), Filtriergestell, Weißbandfilter

Chemikalien:

Kaliumpermanganat-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$), konz. Schwefelsäure, verd. Salzsäure, konz. Ammoniak-Lösung, Ammoniumoxalat-Lösung ($c = 0,05 \text{ mol/l}$), Indikatorpapier

Durchführung:

25 ml der Analysenlösung werden mit einer Vollpipette in ein Becherglas (400 ml) pipettiert, mit 15 ml verd. Salzsäure versetzt und etwa zehn Minuten gekocht (das verdampfte Wasser muss wieder aufgefüllt werden). Man lässt weiter sieden und macht durch tropfenweises Zugabe von Ammoniak alkalisch, was mit Indikatorpapier nachgeprüft werden sollte. Die Calcium-Ionen werden unter weiterem Sieden mit 90 bis 95 °C heißer Ammoniumoxalat-Lösung als Calciumoxalat ausgefällt. Die Vollständigkeit der Fällung wird überprüft.

Man lässt eine Stunde stehen, filtriert den Niederschlag quantitativ mit einem Weißbandfilter ab und wäscht ihn mehrmals mit wenig kaltem Wasser oxalatfrei. Danach wird der Filter vorsichtig geöffnet, in einen Erlenmeyerkolben gegeben, mit 50 ml Schwefelsäure (konz. H_2SO_4 1:4 mit H_2O verdünnt) versetzt und unter Schütteln der Niederschlag umgesetzt. Der Filter wird mit etwas entmin. Wasser abgespült und aus dem Erlenmeyerkolben entfernt. Nach Zugabe von 300 ml entmin. Wasser wird mit Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bleibenden violetten Färbung titriert.

Fragen und Aufgaben:

1. Warum müssen Sie in der Hitze arbeiten?
2. Wie viel Calcium enthält Ihre Lösung?
3. Nennen Sie eine alternative Analyseverfahren zur Calciumbestimmung.

Anwendungsorientierte Analysen:**1. Bestimmung von Wasserstoffperoxid**

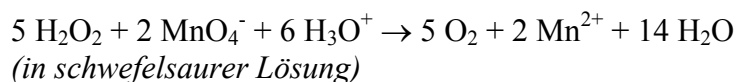
Handelsübliche Wasserstoffperoxid-Lösungen haben einen Gehalt von 30 % (Masseprozent). Wie Sie jedoch bereits wissen, zerfällt Wasserstoffperoxid leicht zu Wasser und Sauerstoff:



Dies ist besonders bei hohen Temperaturen, der Anwesenheit von Metall-Ionen und Licht sowie im alkalischen Medium der Fall. Man sollte daher Wasserstoffperoxid stets in dunklen Flaschen und möglichst gekühlt aufbewahren.

Bei dieser Analyse sollen Sie den tatsächlichen Gehalt der im Labor ausstehenden Wasserstoffperoxid-Lösungen ermitteln. Sie machen dies mit Hilfe einer Kaliumpermanganat-Maßlösung. Mit dieser Methode ist es beispielsweise auch möglich, den Gehalt an H_2O_2 in Haarfärbemitteln zu bestimmen.

Die Analyse beruht auf folgender Reaktion:

**Geräte:**

Messkolben (100 ml), Vollpipette (20 ml), Bürette (50 ml), Messzylinder (10 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml)

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid-Lösung, Kaliumpermanganat-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$, dies entspricht einer 0,1 N Lösung), konz. Schwefelsäure

Probenvorbereitung:

Die wasserstoffperoxidhaltige Stoffportion ist so zu bemessen, dass nach dem Lösen und Auffüllen mit entmin. Wasser in dem Messkolben (100 ml) etwa $0,2 \text{ g} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}_2$ vorliegen.

Durchführung:

Je 20 ml der vorbereiteten Analysenlösung werden mit einer Vollpipette in drei 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit entmin. Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 100 ml verdünnt.

Unter Schütteln werden vorsichtig jeweils 30 ml Schwefelsäure (konz. Schwefelsäure 1:2 verdünnt) zugegeben. Dann wird mit Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Die entstehende Violett-färbung soll ca. 15 Sekunden erhalten bleiben.

Auswertung:

1 ml KMnO_4 -Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$) entspricht 1,701 mg H_2O_2 .

Fragen und Aufgaben:

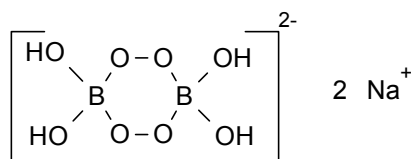
1. Wie kommt man auf den Faktor 1,701 in der Auswertung?
2. Berechnen Sie den Gehalt an Wasserstoffperoxid. (*Hinweis: Unter Umständen kann er über 30 % liegen. Dies beruht auf Messungenauigkeiten beim Abfüllen der Laborflaschen, da hierbei nicht so exakt gearbeitet werden muss.*)
3. Könnte man die Schwefelsäure auch durch Salzsäure ersetzen?
4. Warum gibt man die Schwefelsäure in die Analysenlösung und nicht gleich in die Maßlösung?

2. Bestimmung des Aktivsauerstoffs im Bleichmittel Natriumperborat

Wie Sie bereits erfahren haben, enthalten Waschmittel Bleichmittel, um nicht lösliche Flecken wie Blut, Rotwein etc. aufzuhellen (s. Projekt „Wasserhärte“ im Kapitel „Komplexchemie“). Das am häufigsten verwendete Bleichmittel ist Natriumperborat, dessen Gehalt an „Aktivsauerstoff“ Sie bestimmen sollen.

Informatives über Natriumperborat [4]:

Natriumperborat-Tetrahydrat (Summenformel nach Packungsangabe: $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) liegt in festem Zustand als cyclisches Peroxoborat vor:

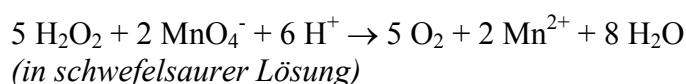


Exakter ist daher die Formel $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Die alkalische wässrige Lösung gibt wie H_2O_2 nach längerem Stehen langsam Sauerstoff ab, der Farbstoffe oxidieren und somit bleichen kann. Durch Erwärmung wird die Sauerstoff-Entwicklung beschleunigt.

Verwendung: Natriumperborat wird seit 1907 als Oxidations- und Bleichmittel vor allem in Waschmitteln, ferner in Reinigungs-, Geschirrspül- und Munddesinfektionsmitteln, Gebissreinigern, Fleckentfernern u.ä. verwendet. Natriumperborat dient auch zum Bleichen von Stroh, Elfenbein, Schwämmen, Wachs, Textilien, Seifen sowie zum Nachoxidieren von Küpen- und Schwefel-Farbstoffen.

Das cyclische Peroxoborat (s. obige Formel) kann 2 Äquivalente O_2 zur Verfügung stellen. Nicht cyclisiertes Natriumperborat liefert demnach wie H_2O_2 1 Äquivalent O_2 . Die Bestimmung des Natriumperborat-Gehalts beruht nun auf folgender Reaktion:



Der Einfachheit halber wird Natriumperborat durch H_2O_2 ersetzt.

Geräte:

Reagenzglas, Spatel, Messkolben (100 ml), Messzylinder (10 ml), Vollpipette (20 ml), 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Bürette (50 ml)

Chemikalien:

Methylrot, Natriumperbora-Tetrahydrat, Schwefelsäure (20%ig), Kaliumpermanganat-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$, dies entspricht einer 0,1 N Lösung), Mangan(II)-sulfat-Lösung (etwa 3%ig)

Vorversuch:

Um die bleichende Wirkung von Natriumperborat zu beobachten, geben Sie etwas von dieser Substanz in Methylrot-Lösung.

Herstellen der Stammlösung:

Etwa 0,7 g Natriumperborat-Tetrahydrat werden genau abgewogen und mit entmin. Wasser in einen 100-ml-Messkolben überführt. 10 ml Schwefelsäure werden vorsichtig dazugegeben. Eventuell muss dabei gekühlt werden. Mit entmin. Wasser wird auf 100 ml aufgefüllt.

Durchführung:

Je 20 ml der Stammlösung werden in drei Erlenmeyerkolben pipettiert und auf etwa 100 ml verdünnt. Es werden jeweils 5 Tropfen Mangan(II)-sulfat-Lösung zugegeben. Dann wird mit Kaliumpermanganat-Lösung titriert. Die entstehende Violettfärbung soll ca. 15 s erhalten bleiben. [37]

Auswertung:

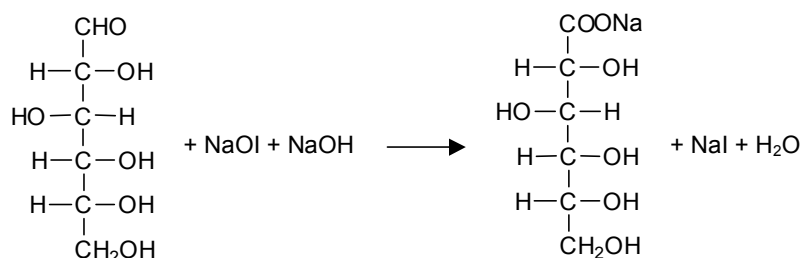
1 ml KMnO_4 -Lösung ($c = 0,02 \text{ mol/l}$) entspricht 7,693 mg Natriumperborat-Tetrahydrat.

Fragen und Aufgaben:

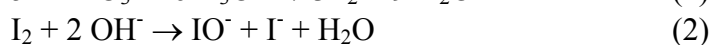
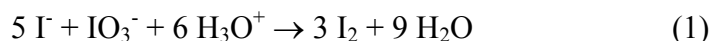
1. Wie kommt man auf den Faktor 7,693 in der Auswertung?
2. Berechnen Sie den Gehalt an Natriumperborat-Tetrahydrat.
3. Könnte man die Schwefelsäure auch durch Salzsäure ersetzen?
4. Warum gibt man die Schwefelsäure in die Analysenlösung und nicht gleich in die Maßlösung?
5. Warum wird Mangan(II)-sulfat-Lösung zugefügt?

6.2.2 Iodometrische TitrationsenLehranalysen:**1. Iodometrische Analyse einer Glucoselösung (800-1200 mg/100 ml)**

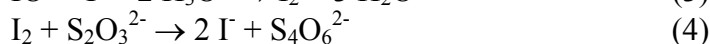
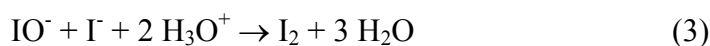
Bei der iodometrischen Bestimmung wird die Glucose (Traubenzucker) im Alkalischen durch Hypiodid zur Gluconsäure oxidiert:



Das dafür nötige Hypoiodid wird durch Synproportionierung von Iodid und Iodat und Alkalisieren der resultierenden Iod-Lösung erhalten:



Nach der Oxidation der Glucose wird angesäuert. Das überschüssige Iod kann nun mit Thiosulfat zurücktitriert werden:



Der Äquivalenzpunkt der Rücktitration wird dadurch deutlich, dass zugetropfte Stärkelösung keinen blauen Iod-Stärke-Komplex mehr bilden kann und dadurch entfärbt wird.

Führen Sie die Titration in Makro- und Halbmikrotechnik durch. Analysieren Sie jeweils drei Ansätze.

Herstellung der Iodat/Iodid-Maßlösung:

Es werden 1,783 g KIO_3 und 17,8 g KI eingewogen und in 500 ml Wasser gelöst. Dies entspricht nach Ansäuern einem Iod-Gehalt von 0,05 mol/l.

Bestimmung des Titers:

Auch bei der Iodometrie muss zunächst der Titer, d.h. der tatsächliche Gehalt der Maßlösung bestimmt werden. Dies erfolgt durch Titration einer definierten Menge mit Natriumthiosulfat-Lösung. Die Reaktionen verlaufen nach Gleichung (1) und (4).

Arbeitsvorschrift:

Es werden 20 bis 30 ml der Iodat/Iodid-Lösung in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 4 ml verd. Schwefelsäure angesäuert. Die nun braune Lösung wird mit Natriumthiosulfat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) bis zur Gelbfärbung und nach Zusatz von wenigen Tropfen Stärkelösung bis zur vollständigen Entfärbung titriert.

Berechnung des Titers t :

Es gilt: $t = V(\text{soll})/V(\text{ist})$

mit $V(\text{soll}) = \text{Volumen an } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{ welches gemäß Berechnung zugetropft werden sollte}$
 $V(\text{ist}) = \text{Volumen an } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{ welches tatsächlich zugetropft wurde.}$

Der Titer t sollte einen Wert von ungefähr 1 besitzen. Er ist bei weiteren Titrationen stets mit dem zugetropften Volumen zu multiplizieren, um einen exakten Wert zu erhalten.

Geräte:

Becherglas (200 ml), Messkolben (250 ml), Erlenmeyerkolben (300 ml) mit Schliff und Glasstopfen, Vollpipette (20 ml), Vollpipette (10 ml), Messzylinder (10 ml), Messzylinder (50 ml), Bürette (50 ml), 4 Tuberkulinspritzen (1 ml) mit Kanüle, 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), 3 Erlenmeyerkolben (50 ml)

Chemikalien:

Glucose, KI/KIO₃-Lösung (c = 0,1 mol/l, dies entspricht c(I₂)=0,05 mol/l), verd. Schwefelsäure, verd. Natronlauge, Na₂S₂O₃-Lösung (c = 0,1 mol/l), Stärkelösung

Durchführung:

20 ml (2 ml) KI/KIO₃-Lösung werden in den großen (kleinen) Erlenmeyerkolben gegeben und mit 4 ml (0,4 ml) Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Dann werden nacheinander 10 ml (1 ml) Zucker- und 15 ml (2 ml) Natronlauge zugegeben. Die Reaktionsmischung bleibt 30 Minuten verschlossen stehen. Anschließend werden 25 ml (3 ml) Schwefelsäure zugetropft. Die jetzt wieder rotbraune Lösung wird mit Thiosulfat-Lösung aus der Bürette (Tuberkulinspritze) bis zur Gelbfärbung und nach Zusatz von 1 ml (2 Tropfen) Stärkelösung bis zur Entfärbung titriert. [35]

Auswertung:

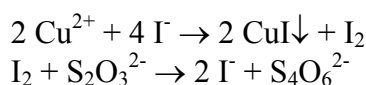
1 ml KI/KIO₃-Lösung (c = 0,1 mol/l) zeigt 9,008 mg Glucose an.

Fragen und Aufgaben:

1. Wie kommt man auf den Faktor 9,008 in der Auswertung?
2. Welchen Glucosegehalt konnten Sie bestimmen?

2. Iodometrische Analyse einer Kupfer-Lösung

Die iodometrische Analyse von Kupfer(II)salzen beruht auf der Reduktion des Cu²⁺ zu Cu⁺ durch Iodid. Das entstehende Iod wird durch Titration mit Natriumthiosulfat bestimmt.

**Geräte:**

Vollpipette (20 ml), 3 Erlenmeyerkolben (200 ml) mit Stopfen, Bürette (50 ml), Messpipette (5 ml)

Chemikalien:

konz. Schwefelsäure, Kaliumiodid, Natriumthiosulfat-Lösung (c = 0,1 mol/l), Stärkelösung

Durchführung:

20 ml der Cu²⁺-Ionen enthaltenden Analysenlösung werden in einem verschließbaren Erlenmeyerkolben mit entmin. Wasser auf 50 ml aufgefüllt und mit 2 ml konz. H₂SO₄ angesäuert. Zu dieser Lösung wird 1 g (genau abgewogenes) iodatfreies Kaliumiodid hinzugegeben, der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen und kurze Zeit geschüttelt.

Zur Bestimmung der Iodkonzentration wird mit 0,1 molarer Natriumthiosulfat-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung der Lösung titriert. Jetzt werden 2 ml Stärkelösung hinzugegeben und die Titration bis zum Verschwinden der Blaufärbung fortgeführt.

Auswertung:

1 ml Na₂S₂O₃-Lösung (c = 0,1 mol/l) zeigt 6,3546 mg Cu an.

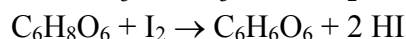
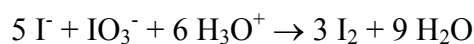
Fragen und Aufgaben:

1. Wie kommt man auf den Faktor 6,3546 in der Auswertung?
2. Welchen Kupfergehalt konnten Sie bestimmen?

Anwendungsorientierte Analysen:**1. Quantitative Bestimmung von Vitamin C**

L-Ascorbinsäure (Strukturformel s. *Eisenbestimmung in Nutella*) spielt als Konservierungsmittel und Vitamin vor allem in der Lebensmittel- und Biochemie eine große Rolle. Der Stoff wirkt reduzierend (antioxidierend, antitoxisch), was sich z.B. durch Entfärben einer Fe(SCN)₃-Lösung oder durch Aktivitätsverlust bei Lufteinwirkung, insbesondere im alkalischen Medium und katalysiert durch Metall-Ionen, demonstrieren lässt.

Der Vitamin-C-Gehalt einer Lösung kann durch Titration mit Kaliumiodat-Maßlösung bestimmt werden, wenn der schwefelsauren Ascorbinsäure-Lösung Iodid und Stärke zugesetzt wird.



Der Äquivalenzpunkt wird durch Blaufärbung (hervorgerufen durch einen Iod-Stärke-Komplex) sichtbar.

Führen Sie die Titration in Makro- und Halbmikrotechnik durch. Analysieren Sie jeweils drei Ansätze.

Geräte:

Mörser und Pistill, Messkolben (250 ml), Messzylinder (50 ml), Vollpipette (50 ml), 2 Tuberkulinspritzen (1 ml) mit Kanüle, 3 Erlenmeyerkolben (300 ml), 3 Erlenmeyerkolben (50 ml), Spatel, Bürette (50 ml)

Chemikalien:

Vitamin-C-Tablette, verd. Schwefelsäure, Kaliumiodid, Stärkelösung, KIO₃-Maßlösung (c = 0,1 mol/l)

Durchführung:

Eine Vitamin-C-Tablette wird zerkleinert, trocken in einen 250-ml-Messkolben überführt und dann mit etwa 20 ml Wasser angelöst. Erst nach Abklingen der anfangs heftigen Gasentwicklung wird weiteres Wasser zugegeben und der Kolben schließlich aufgefüllt. Nun werden 50 ml (2 ml) der Stammlösung in einen großen (kleinen) Erlenmeyerkolben gegeben und mit etwa 50 ml (10 ml) Wasser verdünnt. Die Lösung wird mit 10 ml (20 Tropfen) Schwefelsäure, einem Spatel (Mikrospatel) Kaliumiodid und 2 ml (5 Tropfen) Stärkelösung versetzt und dann mit der KIO_3 -Lösung bis zur Blaufärbung titriert. [35]

Auswertung:

1 ml KIO_3 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) zeigt 8,806 mg Ascorbinsäure an.

Fragen und Aufgaben:

1. Wie kommt man auf den Faktor 8,806 in der Auswertung?
2. Welchen Vitamin-C-Gehalt konnten Sie bestimmen? Vergleichen Sie den Wert mit der Packungsangabe.

Weiterführende Aufgabe

Die folgende Aufgabe dient der Übung und Vertiefung. Sie können sich zu Hause mit ihr näher auseinandersetzen. Versuchen Sie dabei zunächst, sie alleine zu lösen, bevor Sie sich den Lösungsvorschlag anschauen.

Vitamin-C-Analytik

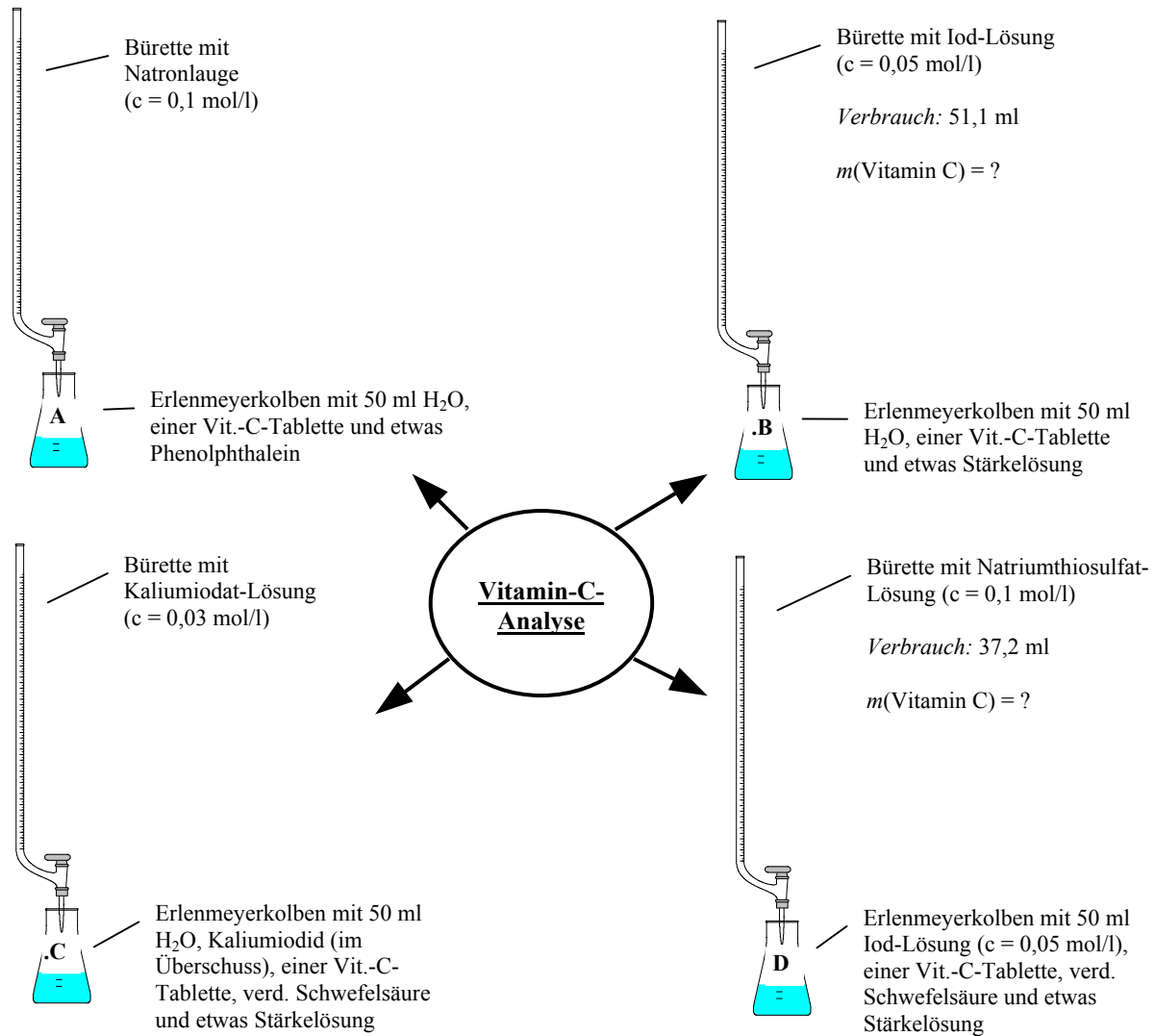
Zur Deckung des Vitamin-C-Bedarfs verwenden viele Menschen Vitamin-C-Brausetabletten. Auf einer Packung dieser Tabletten wurden folgende Angaben zur Zusammensetzung gemacht:

1 Tablette (4 g) enthält 225 mg Vitamin C. Weitere Zutaten: Zuckeraustauschstoff Sorbit, künstlicher Süßstoff Cyclamat, künstlicher Süßstoff Saccharin, natürliche Aromastoffe, Citronensäure, Natriumhydrogencarbonat, Farbstoff Riboflavin.

Eigenschaften von Vitamin C:

Vitamin C, Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), ist eine schwache, einbasige Säure. Sie wird leicht durch Oxidationsmittel zur Dehydroascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) oxidiert.

Zur *Analyse des Vitamin-C-Gehalts* und Überprüfung der Herstellerangaben können verschiedene titrimetrische Verfahren angewandt werden:

Aufgaben:

1. Geben Sie für alle vier Verfahren (A-D) jeweils die relevanten Reaktionsgleichungen an.
2. Berechnen Sie den Verbrauch an Natronlauge bzw. Kaliumiodat-Lösung für die Ansätze A und C.
3. Berechnen Sie $c(\text{Vitamin C})$ und die Anzahl der Vitamin-C-Tabletten in Ansatz B und D.
4. Geben Sie die Funktion der Stärke-Lösung in den Ansätzen B-D an.
5. Wodurch wird möglicherweise die Genauigkeit der Vitamin-C-Bestimmung nach den vier Verfahren (A-D) bei Verwendung von Vitamin-C-Tabletten beeinträchtigt?

Lösungsvorschlag:

1. Verfahren A: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_2\text{O}$
 Verfahren B: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{I}^-$
 Verfahren C: $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{I}^-$
 Verfahren D: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{I}^-$
 $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
2. Ansatz A:
 $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176 \text{ g/mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Vitamin C in einer Tablette:
 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,225 \text{ g} : 176 \text{ g/mol} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Natriumhydroxid zur Neutralisation: $n(\text{NaOH}) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Natronlaugeverbrauch:
 $V(\text{Natronlauge}) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 0,1 \text{ mol/l} = 0,0128 \text{ l bzw. } 12,8 \text{ ml}$

Ansatz C:

- $\Rightarrow$ Stoffmenge Vitamin C in einer Tablette:
 $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,225 \text{ g} : 176 \text{ g/mol} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Iod zur Oxidation: $n(\text{I}_2) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Kaliumiodat zur Iodbildung:
 $n(\text{KIO}_3) = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 3 = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Verbrauch Kaliumiodat-Lösung:
 $V(\text{KIO}_3\text{-Lösung}) = 4,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 0,03 \text{ mol/l} = 0,0142 \text{ l bzw. } 14,2 \text{ ml}$

3. Ansatz B:

- Verbrauch Iod-Lösung: $V(\text{I}_2\text{-Lösung}) = 51,1 \text{ ml}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Iod: $n(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 0,0511 \text{ l} = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Vitamin C in 50 ml Lösung: $n(\text{Vitamin C}) = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ $c(\text{Vitamin C}) = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol} : 0,05 \text{ l} = 0,0511 \text{ mol/l}$
 $\Rightarrow$ $m(\text{Vitamin C}) = 2,555 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 176 \text{ g/mol} = 0,45 \text{ g}$
 $\Rightarrow$ Anzahl Tabletten in der Lösung: $0,45 \text{ g} : 0,225 \text{ g} = 2$

Ansatz D:

- Verbrauch Natriumthiosulfat-Lösung: $V(\text{Natriumthiosulfat-Lösung}) = 37,2 \text{ ml}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Natriumthiosulfat: $n(\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,0372 \text{ l} = 0,00372 \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Iod, die nicht zur Oxidation von Vitamin C verbraucht wurde:
 $n(\text{I}_2) = 0,00372 : 2 \text{ mol} = 0,00186 \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ eingesetzte Stoffmenge Iod: $n(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/l} \cdot 0,05 \text{ l} = 0,0025 \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Iod, die zur Oxidation von Vitamin verbraucht wurde:
 $n(\text{I}_2) = 0,0025 \text{ mol} - 0,00186 \text{ mol} = 0,00064 \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ Stoffmenge Vitamin C in 50 ml Lösung: $n(\text{Vitamin C}) = 0,00064 \text{ mol}$
 $\Rightarrow$ $c(\text{Vitamin C}) = 0,00064 \text{ mol} : 0,05 \text{ l} = 0,0128 \text{ mol/l}$
 $\Rightarrow$ $m(\text{Vitamin C}) = 0,00064 \text{ mol} \cdot 176 \text{ g/mol} = 0,1126 \text{ g}$
 $\Rightarrow$ Anzahl Tabletten in der Lösung: $0,1126 \text{ g} : 0,225 \text{ g} = 0,5$

4. Die Stärke wird als Indikator für Iod verwendet, da Iod und Stärke eine intensiv blau gefärbte Einschlussverbindung bilden. Der Umschlag von Farblos nach Blau (Verfahren B und C) bzw. Blau nach Farblos (Verfahren D) zeigt jeweils den Endpunkt der Titration an.
5. Die Gegenwart von Citronensäure und Natriumhydrogencarbonat wird sich auf das Ergebnis der Säure-Base-Titration (Verfahren A) negativ auswirken. Je nach Menge bzw. Mengenverhältnis dieser beiden Stoffe wird die Genauigkeit der Vitamin-C-Bestimmung beeinträchtigt.
Das Vorhandensein zahlreicher organischer Stoffe in einer Vitamin-C-Tablette kann sich evtl. auch negativ auf das Ergebnis der Redoxtitration (Verfahren B-D) auswirken, da diese Stoffe möglicherweise ebenfalls durch Iod oxidiert werden. [18]

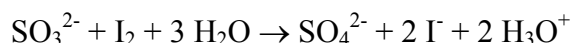
2. Iodometrische Bestimmung des Gehalts an schwefliger Säure in Wein

Das Schwefeln des Weins (Verbrennen von elementarem Schwefel oder Zusatz von Disulfiten) ist seit alters her eine bewährte (und immer noch nötige) Methode, um Wein längere Zeit lagern zu können. So wirkt die schweflige Säure bzw. Schwefeldioxid keimtötend, verhindert das Braunwerden, stoppt unerwünschte Enzymreaktionen usw.

Für Weißweine sind nach EG-Richtlinien 225 mg/l Schwefeldioxid erlaubt, bei Rotwein 175 mg/l. In geringen Mengen ist schweflige Säure unbedenklich, wobei aber der einzelne Organismus auf die gleiche Dosis unterschiedlich reagiert. Das „Schädelbrummen“ nach manchem Weingenuss ist u.a. auf das zugesetzte Schwefeldioxid zurückzuführen.

Der Gehalt an schwefliger Säure bzw. SO₂ in Wein wird folgendermaßen bestimmt:

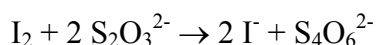
Die schweflige Säure wird mit einer bestimmten Menge Iod oxidiert:



Das dafür nötige Iod erhält man in saurer Lösung durch Synproportionierung von KIO₃ und KI:



Das überschüssige Iod wird nun mit Thiosulfat zurücktitriert:



Der Äquivalenzpunkt der Rücktitration wird dadurch deutlich, dass zugetropfte Stärkelösung keinen blauen Iod-Stärke-Komplex mehr bilden kann und dadurch entfärbt wird.

Geräte:

3 Erlenmeyerkolben (300 ml), Messzylinder (50 ml), Vollpipette (100 ml oder 50 ml), Vollpipette (10 ml), Bürette (50 ml)

Chemikalien:

Weißwein, verd. Natronlauge, verd. Schwefelsäure, KI/KIO₃-Lösung (c = 0,1 mol/l, dies entspricht c(I₂)=0,05 mol/l), Na₂S₂O₃-Lösung (c = 0,1 mol/l), Stärkelösung, Indikatorpapier

Durchführung:

100 ml Wein werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Um die Disulfitverbindungen zu hydrolysieren gibt man etwa 25 ml Natronlauge zu und wartet 15 min. Danach säuert man mit 50 ml Schwefelsäure an. Nun pipettiert man 10 ml KI/KIO₃-Lösung zu. Es entsteht eine braune Lösung. Das überschüssige Iod wird mit Thiosulfat-Lösung titriert. Ist die Lösung leicht gelb, wird etwas Stärkelösung hinzugegeben. Nun wird von Blau nach Farblos titriert. [38,39]

Auswertung:

1 ml KI/KIO₃-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) zeigt 3,203 mg SO₂ an.

Fragen und Aufgaben:

1. Wie kommt man auf den Faktor 3,203 in der Auswertung?
 2. Welchen SO₂-Gehalt konnten Sie bestimmen? Vergleichen Sie den Wert mit den EG-Richtlinien.
-

7 Elektrochemie

7.1 Einführung

Der letzte Abschnitt des Semesters beschäftigt sich mit *elektrochemischen Reaktionen*. Diese stellen einen Spezialfall der *Redoxreaktionen* dar. Hier werden die Reaktionspartner räumlich getrennt, was zur Folge hat, dass man den zwischen ihnen ablaufenden Elektronenfluss zur Erzeugung von elektrischem Strom nutzen kann. Angewendet wird dieses Prinzip beispielsweise in Batterien und Brennstoffzellen.

Bei Redoxreaktionen wird aber nicht immer nur elektrische Energie frei. Manchmal muss sie auch zugefügt werden, um eine Reaktion zu bewirken. Dies erfolgt in Elektrolysevorgängen, wie man sie beispielsweise von der Aluminium- oder Chlorgewinnung kennt sowie von der Galvanisierung von Metallgegenständen.

Zur Historie und Bedeutung der Elektrochemie schreibt Jansen [40]:

„Die Elektrochemie hat seit der Erfindung der ersten Batterie durch Volta (um 1800) einen stetigen Aufschwung genommen. Eine Reihe grundlegender Erkenntnisse über den Aufbau der Atome und die chemische Bindung (Ionentheorie) verdanken wir der Elektrochemie.

Arbeitsgebiete der Elektrochemie sind heute die großtechnischen Elektrolysen, z.B. zur Herstellung von Aluminium, Kupfer, Zink, Chlor und Natronlauge und die Entwicklung von Batterie-Systemen für verschiedenste Zwecke u.a. auch zum Fahrzeugantrieb bis hin zur Entwicklung sogenannter Brennstoffzellen, z.B. für die Apollo-Raumfahrten zum Mond. Aber auch die Verwendung von Brennstoffzellen zum Fahrzeugantrieb oder sogar zur Erzeugung elektrischer Energie in Kraftwerken wird intensiv erforscht. Neben diesen spektakulären Aspekten der Elektrochemie sind es eine Reihe von Analyseverfahren in chemischen Laboratorien, die auf wesentlichen Erkenntnissen der Elektrochemie beruhen, so z.B. die Leitfähigkeitstitation und die so genannte Potentiometrie...“

Im Verlauf der nächsten sechs Praktikumstage werden Sie vielfältige Aspekte der Elektrochemie kennen lernen. Sie werden sich dabei einer Arbeitsmethode bedienen, die ein Paradebeispiel für den Einstieg in offene Unterrichtsformen darstellt und sich daher an vielen Schulen auf dem Vormarsch befindet. Es handelt sich hier um die *Stationenarbeit*.

Stationenarbeit bedeutet, dass Sie als Studenten das in verschiedene Teilbereiche differenzierte Thema im Rahmen von Lernstationen selbstständig erarbeiten. Sie werden dafür im Praktikum an den einzelnen Tagen unterschiedliche Stationen vorfinden, an denen Informationsmaterialien ausliegen, Versuche durchgeführt und Fragen beantwortet werden. Um die Effektivität der Lernprozesse zu erhöhen, wird darauf geachtet, die Arbeitsmaterialien möglichst vielfältig zu gestalten. So werden nicht nur theoretische Grundlagen im Vordergrund stehen. Auch alltagsorientierte und historische Informationen spielen eine Rolle, und dies nicht nur in schriftlicher Form, sondern auch als Film etc...

Durch eigenes Tun lernen Sie damit nicht nur die Bereiche der Elektrochemie kennen, sondern auch eine Unterrichtsmethode, die Sie bereits bei Ihrem nächsten Schulpraktikum ausprobieren können.

7.2 Vorstellung der Arbeitsmethode „Stationenarbeit“

Stationenarbeit (Arbeit im Lernzirkel, Lernen an Stationen) ist mittlerweile eine der bekanntesten und beliebtesten Formen des offenen Unterrichts [16,41]. Dies dürfte ihrer

Vielseitigkeit und der großen Breite ihrer Einsatzmöglichkeiten zuzuschreiben sein. So wird Stationenarbeit häufig zur intensiven Übung zuvor im gemeinsamen Unterricht erarbeiteter Lerninhalte, wie z.B. mathematischer Operationen, Rechtschreibproblemen u.Ä. eingesetzt. Neben diesen *übenden Lernzirkeln* gibt es aber auch *thematische Lernzirkel*, die einen entdeckenlassenden Zugang zu einem bestimmten Thema bieten.

Die Idee der Stationenarbeit stammt ursprünglich aus dem Bereich des Sports. Die Übertragung dieser Unterrichtsform auf andere Lernbereiche erfolgte in den 80er- und 90er Jahren – zunächst für den Bereich der Grundschule, danach aber auch im Fachunterricht der Sekundarstufen.

Der Vorteil der Stationenarbeit bzw. offener Unterrichtsformen allgemein wird darin gesehen, dass das Lernen der Schülerinnen und Schüler durch das selbstständige, handlungsorientierte und dabei individuell auf die Bedürfnisse angepasste Arbeiten effektiver verläuft als in einem lehrerzentrierten und lehrgangsorientierten Unterricht, wie er beispielsweise beim Frontalunterricht abläuft. Wichtig bei der Stationenarbeit ist, dass die Lernmaterialien vielfältig und differenziert gestaltet werden. So wird den Schülern ermöglicht zu entscheiden, welche Aufgaben sie neben einem Pflichtteil zusätzlich je nach ihrem Vermögen bearbeiten wollen. Des weiteren sollen durch die Vielfalt der Materialien stets mehrere Lerneingangskanäle angesprochen werden, d.h. visuell, auditiv und kinästhetisch.

Da viele Schülerinnen und Schüler nur wenig an selbstständiges und eigenverantwortliches Lernen gewöhnt sind – an Grundschulen gehört es immer mehr zur Tagesordnung, wird dann aber in der Sekundarstufe I durch den lehrerzentrierten Unterricht sehr schnell wieder verlernt – sollten die Arbeitsmaterialien so vorstrukturiert werden, dass dem Schüler/der Schülerin nur kleine Schritte zur Selbst-/Eigenständigkeit abverlangt werden. Die Stationenarbeit wird auf diese Weise zum Sprungbrett für die Hochformen des offenen Unterrichts wie *Projektarbeit*, *Freiarbeit* und *Werkstattarbeit*.

Abschließend sollte allerdings angemerkt werden, dass Unterricht nicht allein von offenen Arbeitsformen lebt. Unterrichtsmethoden sollten stets vielfältig, nie einseitig angewandt werden. So ist Stationenarbeit allein auf die Dauer für die Schüler und die Lehrkraft ebenso langweilig und unmotivierend wie ständiger Frontalunterricht. *Erst die Mischung macht's!*

Ihre Arbeitsmaterialien erhalten Sie an den einzelnen Praktikumstagen an den jeweiligen Stationen. Viel Spaß!

Als Vorlage für das Kapitel dienten folgende Quellen:

- Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), *Chemie heute – Sekundarbereich II*, Schroedel, Hannover 1998
- Jansen, W., Kenn, M., Flintjer, B., Peper, R., *Elektrochemie*, Aulis, Köln 1994
- Tausch, M. (Hrsg.), *Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt*, Buchner, Bamberg 1993

7.3 Arbeitsmaterialien

Laufzettel

Station	Titel	Aufgabe	Erledigt
<i>19. Halbtage</i>			
Station 1	Grundlagen der elektr. Leitfähigkeit	Finden Sie heraus, von welchen Größen die elektrische Leitfähigkeit einer Salzlösung abhängt.	
Station 2	Konduktometrische Titrationen	Bestimmen Sie mit Hilfe einer konduktometrischen Titration den Hydrogencarbonat-Gehalt von Mineralwasser <u>oder</u> den Säuregehalt von Cola.	
Station 3	Elektrolyse und elektr. Strom durch deren Umkehrung	Zeigen Sie, dass durch räumliche Trennung von Reaktionspartnern elektr. Strom gewonnen werden kann und dass die Elektrolyse die Umkehrung einer solchen Reaktion ist.	
<i>20. Halbtage</i>			
Station 1	Elektrolyse und Faraday-Gesetze	Erarbeiten Sie sich mit Hilfe von schriftlichem Informationsmaterial die mathematischen Zusammenhänge zwischen Ladungs- und Stoffmenge.	
Station 2	Elektrogravimetrische Analyse von Kupfer oder Blei	Bestimmen Sie durch elektrolytische Abscheidung den Kupfer-/Blei-Gehalt einer Lösung (Lehranalyse).	
Station 3	Die Fällungs-/Redoxreihe der Metalle	Finden Sie heraus, welche Metall-Ionen sich von elementaren Metallen reduzieren lassen und welche nicht.	
Station 4	Das Daniell Element	Lernen Sie das bekannteste galvanische Element kennen.	
<i>21. Halbtage (Die Stationen müssen in der vorgegebenen Reihenfolge bearbeitet werden.)</i>			
Station 1	Die Spannungsreihe der Metalle – die Erweiterung der Fällungsreihe	Erarbeiten Sie eine Reihenfolge der Metalle.	
Station 2	Das Messen von Normalpotentialen und die Erweiterung der Spannungsreihe durch Nichtmetalle	Lernen Sie, wie Normalpotentiale mit der Wasserstoffelektrode gemessen werden, und ordnen Sie Nichtmetalle in die Spannungsreihe ein.	
Station 3	Die Silber-/Silberchlorid-Elektrode und die Elektrodenpotentiale weiterer Redoxpaare	Stellen Sie sich eine Silber-/Silberchlorid-Elektrode her und messen Sie weitere Elektrodenpotentiale.	
Station 4	Lernkontrolle	Wiederholen Sie das Erlernte.	

Station	Titel	Aufgabe	Erledigt
<i>22. Halbtage (Station 1 muss als erstes bearbeitet werden. Die Reihenfolge der übrigen Stationen ist beliebig.)</i>			
Station 1	Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials – Einführung der Nernst-Gleichung	Erarbeiten Sie sich mit Hilfe von zwei Versuchen die Nernst-Gleichung.	
Station 2	Funktionsweise der Glaselektrode	Finden Sie mit dem Informationsmaterial heraus, wie eine Glaselektrode, mit der man pH-Werte messen kann, funktioniert.	
Station 3	Potentiometrische Titrationsen	Bestimmen Sie den Gehalt einer Ag^+ -Lösung (Lehranalyse).	
Station 4	Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen	Machen Sie sich klar, dass einige Redoxreaktionen vom pH-Wert der Lösung abhängen.	
Station 5	Lernkontrolle	Wiederholen Sie das Erlernte.	
<i>23. Halbtage</i>			
Station 1	Elektrochemische Stromquellen – Batterien	Bauen Sie ein Modell für eine Trocken- und eine Zink/Luft-Batterie und erfahren Sie, welche Batterien es noch gibt.	
Station 2	Elektrochemische Stromquellen – Akkumulatoren	Bauen Sie ein Modell für einen Bleiakkumulator und lesen Sie mehr über Akkumulatoren.	
Station 3	Elektrochemische Stromquellen – Brennstoffzellen	Bauen Sie ein Modell für eine alkalische Brennstoffzelle.	
Station 4	Zersetzungsspannungen bei Elektrolysen und die Chlor-Alkali-Elektrolyse	Stellen Sie fest, dass sich Elektrolysespannungen nicht immer aus der Differenz der Potentiale ergeben, und lernen Sie eines der wichtigsten technischen Elektrolyseverfahren kennen.	
<i>24. Halbtage</i>			
Station 1	Aluminium-Herstellung	Lernen Sie mit Hilfe von schriftlichem Informationsmaterial und einem Film, wie in der Technik Aluminium hergestellt wird. Führen Sie anschließend in einem Versuch das Eloxal-Verfahren durch.	
Station 2	Kupfer-Gewinnung.	Lernen Sie mit Hilfe von schriftlichem Informationsmaterial und einem Film, wie in der Technik Kupfer gewonnen wird.	
Station 3	Korrosion und Korrosionsschutz	Lernen Sie die Vorgänge bei der Korrosion von Eisen kennen und erfahren Sie, wie man Korrosion zu verhindern versucht.	

19. Halbtage**Station 1: Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit****1.1 Einführung**

Die elektrische Leitfähigkeit ist an das Vorhandensein von beweglichen elektrisch geladenen Teilchen gebunden. In Metallen sind diese beweglichen Ladungsträger die Elektronen. In Lösungen oder in Salzschnelzen sind es Ionen. Metalle bezeichnet man daher auch als *Elektronenleiter*, Ionen-Lösungen und Salzschnelzen als *Ionenleiter*.

An dieser Station soll es um die elektrische Leitfähigkeit wässriger Ionen-Lösungen gehen. Dabei wird sich zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit von folgenden Faktoren abhängt:

- *Temperatur*
- *Konzentration der Lösungen*
- *Größe der hydratisierten Ionen*

Aber auch der Abstand und die Größe der Elektroden, die in die Lösungen eintauchen, haben einen Einfluss auf die Größe der elektrischen Leitfähigkeit.

Bevor Sie den ersten Versuch durchführen, machen Sie sich bitte mit der nötigen Theorie vertraut.

1.2 Theorie

In einem elektrischen Feld wandert jede Ionenart mit einer für sie charakteristischen *Ionengeschwindigkeit*. Man spricht hier auch von *Ionenbeweglichkeit*. Je größer die Ionenbeweglichkeit ist, desto größer ist auch die *elektrische Leitfähigkeit* bzw. der *Leitwert* der Ionen-Lösung.

Der **Leitwert** G eines Stoffes oder eines Stoffgemisches ist gleich dem Kehrwert des **elektrischen Widerstandes**:

$$G = \frac{I}{R} \quad \text{Einheit : Siemens } S = \frac{I}{\Omega}$$

Die **elektrische Leitfähigkeit** χ ist der Kehrwert des **spezifischen Widerstandes** ρ . Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad \chi = \frac{1}{\rho} \quad \chi = G \cdot \frac{l}{A} \Leftrightarrow G = \chi \cdot \frac{A}{l}$$

A : Fläche des Querschnitts des stromdurchflossenen Leiters

l : Länge des Leiters

Einheit von χ : 1 S/cm

Nach dem *Ohmschen Gesetz* gilt: $U = I \cdot R \Leftrightarrow I = \frac{U}{R} \Leftrightarrow I = G \cdot U \Leftrightarrow G = \frac{I}{U}$

Daraus folgt: $\chi = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} \Leftrightarrow I = \chi \cdot \frac{A}{l} \cdot U$

Demnach ist bei konstantem Quotienten A/l und konstanter Spannung U die Stromstärke I proportional zur Leitfähigkeit χ . Die Messung der Leitfähigkeit beschränkt sich daher auf die Messung der Stromstärke mit Hilfe eines Amperemeters.

1.3 Versuche

1. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von verschiedenen Größen

Geräte und Chemikalien:

NaCl-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Wechselspannungsquelle 5 V, Voltmeter, Amperemeter, 2 Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Thermometer, Becherglas (250 ml), Magnetheizrührer mit Rührfisch

Durchführung:

Bauen Sie sich eine Leitfähigkeitsmessapparatur auf (Abb. 7.1). Notieren Sie sich in den beiden ersten Teilversuchen nur Anfangs- und Endwerte.

1. Tauchen Sie die Kohleelektroden soweit wie möglich in die Lösung ein. Messen Sie die Stromstärke, wenn die Elektroden den größten und einen sehr kleinen Abstand voneinander haben. (Sie dürfen sich natürlich nicht berühren!)
2. Ziehen Sie die Elektroden langsam aus der Lösung heraus. Der Abstand zwischen den Elektroden soll dabei konstant sein.
3. Befestigen Sie die Elektroden vorsichtig an einem Stativ. Stellen Sie das Becherglas mit der Lösung auf einen Magnetheizrührer. Erhitzen Sie die Lösung langsam zum Sieden und messen Sie in 5°C -Abständen die Stromstärke.

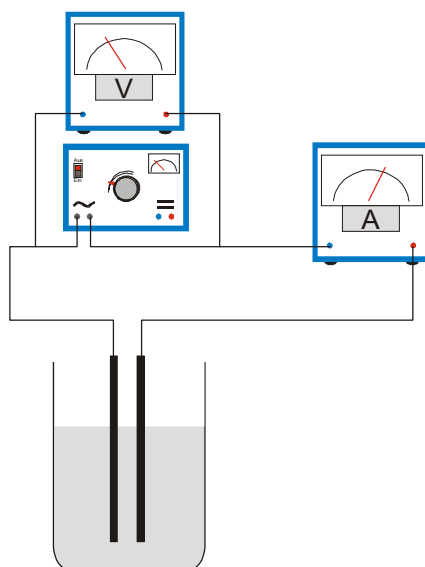


Abb. 7.1 Aufbau zur Messung von Leitfähigkeiten.

Hinweis:

Die Natriumchlorid-Lösung wird wieder abgekühlt und kann von den anderen Gruppen weiterverwendet werden.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösung wird verworfen.

Auswertung:

1. Fassen Sie zusammen, von welchen Größen die Leitfähigkeit abhängt.
2. Welche Bedingungen müssen eingehalten werden, damit man an verschiedenen Orten mit unterschiedlichen Elektroden durch eine Leitfähigkeitsmessung die gleiche Konzentration einer Salzlösung analysiert?

Info

Bei der Konstruktion der im Handel erhältlichen Leitfähigkeitsmessgeräte werden die Faktoren, von denen die Leitfähigkeit abhängig ist, natürlich berücksichtigt. Diese Geräte besitzen eine chemisch unangreifbare Platinelektrode. Die Abmessungen der Elektrode sind durch die so genannte Zellkonstante (Einheit $1/\text{cm}$) gegeben. Mit ihr muss man alle Messwerte multiplizieren, um sie in der Einheit $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu erhalten. Außerdem benutzen Leitfähigkeitsmessgeräte eine konstante hochfrequente Wechselspannung (10 kHz) zur Messung. Dadurch werden Fehler vermieden, die mit Elektrolysevorgängen an den Elektroden verbunden wären. Übliche Messgeräte besitzen einen Messbereich von etwa $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bis $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, so dass man selbst in destilliertem Wasser noch die geringe Konzentration an H^+ - und OH^- -Ionen bestimmen kann.

Welche Abhängigkeit zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration der Lösung besteht, soll im folgenden Versuch ermittelt werden.

2. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration

Geräte und Chemikalien:

Salzsäure ($c = 0,01 \text{ mol/l}$), Voltmeter, Amperemeter, Wechselspannungsquelle 5 V , 5 Bechergläser (100 ml), 2 Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Messzylinder (50 ml)

Durchführung:

Stellen Sie verschieden molare Lösungen von HCl her, indem Sie 10, 20, 30, 40 und 50 ml $0,01 \text{ m HCl}$ mit entmin. Wasser zu jeweils 50 ml Endvolumen ergänzen. Notieren Sie die sich ergebenden Stromstärken.

Hinweis:

Die angesetzten Lösungen werden für die anderen Gruppen stehen gelassen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können in den Abguss gegeben werden.

Auswertung:

1. Berechnen Sie die Konzentrationen der Lösungen.
2. Zeichnen Sie ein Konzentration-Stromstärke-Diagramm.
3. Welche Schlussfolgerung ziehen Sie?

Info

Eine wichtige Anwendung findet die Leitfähigkeitsmessung z.B. bei der Gewässeranalytik. Insbesondere kann man mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen die Belastung eines Flusses mit Salzen ermitteln. So hat „unbelastetes“ Flusswasser im allgemeinen einen Chloridgehalt zwischen 10 mg und 50 mg Cl^- pro Liter. In der Nähe von entsprechenden Industrien fällt dieser oft höher aus, beispielsweise durch die Einleitung von Abfallsalzen.

Als Maß für die Salzfracht dient der Leitwert (s.o.).

Eine Lösung von 0,584 g KCl/l Wasser hat bei 20°C den Leitwert $1000 \mu\text{S}$. Verdünnt man diese Lösung auf das doppelte Volumen, so beträgt der Leitwert nur noch $500 \mu\text{S}$.

Es stellt sich die Frage, ob die Leitfähigkeit auch von der Art der Ionen abhängt. Wir wollen dies im nächsten Versuch untersuchen, indem wir Größe und Abstand der Elektroden sowie Temperatur und Konzentration der Lösungen konstant halten.

3. Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte bei gleicher Konzentration

Geräte und Chemikalien:

Wechselspannungsquelle 5 V , 2 Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Voltmeter, Amperemeter, Lösungen von HCl, NaCl, KCl, NaOH, CH_3COONa (Natriumacetat) (jeweils $c = 0,1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Messen Sie die sich bei einer angelegten Spannung von 5 V ergebenden Stromstärken in den verschiedenen Lösungen.

Hinweis:

Die angesetzten Lösungen werden für die anderen Gruppen stehen gelassen.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können mit viel Wasser in den Abguss gegeben werden.

Auswertung:

1. Bringen Sie die Leitfähigkeitsmesswerte
 - a) der Lösungen mit gleichem Anion und
 - b) der Lösungen mit gleichem Kation in eine Reihenfolge.
2. Worauf beruht die unterschiedlich gute Leitfähigkeit der untersuchten Ionenarten?
3. Woran könnte es liegen, dass gerade H^+ - und OH^- -Ionen den elektrischen Strom besonders gut leiten?

Station 2: Konduktometrische Titrationsen

2.1 Einführung

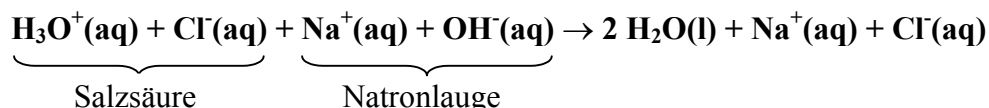
Wässrige Ionen-Lösungen leiten je nach Ionenart und Konzentration den elektrischen Strom unterschiedlich gut. Diese Tatsache macht man sich bei **konduktometrischen Titrationsen** zunutze. Hierbei handelt es sich um eine Maßanalyse, bei der während einer Titration die Änderung der Leitfähigkeit beobachtet wird.

An dieser Station können Sie mit Hilfe einer konduktometrischen Titration wahlweise den Hydrogencarbonat-Gehalt von Mineralwasser oder den Säuregehalt von Cola bestimmen. Bevor Sie jedoch den Versuch durchführen, lesen Sie bitte die folgende Theorie.

2.2 Theorie

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei einer konduktometrischen Titration soll an den Säure-Base Titrationsen von Salz- und Essigsäure mit Natronlauge sowie Bariumhydroxid mit Schwefelsäure und an der Fällungtitration von Chlorid-Ionen mit Silbernitrat dargestellt werden.

Bei der Titration von **Salzsäure** mit Natronlauge nimmt die Leitfähigkeit zunächst ab, da die Oxonium-Ionen mit den Hydroxid-Ionen reagieren (Neutralisation) und durch die weniger beweglichen Natrium-Ionen ersetzt werden (Abb. 7.2).



Am Äquivalenzpunkt liegen nur noch Natrium- und Chlorid-Ionen vor, die Leitfähigkeit hat folglich ein Minimum erreicht, obwohl sich im Vergleich zur ursprünglichen Salzsäure in diesem Stadium der Titration die Anzahl der Ionen nicht verändert hat. Bei weiterer Zugabe von Natronlauge steigt die Leitfähigkeit der Lösung wegen der Zunahme der Hydroxid-Ionen wieder an. Die Konzentrationsverminderung durch Erhöhung des Gesamtvolumens ist dabei vernachlässigbar klein.

zeitlicher Ablauf		Vorliegende Ionen (Autoprotolyse des Wassers vernachlässigt)	Leitwert
Fortschreiten der Titration ↓	vor Titrationsbeginn		gegebener Anfangswert
	Titrationbeginn bis Äquivalenzpunkt		nimmt ab
	Äquivalenzpunkt		minimal
	nach dem Äquivalenzpunkt		steigt an

Abb. 7.2 Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

Der Äquivalenzpunkt wird graphisch ermittelt (Abb. 7.3). Man trägt die Stromstärke, die bei konstanter Spannung der Leitfähigkeit proportional ist, gegen das Volumen der zugesetzten Natronlauge auf. Den Äquivalenzpunkt erhält man durch Extrapolation der „Kurvenäste“ bis zum Schnittpunkt.

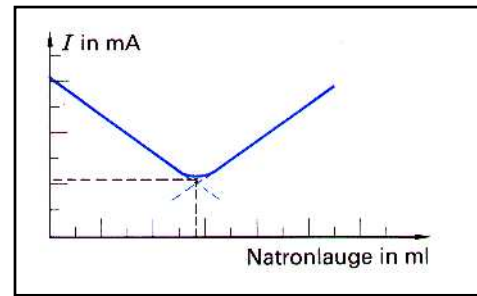


Abb. 7.3 Titrationskurve der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

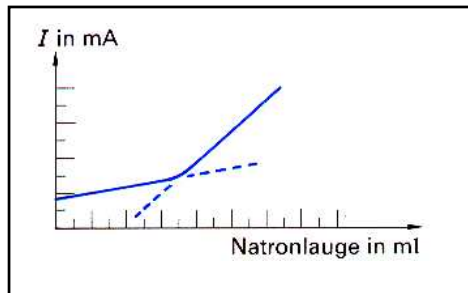
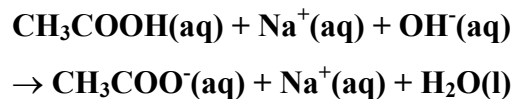


Abb. 7.4 Titration von Essigsäure mit Natronlauge.

Die Titration der **Essigsäure-Lösung** zeigt einen anderen Kurvenverlauf. Die Leitfähigkeit steigt bei Zugabe von Natronlauge bis zum Äquivalenzpunkt leicht, dann stark an. Als schwache Säure ist Essigsäure nur geringfügig protolysiert. Mit den zugesetzten Hydroxid-Ionen reagieren die Essigsäure-Moleküle unter Bildung von Acetat-Ionen:



Die Ionenkonzentration nimmt demnach während der Titration zu. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes steigt die Leitfähigkeit durch die Zunahme der Hydroxid-Ionen stärker an.

Bei der Titration der **Bariumhydroxid-Lösung** sinkt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunktes fast bis auf Null ab; denn zusätzlich zur Neutralisation der Hydroxid-Ionen fällt schwer lösliches Bariumsulfat aus, so dass die Ionenkonzentration fast auf Null absinkt:

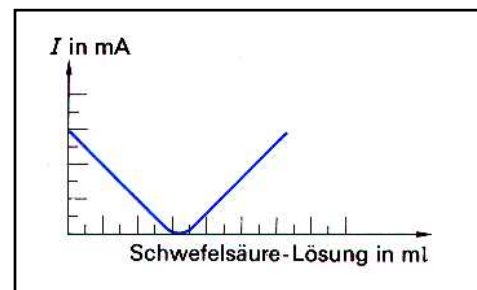
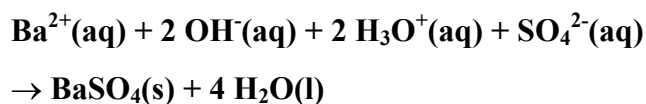
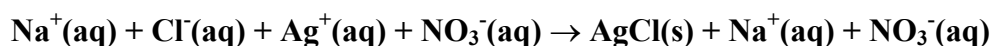


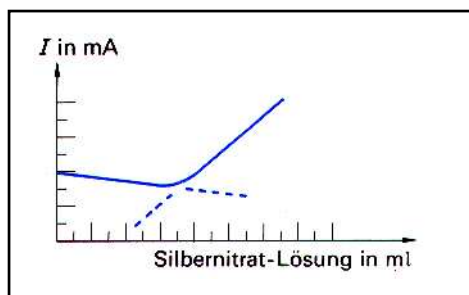
Abb. 7.5 Titration von Bariumhydroxid mit Schwefelsäure, ein Beispiel für eine kombinierte Fällungs- und Säure-Base-Titration.

Konduktometrische Titrationsen können sowohl bei Säure-Base- als auch bei Fällungstitrationsen eingesetzt werden.

Ein Beispiel einer Fällungstiteration ist die Titration einer **Natriumchlorid-Lösung** mit Silbernitrat-Lösung.

Die Chlorid-Ionen reagieren mit den zugesetzten Silber-Ionen zu sehr schwer löslichem Silberchlorid:





In der Lösung werden die Chlorid-Ionen durch Nitrat-Ionen ersetzt, deren Beweglichkeit nur geringfügig kleiner ist. Daher nimmt die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt auch nur wenig ab und steigt dann aber wegen der Zunahme der Ionenkonzentration stark an.

Abb. 7.6 Fällungstiteration von Kochsalz-Lösung mit Silbernitrat-Lösung.

2.3 Versuche

1. Leitfähigkeitstiteration von Hydrogencarbonaten in Mineralwasser

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (400 ml), Messkolben (250 ml), Bürette, Stativmaterial, Verbindungsschnüre, Unterputzkabel, Wechselspannungsquelle 2 V, Amperemeter, Voltmeter, Magnetrührer, Krokodilklemmen, Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$), Mineralwasser

Durchführung:

Die Apparatur für eine Leitfähigkeitstiteration wird nach Abb. 7.7 aufgebaut. In das Becherglas gibt man 250 ml des zu untersuchenden Mineralwassers, stellt das Becherglas auf den Magnetrührer und befestigt die Elektrode so am Stativ, dass sie vollständig in die Lösung eintaucht. Die ebenfalls am Stativ befestigte Bürette wird mit der Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) gefüllt. Die Spannungsquelle wird auf etwa 2 V eingeregelt und die Stromstärke abgelesen. Man lässt nun, während die Lösung leicht gerührt wird, in 0,5 oder 1 ml-Schritten die Säure zutropfen und liest – sobald der Messwert konstant bleibt – die Stromstärke ab.

Die sich ergebenden Wertepaare (Verbrauch an Salzsäure/Stromstärke) werden notiert. Der Versuch wird beendet, wenn 15 ml der Säure verbraucht worden sind.

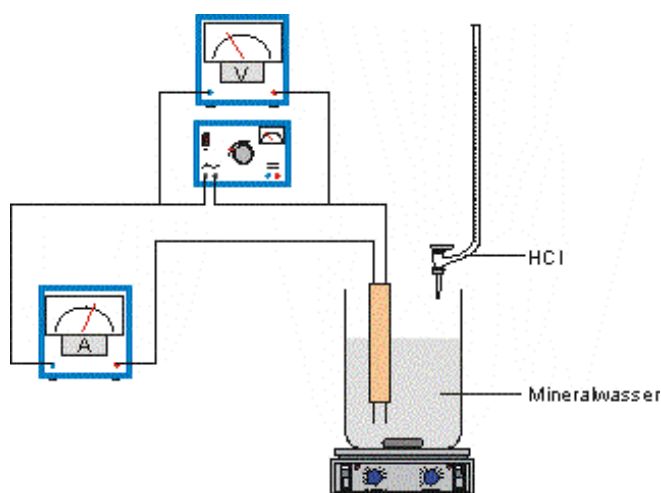


Abb. 7.7 Leitfähigkeitstiteration von Mineralwasser.

Auswertung:

1. Fertigen Sie eine Wertetabelle an und erstellen Sie ein Diagramm.
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktionen.
3. Erklären Sie den sich ergebenden Kurvenverlauf.
4. Wie viel mg HCO_3^- -Ionen enthält 1 Liter des analysierten Mineralwassers? Vergleichen Sie den von Ihnen gemessenen Wert mit dem angegebenen.

2. Bestimmung der Säurekonzentration in einem Cola-Erfrischungsgetränk**Geräte und Chemikalien:**

Becherglas (250 ml), Vollpipette (100 ml), Bürette, Wechselspannungsquelle 5 V, Voltmeter, Amperemeter, Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Magnetrührer, 10 cm Unterputzkabel (Elektrode), Cola-Erfrischungsgetränk

Durchführung:

Man gibt genau 100 ml Cola in ein Becherglas und rührt zunächst mit einem Magnetrührer kräftig, um Kohlendioxid aus der Lösung zu entfernen. Dann taucht man die Elektrode in das Becherglas ein, so dass sie weit genug in die Flüssigkeit hineinragt (s. Abb. 7.7). Nun stellt man eine Wechselspannung von 5 V ein und titriert mit Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/l}$). Geben Sie jeweils 0,5 ml Natronlauge in die Lösung und notieren Sie die sich einstellende Stromstärke. Wichtig ist, dass während der Versuchsdurchführung die Rührgeschwindigkeit und die Position der Elektrode in der Lösung nicht verändert werden.

Auswertung:

1. Zeichnen Sie die Messwerte in ein Diagramm.
2. Stellen Sie fest, bei welcher zugegebenen Menge Natronlauge der Scheitelpunkt der Kurve liegt.
3. Errechnen Sie die Konzentration an H^+ -Ionen im Cola-Getränk.
4. Welchen Vorteil besitzt dieses Verfahren gegenüber einer Titration mit Indikatorzugabe wie z.B. Phenolphthalein?
5. Erklären Sie den Kurvenverlauf der Leitfähigkeitstitation.

2.4 ZusatzaufgabeKonduktometrische Titration eines Säuregemisches

Mit Hilfe einer konduktometrischen Titration ist es möglich, in einer Lösung, die eine starke und eine schwache Säure enthält, diese beiden in einer einzigen Titration mittels einer starken Base quantitativ zu erfassen.

50 ml eines Gemisches von Salzsäure und Essigsäure wurden mit Natronlauge der Stoffmengenkonzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ konduktometrisch titriert. Man erhielt folgende Werte:

V(NaOH) in ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Leitfähigkeit in $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	16,11	13,13	10,16	7,18	5,17	6,10	7,03	7,96	9,28	11,77	14,27

Aufgaben:

1. Stellen Sie die Messdaten graphisch dar!
2. Notieren Sie zu den abgelaufenen Reaktionen die Reaktionsgleichungen.
3. Interpretieren Sie den erhaltenen Graphen!
4. Berechnen Sie die Stoffmenge und die Konzentration an Chlorwasserstoff und Essigsäure in der Lösung.

Station 3: Elektrolyse und elektrischer Strom durch deren Umkehrung

3.1 Einführung

An dieser Station sollen Sie lernen, wie auf direktem Weg aus chemischer Energie elektrische Energie gewonnen werden kann. Insbesondere sollen Sie erkennen, dass freiwillig ablaufende, exotherme chemische Reaktionen in einer geeigneten Anordnung statt unter Abgabe von Wärmeenergie unter Freisetzung elektrischer Energie verlaufen.

3.2 Versuche

Die beiden folgenden Versuche sollen zunächst zu der oben beschriebenen Problemstellung hinführen.

1. Reaktion von Brom und Zink in Wasser

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (50 ml), Tropfpipette, Spatel, Glasstab, Brom, Zinkstaub, Thermometer, 2 Reagenzgläser, Kaliumhexacyanoferrat(III), AgNO₃-Lösung

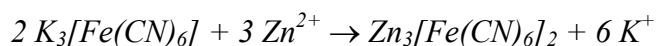
Durchführung:

Dieser Versuch muss im Abzug durchgeführt werden! Brom ist eine stark toxische Flüssigkeit. Daher ist im Umgang mit diesem Reagenz absolute Vorsicht gegeben. Nach Entnahme des Broms ist die Vorratsflasche sofort wieder zu schließen.

In ein halb mit Wasser gefülltes Becherglas gibt man mit der Tropfpipette ein paar Tropfen Brom und fügt 2-3 Spatelspitzen Zinkstaub hinzu. Dann rührt man um und beobachtet Farbe und Temperatur.

Auswertung:

1. Welche Beobachtungen kann man machen?
2. Prüfen Sie die Lösung in zwei Reagenzgläsern auf Zink- und Bromid-Ionen. Zink-Ionen lassen sich in verdünnter salzsaurer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(III) als ockergelber, schwerlöslicher Niederschlag nachweisen.



Bromid-Ionen lassen sich mit AgNO₃-Lösung nachweisen.

3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
4. Verläuft die Reaktion freiwillig oder ist sie erzwungen, ist sie exotherm oder endotherm?

Die Reaktion von Zink und Brom zu Zinkbromid lässt sich umkehren.

2. Elektrolyse einer Zinkbromid-Lösung an Kohleelektroden

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml, hohe Form, durch eine Kunststoffwand jeweils in zwei gleiche Teilräume geteilt), Kohleelektroden mit Steckbuchsen, Gleichstromquelle (evtl. Taschenlampenbatterie 4,5 V), ZnBr_2 -Lösung (falls genügend entfärbt, überstehende Lösung aus vorherigem Versuch; ansonsten neu angesetzt)

Durchführung:

Ein Becherglas wird durch eine bis zum Boden reichende Kunststoffwand jeweils in zwei Teile getrennt. Die Wand ist für den Elektrolyten durchlässig, eine Berührung der Elektroden wird aber wirksam verhindert. Die Kammern werden mit ZnBr_2 -Lösung gefüllt, in beide tauchen Kohleelektroden. Es wird eine Gleichspannung von 4,5-8 V angelegt (Abb. 7.8).

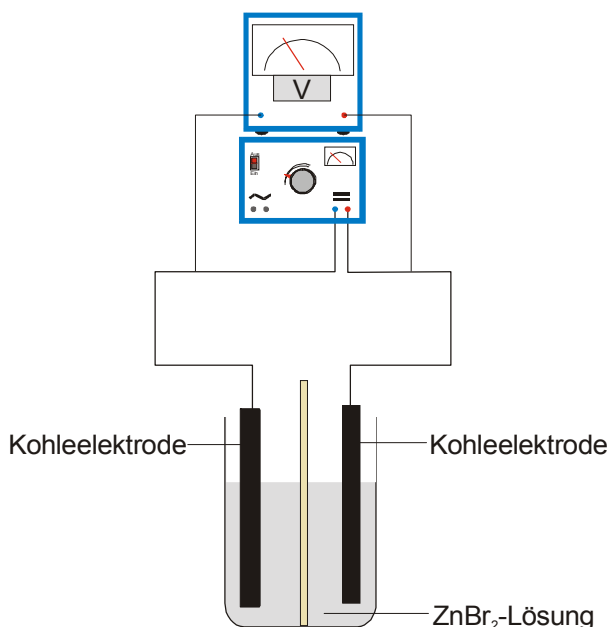


Abb. 7.8 Elektrolyse einer Zinkbromid-Lösung.

Auswertung:

1. Welche Stoffe entstehen an den Elektroden?
2. Formulieren Sie die Gesamtreaktion.
3. Formulieren Sie die Redoxreaktionen an Kathode und Anode.
4. Ist die Zerlegung des Zinkbromids eine erzwungene oder eine freiwillig ablaufende Reaktion?

Es stellt sich nun die Frage, ob Zn und Br_2 so miteinander zur Reaktion gebracht werden können, dass nicht Wärme, sondern elektrische Energie frei wird.

Es liegt nahe, hier dieselbe Anordnung zu benutzen wie bei der Elektrolyse der Zinkbromid-Lösung.

3. Umkehrung der ZnBr_2 -Elektrolyse

Geräte und Chemikalien:

wie im vorherigen Versuch, zusätzlich kleiner Elektromotor 2 V, Spannungsmessgerät

Durchführung:

Nach der einige Minuten andauernden Elektrolyse der Lösung von ZnBr_2 hat sich an der Kathode Zink und an der Anode Brom gebildet. Man schließt die Elektroden über einen Elektromotor zu einem Stromkreis. Schalten Sie statt des Motors ein Voltmeter in den Stromkreis und messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden.

Stellen Sie die Richtung fest, in der die Elektronen fließen. Als Hilfe dient das Vorzeichen des Voltmeters: *Das Messgerät „verlangt“, dass die Elektronen am Minus-Eingang eintreten und am Plus-Eingang wieder austreten. Nur dann liefert die Anzeige eine positive Spannung.*

Auswertung:

Formulieren Sie die von Ihnen vermuteten Reaktionen an den Elektroden.

Info

Ein Apparat, der auf diese Weise chemische Energie direkt in elektrische Energie umsetzt, heißt **elektrochemische Zelle**. Sehr häufig findet man auch den Ausdruck **galvanisches** oder **elektrochemisches Element** dafür.

Batterie ist (nach Römpp) die volkstümliche Bezeichnung für elektrochemische Zellen.

Wichtige Definition für die Begriffe „Anode“ und „Kathode“:

Sowohl bei Elektrolysen als auch bei elektrochemischen Zellen unterscheidet man die Elektroden durch die Bezeichnungen „Anode“ und „Kathode“. Entscheidend sind dafür die Vorgänge an den Grenzschichten Elektrode/Elektrolyt:

- Die **Anode** ist die **Oxidationselektrode**, sie nimmt Elektronen auf und schiebt sie in den Leiterdraht.
- Die **Kathode** ist die **Reduktionselektrode**, sie gibt Elektronen an den Elektrolyten ab.

So ist **bei der Elektrolyse** der ZnBr_2 -Lösung der Minuspol gleichzeitig Kathode. Hier werden Zn^{2+} -Ionen zu Zn reduziert. Der Pluspol ist Anode, hier werden Br^- -Ionen zu Br_2 oxidiert.

Bei der Zink/Brom-Zelle liegt, wie bei jeder anderen **elektrochemischen Zelle** auch, der Fall umgekehrt. Anode ist hier die Zinkelektrode. Denn dort wird Zn zu Zn^{2+} -Ionen oxidiert. Es werden Elektronen in den Leiterdraht geschoben. Für einen Benutzer dieser Zink/Brom-Batterie als Stromquelle ist die Zinkelektrode damit der Minuspol.

Die Brom/Kohle-Elektrode ist Kathode. Denn hier findet die Reduktion der Br_2 -Moleküle zu Br^- -Ionen statt. Für den Benutzer der Zink/Brom-Batterie ist die Brom/Kohle-Elektrode damit der Pluspol.

Für die folgenden Versuche sollte man sich dieser Definition immer bewusst sein.

Zinkbromidelektrolyse $\text{ZnBr}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{Br}_2$

Pol	Reaktion an der Elektrode	Elektrochemischer Vorgang	Bezeichnung der Elektrode
Minuspol	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	Reduktion	Kathode
Pluspol	$2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode

Zink/Brom-Batterie $\text{Zn} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{ZnBr}_2$

Pol	Reaktion an der Elektrode	Elektrochemischer Vorgang	Bezeichnung der Elektrode
Minuspol	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	Oxidation	Anode
Pluspol	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	Reduktion	Kathode

4. Die Zink/Brom-Batterie**Geräte und Chemikalien:**

Becherglas (250 ml, hohe Form), Zinkblech, Kohleelektrode mit Steckbuchse, Elektromotor, Verbindungskabel, Krokodilklemme, Tonzelle, konz. KNO_3 -Lösung, Brom, Pipette

Durchführung:

Dieser Versuch muss im Abzug durchgeführt werden!

Bauen Sie eine geeignete Versuchsanordnung (Abb. 7.9) auf. Geben Sie in die Tonzelle wenige Tropfen Brom. Betreiben Sie diese Zink/Brom-Batterie etwa 15-20 Minuten.

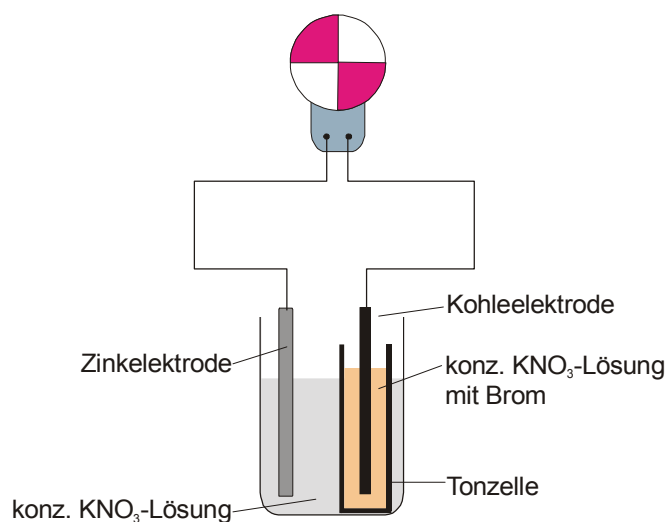


Abb. 7.9 Zink/Brom-Batterie.

Entsorgung:

Die Lösungen der vorherigen Versuche werden in einem Becherglas vereinigt. Die rotbraune Farbe des Broms muss dabei verschwinden. Danach kann die Lösung in den Behälter für Schwermetalle gegeben werden. Die mit Zink bedeckte Kohlelektrode wird mit verd. Salzsäure gereinigt. Die Zinkelektrode kann von den anderen Gruppen zunächst weiterverwendet werden. Danach wird sie bei Bedarf abgeschmirgelt.

20. Halbttag**Station 1: Elektrolyse und Faraday-Gesetze**

Im Gegensatz zum Ladungstransport in Metallen ist der Ladungstransport in Ionen-Lösungen (Elektrolyten) mit chemischen Reaktionen an den Elektroden verbunden: Es findet eine **Elektrolyse** statt.

So scheiden sich beispielsweise bei der Elektrolyse einer Kupferchlorid-Lösung an den Elektroden Kupfer und Chlor ab. Die Kupfer-Ionen nehmen die vom Minus-Pol, der *Kathode*, kommenden Elektronen auf und werden zu Kupfer-Atomen reduziert; die Chlorid-Ionen geben am Plus-Pol, der *Anode*, Elektronen ab und werden oxidiert. Es findet also eine **durch elektrischen Strom erzwungene Redoxreaktion** statt, bei der Oxidation und Reduktion **räumlich getrennt** ablaufen und die Spannungsquelle als „Elektronenpumpe“ dient.

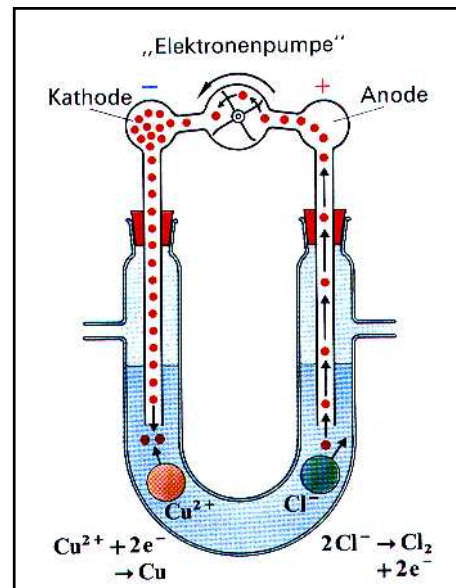
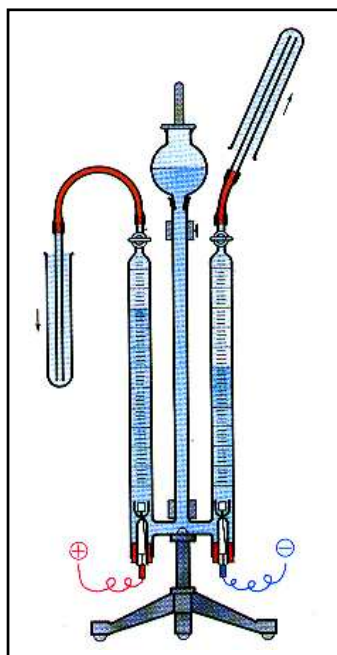
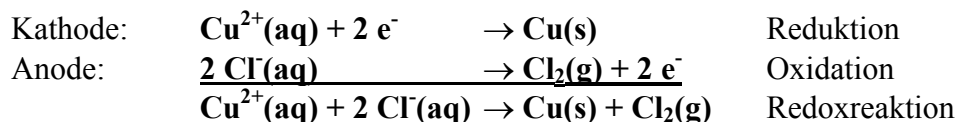


Abb. 7.10 Schema zur Elektrolyse einer Kupferchlorid-Lösung.



Den Zusammenhang zwischen der *Ladung* Q , die durch eine Elektrolysezelle fließt und als Produkt aus Stromstärke und Zeit definiert ist, und den an den Elektroden umgesetzten Stoffmengen fand MICHAEL FARADAY im Jahre 1834 experimentell heraus. Die von ihm gefundenen Gesetzmäßigkeiten können in einem Experiment nachvollzogen werden.

Dazu werden verdünnte Schwefelsäure in einem HOFMANNSCHEN Zersetzungsapparat bei konstanter Stromstärke elektrolysiert und die entstandenen Gasvolumina in bestimmten Zeitabständen gemessen.

Abb. 7.11 HOFMANNSCHER Zersetzungsapparat.

Es ergeben sich folgende Werte:

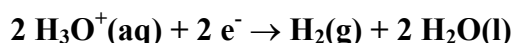
Zeit t in s	Ladung Q in A·s	Wasserstoffvolumen $V_n(\text{H}_2)$ in ml	Sauerstoffvolumen $V_n(\text{O}_2)$ in ml	Stoffmenge $n(\text{H}_2) = V_n/V_{mn}$ in mol
120	42	4,9	2,5	$2,19 \cdot 10^{-4}$
240	84	9,9	4,9	$4,42 \cdot 10^{-4}$
360	126	14,8	7,5	$6,61 \cdot 10^{-4}$
480	168	19,7	9,9	$8,79 \cdot 10^{-4}$
600	210	24,7	12,3	$11,02 \cdot 10^{-4}$

Tab. 7.1 Abgeschiedene Gasvolumina bei einer Elektrolyse bei konstanter Stromstärke von $I = 0,35 \text{ A}$. Die Volumina sind auf Normbedingungen umgerechnet nach $\frac{pV}{T} = \frac{p_n V_n}{T_n}$ mit $p_n = 1013 \text{ hPa}$ und $T_n = 273 \text{ K}$ (0°C).

Aus den Werten folgt:

Die elektrolytisch abgeschiedenen Stoffmengen sind der durch den Stromkreis geflossenen Ladung proportional. (1. FARADAY-Gesetz)

Aus den gemessenen Werten kann man aber auch berechnen, welche Ladung nötig ist, um an der Kathode 1 mol Oxonium-Ionen nach



zu reduzieren. Beim Durchgang einer Ladung von $Q = 168 \text{ As}$ werden $n(\text{H}_2) = 8,79 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Wasserstoff abgeschieden, d.h. es werden $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2n(\text{H}_2) = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Oxonium-Ionen entladen.

$$\frac{Q}{n(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{168 \text{ As}}{1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 95455 \text{ As/mol}$$

Für die Einheit der Ladung gilt: $[Q] = 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ C}$. Genauere Messungen ergeben den Wert:

$$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

Diese Größe wird als FARADAY-Konstante bezeichnet.

Zur elektrolytischen Abscheidung einer bestimmten Stoffmenge n eines Stoffes wird die Ladung $Q = n \cdot z \cdot F$ benötigt, wobei z die Anzahl der an der Elektrode pro Ion übertragenen Elektronen bedeutet. (2. FARADAY-Gesetz)

Uns erscheinen die von FARADAY gefundenen Gesetzmäßigkeiten fast als selbstverständlich, da wir mit der Existenz von Ionen und Elektronen vertraut sind. Zu FARADAYS Zeiten jedoch war dies nicht der Fall. Seine experimentell hergeleiteten Elektrolysegesetze lieferten wichtige Erkenntnisse über die Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen und sie waren die Grundlage für die später (im Jahr 1887) von ARRHENIUS entwickelte Ionentheorie.

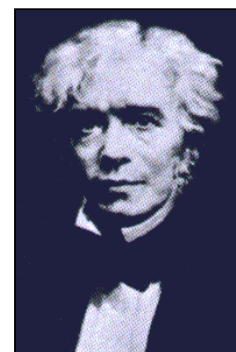


Abb. 7.12 MICHAEL FARADAY (1791-1867), englischer Physikochemiker. Er führte die Begriffe Ion, Anion, Kation, Anode, Kathode, Elektrode und Elektrolyse ein.

Mit der *FARADAY-Konstanten* sind wir nun in der Lage, die Ladung eines einzelnen Elektrons zu berechnen. Wenn eine Ladung von 96487 C durch eine Elektrolysezelle fließt, werden 1 mol Elektronen von der Anode zur Kathode befördert. Dividiert man die *FARADAY-Konstante* durch die *AVOGADRO-Zahl*, so erhält man die Ladung eines Elektrons:

$$e = \frac{F}{N_A} = \frac{96487 \text{ C mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

e wird als **Elementarladung** bezeichnet.

Aufgaben:

1. Aus einer Kupferchlorid-Lösung werden an der Kathode 6,3 g Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Wie lange muss elektrolysiert werden, wenn die Stromstärke 0,1 A beträgt? Welches Volumen Chlor wird gleichzeitig an der Anode unter Normbedingungen abgeschieden?
2. Ein Schmuckstück soll durch Elektrolyse einer Gold(III)-Ionen-Lösung mit 3 g Gold vergoldet werden. Die Elektrolyse dauert 6 Minuten. Welche Stromstärke ist erforderlich?

Station 2: Elektrogravimetrische Analyse von Kupfer oder Blei

1. Analyse von Kupfer (200-300 mg/100 ml)

Durch Elektrolyse einer kupferhaltigen sauren Lösung lässt sich Kupfer quantitativ an der Kathode abscheiden. Durch Wägung der Kathode vor und nach der Elektrolyse kann man so den Kupfergehalt der Lösung bestimmen.

Versuchsdurchführung:

1. Fassen Sie die Platin-Netzelektrode mit einem Tuch (und nur am dicken Stiel, nicht am Netz selbst) an. Tauchen Sie die Elektrode in heiße halbkonzentrierte Salpetersäure, um alte Niederschläge zu entfernen, spülen Sie daraufhin mit Wasser und Alkohol und trocknen Sie die Elektrode 5 Minuten bei 110 °C. Danach wird 5 Minuten abgekühlt und die Elektrode exakt gewogen. Wenn sich auf der Elektrode Fett befindet, erhitzt man sie bis zur Rotglut in einem Brenner im Anschluss an obige Reinigung.
2. Pipettieren Sie 40 ml der Analysenlösung in ein Becherglas (100 ml, hohe Form) und geben Sie 3 ml konz. Schwefelsäure dazu. Positionieren Sie die Kathode so, dass sich die obere Kante nach Start des Magnetrührers 1 cm über dem Flüssigkeitsniveau befindet. Stellen Sie einen Strom von 2 A ein. Dazu sollten 3-4 V notwendig sein. Wenn die blaue Farbe des Cu(II) verschwunden ist, wird der Lösung etwas entmin. Wasser zugesetzt, so dass eine neue, unbeschichtete Pt-Oberfläche der Lösung ausgesetzt wird. Wenn bei 0,5 A in den nächsten 15 Minuten keine weitere Abscheidung von Cu auf der frischen Oberfläche stattfindet, ist die Elektrolyse beendet. Kann man eine weitere Abscheidung beobachten, wird die Elektrolyse fortgesetzt und der Vollständigkeitstest wiederholt.
3. Man senkt das Becherglas zum Abspülen der Elektrode mit einer Spritzflasche ab, ohne dass die Stromzufuhr unterbrochen wird. Danach kann der Strom abgeschaltet werden. (Wenn man den Strom vor dem Herausnehmen der Kathode aus der Flüssigkeit abschaltet und die Säure von den Elektroden spült, kann sich etwas Kupfer wieder lösen.) Waschen Sie die Kathode gründlich mit Wasser und Alkohol, trocknen Sie sie 3 Minuten bei 110 °C und kühlen sie vor der Wägung 5 Minuten ab.

2. Analyse von Blei (200-300 mg/100 ml)

Durch Elektrolyse kann Blei aus einer Bleisalzlösung anodisch als Blei(IV)oxid abgeschieden werden.

Versuchsdurchführung:

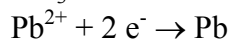
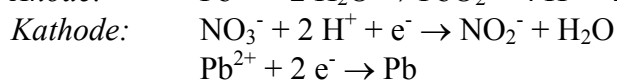
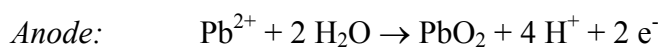
40 ml der Analysenlösung werden in einer Pt-Schale mit 20 ml konz. Salpetersäure und 80 ml Wasser versetzt. Der Flüssigkeitsspiegel sollte nicht weniger als 2 cm unterhalb des Schalenrandes liegen. Dann schaltet man die Pt-Schale als Anode, elektrolysiert zunächst mit einer Stromstärke von 2-3 A und unterbricht am Anfang nach 10 und 20 Minuten die Stromzufuhr für einige Augenblicke, um kathodisch abgeschiedenes Blei wieder in Lösung zu bringen. Der Elektrolyt erhitzt sich durch den Stromfluss und braucht nicht zusätzlich von außen erwärmt zu werden. Die Temperatur sollte aber 70 °C nicht überschreiten. Nach 30, 60 und 90 Minuten wird jeweils eine Spatelspitze Harnstoff hinzugegeben, um kathodisch

entstandene HNO_2 zu zerstören. Die Dauer der Elektrolyse richtet sich nach verschiedenen Faktoren (Stromdichte, Temperatur, Gehalt der Lösung). Sie sollte nicht über zwei Stunden liegen.

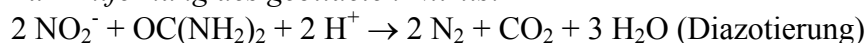
Die Anwesenheit von Pb in der Lösung prüft man mit Ammoniak und H_2S -Wasser (Tüpfeln!). Nach beendeter Elektrolyse wird die Lösung mit Wasser verdünnt und gleichzeitig mit einer Pipette abgesaugt, bis die Stromstärke merklich gesunken ist. Erst dann wird der Strom abgeschaltet, die Schale mit heißem Wasser vorsichtig ausgespült, 1 Stunde bei max. 180°C getrocknet und zur Auswaage gebracht.

Die vollständige Entwässerung von $\text{PbO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ist nicht ohne teilweise Abspaltung von Sauerstoff möglich. Man trocknet deshalb nur bis zu einem kleinen, aber reproduzierbaren Wassergehalt. Die in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen empirisch ermittelten Faktoren zur Berechnung des Pb-Gehaltes der so erhaltenen Wägeform sind in der Literatur angegeben.

Reaktionsgleichungen:



Zur Entfernung des gebildeten Nitrits:



Station 3: Die Fällungs-/Redoxreihe der Metalle

3.1 Einführung

Zu Beginn der Neuzeit, als auf allen Gebieten der Wissenschaften viele Fortschritte erzielt wurden, geschah dies auch auf dem Gebiet der Chemie. Im 16. und 17. Jahrhundert beschäftigte man sich intensiv mit der Frage, die damals bekannten Metalle in eine sinnvolle Reihenfolge zu bringen. In diesem Zusammenhang wurde auch untersucht, ob man ein Metall in ein anderes umwandeln könne. Chemiker und Alchemisten führten eine Vielzahl von Versuchen durch, indem sie z.B. Eisen in eine Lösung von blauem Vitriol (Kupfersulfat) oder Blei in eine Lösung von Höllenstein (Silbernitrat) bzw. Kupfer oder Silber in eine „goldschaffende Tinktur“ brachten. Die Erscheinungen, die sie dort beobachteten, führten die meisten Alchemisten dazu, an eine Umwandlung der Metalle (Transmutation) zu glauben. Sie fanden aber auch eine heute noch sinnvolle und gebräuchliche Reihe der Metalle, die sogenannte Fällungsreihe.

3.2 Versuch

Fällungsreihe der Metalle

Geräte und Chemikalien:

Schnappdeckelgläser, Bleche von Kupfer, Zink, Blei sowie Silber (aus Set), jeweils verdünnte Lösungen von Kupfernitrat, Zinksulfat, Bleinitrat und Silbernitrat, Pinzette, 3 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Spatel, Zinkraspel, Eisenspäne, Kupferspäne, verd. Salzsäure

Durchführung:

1. Geben Sie jeweils ein Metallblech in die Lösungen von Kupfernitrat, Zinksulfat, Bleinitrat und Silbernitrat.
2. Tropfen Sie in Reagenzgläsern jeweils zu kleinen Proben von Zink-, Eisen- und Kupferpulver verdünnte Salzsäure.

Entsorgung:

Die Elektroden werden saubergeschmirligt.

Die Schwermetallsalz-Lösungen können von den anderen Gruppen weiterverwendet werden. Anschließend werden sie in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

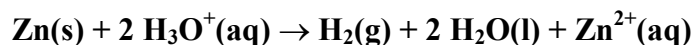
Auswertung:

1. Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und tragen Sie Ihre Ergebnisse in eine geeignete Tabelle ein.
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
3. Vergleichen Sie die Ergebnisse der beiden Versuche.
4. Finden Sie ausgehend von den Ergebnissen ein Ordnungsschema für die Metalle und stellen Sie eine „Metallreihe“ auf.
5. Welche Beobachtungen würde man machen, wenn man zu einer Silbernitrat-Lösung eine Zinkperle geben würde?

3.3 Theorie

Analog zu den korrespondierenden Säure-Base-Paaren nennt man ein System aus einem Reduktor (Red) und dem zugehörigen Oxidator (Ox) ein **korrespondierendes Redoxpaar**. Ordnen wir nun die im vorherigen Versuch verwendeten sowie weitere Redoxpaare aus Metall-Atomen und deren korrespondierenden Ionen nach dem Reduktionsvermögen der Metall-Atome oder dem Oxidationsvermögen der Ionen, erhalten wir die in Tabelle 7.2 angegebene Reihenfolge. Am oberen Ende dieser als **Redoxreihe der Metalle** bezeichneten Reihe stehen die Alkalimetalle, deren Atome die stärksten Elektronen-Donatoren sind. Die Edelmetalle Gold und Platin, deren Ionen die stärksten Elektronen-Akzeptoren sind, stehen am unteren Ende dieser Reihe.

Wenn wir die Reaktionen der Metalle mit Salzsäure berücksichtigen, so erscheint es sinnvoll, auch das Redoxpaar Wasserstoff-Moleküle/Oxonium-Ionen in diese Reihe einzuordnen. Die Oxonium-Ionen werden von Metall-Atomen, die stärkere Elektronen-Donatoren sind als Wasserstoff-Moleküle, reduziert:



Der Versuch zeigt, dass Wasserstoff zwischen Eisen und Kupfer einzuordnen ist. Die genaue Stellung des Wasserstoffs kann durch weitere Versuche bestimmt werden.

	Red	↔	Ox	+ z e ⁻	
 Stärke des Elektronendonators Reduktionsvermögen nimmt ab	Na(s)	↔	Na ⁺ (aq)	+ e ⁻	 Stärke des Elektronenakzeptors Oxidationsvermögen nimmt ab
	Mg(s)	↔	Mg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Zn(s)	↔	Zn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Fe(s)	↔	Fe ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Ni(s)	↔	Ni ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Sn(s)	↔	Sn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Pb(s)	↔	Pb ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	H ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	↔	2 H ₃ O ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Cu(s)	↔	Cu ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Ag(s)	↔	Ag ⁺ (aq)	+ e ⁻	
	Hg(s)	↔	Hg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	
	Au(s)	↔	Au ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	

Tab. 7.2 Redoxreihe der Metalle und des Elementes Wasserstoff.

Es gilt:

Ist ein Metall-Atom ein *starker* Elektronen-Donator, dann ist das korrespondierende Ion ein *schwacher* Elektronen-Akzeptor.

Ist ein Metall-Atom ein *schwacher* Elektronen-Donator, dann ist das korrespondierende Ion ein *starker* Elektronen-Akzeptor.

Ein Metall-Atom kann ein Metall-Ion, das in der Redoxreihe unterhalb seines korrespondierenden Ions steht, reduzieren.

Metalle, deren Atome von Oxonium-Ionen oxidiert werden, bezeichnet man als *unedel*.
Metalle, deren Atome von Oxonium-Ionen nicht oxidiert werden, bezeichnet man als *edel*.

Aufgaben:

1. Für einen Versuch benötigt man hoch reines Kupfer(II)-chlorid. Würden Sie diese Substanz mit einem Silber- oder einem Nickel-Löffel aus der Vorratsflasche entnehmen?
2. In Abb. 7.13 wird gezeigt, wie man aus fotografischen Bädern Silber zurückgewinnen kann. Formulieren Sie die Reaktion, bei der Silber entsteht. Statt Eisenwolle stehen Kupferspäne und Zinkspäne zur Verfügung. Begründen Sie, womit die Silberabscheidung besser gelingen müsste.

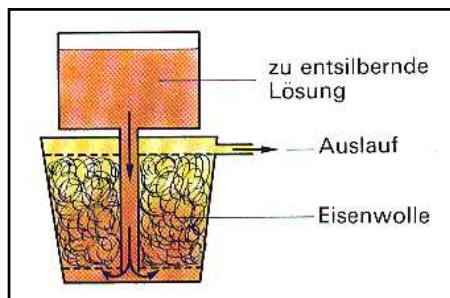
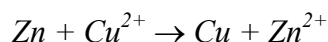


Abb. 7.13 Eisenwolle-Eimer zur Rückgewinnung von Silber aus fotografischen Bädern. Die zu entsilbernde Lösung fließt von unten nach oben durch die Eisenwolle. Das sich abscheidende Silber bleibt im Eimer, die entsilberte Lösung fließt durch den Ablauf ab.

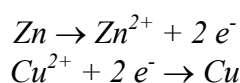
Station 4: Das Daniell-Element

4.1 Einführung

Wie Sie bereits wissen, ist die Reaktion von Eisen mit Kupfersulfat-Lösung ein exothermer Vorgang. Dasselbe gilt für die Reaktion von Zink mit Kupfersulfat.



Diese Reaktion kann als Redoxreaktion interpretiert werden, wonach Elektronen von Zink-Atomen auf Kupfer-Ionen übertragen werden. Ähnlich wie bei der Reaktion zwischen Zink und Brom sollte es nun möglich sein, die Teilreaktionen



Räumlich voneinander zu trennen und die Elektronen über einen Draht von einer Zink- zu einer Kupferelektrode zu leiten. Der nächste Versuch soll Auskunft darüber geben, ob diese chemische Reaktion in einer elektrochemischen Zelle genutzt werden kann.

4.2 Versuche

1. Spannungsmessung zwischen einer Kupfer- und einer Zink-Halbzelle – das Daniell-Element

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (250 ml), Tonzelle, Zinkstabelektrode, Kupferstabelektrode Elektrodenhalter, Voltmeter, Glühlampe, Kleinelektromotor, Kabel, Zinksulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Kupfersulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

In das Becherglas gibt man die Zinksulfat-Lösung und stellt die Zinkelektrode hinein. Eine Tonzelle, die mit Kupfersulfat-Lösung gefüllt ist und in die die Kupferelektrode eintaucht, wird ebenfalls in das Becherglas gestellt. Man verbindet die beiden Elektroden elektrisch leitend und schaltet nacheinander den Kleinelektromotor, die Glühbirne und das Voltmeter in den Stromkreis (Abb. 7.14).

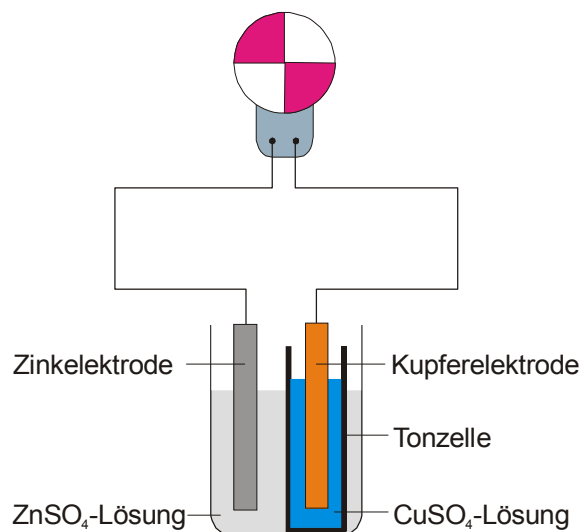


Abb. 7.14 Zink-Kupfer-Zelle (Daniell-Element).

Hinweis:

Die Kupfersulfat-Lösung der ersten Gruppe wird im nächsten Versuch weiterverwendet.

Entsorgung:

Die Metallsalzlösungen werden in den Behälter für Schwermetallabfälle gegeben.

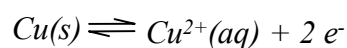
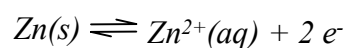
Auswertung:

1. Wie groß ist die Spannung, die das Voltmeter anzeigt?
2. In welche Richtung fließen die Elektronen?
3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Gesamtreaktion und für die Teilreaktionen an Kathode und Anode.

Info

Die Zink/Kupfer-Zelle wird **DANIELL-Element** genannt. Sie wurde 1835 von JOHN FREDERICK DANIELL, einem englischen Chemiker, erfunden und bis zur Erfindung der Trockenbatterie als kleine elektrochemische Energiequelle verwendet.

Die Spannung zwischen der Zink- und der Kupfer-Elektrode im DANIELL-Element bei gleicher Konzentration der Lösungen beträgt immer $U = 1,1 \text{ V}$. Diese Spannung ist als charakteristische Größe für die Kombination der Redoxpaare



anzusehen.

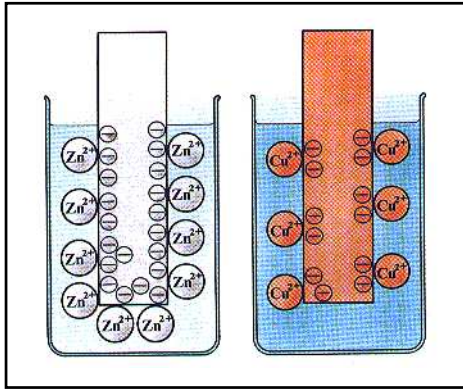


Abb. 7.15 Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschichten in der Zink/Kupfer-Zelle. Die unterschiedliche Aufladung der Metalle erklärt das Auftreten der Potentialdifferenz (Spannung).

Diese Gleichgewichte bilden sich beim Eintauchen der Metalle in die wässrige Lösung an der Metalloberfläche aus. Aus dem Metallgitter gehen Metall-Ionen in Lösung und Elektronen bleiben im Metall zurück. Das dadurch elektrisch negativ aufgeladene Metall zieht die in Lösung gegangenen positiv geladenen Metall-Ionen wiederum an. Es bildet sich eine **elektrische Doppelschicht** aus (Abb. 7.15). Da die Tendenz der Zink-Atome, unter Elektronenabgabe Ionen zu bilden, größer ist als die der Kupfer-Atome, herrscht an der Zink-Elektrode ein Elektronenüberschuss gegenüber der Kupfer-Elektrode. Die Zink-Elektrode bildet den Minus-Pol, die Kupfer-Elektrode den Plus-Pol der galvanischen Zelle. Die Zink-Halbzelle, in der die Elektronenabgabe oder Oxidation erfolgt, ist die **Donator-Halbzelle**, die Kupfer-Halbzelle stellt die **Akzeptor-Halbzelle** dar.

Während des Betriebs der Zelle nimmt allmählich die Masse der Zink-Elektrode ab und die der Kupfer-Elektrode zu. Entsprechend sinkt die Konzentration der Kupfer-Ionen in der Kupfer-Halbzelle, gleichzeitig steigt die Konzentration der Zink-Ionen in der Zink-Halbzelle. Infolge einer Wanderung der Sulfat-Ionen von der Kupfer-Halbzelle durch die semipermeable Wand der Tonzelle in die Zink-Halbzelle und der Zink-Ionen von der Zink-Halbzelle zur Kupfer-Halbzelle bleibt in den Lösungen beider Halbzellen Ladungsneutralität gewährleistet.

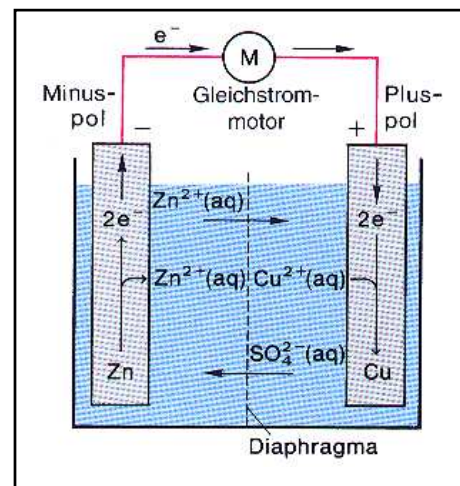


Abb. 7.16 Elektronenfluss und Ionenwanderung in einer Zink/Kupfer-Zelle.

Mit Hilfe des folgenden Versuchs können Sie noch einmal die Reaktionen im DANIELL-Element nachvollziehen.

2. Die Reaktionen im galvanischen Element $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (250 ml), Tonzelle, Verbindungskabel, Kohleelektrode, Zinkstabelektrode, Kupfersulfat-Lösung, Kaliumnitrat-Lösung, Voltmeter, Waage, Reagenzgläser, Tropfpipette, Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung

Durchführung:

Dieser Versuch wird am Praktikumstag nur einmal von der jeweils ersten Gruppe aufgebaut. Die folgenden Gruppen sollen aber den Versuchsaufbau nachvollziehen können und die Aufgaben lösen (Ausnahme Nr. 5: Lassen Sie sich die Gewichtsänderung von der ersten Gruppe sagen.).

In das Becherglas wird die Kupfersulfat-Lösung gegeben und die Kohleelektrode hineingestellt. Die Tonzelle wird mit Kaliumnitrat-Lösung gefüllt. Die Lösung in der Tonzelle sollte höher stehen als im Becherglas. Man stellt eine vorher ausgewogene Zinkelektrode in die Tonzelle und diese schließlich in das Becherglas. Man verbindet zunächst die Zinkelektrode elektrisch leitend über ein Voltmeter mit der Kohleelektrode. Anschließend entfernt man das Voltmeter und verbindet die Elektroden direkt. Nach 15 Minuten, 1 Stunde bzw. 1 Tag beobachtet man die Versuchsanordnung und führt untenstehende Aufgaben durch (Spannungsmessung nur zu Beginn der Versuchsdurchführung).

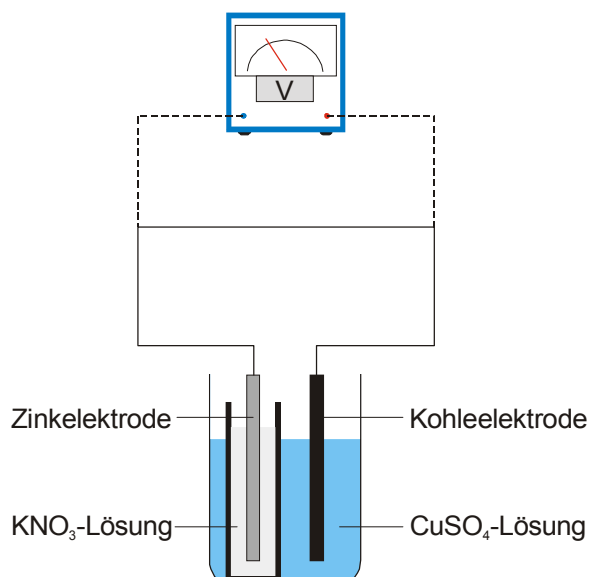


Abb. 7.17 Reaktionen am Daniell-Element.

Entsorgung:

Am Ende des Praktikumsstages kann der Versuch von der ersten Gruppe abgebaut werden. Die Zinkelektrode wird nach dem Wiegen gesäubert. Die Kohleelektrode wird in ein mit verd. Salpetersäure gefülltes Reagenzglas gestellt. Die Zink-Ionen enthaltende Kaliumnitrat-Lösung und die Kupfersulfat-Lösung werden in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben.

Auswertung:

1. Messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden.
2. In welche Richtung fließen die Elektronen?
3. Lassen Sie nach Entfernen des Voltmeters und Kurzschließen der Elektroden die Versuchsanordnung einige Zeit stehen. Welche Erscheinungen können Sie an der Kohleelektrode beobachten?
4. Prüfen Sie die Lösung in der Tonzelle auf Zink-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung.
5. Wiegen Sie die Zinkelektrode nach Abspülen und Trocknen aus.
6. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen an den Elektroden.

21. Halbtage

Da an diesem Praktikumstag zum besseren Verständnis die Stationen in der vorgegebenen Abfolge bearbeitet werden müssen, empfiehlt es sich, die einzelnen Lernstationen je nach Anzahl der Studentengruppen zwei- oder dreimal aufzubauen. Stationenarbeit im üblichen Sinn ist an diesem Tag leider nicht möglich.

Station 1: Die Spannungsreihe der Metalle – die Erweiterung der Fällungsreihe

1.1 Einführung

Die Kombination der Redoxpaare Zn/Zn^{2+} und Cu/Cu^{2+} im DANIELL-Element ergibt bei Lösungen der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ die Spannung $U = 1,1 \text{ V}$. Welche Spannungen misst man nun bei der Kombination anderer Redoxpaare mit Metall-Atomen als Elektronen-Donatoren?

Zur Beantwortung dieser Frage sollen in einer Versuchsreihe je zwei Halbzellen aus verschiedenen Metallen und entsprechenden Salz-Lösungen zu galvanischen Zellen kombiniert und die Spannung zwischen den Metall-Elektroden gemessen werden.

1.2 Versuch

Die Spannungsreihe der Metalle

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Voltmeter, Zink-, Blei-, Kupfer- und Silberelektroden (Bleche aus Set), Lösungen von Kupfersulfat, Bleinitrat, Zinksulfat, Silbernitrat und Kaliumnitrat (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$), Verbindungskabel, Krokodilklemmen, Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung:

Die Metalle werden wie in Abb. 7.18 kombiniert und die Spannungsbeträge gemessen. (Verbinden Sie das Voltmeter so mit den Elektroden, dass eine positive Spannung angezeigt wird.)

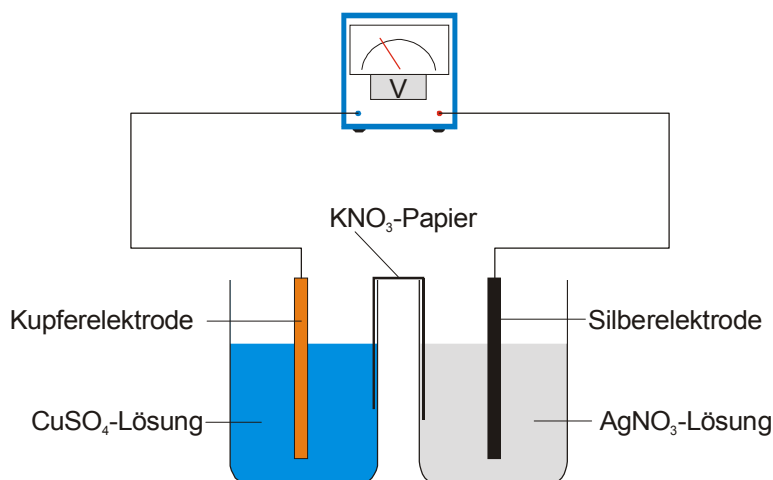


Abb. 7.18 Kombination einer Kupfer- mit einer Silber-Halbzelle.

Entsorgung:

Die Metallsalzlösungen werden für einen weiteren Versuch (Station 2) zurückgestellt.

Auswertung:

1. Tragen Sie die Potentialdifferenzen aller Halbzellen-Kombinationen in eine Tabelle ein.
2. Entscheiden Sie mit Hilfe des Voltmeters, welche Halbzelle den Plus- und welche den Minuspol der galvanischen Zelle darstellt (*s. 19. Halbtage, Station 3, Versuch 3*).
3. Formulieren Sie für die hergestellten galvanischen Zellen die entsprechenden **Zellendiagramme**: $\text{Me}_1/\text{Me}_1^{z+} // \text{Me}_2^{z+}/\text{Me}$. Die Donator-Halbzelle wird links, die Akzeptor-Halbzelle rechts vom Doppelschrägstrich geschrieben. Der Doppelschrägstrich deutet die Elektrolytbrücke zwischen den Halbzellen an.
4. Formulieren Sie für jede dieser galvanischen Zellen die Reaktion, die bei Betrieb der Zelle abläuft.
5. Vergleichen Sie die Versuchsergebnisse mit der Stellung der Redoxpaare in der Redoxreihe.

Als Hilfe bzw. zur Wiederholung dient der folgende Info-Kasten, der die wichtigsten Ergebnisse des Versuchs nochmals zusammenfasst.

Info

Die Versuchsreihe zeigt folgende Ergebnisse:

1. Je weiter die Redoxpaare in der Redoxreihe auseinander stehen, desto größer ist die Spannung zwischen den betreffenden Halbzellen. Die höchste Potentialdifferenz kann zwischen einer Zn/Zn^{2+} - und einer Ag/Ag^+ -Halbzelle gemessen werden. (Vgl. die Stellung der Redoxpaare in der Redoxreihe.)
2. In den galvanischen Zellen stellt die Zink-Elektrode stets den Minus-Pol und die Silber-Elektrode stets den Plus-Pol dar.
3. Entsprechende Spannungen lassen sich addieren. So ist beispielsweise die Spannung der Zink-Silber-Zelle gleich der Summe der Spannungen der Zink-Blei-Zelle und der Blei-Silber-Zelle.
4. Stellen wir die gemessenen Potentialdifferenzen in einer Potentialskala graphisch dar (Abb. 7.19), so wird deutlich, dass jedem Redoxpaar ein bestimmter **Potential-Wert** in Bezug auf ein Bezugs-Redoxpaar, z.B. Zn/Zn^{2+} , zugeordnet werden kann. Dieser Wert kann als Maß für die reduzierende Wirkung des Metall-Atoms oder die oxidierende Wirkung des Metall-Ions aufgefasst werden.

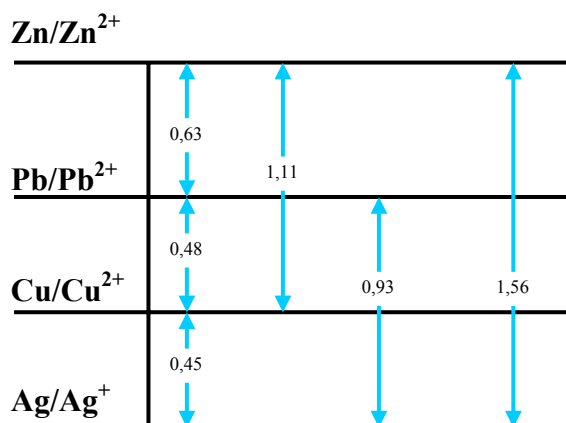
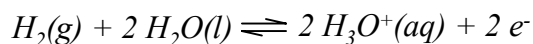


Abb. 7.19 Graphische Darstellung der Potentialdifferenzen in Volt.

Station 2: Das Messen von Normalpotentialen und die Erweiterung der Spannungsreihe durch Nichtmetalle

2.1 Einführung

Da nur Potentialdifferenzen gemessen werden können, benötigen wir stets einen Bezugspunkt – eine Nullmarke. In der Praxis ist man übereingekommen, als Bezugssystem die *Standard-Wasserstoff-Halbzelle* festzulegen, in der das folgende Redoxpaar vorliegt:



Da man keine Elektrode aus Wasserstoffgas bauen kann, verwendet man eine Elektrode aus einem inerten Platin-Blech, das in Salzsäure mit der Oxonium-Ionen-Konzentration $c = 1$ mol/l von Wasserstoffgas unter Atmosphärendruck ($p = 1013$ hPa) umspült wird. Die Oberfläche des Platins adsorbiert Wasserstoff, der so für das Redoxpaar bereitgestellt wird.

Für das Potential der Standard-Wasserstoff-Halbzelle hat man festgelegt:

$E^0(H_2/2 H_3O^+) = 0$ V.

Die unter Standard-Bedingungen, d.h. *Druck* $p = 1013$ hPa, *Temperatur* $T = 25$ °C und *Konzentrationen* $c = 1$ mol/l, gemessene Potentialdifferenz zwischen einer Me/Me^{z+}-Halbzelle und der Standard-Wasserstoff-Halbzelle bezeichnet man als **Standard-Elektroden-Potential** oder **Normalpotential** oder **Redox-Standard-Potential** E^0 des Redoxpaares Me/Me^{z+}. Ein Redoxpaar, das gegenüber der Standard-Wasserstoff-Halbzelle den elektrisch negativen Pol bildet, erhält einen negativen Potentialwert, ein Redoxpaar, das gegenüber der Wasserstoff-Halbzelle den elektrisch positiven Pol bildet, erhält einen positiven Potentialwert.

Im folgenden Versuch sollen Sie die Normalpotentiale der Metalle aus dem vorherigen Versuch bestimmen. Es gibt dabei zwei Möglichkeiten, eine Standard-Wasserstoff-Halbzelle zu bauen. Zum einen können Sie eine Platinelektrode von Wasserstoffgas umspülen lassen. Zum anderen können Sie den Wasserstoff vor Ort durch Elektrolyse von Salzsäure an einer Platinelektrode herstellen. Probieren Sie einfach beide Varianten aus!

2.2 Versuche

1. Messen von Normalpotentialen mit der Normal-Wasserstoffelektrode

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Platinelektrode, Kohlelektrode, Gleichspannungsgerät, Metallstreifen von Silber, Kupfer, Blei, Zink (aus Set), Verbindungskabel, Voltmeter, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silberlösungen sowie Kaliumnitrat-Lösung und Salzsäure (jeweils $c = 1$ mol/l), Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung:*Möglichkeit A:*

Man füllt ein Becherglas mit Salzsäure, taucht die Wasserstoffelektrode ein, lässt sie von Wasserstoff umspülen und verbindet sie über eine Filterpapierbrücke (KNO_3 -getränkt) und ein Voltmeter mit einer Metall-Halbzelle (Abb. 7.20).

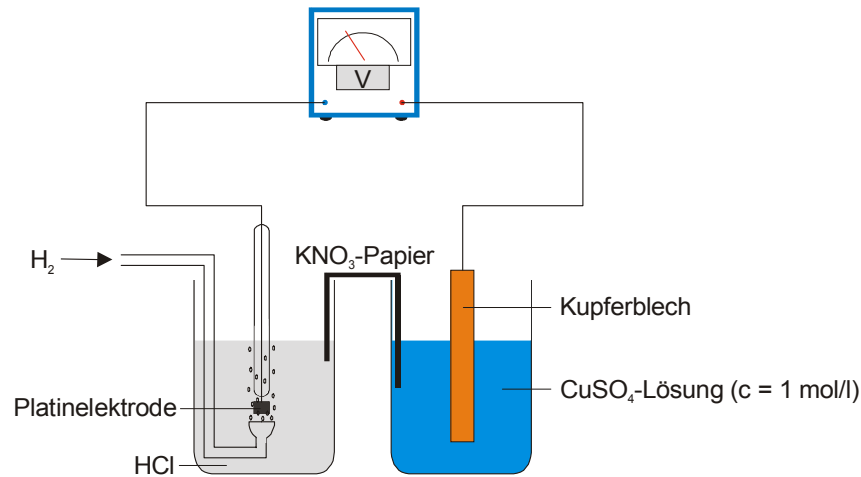


Abb. 7.20 Messen des Normalpotentials mit einer von Wasserstoff umspülten Platinelektrode.

Möglichkeit B:

Eine „Wasserstoff-Halbzelle“ erhält man ebenfalls, wenn man eine Platinelektrode in ein Becherglas mit Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) stellt und mit einer „Kohlelfelpelektrode“ bei 2-4 V eine halbe Minute elektrolysiert (auf die korrekte Polung achten!). Nun wird die Hilfelektrode entfernt. Die „Wasserstoff-Halbzelle“, bei der im Platinblech der Wasserstoff gelöst ist, kann nun zur Messung des Normalpotentials über eine Filterpapierbrücke (KNO_3 -getränkt) und ein Voltmeter mit anderen Halbzellen kombiniert werden. Dabei sollte die Wasserstoff-Halbzelle mit dem Minuspol des Voltmeters verbunden werden (Abb. 7.21-22).

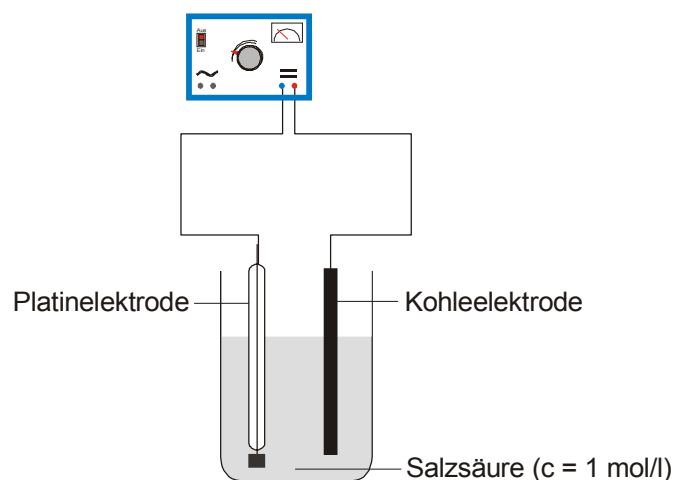


Abb. 7.21 Elektrolyse von Salzsäure zur Wasserstoff-Herstellung.

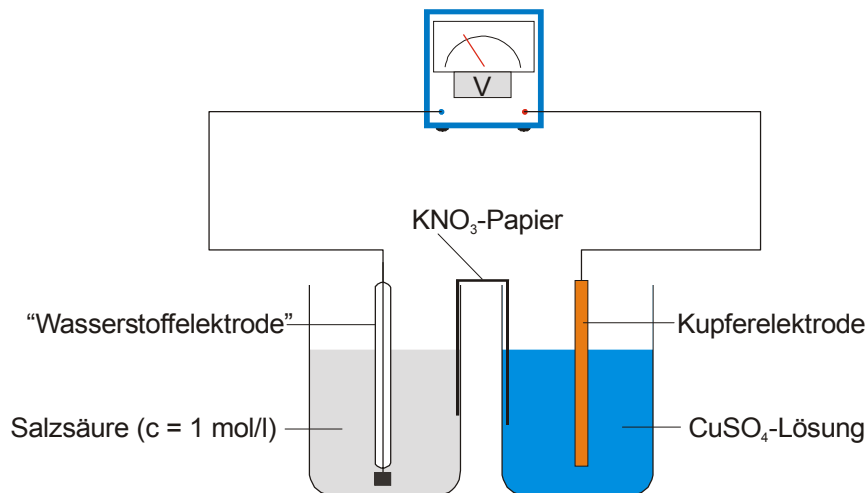


Abb. 7.22 Messen des Normalpotentials von Kupfer mit einer selbst hergestellten Wasserstoffelektrode.

Entsorgung:

Die Lösungen werden für einen weiteren Versuch (Station 3) aufbewahrt.

Auswertung:

1. Welche Spannungen gegenüber der Wasserstoff-Halbzelle können Sie messen?
2. Stellen Sie jeweils die Stromrichtung fest.
3. Welche Vorgänge laufen an den Elektroden ab?
4. Vergleichen Sie die gefundenen Werte mit denen der Tabelle 7.3.
5. Warum haben die Normalpotentiale unterschiedliche Vorzeichen?

Die Standard-Elektroden-Potentiale einiger Metalle sind in der Spannungsreihe tabelliert (Tab. 7.3).

Anhand der Spannungsreihe können wir für Standardbedingungen die Zellspannung jeder beliebigen galvanischen Zelle bestimmen, denn die Zellspannung (Potentialdifferenz) U ergibt sich aus der Differenz der Standard-Elektroden-Potentiale:

$$U = \Delta E^0 = E^0(\text{Akzeptor-Halbzelle/Kathode}) - E^0(\text{Donator-Halbzelle/Anode})$$

Weiterhin können wir feststellen:

Je **negativer** das Potential eines Redoxpaares ist, umso **stärkere Elektronen-Donatoren** sind die Metall-Atome, umso *unedler* ist das Metall; je **positiver** das Potential ist, umso **stärkere Elektronen-Akzeptoren** sind die Metall-Ionen, umso *edler* ist das Metall. Demnach ist *Lithium* das *unedelste* und *Gold* das *edelste Metall*.

	Red	$\leftrightarrow$	Ox	+ z e ⁻	E ⁰ in V	
Reduktionsvermögen	Li(s)	$\leftrightarrow$	Li ⁺ (aq)	+ e ⁻	-3,04	Oxidationsvermögen
	K(s)	$\leftrightarrow$	K ⁺ (aq)	+ e ⁻	-2,92	
	Ca(s)	$\leftrightarrow$	Ca ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-2,87	
	Na(s)	$\leftrightarrow$	Na ⁺ (aq)	+ e ⁻	-2,71	
	Mg(s)	$\leftrightarrow$	Mg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-2,36	
	Al(s)	$\leftrightarrow$	Al ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	-1,66	
	Mn(s)	$\leftrightarrow$	Mn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-1,18	
	Zn(s)	$\leftrightarrow$	Zn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,76	
	Cr(s)	$\leftrightarrow$	Cr ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	-0,74	
	Fe(s)	$\leftrightarrow$	Fe ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,41	
	Cd(s)	$\leftrightarrow$	Cd ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,40	
	Co(s)	$\leftrightarrow$	Co ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,28	
	Ni(s)	$\leftrightarrow$	Ni ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,23	
	Sn(s)	$\leftrightarrow$	Sn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,14	
	Pb(s)	$\leftrightarrow$	Pb ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,13	
	H ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	$\leftrightarrow$	2 H ₃ O ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	0	
	Cu(s)	$\leftrightarrow$	Cu ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,35	
	Ag(s)	$\leftrightarrow$	Ag ⁺ (aq)	+ e ⁻	+0,80	
	Hg(s)	$\leftrightarrow$	Hg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,85	
	Pt(s)	$\leftrightarrow$	Pt ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+1,20	
	Au(s)	$\leftrightarrow$	Au ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	+1,41	

Tab. 7.3 Spannungsreihe der Metalle.

Aufgaben:

1. Welche Zellspannung misst man unter Standardbedingungen bei galvanischen Elementen, die sich aus den möglichen Kombinationen der folgenden Redoxpaare ergeben?
Cd/Cd²⁺, Ni/Ni²⁺, Pb/Pb²⁺, Au/Au³⁺, Cr/Cr³⁺
2. Welche Reaktionen laufen in diesen Zellen ab, wenn man Strom entnimmt? Geben Sie die entsprechenden Zellendiagramme an.

Info

Warum hat Lithium das kleinste Standard-Elektroden-Potential?

Bei den Alkalimetallen steigen die Standard-Elektroden-Potentiale von Natrium bis Caesium zu negativen Werten hin an, d.h. die Elektronen-Donator-Stärke nimmt zu, wie man es auch entsprechend der Abnahme der Ionisierungsenergien erwarten kann. (Je größer das Atom, desto weniger Energie benötigt man, ein Elektron aus der äußeren Schale zu entfernen.)

Aber nicht Caesium, sondern Lithium hat überraschenderweise das Potential mit dem größten negativen Wert. Eine Erklärung dafür finden wir, wenn wir den Übergang von Metall-Atomen aus dem festen Metallgitter zu hydratisierten Ionen in Teilschritte zerlegen.

Beim Vergleich von Lithium und Kalium stellen wir dann fest, dass die frei werdende hohe Hydratationsenthalpie der kleinen Lithium-Ionen die aufzuwendende kleinere Sublimations- und Ionisierungsenthalpie der Kalium-Atome überkompensiert (Abb. 7.23).

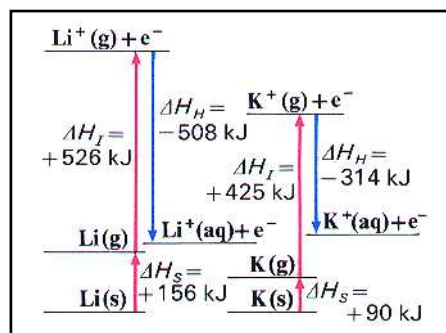


Abb. 7.23 Teilschritte und Enthalpien bei der Oxidation von 1 mol Lithium- bzw. Kalium-Atomen.

Allgemein kann man feststellen, dass Metall-Atome umso stärkere Elektronen-Donatoren sind, je kleiner die Ionisierungs- und je größer die Hydratationsenthalpien sind. Aber auch die wesentlich kleineren Sublimationsenthalpien beeinflussen die Elektronen-Donator-Stärke der Metall-Atome. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Redoxpaare Cu/Cu^{2+} und Zn/Zn^{2+} . Bei beiden sind die Ionisierungs- und Hydratationsenthalpien etwa gleich groß, die Sublimationsenthalpie von Kupfer ist aber erheblich größer als die von Zink. Zink-Atome sind daher stärkere Elektronen-Donatoren als Kupfer-Atome (wie wir vom DANIELL-Element wissen).

An dieser Stelle muss betont werden, dass die gemessenen Spannungen, d.h. die Potentialdifferenzen, sich auf wässrige Lösungen und auf Aquakomplexe der gelösten Ionen beziehen. Dass sich bei der Bildung anderer Komplexe, z.B. von Amminkomplexen (mit NH_3 statt mit H_2O), andere Potentiale ergeben, soll im folgenden Versuch gezeigt werden.

2. Potentialdifferenzen zwischen Kupferhalbzellen mit verschiedenen Kupferkomplexen

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (100 ml), 2 Kupferstabelektroden, Elektrodenhalter, Kupfersulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), konz. Ammoniak-Lösung, Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Messzylinder (50 ml), Voltmeter, Filterpapier, Uhrglas, Pinzette, Verbindungskabel

Durchführung:

In die beiden Bechergläser werden jeweils 30 ml Kupfersulfat-Lösung eingefüllt. Man stellt die Kupferelektroden hinein, verbindet sie elektrisch leitend über das Voltmeter und stellt mit einem mit Kaliumnitrat getränkten Filterpapier eine Elektrolytbrücke zwischen den beiden Kupfersulfat-Lösungen her.

Nach der Feststellung der Spannung stellt man in das eine Becherglas ein Thermometer, um die Temperatur zu bestimmen. Dann fügt man 30 ml konz. Ammoniak hinzu und ermittelt die Temperaturerhöhung. Aus dem blauen Kupfertetraaquakomplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ hat sich der tiefblau gefärbte Kupfertetraamminkomplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ gebildet. In das andere Becherglas gibt man 30 ml Kaliumnitrat-Lösung, um Verdünnungseffekte auszuschließen. Nun misst man wiederum die Spannung zwischen den Elektroden.

Entsorgung:

Die Lösungen werden in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben.

Auswertung:

1. Welche Spannung zwischen den Elektroden in den beiden Kupfersulfat-Lösungen bzw. zwischen der reinen Kupfersulfat-Lösung und der mit konz. Ammoniak versetzten Lösung stellen Sie fest?
2. In welche Richtung fließen jeweils die Elektronen?
3. Wie ändert sich die Temperatur? Welche Aussagen kann man demnach über die Komplexbildungsenergie der Amminkomplexe des Kupfers sagen? Wie begründet dies den Elektronenfluss?
4. Welche Spannung erwarten Sie zwischen einer Zink-Halbzelle mit einer Zinksulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) und einer Kupfer-Halbzelle, die eine Kupfertetraamminsulfat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) enthält?

Die Spannungsreihe der Metalle soll nun durch einige Nichtmetalle, die Halogene Chlor, Brom und Iod, ergänzt werden. Dazu zunächst einige Vorbemerkungen:

Im Kapitel „*Redoxreaktionen*“ haben Sie Versuche durchgeführt, bei denen Sie das Oxidationsvermögen der Halogene untersucht haben. Sie stellten damals unter anderem fest, dass Chlor Bromid zu Brom oxidieren kann. Diese Reaktion wird technisch zur Gewinnung von Brom aus Meerwasser ausgenutzt, auch wenn die Konzentrationen an Bromid-Ionen nur sehr gering sind. Das durch Einleiten von Chlor gebildete Brom wird mit Luft ausgeblasen. Es kondensiert in einem Kühlturm.

Des weiteren kann Chlor Iodid zu Iod oxidieren, wozu auch Brom in der Lage ist. Iod dagegen ist gegenüber den anderen Halogeniden kein Oxidationsmittel. Insgesamt kann man festhalten, dass das **Oxidationsvermögen der Halogene im Periodensystem von oben nach unten abnimmt**.

Um die Standard-Elektroden-Potentiale als quantitatives Maß für das Reduktions- bzw. Oxidations-Vermögen der Redoxpaare Halogen/Halogenid zu bestimmen, kann man sich eine vereinfachte galvanische Zelle aus einer Wasserstoff- und einer Halogen-Halbzelle zur Hand nehmen.

Durch Elektrolyse von Salzsäure bzw. angesäuerten Kaliumbromid- und Kaliumiodid-Lösungen (jeweils mit $c = 1 \text{ mol/l}$) lassen sich an den Elektroden die Halogene und Wasserstoff erzeugen. Nach Abbruch der Elektrolyse wird ein Voltmeter zwischengeschaltet und die Potentialdifferenz bestimmt. Führen Sie dies im folgenden Versuch durch!

3. Die Stellung der Halogene in der Spannungsreihe

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Voltmeter, 3 (möglichst poröse) Kohleelektroden, Platinelektrode, Elektrodenhalter, Lösungen von Kaliumbromid und Kaliumiodid sowie Salzsäure (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$; die Lösungen von Kaliumbromid und -iodid werden jeweils mit verd. Salzsäure angesäuert), Spannungsquelle, Verbindungskabel

Durchführung:

Die Bechergläser werden mit etwa 30 ml der entsprechenden Salzlösungen gefüllt und die Elektroden eingetaucht. Es wird zunächst mit 4,5 V etwa 2-3 Minuten elektrolysiert (*analog zu Abb. 7.21, wichtig: Die Kohleelektrode wird mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden!*). Nachdem die Halogenabscheidung an der Anode deutlich ist, schließt man die Elektroden für 1-2 Sekunden kurz und verbindet sie dann über ein Voltmeter. Dabei sollte auch hier die Wasserstoffelektrode mit dem Minuspol des Voltmeters verbunden werden.

Entsorgung:

Die Halogen-/Halogenid-Ionen werden in einem großen Becherglas gesammelt, mit etwas Eisenspänen versetzt und in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

Auswertung:

1. Vergleichen Sie die von Ihnen gemessenen Potentialdifferenzen mit den Werten in Tabelle 7.4.
2. Bestätigen Ihre Ergebnisse die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit über das Oxidationsvermögen der Halogene?

Red	$\leftrightarrow$	Ox	$+ 2 e^-$	E^0 in V
2 I ⁻ (aq)	$\leftrightarrow$	I ₂ (s)	$+ 2 e^-$	+0,54
2 Br ⁻ (aq)	$\leftrightarrow$	Br ₂ (l)	$+ 2 e^-$	+1,07
2 Cl ⁻ (aq)	$\leftrightarrow$	Cl ₂ (g)	$+ 2 e^-$	+1,36
2 F ⁻ (aq) ¹	$\leftrightarrow$	F ₂ (g)	$+ 2 e^-$	+2,87

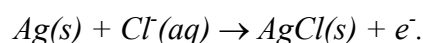
Tab. 7.4 Spannungsreihe der Halogene.

¹ Das Normalpotential von 2 F⁻/F₂ kann aufgrund der Gefährlichkeit von Fluor nicht experimentell ermittelt werden. Es zeigt sich, dass es den größten positiven Wert annimmt. Es gibt demnach kein stärkeres Oxidationsmittel als Fluor. Des weiteren gibt es kein Oxidationsmittel, das Fluorid-Ionen zu elementarem Fluor oxidieren kann.

Station 3: Die Silber/Silberchlorid-Elektrode und die Elektrodenpotentiale weiterer Redoxpaare

3.1 Einführung

Stehen für das Messen von Elektroden-Potentialen keine Wasserstoff-Elektroden zur Verfügung, dann kann eine andere Standard-Elektrode mit konstantem Potential verwendet werden. Besonders geeignet ist die Silber/Silberchlorid-Elektrode. Sie wird sehr häufig als Bezugselektrode in kombinierten Glaselektroden, wie Sie sie von der pH-Messung kennen, verwendet. Die ihr zugrunde liegende potentialbestimmende Reaktion lautet:



3.2 Versuche

1. Herstellung einer Silber/Silberchlorid-Elektrode mit konstantem Potential

Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (50 ml), Silberdraht, Platinelektrode, Filterpapier, Gleichspannungsquelle, Schwefelsäure ($c = 0,5 \text{ mol/l}$), Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$ und $0,1 \text{ mol/l}$), Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Man füllt ein Becherglas mit Schwefelsäure, ein weiteres Becherglas wird mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) gefüllt. In die Schwefelsäure taucht man eine Platinelektrode und in die Kaliumchlorid-Lösung einen etwa 8 cm langen, sauberen und zu einer Spirale gedrehten Silberdraht. Man verbindet die beiden Bechergläser über ein mit Kaliumnitrat getränktes Filterpapier und den Silberdraht mit dem Pluspol, die Platinelektrode mit dem Minuspol der Spannungsquelle. Man elektrolysiert nun etwa 4-5 Minuten bei 15 V.

Die Silberelektrode überzieht sich zum großen Teil mit weißlichem, fest anhaftendem Silberchlorid. Die Spannung zu der mit Wasserstoff beladenen blanken Platinelektrode beträgt etwa 0,273 V. In der Literatur findet man als Standardpotential der Silber/Silberchlorid-Elektrode +0,234 V in 1 molarer Kaliumchlorid-Lösung.

Die Silber/Silberchlorid-Elektrode kann man in einer Flasche mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) aufbewahren. Sie steht sofort und jederzeit wieder als Elektrode mit dem Standardpotential Ag/AgCl : +0,234 V zur Verfügung, wenn man sie in eine Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) eintaucht.

Führen Sie nun mit der Silber/Silberchlorid-Elektrode folgende Potentialmessungen durch.

Bei den bisherigen Versuchen wurde immer vom Redoxpaar *Element/Element-Ion* ausgegangen und sein Normalpotential bestimmt. Bei vielen Redoxreaktionen sind aber nur Ionen ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) oder Molekül-Ionen (MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) beteiligt. Es stellt sich daher die Frage, ob auch bei solchen *Ionenumladungen* Normalpotentiale bestimmt werden können.

2. Normalpotential bei der Ionenumladung $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Geräte und Chemikalien:

2 Bechergläser (50 ml), Kaliumchlorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Ag/AgCl-Elektrode mit Krokodilklemme, Voltmeter, Pt-Elektrode, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-nitrat, Löffelspatel, Kaliumnitrat-Lösung, Verbindungskabel, Filterpapier

Durchführung:

Das eine Becherglas wird mit 30 ml Kaliumchlorid-Lösung gefüllt und die Ag/AgCl-Elektrode eingetaucht. In das andere füllt man 30 ml $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Salzlösung (je ein Löffelspatel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und FeSO_4 in 30 ml Wasser) und taucht dort die Platinelektrode ein. Man verbindet die Bechergläser mit einer KNO_3 -getränkten Filterpapierbrücke und schließt die Elektroden über ein Voltmeter.

Hinweis:

Die Kaliumchlorid-Lösung wird im nächsten Versuch wiederverwendet.

Entsorgung:

Die Eisen-Lösung wird in den Behälter für Schwermetallabfälle gegeben.

Auswertung:

1. In welche Richtung fließen die Elektronen?
2. Messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden. Welches Normalpotential muss demnach die Halbzelle $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ haben?
3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

Auch das Potential der Ionenumladung von Permanganat in saurer Lösung und dessen Abhängigkeit vom pH-Wert ist messbar.

3. Ionenumladung $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Geräte und Chemikalien:

Ag/AgCl-Halbzelle aus vorherigem Versuch, Becherglas (250 ml), Messzylinder (50 ml), Kaliumpermanganat, Platinelektrode, Voltmeter, Verbindungsschnüre, Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), halbkonzentrierte Schwefelsäure (48 %), Spatel, Filterpapier,

Durchführung:

Man stellt zunächst in einem Becherglas (250 ml) aus 50 ml Wasser und 1 Spatel Kaliumpermanganat eine gesättigte Lösung her. In dieses Becherglas stellt man eine Platinelektrode. Über eine mit Kaliumnitrat-Lösung getränkte Filterpapierbrücke verbindet

man diese Halbzelle mit der Ag/AgCl-Halbzelle aus dem vorherigen Versuch. Nun misst man die Spannung zwischen den Elektroden. Dann gibt man zunächst 5 ml halbkonzentrierte Schwefelsäure zur Kaliumpermanganat-Lösung und misst wiederum die Spannung. Anschließend fügt man weitere 20 ml der Säure hinzu, dann weitere 25 ml und misst jeweils die Spannung zwischen den Elektroden.

Entsorgung:

Die Permanganat-Lösung wird in den Behälter für Schwermetalle gegeben. Die Pt-Elektrode muss mit konz. Salzsäure gereinigt werden (Braunsteinbildung!).

Auswertung:

1. Welche Spannung misst man in neutraler Lösung?
2. Welche Spannungen kann man bei Säurezusatz feststellen?
3. In welche Richtung fließen die Elektronen?
4. Wie groß wäre die gemessene Spannung, wenn gegen die Normal-Wasserstoffelektrode gemessen würde?
5. Wie ist das Ansteigen der Spannung bei Säurezusatz zu erklären?
6. Welche Vorgänge laufen an der Platinelektrode ab?

Die Spannungsreihe kann um weitere Redoxpaare und ihre Potentiale ergänzt werden:

Red	↔ Ox	+ z e ⁻	E ⁰ in V
H ₂ S(g)	↔ S(s) + 2 H ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,17
4 OH ⁻ (aq)	↔ O ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	+ 4 e ⁻	+0,40
Fe ²⁺ (aq)	↔ Fe ³⁺ (aq)	+ e ⁻	+0,77
NO(g) + 2 H ₂ O(l)	↔ NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	+0,96
2 H ₂ O(l)	↔ O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq)	+ 4 e ⁻	+1,23
Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O(l)	↔ MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq)	+ 5 e ⁻	+1,51
2 H ₂ O(l)	↔ H ₂ O ₂ (aq) + 2 H ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+1,77
2 SO ₄ ²⁻ (aq)	↔ S ₂ O ₈ ²⁻ (aq)	+ 2 e ⁻	+2,01

Tab. 7.5 Normalpotentiale weiterer Redoxpaare.

Mit der Kenntnis der Redoxpotentiale lässt sich nun der Ablauf sämtlicher Reaktionen voraussagen.

Es gilt:

Die *oxidierte Form* eines Redoxpaares ist stets in der Lage, alle *reduzierten Formen* der Redoxpaare mit *negativerem Potential* zu oxidieren.

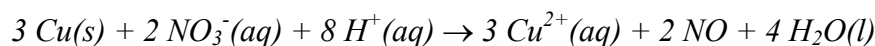
Oder: Die *reduzierte Form* eines Redoxpaares ist stets in der Lage, alle *oxidierten Formen* der Redoxpaare mit *positiverem Potential* zu reduzieren.

Station 4: Lernkontrolle

An dieser Station können Sie mit Hilfe von verschiedenen Übungen nochmals überprüfen, ob Sie das Gelernte auch wirklich verstanden haben. Versuchen Sie zunächst, die Aufgaben eigenständig zu lösen, bevor Sie sich die Lösungen anschauen.

4.1 Aufgaben

1. Eine Zinkbromid-Lösung wird elektrolysiert. Nach Abbruch der Elektrolyse misst man zwischen den Elektroden eine Spannung von 1,9 V. Erklären Sie das Auftreten der Spannung nach der Elektrolyse.
2. Da Kupfer ein edles Metall ist, wird es nicht von Salzsäure angegriffen. Halbkonzentrierte Salpetersäure löst es dagegen aufgrund des höheren Redoxpotentials von NO/NO_3^- ($E^0 = +0,96 \text{ V}$) gemäß:

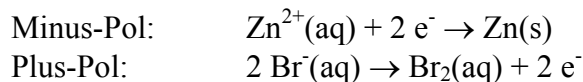


Entscheiden Sie, ob Silber, Platin oder Gold von halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst werden können. Welchen Trivialnamen trägt halbkonzentrierte Salpetersäure?

3. Man setzt in einer Chlor-Halbzelle im Allgemeinen keine Platin-, sondern eine Graphit-Elektrode ein. Erklären Sie dies anhand der Spannungsreihe.
4. Beim Betrieb eines Daniell-Elementes nimmt die Masse der Kupfer-Elektrode um 63,5 mg zu. Welche Ladungsmenge ist von der Zink-Elektrode zur Kupfer-Elektrode geflossen? Um wie viel hat die Masse der Zink-Elektrode abgenommen?
5. Warum scheidet sich aus einer Lösung von Schwefelwasserstoff Schwefel ab, wenn sie an der Luft steht? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
6. Ein Eisendraht wird in folgende Salzlösungen eingetaucht:
 - a) Calciumchlorid-Lösung
 - b) Bleinitrat-Lösung
 - c) Silbernitrat-Lösung.Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Reaktionen auf.

4.2 Lösungen

- Bei der Elektrolyse einer Zinkbromid-Lösung scheidet sich an der Kathode Zink und an der Anode Brom ab:



Nach Abbruch der Elektrolyse liegt eine galvanische Zelle vor, die aus einer Zink-Halbzelle und einer Brom-Halbzelle besteht.

Die zwischen den Elektroden gemessene Spannung von 1,9 V ergibt sich aus der Differenz der Elektroden-Potentiale der Redoxpaare $2 \text{Br}^-/\text{Br}_2$ und Zn/Zn^{2+} .

- Aufgrund der Potentiale wird nur Silber von halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst. Man kann daher auf diese Weise Silber von Gold und Platin trennen. Halbkonzentrierte Salpetersäure trägt daher auch den Namen *Scheidewasser*.
- Platinelektroden werden bei längerem Einwirken von Chlor oxidativ angegriffen, da das Normalpotential von Pt/Pt^{2+} kleiner ist als das von $2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2$.

- Gegeben:

Massenzunahme der Kupferelektrode im Daniell-Element: $m(\text{Cu}) = 63,5 \text{ mg}$
 $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ mg}$
 $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ mg}$

Gesucht:

Massenabnahme der Zink-Elektrode $m(\text{Zn})$ und transportierte Ladung Q

Lösung:

Berechnung der transportierten Ladung nach dem Faraday-Gesetz: $Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M}$

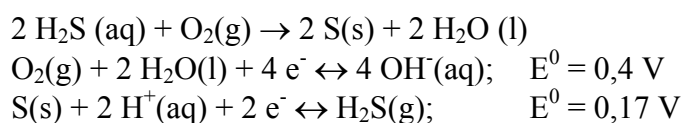
Mit $z = 2$ und $F = 96487 \text{ C/mol}$ ergibt sich: $Q = \frac{63,5 \text{ mg} \cdot 2 \cdot 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{63,5 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 192,974 \text{ C}$

Massenabnahme der Zink-Elektrode:

$$\frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}$$

$$m(\text{Zn}) = 65,4 \text{ mg}$$

- Der gelöste Schwefelwasserstoff wird von Sauerstoff oxidiert:



Wegen des größeren Elektrodenpotentials wirkt der Sauerstoff gegenüber Schwefelwasserstoff als Oxidationsmittel.

6.

- a) Es läuft keine Reaktion ab.
- b) $\text{Fe(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Pb(s)}$
- c) $\text{Fe(s)} + 2 \text{Ag}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$

22. Halbtage

An diesem Praktikumstag empfiehlt es sich, Station 1 zuerst zu bearbeiten, da die NERNST-Gleichung die Grundlage der folgenden Stationen darstellt. Diese Station sollte daher zwei oder dreimal aufgebaut werden. Station 2-4 können in beliebiger Reihenfolge durchlaufen werden.

Station 1: Die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials – Einführung der Nernst-Gleichung

1.1 Einführung

Bei der Messung der Normalpotentiale wurde ein besonderer Wert darauf gelegt, dass die Metalle stets in Salzlösungen der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ eintauchen. Man kann daher vermuten, dass sich bei Lösungen anderer Konzentration andere Werte für die Potentiale ergeben. Diese Vermutung lässt sich auch durch folgende Fragestellung ausdrücken. Besteht eine Spannung zwischen zwei Halbzellen, bei denen gleiche Metalle in verschieden konzentrierte Ionen-Lösungen eintauchen?

Dieser Frage sollen Sie in den folgenden Versuchen nachgehen.

1.2 Versuche

1. Potentialdifferenz zwischen Ag-Elektroden, die in verschieden konzentrierte Silbernitrat-Lösungen eintauchen

Geräte und Chemikalien:

6 Schnappdeckelgläser, 2 Ag-Bleche (aus Set, möglichst sauber), Krokodilklemmen, Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Silbernitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$, $0,1 \text{ mol/l}$, $0,01 \text{ mol/l}$, $0,001 \text{ mol/l}$, für zwei Gruppen werden jeweils etwa 50 ml Lösung benötigt), Voltmeter (Messbereich 200 mV), Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung:

Ein kleines Becherglas wird mit etwa 10 ml 1 molarer Silbernitrat-Lösung gefüllt. In die anderen Bechergläser füllt man die gleiche Menge an 1; 0,1; 0,01 und 0,001 molarer Silbernitrat-Lösung ein. Die beiden Bechergläser werden jeweils über ein KNO_3 -feuchtes Filterpapier miteinander verbunden. Für jeden Versuch muss man einen neuen Filterpapierstreifen benutzen. Die Silberelektroden werden in die Lösungen getaucht und über ein Voltmeter verbunden. Dabei sollte die Silber-Halbzelle mit $c = 1 \text{ mol/l}$ mit dem Pluspol des Voltmeters verbunden werden.

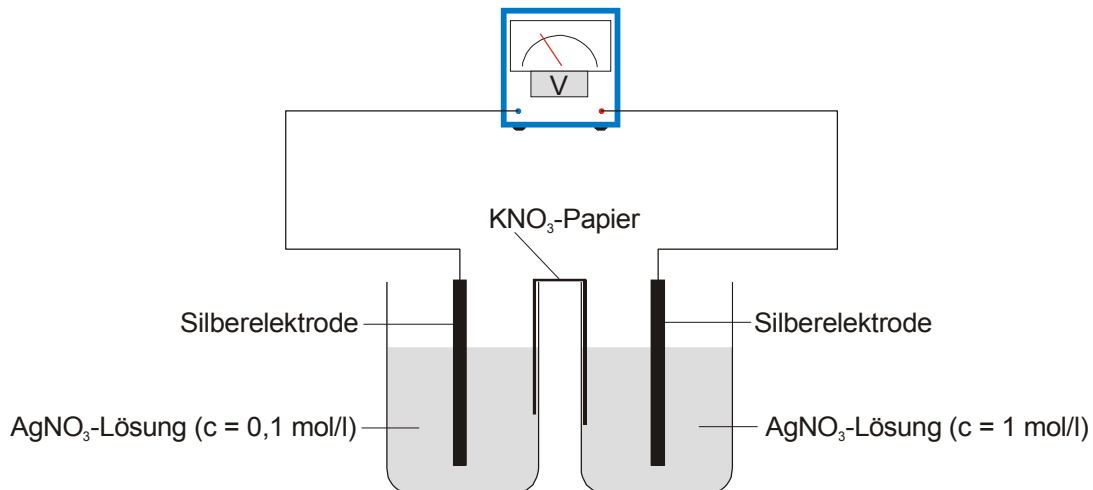


Abb. 7.24 Aufbau einer Silber-Konzentrationskette.

Entsorgung:

Geben Sie die Lösungen in den Behälter für Schwermetalle.

Auswertung:

1. Tragen Sie die gefundenen Werte in die Tabelle 7.6 ein.
2. In welche Richtung fließen jeweils die Elektronen?
3. Welche Vorgänge laufen an den Elektroden ab?

Konzentration	Potential gegen eine 1 molare Silbernitrat-Lösung	Potentialdifferenzen zu den jeweils vorangegangenen Konzentrationsketten	Potential zur Standard Wasserstoff-Halbzelle
1 M	0 V	-	$E = 0,8 \text{ V}$
0,1 M			$E = (0,8 - \dots) \text{ V} = \dots$
0,01 M			$E = (0,8 - \dots) \text{ V} = \dots$
0,001 M			$E = (0,8 - \dots) \text{ V} = \dots$

Tab. 7.6 Potentialdifferenzen bei Silber-Konzentrationsketten.

Bei dem Versuch stellen wir fest, dass bei einer Konzentrationsdifferenz von einer Zehnerpotenz die Spannung U um etwa $0,06 \text{ V}$ (genauer: $0,059 \text{ V}$) steigt. Bei einer Konzentrationsdifferenz von zwei Zehnerpotenzen sind es $(2 \cdot 0,059) \text{ V}$ usw.

Insgesamt gilt:

$$U = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{1 \text{ mol/l}}{[\text{Ag}^+]} \quad (1)$$

Bezieht man nun das Potential der Silber-Halbzellen mit geringerer Konzentration auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode, dann fällt der Wert kleiner aus als der der Silber-Halbzelle mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$. Dies liegt daran, dass bei geringerer Ionen-Konzentration die oxidierende Wirkung der Lösung nachlässt. Demnach muss von $E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V}$ die gemessene Potentialdifferenz abgezogen werden, um das Potential der Silber-Halbzelle mit geringerer Konzentration zu erhalten, z.B.

$$E(\text{Ag} / \text{Ag}^+; c = 0,01 \text{ mol/l}) = 0,8 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{1 \text{ mol/l}}{10^{-2} \text{ mol/l}} \quad (2)$$

bzw. (bei Logarithmieren des Kehrwerts)

$$E(\text{Ag} / \text{Ag}^+; c = 0,01 \text{ mol/l}) = 0,8 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{10^{-2} \text{ mol/l}}{1 \text{ mol/l}} \quad (3)$$

Da in der Silber-Halbzelle mit $c = 1 \text{ mol/l}$ die Silber-Ionen reduziert werden, während das Silber in den Halbzellen mit geringerer Konzentration oxidiert wird (was Sie bestimmt auch in Aufgabe 3 herausgefunden haben!), lässt sich Gleichung (3) auch folgendermaßen schreiben:

$$E = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (4)$$

Gleichung (4) ist ein Spezialfall der so genannten **NERNST-Gleichung**, die den Zusammenhang zwischen dem Elektroden-Potential eines beliebigen Redoxsystems und der Elektrolyt-Konzentration beschreibt.

Im folgenden Versuch wird sich herausstellen, dass auch die Anzahl der übertragenen Elektronen in der NERNST-Gleichung eine Rolle spielt.

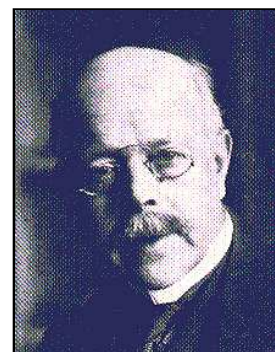


Abb. 7.25 WALTER NERNST (1864 bis 1941), Physikochemiker, Professor in Göttingen, Nobelpreis für Chemie 1920

2. Potentialdifferenzen zwischen Cu-Elektroden in verschieden konzentrierten Kupfernitratlösungen

Geräte und Chemikalien:

6 Schnappdeckelgläser, 2 Cu-Bleche (aus Set, möglichst sauber), Kaliumnitrat-Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$), Kupfernitratlösung ($c = 1 \text{ mol/l}$, $0,1 \text{ mol/l}$, $0,01 \text{ mol/l}$, $0,001 \text{ mol/l}$), Voltmeter, Filterpapier, Uhrglas, Pinzette

Durchführung, Entsorgung und Auswertung:

Siehe vorheriger Versuch.

Versuchen Sie, den Zusammenhang zwischen Ionenladung und konzentrationsabhängigem Potential mit in die gefundene Gleichung einzuordnen.

Konzentration	Potential gegen eine 1 molare Kupfernitrat-Lösung	Potentialdifferenzen zu den jeweils vorangegangenen Konzentrationsketten	Potential zur Standard Wasserstoff-Halbzelle
1 M	0 V	-	$E = 0,35 \text{ V}$
0,1 M			$E = (0,35 - \dots\dots\dots) \text{ V} = \dots\dots\dots$
0,01 M			$E = (0,35 - \dots\dots\dots) \text{ V} = \dots\dots\dots$
0,001 M			$E = (0,35 - \dots\dots\dots) \text{ V} = \dots\dots\dots$

Tab. 7.7 Potentialdifferenzen bei Kupfer-Konzentrationsketten.

Bei diesem Versuch ergibt sich, dass bei einer Konzentrationsdifferenz von einer Zehnerpotenz die Spannung U um etwa $\frac{1}{2} \cdot 0,059 \text{ V}$ steigt. Demnach ist zu vermuten, dass Gleichung (4) in diesem Fall um die Zahl 2 (es werden 2 Elektronen übertragen) und im allgemeinen Fall um die Zahl z erweitert werden muss. Insgesamt ergibt sich daraus:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5)$$

Gleichung (5) sollten Sie sich auf jeden Fall für die Zukunft merken!

WALTER NERNST fand auf thermodynamischem Weg die nach ihm benannte Gleichung. In exakter Form lautet sie:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (6)$$

mit $R = 8,3144 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$
 $F = 96487 \text{ C/mol}$
 $T = \text{thermodynamische Temperatur in K}$
 $z = \text{Anzahl der übertragenen Elektronen}$

Bei Raumtemperatur $T = 298 \text{ K}$ (25°C), bei der im Allgemeinen die Messungen durchgeführt werden, und einer Umformung des natürlichen Logarithmus in den Zehner-Logarithmus $\ln x = 2,3026 \lg x$ erhält man Gleichung (5).

Tabelle 7.8 zeigt die NERNST-Gleichung für einige Redoxpaare. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass definitionsgemäß die Konzentration der Metalle und Nichtmetalle sowie fester Stoffe, die an der Redoxreaktion beteiligt sind, gleich 1 gesetzt wird. Dies führt zu einer Vereinfachung der NERNST-Gleichung. Sie kennen dies bereits vom Massenwirkungsgesetz heterogener Gleichgewichte. Des weiteren fällt, wie in anderen Fällen auch, die Konzentration an Wasser weg, da sie bereits in E^0 einbezogen ist.

Redoxpaar	NERNST-Gleichung
$\text{Me(s)} \leftrightarrow \text{Me}^{z+}(\text{aq}) + z \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg [\text{Me}^{z+}]$
$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ $= 0,059 \text{ V} \cdot \lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$
$2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$ $= E^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \lg [\text{Cl}^-]$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	$E = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O(l)} \leftrightarrow \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^-$	$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

Tab. 7.8 NERNST-Gleichung einiger Redoxpaare.

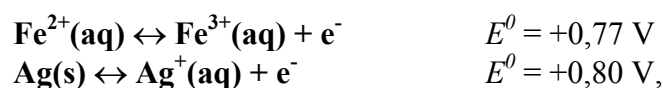
Aufgaben:

1. Berechnen Sie die Elektroden-Potentiale für Cu/Cu²⁺- und Au/Au³⁺-Halbzellen bei Konzentrationen von [Me^{z+}] = 0,1 mol/l und [Me^{z+}] = 0,001 mol/l.
2. In einer galvanischen Zelle Zn/Zn²⁺//Cu²⁺/Cu beträgt die Konzentration der Kupfer-Ionen: [Cu²⁺] = 0,2 mol/l. Die Zellspannung beträgt U = 1,4 V. Berechnen Sie die Konzentration der Zink-Ionen in der Zn/Zn²⁺-Halbzelle.

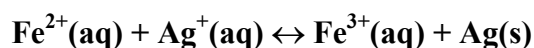
Info

Elektroden-Potentiale und das chemische Gleichgewicht

Verbindet man eine Ag/Ag⁺-Halbzelle mit einer Fe²⁺/Fe³⁺-Halbzelle, ergibt sich ein galvanisches Element aus den Redoxpaaren



deren Standard-Elektroden-Potentiale nahe beieinander liegen. Ist die Konzentration der Eisen(II)-Ionen groß gegenüber der Konzentration der Eisen(III)-Ionen, so ist die Ag/Ag⁺-Halbzelle die Akzeptor-Halbzelle und die Fe²⁺/Fe³⁺-Halbzelle die Donator-Halbzelle; denn das Redoxpotential $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ ist kleiner als $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$. Die Zellreaktion verläuft von links nach rechts.



Bei einer hohen Eisen(III)- und einer kleinen Eisen(II)-Ionen-Konzentration wird dagegen das Potential

$$E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) = E^0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

nach der NERNST-Gleichung so groß, dass jetzt die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Halbzelle die Akzeptor- und die Ag/Ag^+ -Halbzelle die Donator-Halbzelle ist. Die Zellreaktion verläuft nun von rechts nach links.

Die Richtung dieser umkehrbaren Redoxreaktion wird also bei gleicher Silber-Ionen-Konzentration durch das Konzentrationsverhältnis von Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen bestimmt.

Ist die Eisen(II)-Ionen-Konzentration höher als die Eisen(III)-Ionen-Konzentration, dann gilt für die Zellspannung des galvanischen Elements:

$$U = E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}).$$

Bei Stromfluss in dieser Zelle sinkt durch die ablaufende Zellreaktion die Konzentration der Eisen(II)-Ionen und die Konzentration der Eisen(III)-Ionen nimmt zu. Das Potential $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ wird größer. Gleichzeitig sinkt in der Silber-Halbzelle die Silber-Ionen-Konzentration; das Potential $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ wird kleiner. Die Zellspannung sinkt.

Ist die Spannung auf $U = 0 \text{ V}$ gesunken, fließt kein Strom mehr und es läuft keine Reaktion mehr ab. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht.

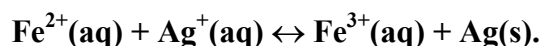
Dann ist: $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$

$$E^0(\text{Ag} / \text{Ag}^+) + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln[\text{Ag}^+] = E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

$$E^0(\text{Ag} / \text{Ag}^+) - E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}) = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \left(\ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] - \ln[\text{Ag}^+] \right)$$

$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \cdot [\text{Ag}^+] \right]$$

Der Term $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ag}^+]}$ ist nichts anderes als der Massenwirkungsquotient der Redoxreaktion



Im Gleichgewicht gilt:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ag}^+]}$$

Daraus folgt:

$$\Delta E^0 = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln K$$

$$\ln K = \frac{F \cdot z \cdot \Delta E^0}{R \cdot T}$$

bzw. bei 25 °C:

$$\Delta E^0 = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg K$$

$$\lg K = \frac{z \cdot \Delta E^0}{0,059 \text{ V}} = \frac{0,03 \text{ V}}{0,059 \text{ V}} = 0,51$$

$$\underline{K = 3,2}$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Differenz der Standard-Elektroden-Potentiale und der Gleichgewichtskonstante gilt allgemein für jede beliebige Redoxreaktion.

Für die Redoxreaktion zwischen Eisen(II)-Ionen und Silber-Ionen ist die berechnete Gleichgewichtskonstante $K = 3,2$ (bei 25 °C). Dies bedeutet, dass diese Redoxreaktion eine typische Gleichgewichtsreaktion ist, bei der im Gleichgewicht alle Reaktionspartner, Edukte wie Produkte, in deutlichen Konzentrationen vorliegen. Bei den meisten Redoxreaktionen ist dies jedoch anders, denn schon kleine Potentialdifferenzen ergeben große Gleichgewichtskonstanten. So ist beispielsweise die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zwischen Zink-Atomen und Kupfer-Ionen $K = 10^{37}$ (bei 25 °C) bei einer Potentialdifferenz von $\Delta E^0 = 1,1 \text{ V}$. Das Gleichgewicht liegt also vollständig auf der Seite der Produkte. Kupfer-Ionen liegen im Gleichgewicht in kaum messbaren Konzentrationen vor. Bei solchen Reaktionen, bei denen Konzentrationsbestimmungen nicht mehr in Frage kommen, bietet sich die Messung der Potentialdifferenzen ΔE^0 als Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten an.

Aufgabe:

Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei Standardbedingungen. Interpretieren Sie das Ergebnis.

Station 2: Funktionsweise der Glaselektrode

2.1 Einführung

Wenn es in der Analytischen Chemie darauf ankommt, sehr geringe Konzentrationen nachzuweisen, bietet es sich an, Spannungen zu messen. Man bedient sich dabei der Konzentrationsabhängigkeit der Potentialdifferenzen, die sich in der NERNST-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (\text{bei Standardbedingungen})$$

widerspiegelt (Station 1).

Im Kapitel „Säure-Base-Reaktionen“ haben wir bereits ein pH-Meter kennen gelernt, um pH-Wert-Bestimmungen z.B. von Pufferlösungen durchzuführen. Damals war das pH-Meter allerdings eine „Black Box“ für uns. Mit Hilfe der Kenntnis über Potentialdifferenzen sind wir nun in der Lage, die Funktionsweise eines pH-Meters zu verstehen.

2.2 Theorie

Im Prinzip beruht die pH-Wert-Messung auf der Messung von Potentialdifferenzen zwischen zwei Wasserstoff-Halbzellen.

Die NERNST-Gleichung lautet für die hier ablaufende Redoxreaktion



$$E = 0 V + \frac{0,059 V}{2} \cdot \lg \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2]} = 0,059 V \cdot \lg [H_3O^+] = -0,059 V \cdot pH$$

Demnach besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem Potential einer Wasserstoff-Halbzelle und somit kann aus der Spannung zwischen einer Standard-Wasserstoff-Halbzelle und einer Wasserstoff-Halbzelle unbekannter Oxonium-Ionen-Konzentration der pH-Wert berechnet werden.

In der Praxis ist die pH-Messung eine der häufigsten Konzentrationsbestimmungen und wird routinemäßig durchgeführt. Dazu sind Anordnungen wie in Abb. 7.26 wenig geeignet. Sie sind zu aufwendig. Deshalb hat man Messelektroden durch Kombination verschiedener Redoxpaare entwickelt, wobei sich heute die **Einstabmessketten** (Abb. 7.27) durchgesetzt haben und in der Praxis allgemein angewandt werden.

Diese bestehen aus einem Doppelglasrohr aus zwei Halbzellen, einer **äußeren Referenzelektrode** und einer **inneren Referenzelektrode**, die über eine semipermeable Glasmembran mit der Messlösung verbunden ist. An dieser Glasmembran bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die nur vom pH-Wert der Messlösung abhängt und von der Messkette gemessen wird.

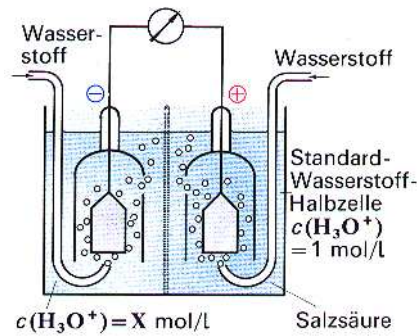


Abb. 7.26 Galvanisches Element aus zwei Wasserstoff-Halbzellen.

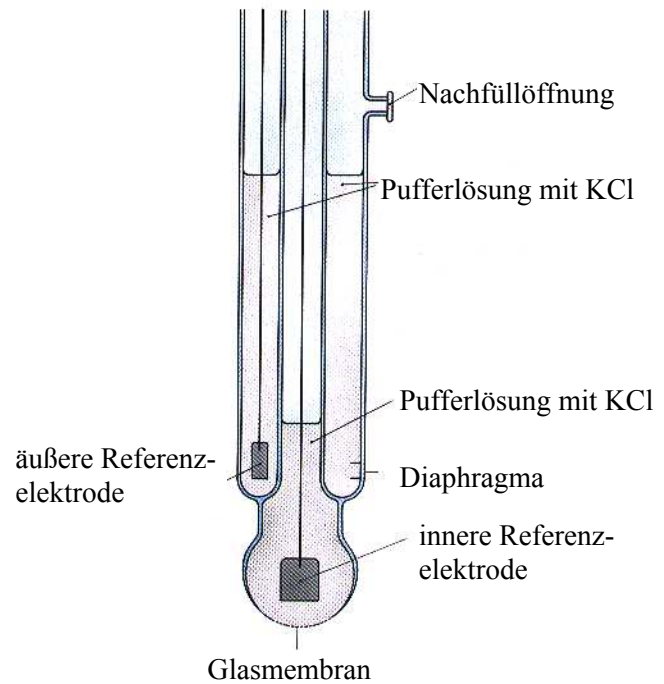


Abb. 7.27 Längsschnitt durch eine pH-Einstabmesskette.

Im Folgenden soll nun die Funktionsweise einer Glaselektrode näher erläutert werden. Eine Glaselektrode muss stets gut gewässert sein, was eine Quellung der äußeren Glasmembranwand zur Folge hat:



$\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ reagiert amphoter, d.h. es kann sowohl Protonen aufnehmen als auch abgeben. Besitzt nun die Messlösung einen geringen pH-Wert und demnach einen Hydronium-Ionen-Überschuss, so werden Protonen von der äußeren Glasmembranwand aufgenommen. Die äußere Seite der Glasmembran lädt sich damit positiv auf.

Der Ladungstransport dieser positiven Ladung zur inneren Seite der Glasmembran erfolgt über die sich im Glas befindlichen Natrium-Ionen. An der inneren Seite der Glasmembran werden schließlich Protonen abgegeben, die von der Pufferlösung neutralisiert werden. Da für diesen Neutralisationsprozess Anionen verbraucht werden, müssen für einen Ladungsausgleich von der Ag/AgCl-Elektrode Cl^- -Ionen nachgeliefert und die dabei freiwerdenden Ag^+ -Ionen an der Ag-Elektrode reduziert werden. Die innere Bezugselektrode wird dadurch zur Kathode (Elektronen-Akzeptor). Gleichzeitig wird die äußere Bezugselektrode zur Anode (Elektronen-Donator). Dies bewirkt insgesamt eine Potentialdifferenz, die allein von der H^+ -Konzentration der Messlösung abhängt.

Station 3: Potentiometrische Titration

3.1 Einführung

Die potentiometrische Bestimmung des pH-Wertes mit Hilfe einer Glaselektrode kennen Sie bereits. An dieser Station lernen Sie nun, mit Hilfe potentiometrischer Titrations den Gehalt an Halogenid-Ionen zu bestimmen.

3.2 Versuch

Bestimmung der Ag^+ -Ionenkonzentration einer Lösung

Geräte und Chemikalien:

3 Bechergläser (100 ml), Filterpapier, Uhrglas, Pinzette, 2 Ag-Elektroden (Bleche aus Set), Magnetrührer, Bürette, Silbernitrat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), Vollpipette (10 ml), Messzylinder (10 ml), konz. KNO_3 -Lösung, Voltmeter, Verbindungskabel

Durchführung:

In das erste Becherglas werden 10 ml Analysenlösung pipettiert und mit KNO_3 -Lösung und Wasser auf etwa 50 ml aufgefüllt. Das zweite Becherglas wird mit etwa 10 ml AgNO_3 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) sowie etwas KNO_3 -Lösung und Wasser gefüllt. In die Bechergläser werden jeweils eine Silberelektrode getaucht und diese über ein Voltmeter verbunden. Als Salzbrücke dient ein mit KNO_3 getränktes Filterpapier.

Die Bürette wird mit 0,1 molarer Salzsäure gefüllt. Unter Rühren lässt man nun langsam aus der Bürette die Salzsäure in die Ag^+ -Analysenlösung tropfen und notiert die nach Zugabe von jeweils 0,5-1 ml gemessene Spannung (Abb. 7.28). Die Titration wird wiederholt, wobei nun am Äquivalenzpunkt kleine Volumina zugegeben werden.

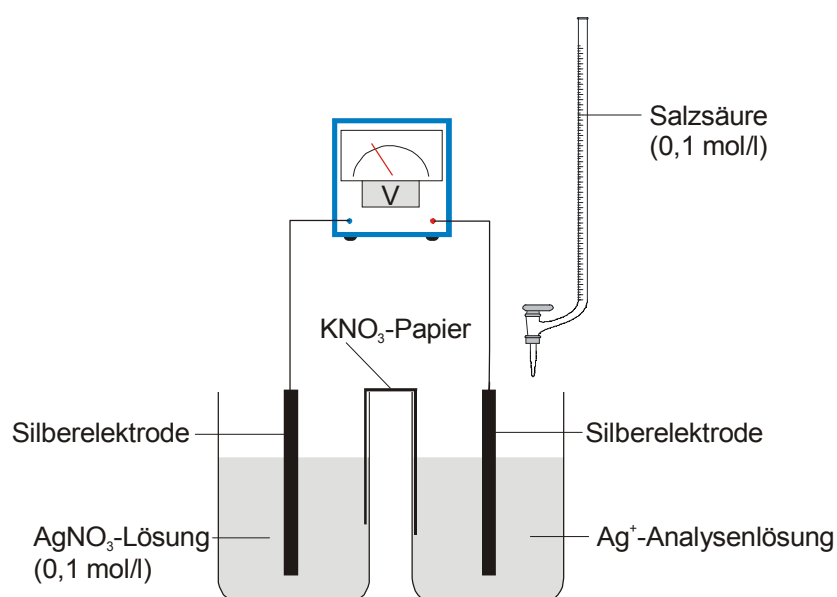


Abb. 7.28 Versuchsaufbau zur potentiometrischen Titration von Ag^+ -Ionen.

Entsorgung:

Die Bezugshalbzelle kann von den folgenden Gruppen weiterverwendet werden. Dasselbe gilt für die Salzsäure in der Bürette. Zum Schluss werden die Silberlösungen in den Behälter für Schwermetalle und die Salzsäure in den Ausguss gegeben.

Auswertung:

1. Zeichnen Sie die Titrationskurve.
2. Wo liegt der Äquivalenzpunkt?
3. Wieviel mg Ag^+ -Ionen sind in Ihrer Analysenlösung?

Aufgabe:

Eine galvanische Zelle besteht aus einer Cu/Cu^{2+} -Halbzelle ($c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$) und einer Ag/Ag^+ -Halbzelle ($c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$). Es wird so viel Natriumiodid zur Silber-Halbzelle zugegeben, dass die Iodid-Ionen-Konzentration $c(\text{I}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$ beträgt. Berechnen Sie die Zellspannung vor und nach der Zugabe von Natriumiodid (Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{AgI}) = 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$).

Station 4: Die pH-Abhängigkeit von Redoxpotentialen

Die Redoxpotentiale einiger Redoxpaare sind stark abhängig vom pH-Wert der Lösung wie beispielsweise das Potential des Redoxpaares $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$, das mit zunehmender Oxonium-Ionen-Konzentration steigt (s. vergangenen Praktikumstag). Dieses Verhalten ist auch nach der NERNST-Gleichung zu erwarten.

Für das Redoxpaar



gilt die NERNST-Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

In einer sauren Permanganat-Lösung vom pH-Wert 1 und einem angenommenen Konzentrationsverhältnis von $[\text{MnO}_4^-] : [\text{Mn}^{2+}] = 1000 : 1$ ist das berechnete Redoxpotential:

$$E = 1,51 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg \frac{10^3 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,51 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg 10^{-5} = 1,46 \text{ V}$$

In einer schwach sauren Lösung vom pH-Wert 3 nimmt das Redoxpotential den folgenden Wert an:

$$E = 1,51 \text{ V} + 0,012 \text{ V} \cdot \lg 10 (10^{-3})^8 = 1,26 \text{ V}$$

Dies bedeutet, dass Permanganat-Ionen in stark saurer Lösung stärker oxidierend wirken als in schwach saurer Lösung. So sind Permanganat-Ionen in salzsaurer Lösung in der Lage, Chlorid-Ionen zu oxidieren. In essigsaurer Lösung ist dies nicht der Fall. Bromid-Ionen werden dagegen von Permanganat-Ionen auch bei pH 3 oxidiert (s. Spannungsreihe).

Aufgabe:

Wie Sie aus der Iodometrie wissen, reagieren Iodat-Ionen mit Iodid-Ionen in saurer Lösung zu molekularem Iod. In neutraler Lösung läuft diese Reaktion praktisch nicht ab. Erklären Sie dies anhand der Reaktionsgleichung.

Station 5: Lernkontrolle

An dieser Station können Sie mit Hilfe von verschiedenen Übungen nochmals überprüfen, ob Sie das Gelernte auch wirklich verstanden haben. Versuchen Sie zunächst, die Aufgaben eigenständig zu lösen, bevor Sie sich die Lösungen anschauen.

5.1 Aufgaben

1. Aus den beiden folgenden Halbzellen wird eine galvanische Zelle zusammengestellt: Sn/Sn^{2+} ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) und Pb/Pb^{2+} ($c = 0,001 \text{ mol/l}$).
 - a) In welche Richtung fließen die Elektronen? Benennen Sie Akzeptor- und Donatorhalbzelle.
 - b) Welche Spannung stellt sich ein?
2. Eine Konzentrationszelle besteht aus zwei Wasserstoff-Halbzellen. Die Konzentrationen der Hydronium-Ionen in den Elektrolyten betragen $c(\text{H}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$ und $c(\text{H}^+) = 0,0001 \text{ mol/l}$. Berechnen Sie die Spannung der galvanischen Zelle.
3. An der folgenden galvanischen Zelle wird eine Spannung von $0,06 \text{ V}$ gemessen: $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} (0,01 \text{ mol/l}) // \text{PbSO}_4(\text{gesättigt})/\text{Pb}$
Berechnen Sie näherungsweise das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat.
4. Eine galvanische Zelle besteht aus einer Wasserstoff-Halbzelle und einer unbekannten Halbzelle, beide unter Standard-Bedingungen. Beim Verdünnen der Lösung in der unbekannten Halbzelle wird die Spannung der galvanischen Zelle größer. Welche der folgenden Aussagen kann/können richtig sein:
 - I. Es handelt sich um eine Zn^{2+}/Zn -Halbzelle,
 - II. es handelt sich um eine Cu^{2+}/Cu -Halbzelle,
 - III. es handelt sich um eine Cl_2/Cl^- -Halbzelle.Begründen Sie Ihre Antwort auf der Grundlage der NERNST-Gleichung.

5.2 Lösungen

1.a)

$$E(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,1 = -0,17 \text{ V}$$

$$E(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 10^{-3} = -0,22 \text{ V}$$

Donatorhalbzelle ist die Blei-Halbzelle, die Zinn-Halbzelle wirkt als Elektronenakzeptor. Die Elektronen fließen von der Blei- zur Zinn-Halbzelle.

b) $U = E_A - E_D = -0,17 \text{ V} - (-0,22 \text{ V}) = 0,05 \text{ V}$

2.

$$E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{H}^+]_A}{[\text{H}^+]_D} = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} = 0,18 \text{ V}$$

3.

$$E = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{c_A}{c_D} = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,01 \text{ mol/l}}{c_D} = 0,06 \text{ V}$$

$$\frac{0,06 \text{ V}}{0,03 \text{ V}} = \lg \frac{0,01 \text{ mol/l}}{c_D} = \lg 0,01 - \lg c_D$$

$$\lg c_D = -2 - \frac{0,06}{0,03} = -2 - 2 = -4$$

$$c_D = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/l} = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_L = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-8} \text{ mol}^2 / \text{l}^2$$

4. Richtig sind I und III.

I.

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

Die Zinkhalbzelle wirkt unter Standard-Bedingungen als Donatorhalbzelle. Beim Verdünnen wird das Halbzellenpotential kleiner. Demnach steigt die Spannung der Zelle: $U = E_A - E_D$.

II.

$$E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Die Kupfer-Halbzelle wirkt unter Standard-Bedingungen als Akzeptorhalbzelle. Beim Verdünnen wird das Halbzellenpotential kleiner, die Spannung der Zelle sinkt.

III.

$$E(Cl_2 / Cl^-) = +1,36 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg[Cl^-]$$

Die Chlor-Halbzelle wirkt unter Standard-Bedingungen als Akzeptorhalbzelle. Beim Verdünnen wird das Halbzellenpotential größer, die Spannung der Zelle steigt.

23. Halbtage**Station 1: Elektrochemische Stromquellen - Batterien****1.1 Einführung**

Vor der Erfindung der Dynamomaschine im Jahr 1866 durch den deutschen Ingenieur SIEMENS waren galvanische Zellen die einzigen brauchbaren Stromquellen. Auch wenn heute die Versorgung der Industrie und Haushalte mit elektrischem Strom durch Kraftwerke erfolgt, so haben galvanische Zellen vor allem als ortsunabhängige Stromquellen weiterhin große Bedeutung.

1.2 Das Leclanché-Element - die Trockenbatterie

Die heute für Taschenlampen, Spielzeug und elektrische Kleingeräte gebräuchlichen Batterien wurden auch bereits vor mehr als 100 Jahren von dem französischen Chemiker LECLANCHÉ entwickelt und bei der Pariser Weltausstellung 1867 der Öffentlichkeit vorgestellt. Das Besondere an dieser nach ihm benannten *LECLANCHÉ-Zelle* liegt darin, dass diese statt einer Elektrolyt-Lösung eine feuchte Elektrolyt-Paste enthält. Dadurch ist die Zelle „trocken“.

Die LECLANCHÉ-Zelle besteht aus einem Zink-Becher (Minus-Pol) und einem Kohlestab in der Mitte (Plus-Pol), der von einer feuchten Paste aus Braunstein, Ruß, Ammoniumchlorid und Stärke umgeben ist. Braunstein (Mangandioxid) ist hier das Oxidationsmittel, Ruß wird zugesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit der Zelle zu erhöhen, Ammoniumchlorid dient als Elektrolyt und Stärke verdickt das wässrige Gemisch zu einer Paste.

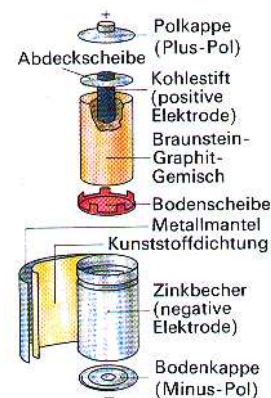


Abb. 7.29 Aufbau einer LECLANCHÉ-Rundzelle.

Versuch: Modell einer Trockenbatterie**Geräte und Chemikalien:**

Becherglas (400 ml), Zinkbecher, Extraktionshülse, Kohleelektrode mit Anschlussbuchse, Voltmeter, Glühlampe, Braunstein, Ammoniumchlorid, Aktivkohlepulver, konz. Ammoniumchlorid-Lösung, Isolierband

Durchführung:

Aus NH_4Cl , Braunstein, Aktivkohlepulver und Wasser wird ein Brei angerührt und in die Extraktionshülse eingefüllt. In diesen Brei wird eine Kohleelektrode eingeführt. Der herausragende Teil ist durch Isolierband gegen hineindiffundierenden Luftsauerstoff abgeschirmt. Die Hülse wird in den Zinkbecher gestellt. Als Elektrolytlösung verwendet man konzentrierte NH_4Cl -Lösung. Man verbindet nun die Zinkelektrode mit der Kohleelektrode über das Glühlämpchen oder das Voltmeter (Abb. 7.30).

Man kann die einmal fertiggestellte Batterie immer wieder verwenden, wenn man die NH_4Cl -Lösung in eine Flasche gießt und die Extraktionshülse samt Inhalt vom Zinkblech getrennt aufbewahrt.

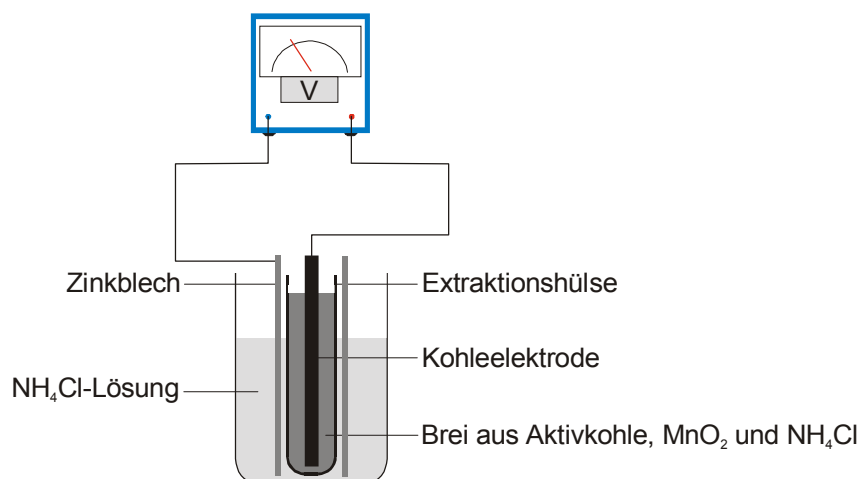


Abb. 7.30 Versuchsaufbau für die Trockenbatterie.

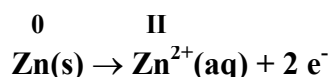
Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Extraktionshülle kann mit Inhalt in den Abfall geworfen und die Ammoniumchlorid-Lösung mit viel Wasser in den Abguss gegeben werden.

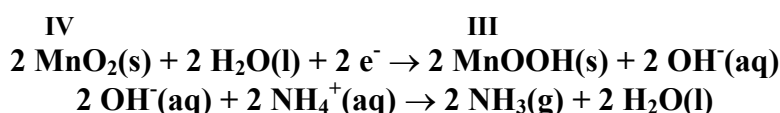
Erläuterung:

An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:

Minus-Pol: Oxidation von Zink:



Plus-Pol: Reduktion von Mangandioxid, vereinfacht formuliert:

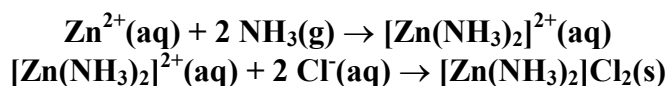


Die Zellspannung der LECLANCHÉ-Zelle beträgt in unbelastetem Zustand $U = 1,5 \text{ V}$. Bei Betrieb der Zelle sinkt allerdings die Spannung. Dies hat folgenden Grund:

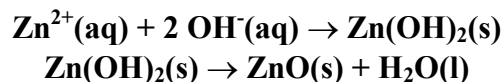
$$U = E(\text{MnOOH/MnO}_2) - E(\text{Zn/Zn}^{2+})$$

Beim Betrieb der Batterie steigt die Konzentration an OH^{-} -Ionen, damit sinkt das Potential des Redoxpaares MnOOH/MnO_2 . Gleichzeitig steigt die Zn^{2+} -Konzentration und damit das Potential des Redoxpaares Zn/Zn^{2+} . Dies hat eine Erniedrigung der Potentialdifferenz zur Folge.

Des weiteren bildet sich am Plus-Pol gasförmiges Ammoniak, das die Kohle-Elektrode von der Umgebung isoliert, wodurch der Widerstand der Zelle ansteigt. So ist es zu erklären, dass bei längerem Betrieb einer LECLANCHÉ-Zelle auch die Stromstärke allmählich abnimmt. In einer Betriebspause erholt sich die Zelle allerdings wieder, da der gebildete Ammoniak in die Zelle diffundiert und mit den am Minus-Pol entstandenen Zink-Ionen zu Aminokomplexen reagiert, die mit den vorhandenen Chlorid-Ionen ein schwer lösliches Salz bilden.



Eine weitere Sekundärreaktion ist die Bildung von schwer löslichem Zinkhydroxid aus den am Minus-Pol entstehenden Zink-Ionen und den am Plus-Pol gebildeten Hydroxid-Ionen, die durch Diffusion zusammentreffen. Im Laufe der Zeit „altert“ dieses Zinkhydroxid, d.h. unter Wasserabspaltung bildet sich Zinkoxid.



Nach längerem Betrieb sind LECLANCHÉ-Zellen nicht mehr auslaufsicher. Der Zink-Becher kann im Laufe der Zeit porös werden, und bei der Alterung des Zinkhydroxids wird Wasser gebildet, das dann auslaufen kann. Man sollte aus diesem Grund Batterien aus elektrischen Geräten nach dem Gebrauch immer herausnehmen. Dadurch werden Schäden am Gerät vermieden.

Lernkontrolle

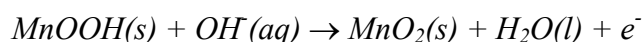
Lösen Sie zum besseren Verständnis die folgenden Aufgaben. Als Kontrolle dienen die Lösungsvorschläge.

Aufgaben:

1. LECLANCHÉ hat für die erste von ihm entwickelte Zelle einen Zinkstab verwendet. Welche Vorteile haben die heute verwendeten Zinkbleche bzw. -becher?
2. Warum kann als unerwünschte, aber nicht zu vermeidende Nebenreaktion immer auch eine Wasserstoff-Entwicklung an der Zink-Elektrode der LECLANCHÉ-Zelle auftreten?
3. Erklären Sie anhand der NERNST-Gleichung, dass das Potential des Redoxpaares $\text{MnOOH}/\text{MnO}_2$ während des Betriebs der LECLANCHÉ-Zelle und damit die Zellspannung sinkt.
4. Weshalb erholt sich eine LECLANCHÉ-Zelle schneller, wenn man sie auf eine Heizung legt?
5. Welches Reaktionsprodukt der LECLANCHÉ-Zelle kann wie Zinkhydroxid ebenfalls durch Altern Wasser abspalten und dadurch das Auslaufen der Zelle fördern?
6. Erklären Sie, weshalb eine LECLANCHÉ-Zelle nicht regenerierbar ist. Überlegen Sie, welche Reaktionen an den Elektroden ablaufen könnten, wenn man versuchen würde, eine solche Zelle durch Elektrolyse wieder aufzuladen. Warum wäre das Aufladen einer LECLANCHÉ-Zelle sehr gefährlich?

Lösungen:

1. Ein Zinkstab hat eine kleinere Oberfläche als ein Zinkbecher. Daher gehen pro Zeiteinheit nicht so viele Zink-Ionen in Lösung, die Stromstärke und die Leistung der Batterie sind geringer.
2. In einer LECLANCHÉ-Zelle kann unter Umständen Wasserstoffgas in geringem Maße in einer Redoxreaktion zwischen Zink-Atomen und den Oxonium-Ionen der als Elektrolyt-Lösung vorliegenden Ammoniumchlorid-Lösung ($\text{pH} = 5$) entstehen.
3. Bei Betrieb einer LECLANCHÉ-Zelle entstehen Hydroxid-Ionen, der pH -Wert steigt. Nach der NERNST-Gleichung sinkt somit das Redoxpotential $E(\text{MnOOH}/\text{MnO}_2)$:



$$E(\text{MnOOH} / \text{MnO}_2) = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \left[\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right]$$

Entsprechend sinkt auch die Zellspannung der LECLANCHÉ-Zelle, für die gilt:

$$U = E(\text{MnOOH}/\text{MnO}_2) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

4. In einer LECLANCHÉ-Zelle bildet sich am Plus-Pol gasförmiges Ammoniak, das die positive Elektrode isoliert. Das Ammoniak diffundiert in die Zelle, so dass sich diese in einer Betriebspause wieder erholt. Bei höheren Temperaturen verläuft die Diffusion schneller, der isolierende Effekt des gasförmigen Ammoniaks an der Kohle-Elektrode verschwindet schneller. Daher erholen sich LECLANCHÉ-Zellen schneller, wenn man sie auf die Heizung legt.
5. Mangan(III)-hydroxid MnOOH reagiert im Laufe der Zeit unter Wasserabspaltung zu Mangan(III)-oxid.



6. Die durch Sekundärreaktionen entstehenden Produkte lassen sich nicht durch Elektrolyse (Aufladen) wieder in die Edukte Zink und Mangan(IV)-oxid zurückverwandeln. Bei einem Versuch, eine LECLANCHÉ-Zelle aufladen zu wollen, würde vorwiegend die Elektrolyse von Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung am Minus-Pol und Sauerstoff-Entwicklung am Plus-Pol eintreten. Das entstehende Knallgas-Gemisch könnte dann zur Explosion führen.

1.3 Alkali/Mangan-Batterie

Eine Weiterentwicklung der LECLANCHÉ-Zelle ist die Alkali/Mangan-Batterie. Der Batteriebecher besteht hier aus Stahl, der an den elektrochemischen Reaktionen nicht teilnimmt. Somit ist die Batterie nahezu auslaufsicher. Als Minuspol dient eine Paste aus Zinkpulver. Der Pluspol ist wie bei der LECLANCHÉ-Zelle aufgebaut. Durch die im Vergleich zur LECLANCHÉ-Zelle größere Zinkoberfläche kann pro Zeiteinheit mehr Zink oxidiert werden. So können über längere Zeit höhere Entladungsströme fließen, ohne dass die Spannung zu weit absinkt. Als Elektrolyt wird Kaliumhydroxid-Lösung verwendet. Die Zink-Ionen bilden mit den Hydroxid-Ionen kein schwer lösliches Zinkhydroxid, sondern reagieren zu löslichen Hydroxozinkat-Ionen ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$). Dadurch bleibt die Konzentration der Zink-Ionen im Elektrolyten klein und auf den Elektrodenflächen können sich keine Niederschläge absetzen. Da die Kaliumhydroxid-Lösung erst bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollständig erstarrt, ist die Alkali/Mangan-Batterie auch bei tiefen Temperaturen einsetzbar.

1.4 Die Zink/Luft-Batterie

Anstelle des Braunsteins lässt sich auch der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel nutzen. In der Zink/Luft-Batterie bildet Zink den Minuspol und ein Graphitstab den Pluspol.

Modellversuch

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml, hohe Form, zweigeteilt), Zinkstabelektrode, Kohleelektrode, Elektrodenhalter, Glühlampe oder Elektromotor, Voltmeter, Kalilauge ($c = 3\text{--}6\text{ mol/l}$)

Durchführung:

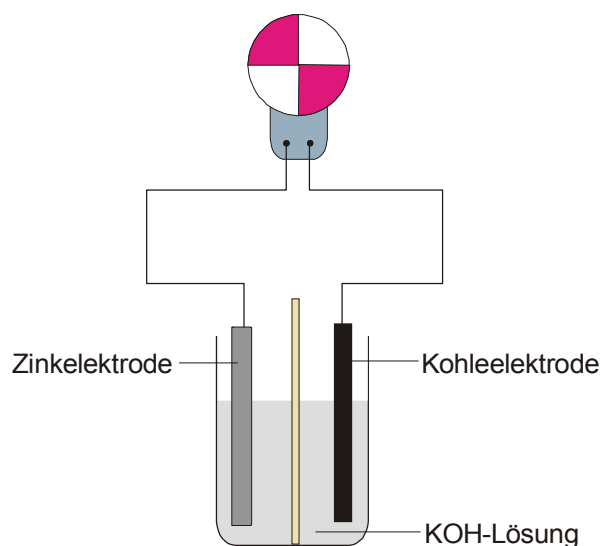


Abb. 7.31 Versuchsaufbau der Zink/Luft-Batterie.

Die Kohleelektrode taucht nur teilweise in die als Elektrolyt verwendete Kaliumhydroxid-Lösung. Der andere Teil steht mit dem Luftsauerstoff in Verbindung, der von der Elektrode

adsorbiert wird. Unter der katalytischen Wirkung des Elektrodenmaterials wird der Sauerstoff zu Hydroxid-Ionen reduziert, gleichzeitig wird das Zink oxidiert. Die Zink-Ionen reagieren mit den Hydroxid-Ionen weiter zu Hydroxozinkat-Ionen.

Auswertung:

1. Formulieren Sie die Reaktionen an Anode und Kathode.
2. Welche Spannung messen Sie?

Die Zink/Luft-Batterie wird als Großbatterie für Langzeitanwendungen eingesetzt, so für Weidezaungeräte und Baustellenbeleuchtungen. Als Knopfzelle findet sie in Hörgeräten Verwendung.

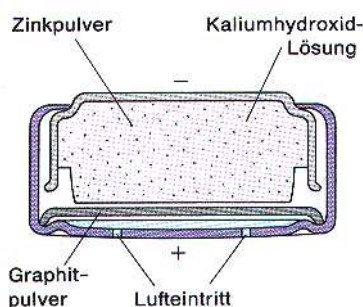


Abb. 7.32 Querschnitt durch eine Zink/Luft-Knopfzelle.

1.5 Lithium-Batterien

Aufgrund seiner Stellung in der Spannungsreihe und wegen seiner geringen Dichte ist Lithium hervorragend als Elektrodenmaterial für den Minuspol in Batterien geeignet. Lithium reagiert jedoch lebhaft mit Wasser, so dass in der Batterie nur nichtwässrige Elektrolyte eingesetzt werden können. Für den Pluspol werden in Lithium-Batterien unterschiedliche Oxidationsmittel verwendet. Eine Elektrode aus Edelstahl steht in Kontakt mit Chromoxid (CrO_2), Braunstein (MnO_2), Thionylchlorid (SOCl_2) oder Bismutoxid (Bi_2O_3). Dabei ergeben sich je nach Oxidationsmittel unterschiedliche Batteriespannungen.

Lithium-Batterien zeichnen sich durch eine geringe Selbstentladung und somit eine lange Lagerfähigkeit aus. Bei geringen Entladeströmen eignen sie sich für Langzeitanwendungen von bis zu zehn Jahren. So werden sie in EDV-Anlagen in die Platinen von Datenspeichern eingelötet. Lithium-Batterien sind bei Temperaturen bis zu -40°C einsetzbar.

Station 2: Elektrochemische Stromquellen - Akkumulatoren

2.1 Einführung

Ein entscheidender Nachteil von Batterien liegt darin, dass sie nicht wieder aufgeladen und daher nicht mehrfach genutzt werden können. Dagegen sind Akkumulatoren wie der als Starterbatterie für Kraftfahrzeuge weit verbreitete und bewährte Bleiakkumulator wiederaufladbar.

2.2 Modellversuch: Der Bleiakkumulator

Geräte und Chemikalien:

kleine Kristallisierschale, 2 Bleiplatten, Elektrodenhalter, Glühbirne, Voltmeter, 20%ige Schwefelsäure, Gleichspannungsquelle

Durchführung:

Zwei Bleiplatten werden in 20%ige Schwefelsäure getaucht. Verbindet man die beiden Platten über eine Glühbirne, so leuchtet die Glühbirne nicht auf, es fließt kein Strom. Schicken Sie nun einige Minuten lang einen elektrolysierenden Strom von 4,5 V durch die Zelle. Beobachten Sie die Elektrodenoberflächen. Schließen Sie dann die Elektroden über eine Glühbirne zu einem Stromkreis. Messen Sie die Spannung zwischen den Elektroden (Abb. 7.33).

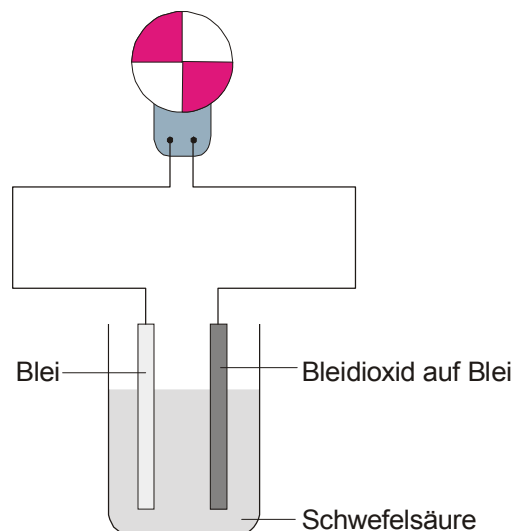


Abb. 7.33 Versuchsaufbau für den Bleiakkumulator.

Auswertung:

1. Welche Reaktionen laufen beim ersten Laden und Entladen ab, welche bei weiteren Entladungs- und Ladungsvorgängen? Informieren Sie sich bei Bedarf in der Fachliteratur.
2. Wie hoch ist die Spannung?

Entsorgung:

Um die Bleiplatten wieder zu säubern, werden sie nacheinander als Kathode geschaltet und einige Minuten bei 4,5 V elektrolysiert. Als Anode dient hier eine Kohleelektrode. (Welche Vorgänge laufen hier ab?)

Die Schwefelsäure wird anschließend in den Behälter für Schwermetallsalze gegeben.

In der Praxis, z.B. für Autobatterien, verwendet man gitterförmige Platten, die mit schwammartigem, porösem Blei (negative Elektrode) bzw. porösem Blei(IV)-oxid überzogen sind. Lädt man einen entladenen oder teilweise entladenen Bleiakku längere Zeit nicht auf, so altert das entstandene Bleisulfat, d.h. es bilden sich im Laufe der Zeit größere Kristalle, die sich schlechter reduzieren bzw. oxidieren lassen. Daher sollte man auch nicht gebrauchte Bleiakkus von Zeit zu Zeit nachladen.

Beim Entladeprozess wird Schwefelsäure verbraucht und Wasser gebildet. Die Konzentration der Schwefelsäure nimmt ab und die Dichte wird geringer. Die Dichtebestimmung mit einem Aräometer wird daher in Autowerkstätten benutzt, um den Ladezustand eines Bleiakkus zu prüfen.

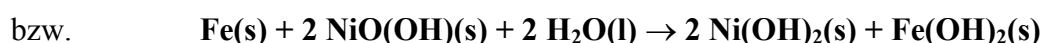
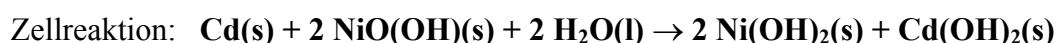
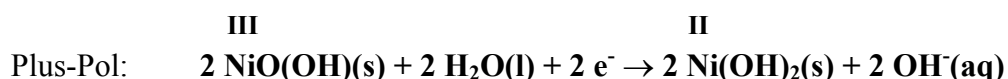
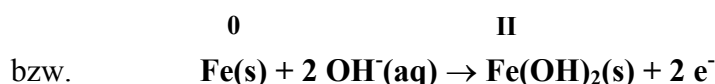
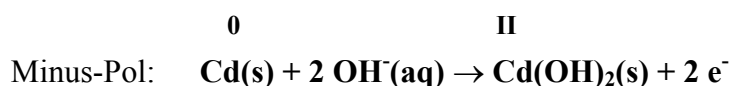
Aufgrund verschiedener Verluste (z.B. Wärmeverlust, mechanische Abnutzung wie Zerfall der Platten usw.) ist die Lebensdauer eines Bleiakkus auf 4 bis 5 Jahre beschränkt. Verbrauchte Akkus werden von Schrotthändlern und an Tankstellen gesammelt und zur Wiederaufbereitung weitergegeben. Im herkömmlichen Verfahren wird das Blei von den Bleiverbindungen PbSO_4 und PbO_2 getrennt und PbSO_4 und PbO_2 mit Kohle zu elementarem Blei reduziert, das dann zur Herstellung neuer Akkus zur Verfügung steht.

Nach einem neuen Verfahren werden die Bleiverbindungen in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und durch Elektrolyse elementares Blei zurückgewonnen.

2.3 Nickel-Cadmium- und Nickel-Eisen-Akkumulatoren

Häufig verwendete Akkumulatoren für Kleingeräte sind Nickel-Cadmium- bzw. Nickel-Eisen-Akkus. Sie werden als wiederaufladbare Batterien vielfach als Rund- und Blockzellen hergestellt und können in vielen Geräten anstelle der Einmal-Batterien eingesetzt werden.

Als negative Elektrode dient eine Cadmium- bzw. eine Eisen-Elektrode und als positive Elektrode eine Nickel-Elektrode, die mit Nickel(III)-hydroxid umgeben ist. Als Ionenleiter wird Kalilauge verwendet.



Die beim Entladen und Laden entstehenden Verbindungen sind schwer löslich und lagern sich auf den Elektroden ab. Diese Akkumulatoren zeichnen sich durch eine besonders hohe Lebensdauer aus. Wegen des Gehaltes an Schwermetallen dürfen Akkumulatoren, ebenso wie alle anderen Batterien auch, nicht dem Hausmüll beigegeben, sondern müssen gesammelt werden!

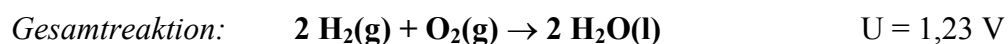
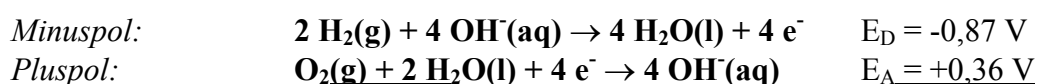
Station 3: Elektrochemische Stromquellen – Brennstoffzellen

In Wärmekraftwerken werden fossile Energieträger wie Kohle oder Öl verbrannt. Mit der frei werdenden Energie wird Wasserdampf erzeugt, der bei einem Druck von 20 MPa (200 bar) gegen das Laufrad einer Turbine strömt und diese in Rotation versetzt. Turbinen treiben dann Generatoren zur Stromerzeugung an. Bei dieser Umwandlung der Verbrennungswärme des Heizmaterials in elektrische Energie geht jedoch ein großer Teil der Energie als Abwärme verloren. Der Wirkungsgrad, also das Verhältnis von gewonnener zu aufgewendeter Energie, beträgt in Wärmekraftwerken nur etwa 40 %.

In galvanischen Zellen wird die bei einer Redoxreaktion frei werdende Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Auch die Verbrennung von Wasserstoff ist eine Redoxreaktion. Sie lässt sich daher in einer galvanischen Zelle zur Stromerzeugung einsetzen. Man spricht dann von einer *Brennstoffzelle*.

In einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle reagieren Wasserstoff und Sauerstoff nicht direkt miteinander, sondern räumlich voneinander getrennt. Dadurch wird der größte Teil der chemischen Energie in elektrische Energie umgewandelt.

In einer Zelle mit Kalilauge als Elektrolyten laufen an den Elektroden die folgenden Reaktionen ab:



In manchen Fällen wird als Elektrolyt-Lösung auch Schwefel- oder Phosphorsäure verwendet.

Modellversuch: Die alkalische Brennstoffzelle

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml), 2 Kohleelektroden, Elektrodenhalter, Gleichspannungsquelle (evtl. Taschenlampenbatterie), KOH-Lösung ($c = 3\text{-}6 \text{ mol/l}$), gegebenenfalls Palladiumchlorid und Silbernitrat, Glühlampe, Kleinelektromotor, Voltmeter

Durchführung:

Die Kohleelektroden werden in die Kalilauge getaucht. Es wird nun 1-2 Minuten lang mit 4,5 V elektrolysiert. Die Elektroden beladen sich in ihrem feinporigen Gefüge mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Anschließend kann man für kurze Zeit den Elektromotor und die Glühlampe betreiben. Die Glühlampe leuchtet für ca. 3 Minuten (Abb. 7.34).

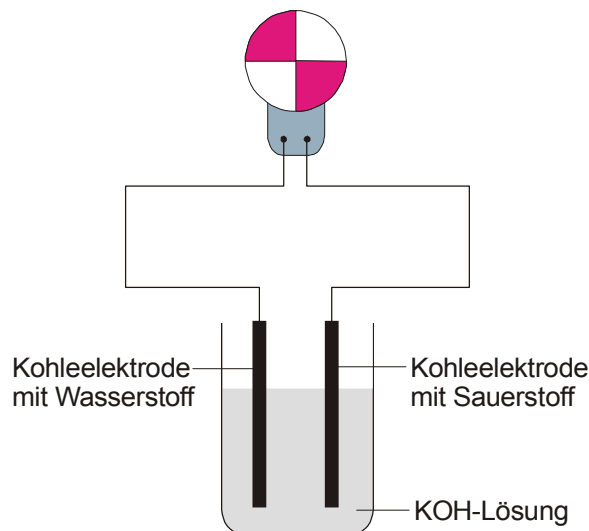


Abb. 7.34 Alkalische Brennstoffzelle.

Eine wesentliche Verbesserung erreicht man, wenn man die Elektroden mit geeigneten Katalysatoren versieht. Dazu bringt man elektrolytisch einen Palladiumbelag auf die Wasserstoffelektrode. Dabei wird die Kohlelektrode als Kathode in eine 0,5%ige Palladiumchlorid-Lösung getaucht. Als Anode dient eine weitere Kohlelektrode. Es wird bei ca. 2-3 V eine halbe Stunde elektrolysiert. Metallisches Palladium hat sich sowohl in der inneren Struktur der Kohle als auch außen abgeschieden. Die Elektrode wird getrocknet und in einer Schutzhülle aufbewahrt (z.B. Reagenzglas).

Die künftige Sauerstoffelektrode wird in ähnlicher Weise versilbert. Die Elektrode taucht als Kathode in eine ca. 2%ige Silbernitrat-Lösung. Auch hier dient als Anode eine weitere Kohlelektrode. Die Elektrolysedauer beträgt bei 3 V etwa 10 Minuten. Auch diese Elektrode wird in einer Schutzhülle aufbewahrt.

Der Versuch kann nun mit den behandelten Elektroden durchgeführt werden.

Abb. 7.35 zeigt in einer Schemaskizze den Aufbau einer Einzelzelle innerhalb eines Brennstoffzellenblocks.

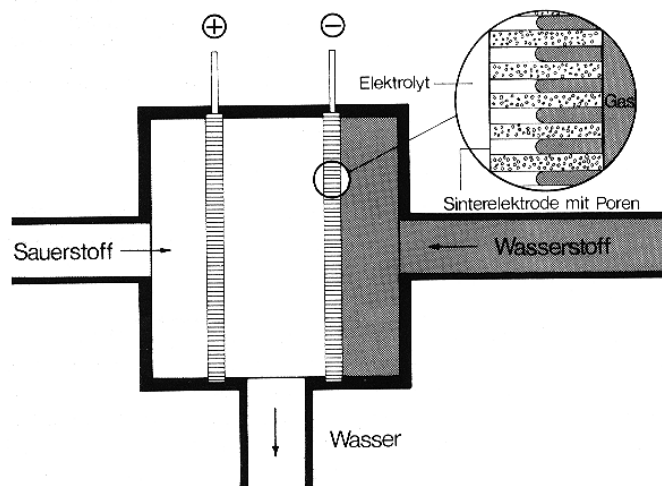


Abb. 7.35 Schemaskizze eines Brennstoffzellenblocks.

In der Raumfahrt haben sich Brennstoffzellen seit Jahrzehnten bewährt. So wurden schon die Apollo-Raumfahrzeuge in den 60er Jahren mit Strom aus Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzellen versorgt. Die beiden Gase wurden in flüssiger Form in Tanks mitgeführt. Das Endprodukt der Reaktion diente als Trinkwasser. Das Gesamtgewicht des Stromversorgungssystems betrug etwa 800 kg. Hätte man Batterien verwendet, so wäre das Gewicht des Aggregats etwa zehnmal so hoch gewesen. Ein Mondflug hätte nicht durchgeführt werden können.

Brennstoffzellen können vielseitig eingesetzt werden. Man erprobt sie zur Zeit in Autos, Booten und Gabelstaplern. Sie werden im militärischen Bereich als mobile Stromquellen verwendet und stehen auch als Notstromaggregate zur Verfügung.

Weltweit sind derzeit auch etwa 300 stationäre Anlagen in Betrieb. Die größte mit einer Leistung von elf Megawatt befindet sich in Tokio. Der notwendige Wasserstoff wird durch Umsetzung von Erdgas und Kohle mit Wasserdampf hergestellt.

Allerdings werden hier fossile Brennstoffe verbraucht. Eine andere Möglichkeit, Wasserstoff herzustellen, ist die Elektrolyse von Wasser mit Hilfe von Sonnenenergie. Ein im Jahre 1986 zwischen der Bundesrepublik Deutschland und Saudi Arabien begonnenes Vorhaben für eine Photovoltaik-Elektrolyseanlage in der arabischen Wüste ist jedoch bereits ausgelaufen.

Beim deutsch-kanadischen *Euro-Quebec-Hydro-Hydrogen-Projekt* soll Wasserstoff durch Elektrolyse mit Energie aus kanadischen Wasserkraftwerken erzeugt und in speziellen Containerschiffen nach Deutschland transportiert werden. Die Kosten sind allerdings immens.

Wenn jedoch in Zukunft Wasserstoff kostengünstig hergestellt werden kann, wird er eine zentrale Bedeutung als Rohstoff und Energieträger erlangen.

Aufgaben:

1. Im New Yorker Brennstoffzellen-Kraftwerk verwendet man Phosphorsäure als Elektrolyten. Welche Elektrodenreaktionen laufen in saurer Lösung am Minus- und am Pluspol ab?
2. Anstelle von Wasserstoff erprobt man in Brennstoffzellen auch andere Chemikalien. Hydrazin ($N_2H_4(l)$) wird in der Raumfahrt eingesetzt. Es gehört zu den krebserregenden Arbeitsstoffen, bildet bei der Verbrennung aber Stoffe, die die Umwelt nicht belasten. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Zellreaktion einer Hydrazin/Sauerstoff-Brennstoffzelle an.

Station 4: Zersetzungsspannungen bei Elektrolysen und die Chlor-Alkali-Elektrolyse

4.1 Die Problematik der Überspannung

Viele elektrolytische Abscheidungsreaktionen, z.B. die *Elektrolyse von ZnCl_2* in neutraler Lösung, bei der sich an der Kathode Zink ($E^0 = -0,76 \text{ V}$) statt Wasserstoff ($E^0 = -0,41 \text{ V}$) abscheidet, lassen sich mit der NERNST-Gleichung nicht erklären. Es treten hier besondere zusätzliche Potentiale auf, die vom Elektrodenmaterial, von der Oberfläche der Elektroden, aber auch von der Stromdichte abhängen und die man **Überspannungen** nennt.

Der folgende Versuch soll dieses Problem demonstrieren.

Versuch 1: Elektrolyse einer Zinkchlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien:

Gleichspannungsgerät oder Taschenlampenbatterie 4,5 V, Becherglas (50 ml), Voltmeter (2 V), 2 Kohleelektroden, Elektrodenhalter, Zinkchlorid-Lösung (etwa $c = 1 \text{ mol/l}$), Kaliumiodid-Stärkepapier

Durchführung:

Man baut die Elektrolyseapparatur wie in Abb. 7.36 auf und füllt das Becherglas mit etwa 30 ml Zinkchlorid-Lösung. Dann elektrolysiert man einige Minuten bei etwa 4 Volt. Man prüft den Geruch des am Pluspol entstehenden Gases und seine Reaktion mit feuchtem Kaliumiodid-Stärkepapier. Nach erfolgter Elektrolyse misst man die Spannung zwischen den Elektroden der Zink/Chlor-Zelle.

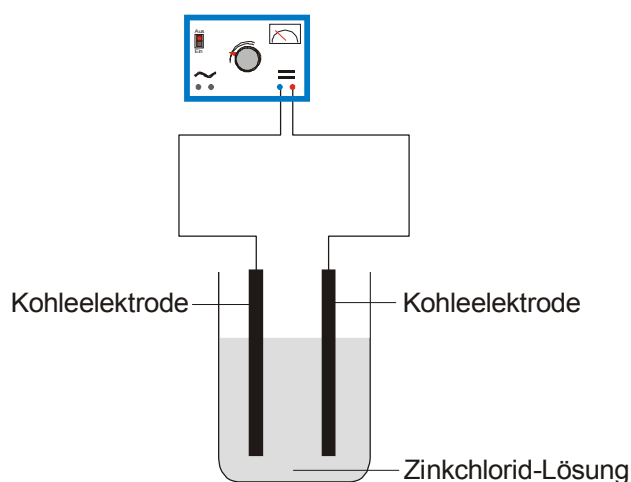


Abb. 7.36 Elektrolyse einer ZnCl_2 -Lösung.

Entsorgung:

Die mit Zink behaftete Kohlelektrode wird in ein mit verd. Salzsäure gefülltes Reagenzglas gesteckt, um das Metall zu lösen. Die Zinkchlorid-Lösung wird für die folgenden Gruppen stehen gelassen und anschließend in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

Auswertung:

1. Welche Stoffe scheiden sich an den Elektroden ab?
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Reaktionen am Pluspol und am Minuspol.
3. Welche Spannung messen Sie?

Bei der Zink/Chlor-Zelle sollte eine Spannung von 2,12 V zu messen sein. Diese setzt sich zusammen aus den Normalpotentialen $Zn^{2+}/Zn = -0,76 \text{ V}$ und $Cl_2/2 Cl^- = +1,36 \text{ V}$. Die Elektrolyse einer Zinkchlorid-Lösung erfolgt allerdings nur, wenn eine äußere Gegenspannung von mehr als 2,12 V angelegt wird.

Bei näherer Betrachtung der Elektrolyse einer wässrigen Zinkchlorid-Lösung ist es eigentlich erstaunlich, dass sich an den Elektroden Zink und Chlor und nicht Wasserstoff und Sauerstoff abscheiden. Denn in neutraler Lösung beträgt das Potential $2 H^+/H_2$ nach NERNST:

$$E = +0 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg [H^+] = 0,059 \text{ V} \cdot \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ V}$$

und das Potential $O_2 + 2 H_2O/4 OH^-$ nach NERNST:

$$\begin{aligned} E &= +0,41 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg 1/[OH^-] \\ &= +0,41 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg 1/10^{-7} \\ &= +0,41 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \lg 10^7 \\ &= +0,41 \text{ V} + 0,41 \text{ V} = +0,82 \text{ V}. \end{aligned}$$

Damit wäre die Zersetzungsspannung von Wasser mit 1,23 V niedriger als die einer Zinkchlorid-Lösung mit 2,12 V. Am Minuspol sollte sich Wasserstoff statt Zink abscheiden. Der Versuch zeigt jedoch, dass tatsächlich Zink und Chlor abgeschieden werden. Wie kann man das verstehen?

Es erscheint möglich, dass die Zersetzungsspannungen bei der Elektrolyse vom Elektrodenmaterial und anderen Faktoren abhängig sein können. Dazu soll die Elektrolyse von Salzsäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) an verschiedenen Elektroden untersucht werden. Die *Zersetzungsspannung*, d.h. der Grenzwert der Spannung, bei der die elektrolytische Abscheidung beginnt, sollte gleich der Spannung der entsprechenden elektrochemischen Zelle sein. Die Spannung beträgt bei der H_2/Cl_2 -Zelle 1,36 V.

Versuch 2: Zersetzungsspannung von Salzsäure an einer Platin- und einer Kohlelektrode

Geräte und Chemikalien:

Gleichspannungsquelle mit Feinregulierung, Voltmeter, Amperemeter, Kohlelektrode mit Anschlussbuchse, Platinelektrode, Becherglas (50 ml), Salzsäure (etwa $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Die Kohlelektrode und die Platinelektrode werden in das Becherglas mit Salzsäure getaucht. Die Elektroden werden mit der Spannungsquelle verbunden, und zwar die Kohlelektrode mit dem Pluspol, die Platinelektrode mit dem Minuspol. In den Stromkreis wird das Amperemeter (Bereich 200 mA) geschaltet, wobei darauf geachtet werden sollte, dass der Minuspol der Stromquelle mit der COM-Buchse des Messgeräts verbunden ist. Die Spannung am Netzgerät misst das Voltmeter (Bereich 2 bzw. 20 V). (Aufbau siehe Abb. 7.37.)

Die Spannung wird zunächst so eingestellt, dass ein Strom von 80-100 mA fließt. Es wird 1-2 Minuten elektrolysiert, um störende Ionen in der Lösung oder an den Elektroden abzuscheiden. Erst danach beginnt der eigentliche Versuch.

Dazu dreht man die Spannung zunächst zurück auf Null und dann auf 0,5 V. In Schritten von 0,1 V bestimmt man nun die zugehörigen Strom/Spannungspaare, bis die Stromstärke 70-100 mA erreicht hat.

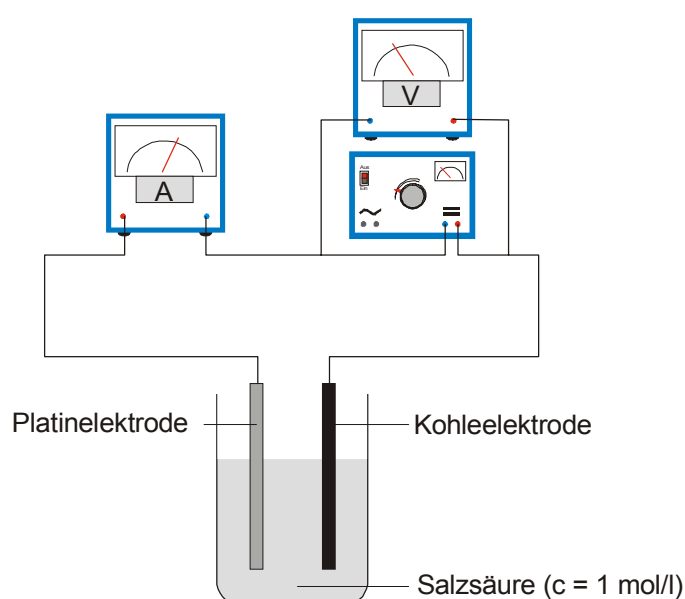


Abb. 7.37 Versuchsaufbau zur Messung von Zersetzungsspannungen.

Hinweis:

Zu Beginn der Messungen kann ein Stromfluss mit negativem Vorzeichen verzeichnet werden. Dieser resultiert aus dem durch die Elektrolyse entstandenen galvanischen Element. Als Stromwert sollte in diesem Fall 0 mA angegeben werden.

Auswertung:

1. Tragen Sie die Strom/Spannungswerte in ein Diagramm ein (Spannung wird Abszisse).
2. Ermitteln Sie graphisch die Zersetzungsspannung, indem Sie die Gerade des starken Stromstärkeanstiegs verlängern und den Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmen.
3. Vergleichen Sie die Zersetzungsspannung mit der Spannung für die elektrochemische Zelle H_2/Cl_2 in Salzsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$.

Versuch 3: Zersetzungsspannung von Salzsäure an zwei Kohleelektroden

Geräte, Chemikalien und Durchführung:

Der Versuchsaufbau ist wie in Versuch 2. Allerdings wird hier anstelle der Platinelektrode eine Kohleelektrode verwendet.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Kohleelektroden werden abgespült, die Salzsäure verworfen.

Auswertung:

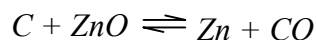
1. Tragen Sie die Strom/Spannungswerte in dasselbe Diagramm ein, in das Sie die Strom/Spannungspaare aus dem vorigen Versuch eingetragen haben.
2. Ermitteln Sie graphisch die Zersetzungsspannung.
3. Vergleichen Sie diese mit der Spannung für das elektrochemische Element H_2/Cl_2 in Salzsäure der Konzentration $c = 1 \text{ mol/l}$ und der an Platin gemessenen Zersetzungsspannung.

Die beiden Versuche machen deutlich, dass die Zersetzungsspannung ganz wesentlich von der Beschaffenheit des Elektrodenmaterials abhängt. Man nennt diese Erscheinung „Überspannung“.

Das Phänomen der Überspannung, das hauptsächlich bei Gasen auftritt, ist noch nicht genau erklärt. Man vermutet, dass die Überspannung auf gehemmten Reaktionsteilschritten bei der Abscheidung der Gase an den Elektroden beruhen könnte, z.B. auf einer gehemmten Vereinigung (Dimerisierung) der Atome zu Molekülen.

Nun lässt sich auch erklären, warum sich bei der Elektrolyse der Zinkchlorid-Lösung nicht Wasserstoff, sondern Zink abscheidet. Dieses Phänomen nutzt man bei der industriellen Gewinnung dieses Metalls aus.

Wurde früher das Zink ausschließlich durch Reduktion von Zinkoxid durch Kohlenstoff nach



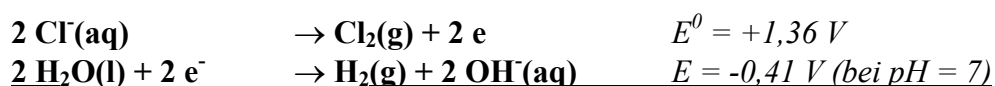
unter Luftabschluss hergestellt, so wird heute das Zink in Deutschland zu über 60% auf elektrolytischem Weg gewonnen. Das liegt zum einen daran, dass bei der Reduktion mit Kohlenstoff die Gleichgewichtsreaktion weit auf der Seite von C und ZnO liegt und nur durch das Abdestillieren von Zn verschoben werden kann. Zum anderen entsteht bei der Elektrolyse sofort hochreines Zink (99,995%ig).

Eine anderes, in der chemischen Industrie bedeutendes, Elektrolyseverfahren, das sich das Phänomen der Überspannung ebenfalls zunutze macht, ist die **Chlor-Alkali-Elektrolyse**. Bei ihr werden aus Steinsalz (NaCl) die wichtigen Produkte Chlor, Wasserstoff und Natronlauge hergestellt. Bei den nächsten Versuchen werden Sie dieses Verfahren näher kennen lernen.

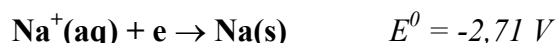
4.2 Die Chlor-Alkali-Elektrolyse

„Der Mensch kann ohne Gold, nicht aber ohne Salz leben.“ Dieser Satz stammt von dem römischen Geschichtsschreiber CASSIODORUS, der vor etwa 1500 Jahren lebte. Auch für unser Leben heute hat Salz nicht an Bedeutung verloren. Glücklicherweise steht es als Steinsalz in großen Mengen zur Verfügung. Etwa zehn Millionen Tonnen Salz werden jährlich allein in Deutschland gewonnen. Zwei Drittel davon gehen in die chemische Industrie, wo es als Rohstoff zur Herstellung so unterschiedlicher Stoffe wie Papier, Glas, Aluminium und Seife dient. Nur etwa 3 % werden als Speisesalz verbraucht.

Das wichtigste großtechnische Verfahren, bei dem Salz als Rohstoff eingesetzt wird, ist die so genannte **Chlor-Alkali-Elektrolyse**, die Elektrolyse einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung. Bei ihr beobachten wir eine Chlorgas-Entwicklung an der Anode und die Bildung von Hydroxid-Ionen und Wasserstoff an der Kathode. An der Anode werden demnach Chlorid-Ionen oxidiert und an der Kathode Wasser-Moleküle reduziert:

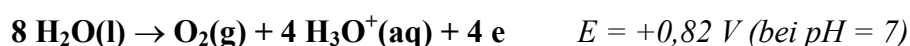


Man könnte im Prinzip an der Kathode auch eine Reduktion der Natrium-Ionen erwarten:



Wenn wir allerdings die Elektroden-Potentiale vergleichen, dann wird klar, dass zur Reduktion von Wasser-Molekülen und Abscheidung von Wasserstoff eine geringere Spannung nötig ist als zur Reduktion von Natrium-Ionen und Abscheidung von Natrium-Metall.

Andererseits sollte man dann aufgrund der Elektroden-Potentiale erwarten, dass an der Anode Sauerstoff statt Chlor gebildet wird:



Insgesamt käme es somit lediglich zu einer Zersetzung von Wasser. Dies ist jedoch nicht der Fall, und der Grund dafür ist auch hier wieder in der Überspannung zu suchen, die bei der Bildung von Sauerstoff an Graphitelektroden, wie sie oft als Anode verwendet werden, überwunden werden muss.

Versuch 1: Elektrolyse einer Kochsalzlösung

Geräte und Chemikalien:

Kohleelektrode, Eisenstabelektrode, Elektrodenhalter, Kristallisierschale ($\varnothing = 10 \text{ cm}$), Taschenlampenbatterie 4,5 V, weißes Blatt Papier, Verbindungsschnüre, gesättigte Kochsalzlösung, Phenolphthalein, Kaliumiodid-Lösung, entmin. Wasser

Durchführung:

Die Kristallisierschale wird auf ein weißes Blatt Papier gestellt und etwa 1 cm hoch mit der Kochsalzlösung gefüllt. Nachdem Phenolphthalein und Kaliumiodid-Lösung hinzugefügt wurden, wird unter Verwendung der Eisenelektrode als Kathode und der Kohleelektrode als Anode etwa 30 Sekunden lang elektrolysiert. Anschließend vermischt man die Lösung durch Umschwenken. Die Lösung wird nun ausgegossen und der Versuch nochmals mit Kaliumiodid, aber ohne Phenolphthalein durchgeführt.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösungen können verworfen werden.

Auswertung:

1. Welche Beobachtungen können an den Elektroden und nach dem Umrühren der Lösung gemacht werden, wenn Phenolphthalein und Kaliumiodid in der Natriumchlorid-Lösung enthalten sind?
2. Welche Beobachtungen können gemacht werden, wenn die Kochsalzlösung ausschließlich mit Kaliumiodid versetzt wurde?
3. Welche Reaktion läuft an der Kathode, welche an der Anode ab?
4. Wie kann man das Verschwinden der durch Iod verursachten braunen Färbung nach dem Umrühren erklären? Berücksichtigen Sie dabei die Ergebnisse beider Teilversuche.
5. Eine Untersuchung der Lösung ergibt, dass nach dem Umschwenken Hypochlorit-Ionen ClO^- vorhanden sind. Versuchen Sie, eine Reaktionsgleichung aufzustellen.
6. Entwickeln Sie eine Elektrolyseapparatur, deren Konstruktion die unerwünschte Nebenreaktion weitgehend verhindert. Erklären Sie die Wirkungsweise der von Ihnen vorgeschlagenen Apparatur.

Der Versuch zeigt, dass es zu einer Durchmischung der gebildeten Produkte kommt, wenn man Kathoden- und Anodenraum nicht voneinander trennt. In der Technik versucht man, diesem Problem mit Hilfe von drei verschiedenen Verfahren entgegenzuwirken. Diese Verfahren sind das **Diaphragma-, Membran- und Amalgam-Verfahren**. Das Diaphragma-Verfahren soll im folgenden Versuch nachempfunden werden.

Versuch 2: Elektrolyse einer NaCl-Lösung nach dem Diaphragmaverfahren**Geräte und Chemikalien:**

Taschenlampenbatterie 4,5 V (oder andere Gleichspannungsquelle), U-Rohr mit seitlichen Ansätzen, rechtwinkliges Glasrohr (zur Spitze ausgezogen), Reagenzglas, Glaswolle, Eisen- und Kohleelektrode, die jeweils durch eine geeignete Bohrung eines Gummistopfens führt, der das U-Rohr mit seitlichem Ansatz verschließt, NaCl-Lösung (etwa $c = 1 \text{ mol/l}$), Phenolphthalein, KI-Lösung, Filterpapier

Durchführung:

Durch einen Glaswollepfropfen (am besten Handschuhe benutzen) wird das U-Rohr in zwei Teilräume unterteilt. Dann wird die NaCl-Lösung eingefüllt. Auf den einen Schenkel des U-Rohrs setzt man den Stopfen mit der Eisenelektrode auf. Am zugehörigen seitlichen Ansatz wird das rechtwinklige Glasrohr angebracht und darüber das Reagenzglas gestülpt. In den

anderen Schenkel taucht man die Kohlelektrode ein und verbindet sie mit dem positiven Pol der Stromquelle (4,5 V), die Eisenelektrode wird mit dem negativen Pol verbunden. Das an der Kathode entstehende Gas wird im übergestülpten Reagenzglas aufgefangen (Abb. 7.38). Prüfen Sie das aufgefangene Gas an einer Flamme (Knallgasprobe). Geben Sie in den Kathodenschenkel etwas Phenolphthalein. Halten Sie über die Anode ein mit KI-Lösung getränktes Filterpapier.

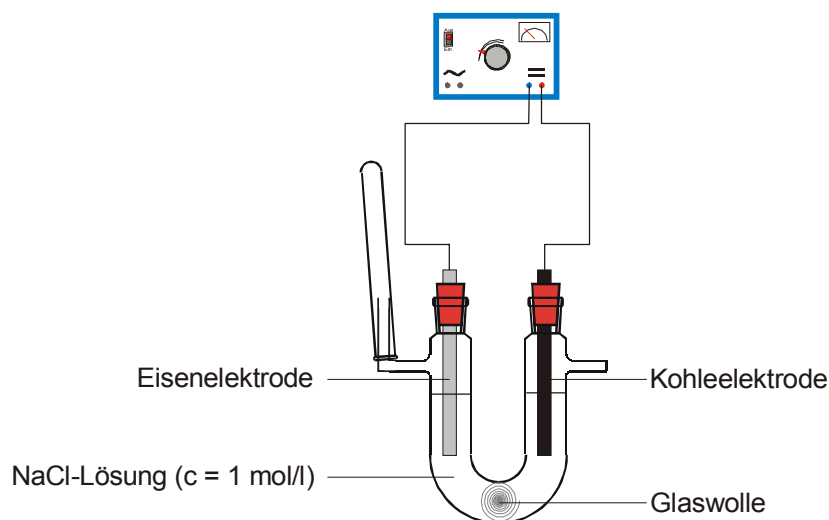


Abb. 7.38 Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren.

Hinweis:

Leider gelingt die Knallgasprobe nicht immer.

Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Elektroden werden gesäubert und die Lösung verworfen.

Auswertung:

1. Welche Reaktionen sind an den Elektroden abgelaufen?
2. Welche Ionen bleiben in der Lösung zurück?

Das Diaphragma-Verfahren

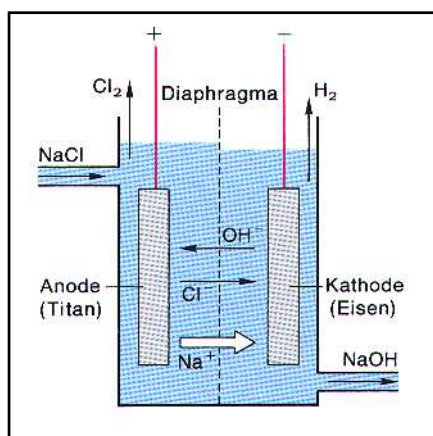


Abb. 7.39 Schema einer Diaphragma-Zelle.

Bei diesem Verfahren werden der Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma aus Asbest getrennt. Als Kathoden werden Eisendrahtnetze und als Anoden Graphit- oder Titan-Blöcke verwendet. Die Kochsalz-Lösung, *Sole* genannt, wird in den Anodenraum abgezogen. Die dadurch in der Elektrolyse-Zelle entstehende Strömung verhindert weitgehend, dass Hydroxid-Ionen entsprechend dem elektrischen Feld durch das Diaphragma in den Anodenraum wandern und dort mit Chlor-Molekülen in unerwünschten Nebenreaktionen zu Hypochlorit- und Chlorat-Ionen weiterreagieren (s. Versuch 1).

Andererseits gelangen durch die Strömung auch Chlorid-Ionen in den Kathodenraum, so dass die entstehende Natronlauge mit Natriumchlorid verunreinigt ist. Dies

spielt bei den meisten technischen Verwendungsarten keine Rolle.

Um reine Natronlauge zu erhalten, muss man daher andere Verfahren wählen, entweder das ältere, bewährte *Amalgam-Verfahren* oder das neue, noch in der Erprobung stehende *Membran-Verfahren*.

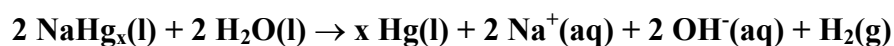
Membran-Verfahren

Beim Membran-Verfahren, das dem Diaphragma-Verfahren stark ähnelt, sind Anoden- und Kathodenraum durch eine Kunststoffmembran getrennt, die nur für Kationen (Na^+), nicht aber für Anionen (Cl^- , OH^-) durchlässig ist. Daher ist die im Kathodenraum entstehende Natronlauge chloridfrei. Weiterhin treten im Anodenraum keine Nebenreaktionen durch Hydroxid-Ionen auf. Weltweit gibt es jedoch erst wenige Anlagen, vor allem in Japan, die nach dem Membran-Verfahren arbeiten.

Amalgam-Verfahren

Das Amalgam-Verfahren ist zur Zeit das in Deutschland noch am weitesten verbreitete Verfahren zur Chlor-Alkali-Elektrolyse. Bei diesem Verfahren nutzt man die hohe Überspannung von Wasserstoff an Quecksilber und die exotherme Reaktion von Natrium und Quecksilber zu Natrium-Amalgam NaHg_x aus.

Man verwendet als Kathode ein geneigtes Stahlblech, über das Quecksilber fließt. Das gebildete Natrium-Amalgam fließt mit dem Quecksilber aus der Elektrolysezelle in einen Amalgamzersetzer. Dort wird das Natrium-Amalgam an einem Graphitkontakt mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff umgesetzt.



Das dabei freigesetzte Quecksilber wird in die Elektrolysezelle zurückgepumpt. Da die Natronlauge räumlich getrennt von der Salz-Lösung entsteht, ist sie nicht mit Natriumchlorid verunreinigt.

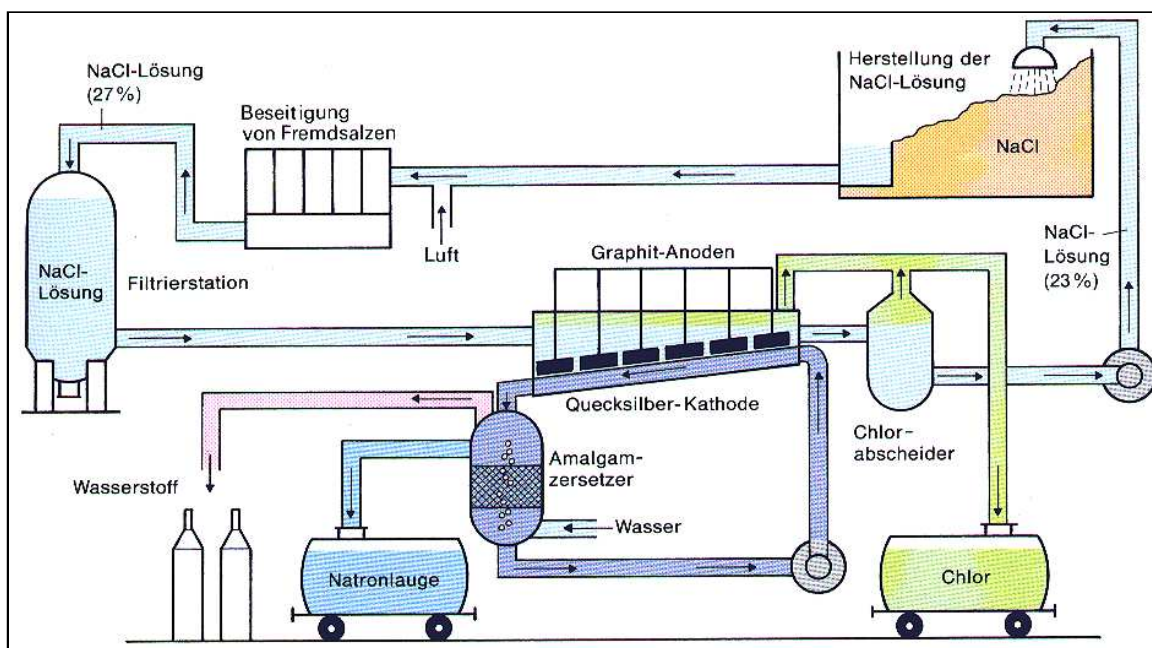


Abb. 7.40 Ablauf des Amalgam-Verfahrens in der Technik.

Wegen der Giftigkeit des Quecksilbers sind beim Amalgam-Verfahren hohe Aufwendungen für den Umweltschutz notwendig, damit kein quecksilberhaltiges Abwasser und Abgas in die Umwelt gelangt. Quecksilberverbindung, die über die Nahrungskette aufgenommen werden, reichern sich in tierischen Organismen an.

Aus Umweltschutzaspekten nimmt der Anteil der Chlorproduktion nach dem Amalgam-Verfahren immer mehr zugunsten des Diaphragma- und Membran-Verfahrens ab.

Das nachfolgende Schema macht deutlich, wie vielfältig die Produkte der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden können. Es veranschaulicht zudem, dass der einfache Rohstoff Natriumchlorid bei der Herstellung unzähliger Erzeugnisse der chemischen Industrie eine Rolle spielt.

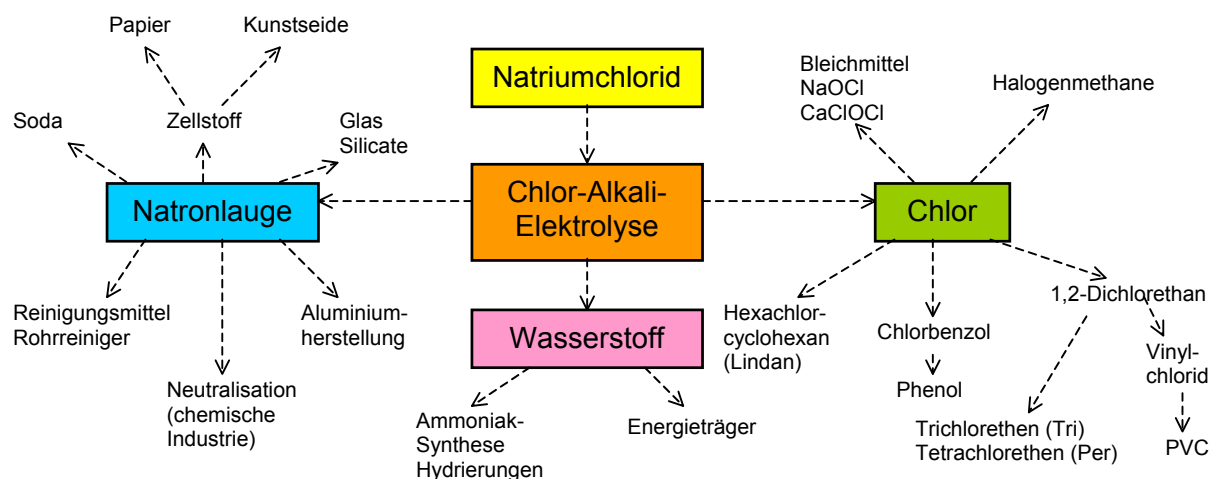


Abb. 7.41 Chemische Erzeugnisse aus Chlor und Natronlauge.

24. Halbtage

Station 1: Aluminium-Herstellung

1.1 Allgemeines

Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei sind den Menschen seit mehr als 3000 Jahren bekannt. Aluminium dagegen wurde erst Anfang des letzten Jahrhunderts entdeckt, obwohl es das in der Erdkruste am häufigsten vorkommende Metall und das dritthäufigste Element (nach Sauerstoff und Silicium) überhaupt ist.

Im Jahre 1807 untersuchte der Engländer DAVY Tonerde mit Hilfe von elektrischem Strom – ohne fassbaren Erfolg. Nach der Entdeckung der Alkalimetalle Natrium und Kalium war er auf der Suche nach einem neuen Metall, das er als Bestandteil der Tonerde vermutete und dem er den Namen *Aluminium* (lat. *alumen*: Alaun) gab. Auch WÖHLER experimentierte mit Tonerde, überführte sie in Aluminiumchlorid und verwendete metallisches Kalium als Reduktionsmittel. Nach langwierigen Laborversuchen gelang es ihm 1827, etwa 30 g des Metalls herzustellen.

Lange Zeit war man jedoch von einem wirtschaftlichen Produktionsverfahren für Aluminium weit entfernt. Das Metall blieb praktisch unbezahlbar. Auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1855 konnte man das Metall des Jahrhunderts bewundern: „Silber aus Ton“. Aus dem kostbaren Aluminium wurde Schmuck gefertigt.

Wie wir bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse gesehen haben, lassen sich die unedlen Metalle vom oberen Ende der Spannungsreihe wie Natrium oder eben auch Aluminium durch eine Elektrolyse der wässrigen Lösungen ihrer Salze *nicht* herstellen. Hier ist die Elektrolyse der geschmolzenen Salze, die so genannte *Schmelzfluss-Elektrolyse*, die Methode der Wahl.

Erst 1886 gelang es dem Franzosen HÉROULT und dem Amerikaner HALL unabhängig voneinander, das heute noch angewandte Elektrolyse-Verfahren zu entwickeln. Damit begann am Ende des letzten Jahrhunderts der Einzug des silberweißen Leichtmetalls in alle Bereiche des täglichen Lebens. Heute ist Aluminium nach Eisen das am meisten hergestellte Metall der Welt.

1.2 Vom Bauxit zum Aluminium

Das wichtigste Mineral für die Herstellung des Metalls ist *Bauxit*, der nach seinem ersten Fundort Les Baux in Südfrankreich benannt wurde. Große Lagerstätten befinden sich in den tropischen Gebieten Afrikas und Südamerikas; in Australien und Guinea liegt die Hälfte der bekannten Weltvorräte.

Die Zusammensetzung von Bauxit lässt sich näherungsweise durch die Formeln $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{AlO}(\text{OH})$ beschreiben. Bauxit enthält jedoch neben Aluminiumhydroxiden auch wasserhaltiges Eisen(III)-oxid sowie Silicium- und Titanverbindungen.

Der technische Ablauf für die Herstellung von Aluminium lässt sich in zwei Schritte unterteilen. Zunächst wird aus dem Rohbauxit durch ein Aufschluss-Verfahren Aluminiumoxid oder *Tonerde* hergestellt. Dazu wird der Bauxit gemahlen und in

Rohrreaktoren mit heißer Natronlauge umgesetzt. Aluminiumhydroxid löst sich dabei unter Bildung von Natriumaluminat, während Verunreinigungen zusammen mit Eisen(III)-hydroxid als *Rotschlamm* ausfallen und abgetrennt werden. Die zurückbleibende Lösung wird verdünnt, bis sich Aluminiumhydroxid abscheidet. Dieses wird in Wirbelschichtöfen bei etwa 1200 °C entwässert.

Das reine Aluminiumoxid lässt sich wegen der hohen Schmelztemperatur von 2045 °C nicht wirtschaftlich rentabel elektrolysieren. Durch Mischen mit *Kryolith* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ kann die Schmelztemperatur allerdings herabgesetzt werden. Man verwendet ein Gemisch aus ca. 20 % Aluminiumoxid und 80 % Kryolith, dessen Schmelztemperatur bei etwa 950 °C liegt.

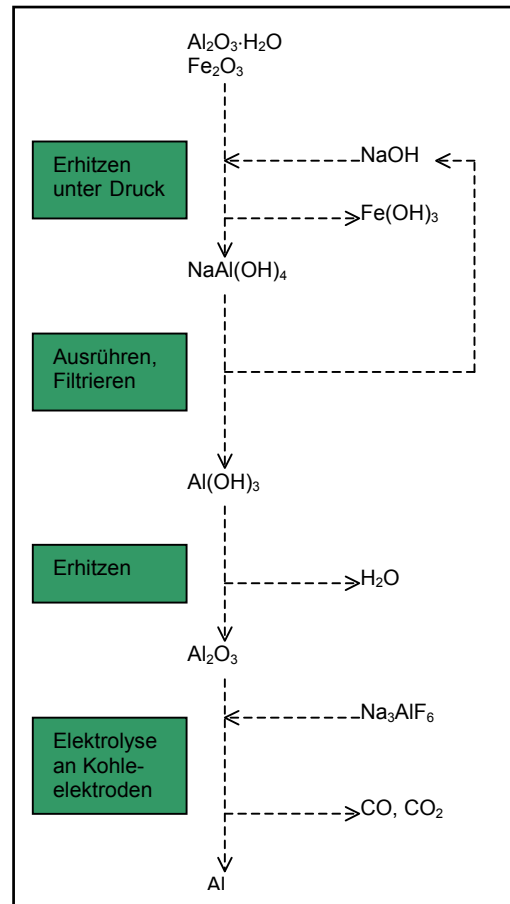


Abb. 7.42 Gewinnung von Aluminium aus Rohbauxit.

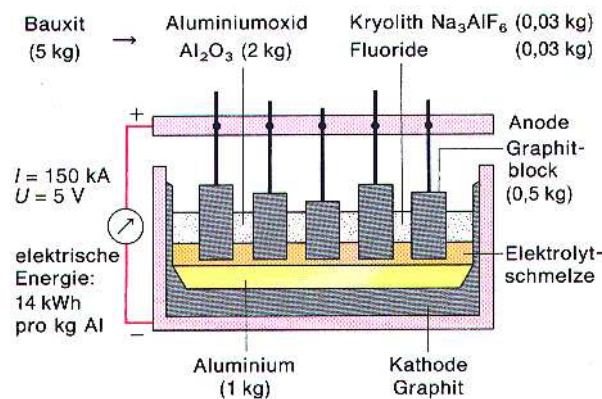
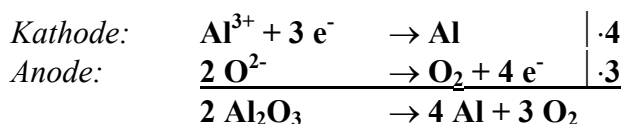
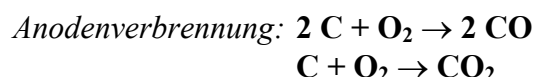


Abb. 7.43 Schmelzflusselektrolyse von Aluminium (Verbrauchswerte für 1 kg Al).

Als Elektrolysezellen dienen wannenförmige Öfen, die mit Graphitblöcken ausgekleidet sind. Der Boden der Wanne wird als Kathode geschaltet. Als Anoden tauchen bewegliche Kohleblöcke von oben in die Schmelze ein. Es wird bei einer Spannung von etwa 5 V und einer Stromstärke von etwa 100 kA bis 150 kA elektrolisiert. Die Reaktionen bei der Schmelzfluss-Elektrolyse sind sehr komplex und noch nicht genau geklärt. Stark vereinfachend kann man den Gesamtvorgang durch folgende Redoxreaktionen beschreiben.





Das flüssige Aluminium besitzt eine höhere Dichte als die Schmelze und sammelt sich am Boden der Elektrolysewanne. Es wird von Zeit zu Zeit abgezogen und neues Aluminiumoxid zugegeben. Die Graphitanoden verbrennen zu Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid. Daher sind die Anoden beweglich montiert und können im Verlauf der Elektrolyse in die Schmelze abgesenkt werden.

Die beim Stromfluss durch die Elektrolytschmelze erzeugte Wärme sowie die bei der Anodenverbrennung frei werdende Verbrennungswärme halten die Elektrolytschmelze flüssig, ohne dass weitere Energie hinzugefügt werden muss.

Das elektrolytisch erzeugte Aluminium ist nahezu ein Reinstoff (99,8 %). Die Herstellung ist sehr energieaufwendig.

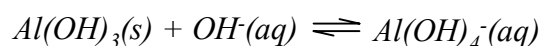
Bei der Elektrolyse entstehen auch in geringen Mengen Fluor und Fluor-Verbindungen. Wegen der hohen Giftigkeit dürfen diese Stoffe nicht mit dem Abgas in die Umwelt gelangen. In einem *Trockenadsorptionsverfahren* werden die Abgase über Aluminiumoxid geleitet, wobei Fluor und Fluorwasserstoff adsorbiert werden. Dieses Aluminiumoxid wird der Elektrolytschmelze wieder zugeführt.

Wegen der hohen Energiekosten und der Umweltgefährdung durch fluorhaltiges Abgas, gewinnt das Recycling von Aluminiumabfällen und Aluminiumschrott durch Umschmelzen immer mehr an Bedeutung. Das Umschmelzen von Aluminium erfordert nur etwa 10 % der Energie, die zur Erzeugung von Aluminium aus Bauxit erforderlich ist. Die Umweltbelastung ist gering; der Müll wird verringert. Etwa 30 % des erzeugten Aluminiums ist Umschmelzaluminium.

Wegen seiner günstigen Eigenschaften – geringe Dichte, gute elektrische Leitfähigkeit, gute Walzbarkeit (wichtig für die Herstellung von Folien) und gute Verformbarkeit – und nicht zuletzt wegen seiner Korrosionsbeständigkeit des doch sehr unedlen Metalls ist Aluminium nach Eisen zum wichtigsten Gebrauchsmetall geworden.

Aufgaben:

1. Um sich ein besseres Bild von der industriellen Aluminium-Herstellung machen zu können, schauen Sie sich einen Film darüber an („Aluminium – Die Elektrolyse“, Stadt- und Kreisbildstelle Gießen, Nr. 42 01239).
2. Beim Aufschluss von Bauxit findet folgende Reaktion statt:



- a) Welche Bedeutung hat diese Gleichgewichtsreaktion für den Aufschluss?
 - b) Was geschieht, wenn man in die Aluminat-Lösung Kohlenstoffdioxid einleitet?
3. Eine Elektrolysezelle produziert 1000 kg Aluminium am Tag.
 - a) Wie groß ist das Volumen des dabei entstehenden Anodengases bei Normbedingungen?
 - b) Wie groß ist die Masse der Kohleanode, die verbraucht wird?
Gehen Sie für die Rechnungen davon aus, dass bei der Elektrolyse nur Kohlenstoffdioxid entsteht.

1.3 Das Eloxal-Verfahren

Aluminium ist so vielseitig verwendbar, weil es sich in einer Hinsicht wesentlich von vielen anderen Metallen unterscheidet: Es überzieht sich bereits an der Luft mit einer dünnen, durchsichtigen Oxidschicht, die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützt. So bleibt der metallische Glanz erhalten. Wegen dieser zusammenhängenden Schicht reagiert Aluminium trotz seines unedlen Charakters auch nicht mit Wasser. Man sagt, Aluminium ist *passiviert*. Saure und alkalische Lösungen zerstören allerdings den dünnen Schutzfilm schnell und lösen dann das Aluminium auf. Deshalb verstärkt man in der Technik die natürliche Oxidschicht durch **elektrolytische Oxidation des Aluminiums (Eloxal-Verfahren)**.

Bei diesem Verfahren wird der zu eloxierende Gegenstand in einer Elektrolyse-Apparatur als Anode geschaltet. Verdünnte Schwefelsäure oder Oxalsäure-Lösung bildet den Elektrolyten, die Kathode besteht aus Blei oder Aluminium. An der Kathode bildet sich beim Anlegen einer Spannung Wasserstoff.

Modellversuch: Eloxieren von Aluminium

Geräte und Chemikalien:

Gleichstromquelle, Voltmeter, Amperemeter, kleine Kristallisationsschale, Al-Blech, Kohleelektrode, Elektrodenhalter, verd. Schwefelsäure (1%ig)

Durchführung:

Das Becherglas wird mit verd. Schwefelsäure gefüllt, die Elektroden werden eingetaucht. Das Al-Blech wird zunächst mit dem Minuspol der Gleichstromquelle verbunden, die Kohleelektrode mit dem Pluspol. Das Messgerät wird in den Stromkreis geschaltet, dann wird einige Minuten bei 6 V (0,5-1 A) elektrolysiert. Man polt um, so dass das Al-Blech Pluspol, die Kohleelektrode Minuspol ist und erhöht die Spannung auf 14 bis 15 V. Ein Teil des Aluminiumblechs ragt aus der Lösung heraus. Man elektrolysiert ca. 10 Minuten lang (Abb. 7.44).

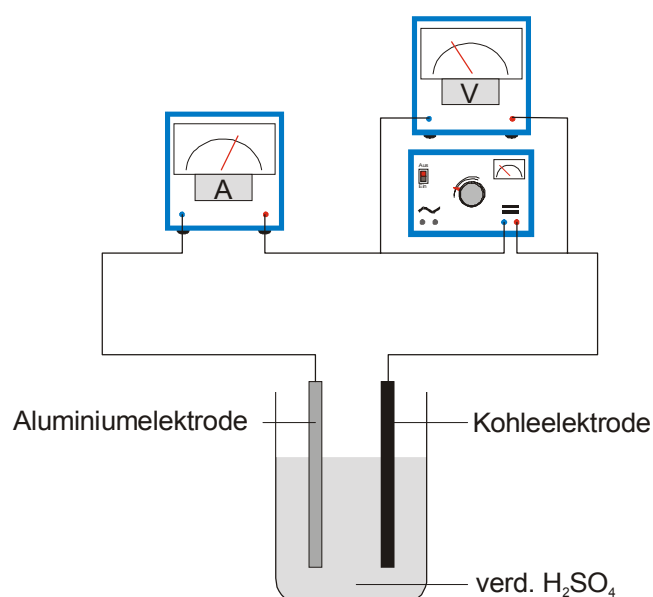
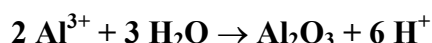


Abb. 7.44 Versuchsaufbau für das Eloxal-Verfahren.

Auswertung:

1. Warum wurde das Al-Blech zunächst als Kathode in den Stromkreis geschaltet?
2. Wie kann man nachweisen, dass auf dem eingetauchten Al-Stück eine Oxidschicht entstanden ist? Worin unterscheidet sich ein Metalloxid wesentlich vom Metall (*Stichwort: Elektrische Leitfähigkeit*)?
3. Welche Reaktionen haben sich auf der Aluminiumanode abgespielt?

Die Vorgänge, die sich an der Aluminium-Anode abspielen, sind kompliziert. Sie lassen sich hier nur vereinfacht darstellen. Durch Abgabe von Elektronen entstehen an der Aluminium-Oberfläche Al^{3+} -Ionen, die durch feine Poren in der natürlichen Oxidschicht den Elektrolyten erreichen. Dort tritt vermutlich die folgende Reaktion ein:



Ein Teil des Elektrodenmaterials wird also aufgelöst. Gleichzeitig bildet sich ständig Aluminiumoxid. Die Schicht wächst in das Metall hinein.

Die Dicke des behandelten Gegenstands nimmt dabei insgesamt etwas zu. Bei den üblichen Verfahren wird die Schicht gegenüber der natürlichen Oxidschicht um den Faktor Zehn auf etwa 0,03 mm verstärkt. Es bilden sich dicht nebeneinander liegende Poren, die der Oberfläche ein wabenähnliches Aussehen geben, wenn man sie durch ein Elektronenmikroskop betrachtet.

Das so entstandene Werkstück lässt sich je nach Einsatzbereich weiter bearbeiten. Wäscht man das Werkstück mit kaltem Wasser, so wird das Aluminiumoxid zum Teil in Aluminiumhydroxid überführt. Die Poren bleiben dabei im Wesentlichen erhalten. Man kann unterschiedliche Farbstoffe in die Poren einlagern und dabei eine breite Skala von Farben bis hin zu Messing-, Bronze- und Goldtönen erzielen. Saure organische Farbstoffe bilden mit dem Aluminiumhydroxid leicht Komplexverbindungen. Sie haften dadurch gut auf der Oberfläche, die Einfärbungen sind sehr witterungs- und lichtbeständig. Eloxierte Oberflächen lassen sich auch gut beschriften. Man deckt die gefärbten Flächen teilweise ab und behandelt das Werkstück mit Salpetersäure, so dass die ungeschützten Stellen entfärbt werden. Diese Flächen kann man dann im Naturton belassen oder erneut einfärben.

Abschließend bringt man das Werkstück für einige Zeit in heißes Wasser oder behandelt es mit Wasserdampf. Dabei schließen sich die Poren der Oxidschicht. Es bildet sich ein Aluminiumhydroxid-Gel. Bei den hohen Temperaturen kommt es zu Quellungen und die Schicht verdichtet sich. Da sie durchsichtig ist, bleibt die so erhaltene Oberfläche glänzend. Sie wird selbst durch aggressive Chemikalien wie Schwefeldioxid oder Schwefelsäure kaum angegriffen. Der eloxierte Gegenstand kann problemlos weiter bearbeitet werden, ohne dass die fest mit dem Grundmetall verwachsene Oxidschicht abblättert.

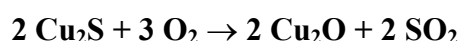
Station 2: Kupfer-Gewinnung

2.1 Vom Kupfererz zum Rohkupfer

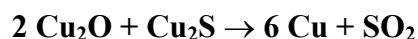
Kupfer gehört zusammen mit Eisen und Aluminium zu den wichtigsten Metallen. Aus Kupfer sind Leitungen für den elektrischen Strom, Wasser- und Heizungsrohre. Unsere Geldstücke sind verkupfert oder enthalten Kupfer.

Kupfer wird aus Kupferverbindungen, den Kupfererzen, gewonnen, die an manchen Stellen der Erde mit anderen Gesteinen zusammen große Gebirgszüge bilden. Die Hauptlagerstätten für Kupfererze finden sich in den USA, in Chile, Russland, Kanada sowie den afrikanischen Staaten Sambia und Zaire. Dort werden die Kupfererze zumeist im terrassenförmigen Tagebau mit großen Maschinen abgebaut.

Kupfererze sind in der Regel Verbindungen des Kupfers mit Schwefel. Auch andere Elemente können noch darin vorkommen. Die beiden häufigsten Kupfererze sind der Kupferkies (CuFeS_2) und der Kupferglanz (Cu_2S). Zunächst werden die Begleitgesteine, die kein Kupfer enthalten, von den Brocken aus Kupfererz getrennt. Dann wird das Kupfererz gemahlen und erhitzt, und gleichzeitig wird heiße Luft über das gemahlene Erz geleitet. Durch dieses „Rösten“ wird Kupferglanz in rotes Kupferoxid überführt:



Das entstehende Kupferoxid könnte man mit Kohlenstoff zu metallischem Kupfer reduzieren. In der Technik jedoch geschieht dies wirtschaftlicher durch Erhitzen des gebildeten roten Kupferoxids mit Kupferglanz. Dies geschieht nach folgender Reaktionsgleichung:

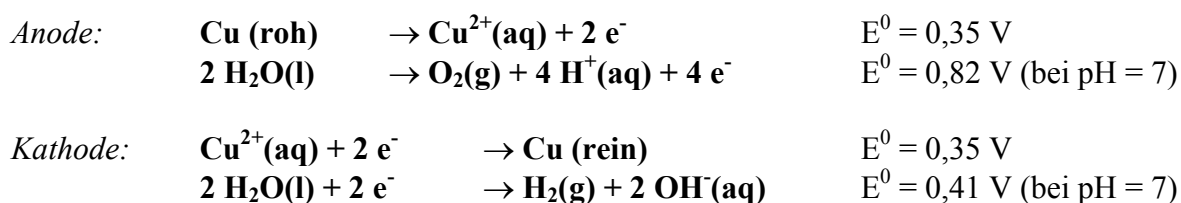


Das so gewonnene Rohkupfer ist aber noch nicht rein genug. Insbesondere in der Elektrotechnik wird Kupfer sehr hoher Reinheit für elektrische Leitungen verlangt, da die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers mit zunehmender Verunreinigung stark abnimmt.

97%iges Rohkupfer, wie es nach Röst- und Reduktionsprozessen bei der Kupferverhüttung anfällt, enthält noch edlere Metalle wie Silber, Gold und Platin und unedlere Metalle wie Eisen, Blei, Zink, Zinn oder Arsen, die durch eine *Kupfer-Raffination* weitestgehend entfernt werden müssen.

2.2 Raffination von Kupfer

Bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer wird eine Lösung von Kupfersulfat in verdünnter Schwefelsäure elektrolysiert. Die Kathode besteht aus reinem Elektrolytkupfer, die Anode wird von dem zu reinigenden Rohkupfer gebildet. An den Elektroden sind die folgenden Reaktionen denkbar:



Die geringste Zersetzungsspannung ergibt sich, wenn Kupfer-Ionen an der Kathode reduziert werden und das Kupfer der Anode oxidiert wird. Dabei löst sich die Anode auf. Eigentlich müsste dieser Vorgang ohne Anlegen einer Spannung ablaufen. Aus mehreren Gründen ist jedoch eine geringe Spannung erforderlich. So ist die Konzentration an Kupfer-Ionen in der Umgebung der Anode größer als an der Kathode, so dass sich Unterschiede in den Elektrodenpotentialen ergeben. Auch ist das Elektrodenmaterial nicht völlig gleich. Vor allem muss aber der elektrische Widerstand der Lösung überwunden werden.

Man arbeitet mit einer Spannung von etwa 0,3 V, so dass nur Kupfer und alle unedleren Bestandteile der Rohkupfer-Anode oxidiert werden und in Lösung gehen. Die edleren Metalle fallen bei der Auflösung der Anode als unlöslicher Schlamm herab. Aus diesem *Anodenschlamm* werden die Edelmetalle Platin, Gold und Silber gewonnen und ebenfalls elektrolytisch gereinigt.

An der Kathode wird nur Kupfer abgeschieden, da es von allen hydratisierten Metall-Ionen am leichtesten reduziert wird. Man muss allerdings dafür sorgen, dass der Arsengehalt des Elektrolyten klein bleibt, um eine Abscheidung von Arsen zu vermeiden. Das Standard-Elektrodenpotential für das Redoxpaar As/As^{3+} liegt mit 0,30 V nahe dem des Redoxpaares Cu/Cu^{2+} .

Aufgaben:

1. Um sich ein besseres Bild von der industriellen Kupfer-Gewinnung machen zu können, schauen Sie sich einen Film darüber an („Kupfer“, zu bestellen über die Stadt- und Kreisbildstelle Gießen, Nr. 42 02181).
2. Erläutern Sie, weshalb man die Elektrolysespannung bei der Kupfer-Raffination möglichst gering hält.
3. Berechnen Sie, wie lange elektrolysiert werden muss, um bei einer Stromstärke von $I = 10000 \text{ A}$ eine Masse von $m = 10 \text{ kg}$ Kupfer abzuscheiden (Anwendung der FARADAY-Gesetze).
4. Erläutern Sie, wie man aus dem Anodenschlamm der Kupfer-Raffination Silber gewinnen kann.

Station 3: Korrosion und Korrosionsschutz

3.1 Einleitung

Unter *Korrosion* versteht man die von der Oberfläche ausgehende Veränderung eines Werkstoffs durch chemische bzw. elektrochemische Vorgänge. Jeder kennt dieses Problem aus dem Alltag: Metalle verändern sich mit der Zeit, wenn sie Luft und Wasser ausgesetzt sind. Fahrräder rosten, Wasserleitungsrohre werden undicht, in Druckkesseln bilden sich Risse.

Die meisten dieser Vorgänge lassen sich auf zwei grundlegende Arten der Korrosion zurückführen: Bei der *Säure-Korrosion* werden Metalle durch Hydronium-Ionen oxidiert, es bildet sich Wasserstoff. Bei der *Sauerstoff-Korrosion* wirkt der Sauerstoff als Oxidationsmittel, er wird zu Hydroxid-Ionen reduziert.

Durch Korrosion von Metallen, insbesondere durch das „Verrosten“ von Eisen, entstehen weltweit jährlich Verluste im Wert von mehreren Milliarden Mark. Etwa ein Drittel der Stahlproduktion wird allein dafür benötigt, um korrodierte Konstruktionsteile zu ersetzen. Daran kann man ermesen, welch große wirtschaftliche Bedeutung Korrosion und Korrosionsschutz haben.

3.2 Versuche

1. Kontaktkorrosion von Eisen

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml), Trennwand, Kupferblech, entfettete Stahlwolle (z.B. ABBRAZZOWolle) oder Eisennagel, Verbindungskabel, Krokodilklemmen Natriumchlorid, rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)), Phenolphthalein

Durchführung:

Das zweigeteilte Becherglas wird mit einer Lösung von ca. 3 Spateln NaCl, 1 Spatelspitze $K_3[Fe(CN)_6]$ sowie ein Paar Tropfen Phenolphthalein in 60 ml Wasser gefüllt. In die eine Kammer wird das Kupferblech eingestellt, in die andere etwas zusammengerollte Stahlwolle oder ein Eisennagel. Über einen Draht werden die beiden Metalle kurzgeschlossen. Lassen Sie den Versuch ca. 20 Minuten und, wenn möglich, mehrere Stunden stehen (Abb. 7.45).

Hinweis:

Die folgenden Gruppen müssen den Versuch nicht nochmals durchführen. Es genügt, die Vorgänge an den Elektroden zu beobachten und die entsprechenden Aufgaben zu bearbeiten.

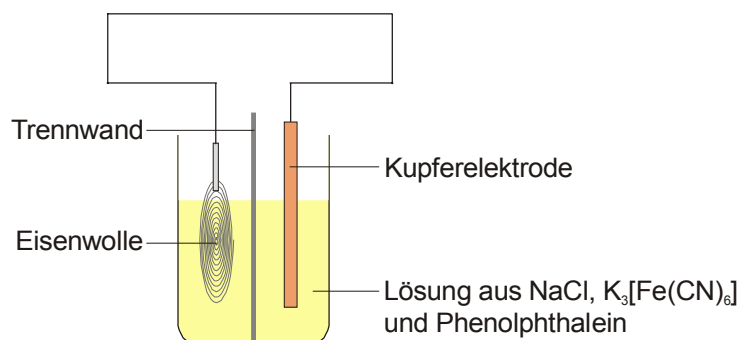


Abb. 7.45 Versuchsaufbau zur Kontaktkorrosion von Eisen.

Entsorgung:

Der Aufbau wird für die folgenden Gruppen stehen gelassen. Anschließend werden die Lösung und die Stahlwolle verworfen sowie das Kupferblech gesäubert.

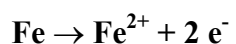
Auswertung:

1. Was beobachten Sie?
2. Wie sind die Farbänderungen zu erklären?

Unter **Kontaktkorrosion** versteht man einen Korrosionsvorgang, der dadurch zustande kommt, dass ein unedleres Metall direkt mit einem edleren Metall in Kontakt steht. Beide Metalle müssen sich außerdem in derselben Elektrolytlösung befinden. Eine solche Anordnung – die im Prinzip der einer galvanischen Zelle entspricht – nennt man **Lokalelement**.

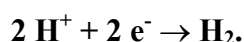
Lokalelemente können auf viele Arten zustande kommen: z.B. wenn Eisenteile mit Kupferschrauben verbunden werden, wenn die Chromschicht verchromter Eisenteile verletzt wird oder wenn Metallbleche Einlagerungen anderer Metalle besitzen. Da Wasser in der Regel Kohlensäure und Salze enthält, ist meistens auch ein guter Elektrolyt zugegen. Höhere Salz- bzw. Säurekonzentrationen bewirken aufgrund der größeren Leitfähigkeit eine schnellere Korrosion. Verständlich wird deshalb auch, dass an Autos nach winterlichen Streusalzaktionen und an Seeschiffen besonders starke Korrosionsschäden auftreten.

Welche Vorgänge laufen nun an den Elektroden eines Lokalelements ab? Sie haben festgestellt, dass das unedlere Metall oxidiert wird, z.B.



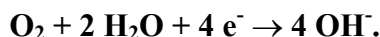
Am edleren Metall findet eine Reduktion statt. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten.

1. Es werden Wasserstoff-Ionen reduziert:



Der Lösung werden Wasserstoff-Ionen entzogen, sie wird deshalb zunehmend alkalischer. Da Wasserstoff-Ionen reduziert werden, nennt man diesen Korrosionstyp *Säurekorrosion*.

2. Es wird im Elektrolyten gelöster Sauerstoff reduziert:



Hierbei handelt es sich um die *Sauerstoffkorrosion*. Auch hier wird die Lösung zunehmend alkalischer.

Untersuchungen haben ergeben, dass Eisen hauptsächlich durch Sauerstoff-, Zink jedoch durch Säurekorrosion zerstört wird.

Beim Rosten von Eisen müssen sowohl Sauerstoff als auch Wasser vorhanden sein. Die Hydroxid-Ionen bilden sich bevorzugt in sauerstoffreichen Zonen des Wassers, während die Eisen(II)-Ionen in sauerstoffarmen Bereichen entstehen (Abb. 7.46). Durch Diffusion treffen die Eisen(II)-Ionen und die Hydroxid-Ionen aufeinander. Es bildet sich ein Niederschlag aus Eisen(II)-hydroxid. Luftsauerstoff bewirkt dann die Bildung einer porösen Rostschicht, die vor allem aus wasserhaltigem Eisen(III)-oxid besteht.

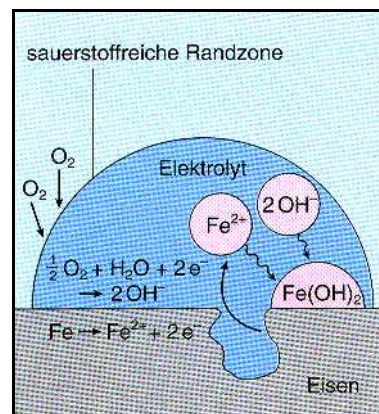
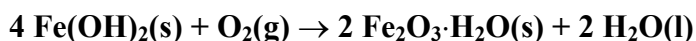


Abb. 7.46 Rosten von Eisen.

Eine Rostschicht kann das Eisen nicht vor weiterer Korrosion schützen, denn die Stelle, an der das Eisen in Lösung geht, ist nicht mit dem Ort der Rostbildung identisch.

Der folgende Versuch verdeutlicht, an welchen Stellen Eisenteile besonders gefährdet sind und dass sich auch an nur einem Metall Lokalelemente ausbilden können.

2. Sauerstoffkorrosion von Eisen

Geräte und Chemikalien:

Petrischalen, Eisennägel, Zinkblech, Kupferdraht, Agar-Agar, Kaliumnitrat, Phenolphthalein, rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)), Becherglas, Heizquelle

Durchführung:

Geben Sie in ein Becherglas mit 50 ml Wasser 1 Spatellöffel Kaliumnitrat, einige Tropfen Phenolphthalein und 1 Spatelspitze rotes Blutlaugensalz. Fügen Sie 1 gehäuften Spatellöffel Agar-Agar hinzu und kochen Sie die Lösung, bis sie klar ist. Legen Sie einen gebogenen, einen geraden und einen mit einem Zinkblech über einen Kupferdraht verbundenen Nagel in eine Petrischale (Abb. 7.47). Gießen Sie die - noch warme - Lösung in die Schale. Nachdem die Lösung geliert ist, kann man die Petrischalen umdrehen und nach einiger Zeit den Versuch auswerten.

Die Petrischalen können mit nach Hause genommen werden.

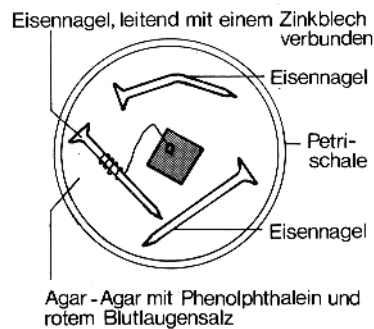


Abb. 7.47 Sauerstoffkorrosion von Eisen.

Auswertung:

1. Erklären Sie, welche Reaktionen durch die unterschiedlich gefärbten Zonen angezeigt werden.
2. Wie ist das Auftreten der Färbungen an den entsprechenden Orten zu erklären?
3. Weshalb treten an dem mit dem Zinkblech verbundenen Nagel keine blauen Zonen auf?

Der Versuch zeigt auch eine Möglichkeit zum Schutz von Eisen vor Korrosion auf: Man muss das Eisen-Werkstück mit Zink verbinden. In der Praxis wird das Werkstück meistens mit einer Zink-Schutzschicht überzogen. Dies erfolgt entweder durch *Feuerverzinken*, indem man das Werkstück in ein Tauchbad mit flüssigem Zink gibt, oder durch *Galvanisieren*, indem man das Werkstück als Kathode in ein Zinksulfat enthaltendes Elektrolysierbad hängt und elektrolytisch Zink abscheidet.

Verzinken ist eine *Korrosionsschutzmaßnahme*, die zwar teurer als Lackieren ist, aber dafür auch wirkungsvoller. Während die Lackschicht nur einen passiven Korrosionsschutz bietet, indem sie das zu schützende Metall vom korrosiven Medium (Säure oder feuchte Luft) trennt, wirkt die Zinkschicht als aktiver Korrosionsschutz. Da Zink oberflächlich von einer schützenden Schicht aus Zinkoxid und Zinkcarbonat überzogen ist (*Passivierung*), wird es selbst nicht so schnell angegriffen. Es kann dadurch das Eisen vor Korrosion schützen. Aber auch wenn die Schicht zerstört wurde, ist der Schutz noch gewährleistet, da nun das Zink und nicht Eisen oxidiert wird.

Bei *verzinn*ten Gegenständen aus Eisen, z.B. bei Konservendosen, ist der Korrosionsschutz nur so lange gewährleistet, wie die Zinnschicht unbeschädigt bleibt. Ist die Zinnschicht verletzt, korrodiert das Eisen umso schneller, da dieses nun die Lokalanode ist (vgl. Redoxpotentiale von Zinn und Eisen). Das Zinn schützt wie eine Lackschicht nur passiv, mit dem Vorteil allerdings, dass Zinn besser haftet.

3. Schutz von Eisen durch Kontakt mit Zink, Verzinken von Eisen

Geräte und Chemikalien:

2 Reagenzgläser, 2 kleine Eisennägel, 1 Zinkperle, Salzsäure (etwa $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Man gibt einen Eisennagel in ein Reagenzglas und übergießt ihn mit Salzsäure. In das zweite Reagenzglas gibt man einen Eisennagel, der eine Zn-Perle oder ein Stückchen Zn-Blech durchbohrt. Nach ein paar Stunden kann der Versuch ausgewertet werden.

Hinweis:

Die folgenden Gruppen müssen den Versuch nicht nochmals durchführen. Es genügt, die Vorgänge an den Eisennägeln zu beobachten und die entsprechenden Aufgaben zu bearbeiten.

Entsorgung:

Die verwendeten Materialien können verworfen werden.

Auswertung:

1. Wie kann man Fe^{2+} -Ionen nachweisen?
2. Wie kann man Zn^{2+} -Ionen nachweisen?
3. Welche Ionen lassen sich in den Lösungen nachweisen?

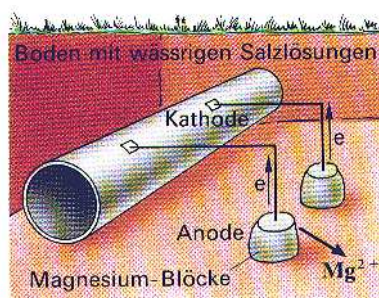


Abb. 7.48 Pipeline-Schutz durch Opferanoden.

Eine andere elektrochemisch wirksame Maßnahme ist der *kathodische Korrosionsschutz*, der vorwiegend bei unterirdischen Rohrleitungen (Pipelines) und bei Schiffen angewandt wird. Kleinere Magnesiumstücke werden dabei als so genannte „Opferanoden“ in Abständen entweder direkt z.B. mit dem Schiffsrumpf oder leitend z.B. mit der Rohrleitung verbunden.

Diese Schutzwirkung soll an folgendem Versuch verdeutlicht werden.

4. Die Magnesium-Opferanode

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml) mit Trennwand, Eisennagel, Kupferblech, Magnesiumband, Verbindungskabel, Krokodilklemmen, Natriumchlorid-Lösung, Phenolphthalein

Durchführung:

Man taucht ein Kupferblech und einen Eisennagel, der in Verbindung mit einem Stück Magnesiumband steht, in eine mit Phenolphthalein versetzte Natriumchlorid-Lösung. Beide werden elektrisch leitend miteinander verbunden. (Abb. 7.49).

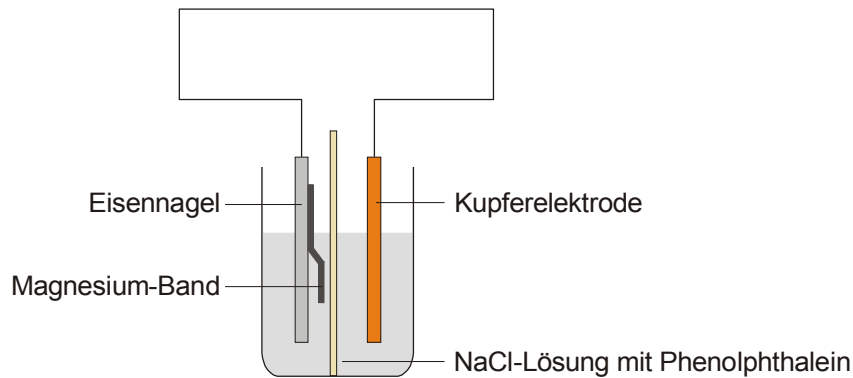


Abb. 7.49 Versuchsaufbau für die Opferanode.

Auswertung:

1. Welche Beobachtungen können Sie machen?
2. Welche Reaktion findet zunächst am Kupferblech bzw. am Eisennagel statt?
3. Was geschieht mit dem Magnesium (Reaktionsgleichung)? Welche Nebenreaktion (Gasentwicklung) läuft am Magnesiumband ab?
4. Warum rostet das Eisen nicht, solange das Magnesiumband noch in die Lösung eintaucht?
5. Welche Vorgänge laufen am Eisen- und Kupferblech ab, wenn das Magnesiumband vollständig aufgelöst ist?

Info

Passivierung von Metallen

So wie *Zink* trotz seiner Stellung in der Spannungsreihe an Luft nicht oxidiert wird, sind auch andere unedle Metalle beständig. So bildet *Aluminium* mit dem Luftsauerstoff schnell eine dünne, zusammenhängende Oxidschicht, die den Zutritt von weiterem Sauerstoff verhindert. Durch Elektrolyse kann diese Schicht noch verstärkt werden (s. Station 1). Im Falle von *Blei* ist auch das schwer lösliche Bleisulfat an der Bildung der Schutzschicht beteiligt.

Kupfer oxidiert schon wegen seines positiven Standard-Elektrodenpotentials kaum. An seiner Oberfläche entsteht überdies eine schützende Schicht aus basischen Kupfersalzen wie $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$ oder $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Diese grüne Patina lässt sich vor allem an Kupferdächern oder auch an Bronzestatuen beobachten.

3.3 Lernkontrolle

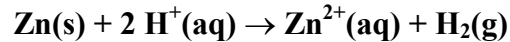
Lösen Sie zum besseren Verständnis die folgenden Aufgaben. Als Kontrolle dienen die Lösungsvorschläge.

Aufgaben:

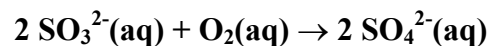
1. Stellt man einen Stab aus reinem Zink in ein Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure, so läuft zunächst keine Reaktion ab. Berührt man jedoch das Zink mit einem Kupferdraht, so stellt man eine deutliche Gasentwicklung am Kupferdraht fest. Erklären Sie diese Beobachtung und formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
2. Heizkessel aus Eisen werden gewöhnlich mit Kupferrohren verbunden. Dennoch kommt es kaum zum Rosten des Wasserkessels. Woran könnte das liegen?
3. Wie kann man mit einem einfachen Versuch zeigen, dass beim Rosten von Eisen Sauerstoff verbraucht wird?
4. Zur Fertigung von Konservendosen wird Eisenblech elektrolytisch verzinkt, dabei entsteht *Weißblech*. Wenn der Zinnüberzug beschädigt wird, setzt Korrosion ein. Sie verläuft jedoch anders als bei verzinktem Eisenblech. Versuchen Sie dies zu erklären.
5. Die Korrosion in Rohrleitungen und Kesseln kann gemindert werden, wenn man dem Wasser Natriumsulfit (Na_2SO_3) zusetzt. Worauf könnte die korrosionshemmende Wirkung dieses Inhibitors zurückzuführen sein? Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung.

Lösungen:

1. Reines Zink reagiert nur zögernd mit verdünnter Schwefelsäure. Bei Berührung mit einem Kupferdraht entsteht ein Lokalelement. Die Elektronen des Zinks fließen zum edleren Kupfer und reduzieren dort die Wasserstoff-Ionen unter Bildung von Wasserstoff.



2. Voraussetzung für das Rosten sind Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser ist temperaturabhängig. Heißes Wasser enthält kaum Sauerstoff.
3. Ein Reagenzglas wird mit entfetteter, angefeuchteter Eisenwolle gefüllt. Man verschließt das Reagenzglas mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, in den ein etwa 20 cm langes Kapillarrohr gesteckt wird. Das Reagenzglas wird mit der Öffnung nach unten so eingespannt, dass das Kapillarrohr in ein Becherglas mit einer farbigen Flüssigkeit taucht. Nach einiger Zeit steigt der Flüssigkeitsspiegel im Kapillarrohr, da das Eisen im Reagenzglas beim Rosten der Luft Sauerstoff entzieht.
4. Bei Anwesenheit eines Elektrolyten beginnt sich das Eisen des Weißblechs aufzulösen. An der Berührungsstelle zwischen Zinn und Eisen entsteht ein Lokalelement. Eisen als Element mit dem kleineren Standard-Elektrodenpotential geht unter Abgabe von Elektronen in Lösung, das edlere Zinn wird nicht oxidiert.
5. Natriumsulfit entzieht dem Wasser den korrosionsfördernden Sauerstoff:



Exkurs**Petrischalenexperimente in der Overhead-Projektion**

Im Kapitel „*Redoxreaktionen*“ haben Sie bereits erfahren, wie sich mit Hilfe von Petrischalen eine alternative Experimentiertechnik verwirklichen lässt. Im Folgenden sollen Sie nun Petrischalenexperimente zum Thema „*Elektrochemie*“ kennen lernen.

Spannungsreihe der Metalle**Chemikalien und Geräte:**

Petrischale aus Glas (viergeteilt und mit Elektroden präpariert, mit Hilfe von angeklebten Lüsterklemmen), Porzellanschale, Pinzette, Schere, 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, 1 Spannungsmessgerät (0-3 V), Bierdeckel, Zinkchlorid-Lösung, Kupfernitratlösung, Bleiacetat-Lösung, Silbernitrat-Lösung (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$), Kaliumnitrat

Durchführung:

Schneiden Sie sich aus dem Bierdeckel kleine „Reiter“ (ca. $2 \cdot 1 \text{ cm}^2$) mit V-förmigem Einschnitt und legen Sie diese in eine Kaliumnitrat-Lösung in der Porzellanschale. Verteilen Sie nun die Elektrolyt-Lösungen auf die Viertelfelder (*Reihenfolge im Uhrzeigersinn*: Zinkchlorid, Kupfernitratlösung, Silbernitrat, Bleiacetat - damit es nicht durch Salztransport über die Bierfilzreiter zu störenden Niederschlägen kommt) und stecken Sie auf jeden Teilungssteg einen getränkten Bierfilzreiter. Greifen Sie dann mit den Krokodilklemmen die Potentialdifferenzen der zu galvanischen Elementen kombinierten Halbzellen ab.

(Theoriewerte: Zn/Cu 1,11 V; Zn/Ag 1,57 V; Zn/Pb 0,63 V; Pb/Cu 0,48 V; Pb/Ag 0,94 V; Cu/Ag 0,46 V)

Spannungsreihe der Nichtmetalle**Chemikalien und Geräte:**

Petrischale (dreigeteilt aus Polystyrol mit Platinelektroden), Porzellanschale, Pinzette, Schere, Bierdeckel, 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, 9-V-Batterieblock mit Kabelanschluss (+Pol Krokodilklemme, -Pol Eisennagel), Spannungsmessgerät, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid-, Kaliumbromid- und Kaliumiodid-Lösung (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Gießen Sie die Halogenid-Lösungen in die Drittelschalen und versehen Sie diese wie im vorherigen Versuch mit in Kaliumnitrat-Lösung getränkten Bierfilzreitern. Zur Abscheidung der Halogene an den Platindrähten wird jetzt eine Fremdelektrolyse durchgeführt. Verbinden Sie dazu eine Platinelektrode mit dem Pluspol der Batterie und halten Sie den am Minuspol angeschlossenen Eisennagel in die Halogenid-Lösung dieses Feldes. Verfahren Sie analog im nächsten Drittelfeld und kombinieren Sie dann die beiden Drittelfelder über das Spannungsmessgerät zu einem galvanischen Element. Ermitteln Sie so die Potentialdifferenzen zwischen den drei Halogen/Halogenid-Systemen.

(Theoriewerte: Cl_2/Br_2 0,29 V; Cl_2/I_2 0,82 V; Br_2/I_2 0,53 V)

Standardpotentiale der Metalle

Chemikalien und Geräte:

Petrischale (dreigeteilt, präpariert mit Platindraht-, Kupfer- und Zink-Elektrode, Bierfilzreiter), 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, Spannungsmessgerät, Eisennägel, Kupfersulfat- und Zinksulfat-Lösung, Salzsäure (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Gießen Sie die Elektrolyte in die entsprechenden Drittelschalen und stecken Sie die getränkten Bierfilzreiter auf. Kombinieren Sie nacheinander die „Wasserstoff-Normalelektrode“ jeweils mit den beiden Me/Me^{2+} -Halbzellen. Der Platindraht wird durch Berühren mit dem Eisennagel mit Wasserstoff „beladen“ (Lokalelement).

(Theoriewerte: $\text{H}_2/\text{Cu} +0,35 \text{ V}$; $\text{H}_2/\text{Zn} -0,76 \text{ V}$)

Standardpotentiale der Nichtmetalle

Chemikalien und Geräte:

Petrischale (dreigeteilt, präpariert mit Platindraht-Elektrode, Bierfilzreiter), 9-V-Batterieblock mit Kabelanschluss (+Pol Krokodilklemme, -Pol Eisennagel), 2 Krokodilklemmen, 2 Experimentierkabel, Spannungsmessgerät, Eisennägel, Kaliumchlorid-, Kaliumbromid- oder Kaliumiodid-Lösung, Salzsäure (jeweils $c = 1 \text{ mol/l}$)

Durchführung:

Füllen Sie die Kaliumchlorid- und Kaliumbromid-Lösung (wahlweise auch Kaliumiodid) in zwei Drittelschalen. In die dritte Schale geben Sie Salzsäure. Danach stecken Sie die Bierfilzreiter auf die Teilstege. Nach der Fremdelektrolyse zur Halogenabscheidung in einer Halogenid-Zelle wird Wasserstoff am Platindraht in der Salzsäure durch Berühren mit dem Eisennagel entwickelt und die Potentialdifferenz mit dem Spannungsmessgerät bestimmt. Man verfährt analog mit der zweiten Halogenid-Zelle. Der Platindraht muss zwischendurch öfters mit Wasserstoff „nachgeladen“ werden.

Lokalelement

Chemikalien und Geräte:

Petrischale (dreigeteilt), Kupferdraht, Eisennagel, Platindraht, Zinkgranalien, Aluminiumblech, Kochsalz-Lösung ($w = 20\%$), Phenolphthalein-Lösung

Durchführung:

Gießen Sie in alle Drittelschalen Kochsalz-Lösung und geben Sie jeweils einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu. Geben Sie dann in die Drittelschale A eine Zinkgranalie und berühren Sie diese mit dem Platindraht, legen Sie in die Drittelschale B einen mit Aluminiumblech umwickelten, dicken Kupferdraht sowie in die Drittelschale C einen mit Kupferdraht umwickelten Eisennagel.

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1-5 Schmidkonz, B., Praktikum Anorganisch-qualitative Analyse, Dümmler, Bonn 1998, S. 29, 31, 32, 33, 34
- Abb. 2.6-7 Geuther, A. et al., Einführung in die Arbeitsweise des Faches Chemie, L1-Grundkurs, Internes Arbeitsmaterial des Instituts für Didaktik der Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen 1997, S. 6
- Abb. 3.1 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 134-135
- Abb. 3.2 McKeever, S., Foote, M. (Hrsg.), Science Encyclopedia, Dorling Kindersley, London 1996, S. 52
- Abb. 3.3 Häusler, K., Rampf, H., Reichelt, R., Experimente für den Chemieunterricht, Oldenbourg, München 1991, S. 67
- Abb. 3.5 b) McKeever, S., Foote, M. (Hrsg.), Science Encyclopedia, Dorling Kindersley, London 1996, S. 56
- Abb. 3.6 Häusler, K., Rampf, H., Reichelt R., Experimente für den Chemieunterricht, Oldenbourg, München 1991, S. 9
- Abb. 3.8-9 Wiechmann, J. (Hrsg.), Zwölf Unterrichtsmethoden, Beltz, Weinheim 1999, S. 51
- Abb. 3.10 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 84
- Abb. 3.11 Häusler, K., Rampf, H., Reichelt R., Experimente für den Chemieunterricht, Oldenbourg, München 1991, S. 202
- Abb. 4.1 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 386
- Abb. 4.2 Wambach, H., Hilgers, U. (Hrsg.), Materialien-Handbuch Kursunterricht Chemie, Bd. 7: Analyt. Chemie – Umweltschutz, Aulis-Deubner, Köln 2000, S. 88
- Abb. 4.3 Burton, G., Holman, J., Pilling, G., Waddington, D., Salters Advanced Chemistry, Chemical Storylines, Heinemann, Oxford 1994, S. 250
- Abb. 4.7 Wambach, H., Hilgers, U. (Hrsg.), Materialien-Handbuch Kursunterricht Chemie, Bd. 7: Analyt. Chemie – Umweltschutz, Aulis-Deubner, Köln 2000, S. 74
- Abb. 5.1 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 204
- Abb. 5.2 Harris, D.C., Lehrbuch der quantitativen Analyse, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1998, S. 393
- Abb. 5.4 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 367
- Abb. 5.5 Grugel, C., Puchta, R., Schöberl, P., Waschmittel und Wäschepflege, Falken, Niedernhausen/Ts. 1996, S. 28
- Abb. 6.1 McKeever, S., Foote, M. (Hrsg.), Science Encyclopedia, Dorling Kindersley, London 1996, S. 62

- Abb. 7.2-6 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 163-164
- Abb. 7.10-12 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 166-167
- Abb. 7.13 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 171
- Abb. 7.15 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 173
- Abb. 7.16 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 139
- Abb. 7.23 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 179
- Abb. 7.25 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 185
- Abb. 7.26-27 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 189
- Abb. 7.29 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 193
- Abb. 7.32 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 160
- Abb. 7.35 Jansen, W., Kenn, M., Flintjer, B., Peper, R., Elektrochemie, Aulis, Köln 1994, S. 58
- Abb. 7.39 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 182
- Abb. 7.40 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 181
- Abb. 7.41 *nach* Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 183
- Abb. 7.42 *nach* Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 171
- Abb. 7.43 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 172
- Abb. 7.46 Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute-Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998, S. 154
- Abb. 7.47 Jansen, W., Kenn, M., Flintjer, B., Peper, R., Elektrochemie, Aulis, Köln 1994, S. 105
- Abb. 7.48 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 218

Literaturverzeichnis

- [1] Schmidkonz, B., Praktikum Anorganisch-qualitative Analyse, Dümmler, Bonn 1998
- [2] Merck, Chemikalien Reagenzien, Merck KGaA, Darmstadt 1999
- [3] Geuther, A. et al., Einführung in die Arbeitsweise des Faches Chemie, L1-Grundkurs, Internes Arbeitsmaterial des Instituts für Didaktik der Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen 1997
- [4] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.), Römpp Chemie Lexikon auf CD-ROM Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart
- [5] Wiskamp, V., Umweltfreundliche Versuche im Anorganisch-Analytischen Praktikum, VCH, Weinheim 1995
- [6] Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute – Sekundarbereich II, Schroedel, Hannover 1998
- [7] Atkins, P.W., Beran, J.O., Chemie – einfach alles, VCH, Weinheim 1996
- [8] Berthold, H.J., Binnewies M., Chemisches Grundpraktikum, VCH, Weinheim 1995
- [9] Hollemann, A.F., Lehrbuch der Anorganischen Chemie/Hollemann-Wiberg, de Gruyter, Berlin 1985
- [10] Strubelt, O., Gifte in Natur und Umwelt, Spektrum, Heidelberg 1996
- [11] Häusler, K., Rampf, H., Reichelt, R., Experimente für den Chemieunterricht, Oldenbourg, München 1991
- [12] McKeever, S., Foote, M. (Hrsg.), Science Encyclopedia, Dorling Kindersley, London 1996
- [13] Asselborn, W., Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute – Sekundarbereich II, Lehrerband, Schroedel, Hannover 1998
- [14] Stypinski, B., Szvircsev, M., Gruppenpuzzle: Anwendungen des chemischen Gleichgewichts, Materialien des Instituts für Verhaltenswissenschaften der ETH Zürich 1997
- [15] Kaeser, P., Leitprogramm: Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts, Materialien des Instituts für Verhaltenswissenschaften der ETH Zürich 1999
- [16] Wiechmann, J. (Hrsg.), Zwölf Unterrichtsmethoden, Beltz, Weinheim 1999
- [17] Wiskamp, V., Proske, W., Umweltbewusstes Experimentieren im Chemieunterricht, VCH, Weinheim 1996
- [18] Wambach, H., Hilgers, U. (Hrsg.), Materialien-Handbuch Kursunterricht Chemie, Bd. 7: Analyt. Chemie – Umweltschutz, Aulis-Deubner, Köln 2000
- [19] Burton, G., Holman, J., Pilling, G., Waddington, D., Salters Advanced Chemistry, Chemical Storylines, Heinemann, Oxford 1994
- [20] Harris, D.C., Lehrbuch der quantitativen Analyse, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1998
- [21] Jander, G., Maßanalyse, 15. Aufl., de Gruyter, Berlin 1989
- [22] Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993
- [23] Dobrogowski, A., Proske, W., Wiskamp, V., Bestimmung von Calcium und Carbonat in Eischalen, NiU-Ch., 6/10. Jg. 1999
- [24] Naja, D., Proske, W., Wiskamp, V., Säurebindekapazität von Antacida, ChidS, 3/45 Jg. 1998
- [25] Fischer, H., Praktikum in Allgemeiner Chemie, Helvetica Chimica Acta, Basel 1992
- [26] Gerstner, E., Das Phänomen der Ligandenfeldaufspaltung Δ und ihre experimentelle Bestimmung am Beispiel der Hexaaquakomplexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, PdN-Ch., 6/80 Jg. 1980
- [27] Merck, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Enke, Stuttgart 1965
- [28] Merck, Die Untersuchung von Wasser, Darmstadt 1975

- [29] Kramb, V., Proske, W., Wiskamp, V., Das erprobte Experiment: Bestimmung der Austauschkapazität von Zeolith A, ChidS 3/42. Jg. 1995
- [30] Lutz, B., Plaß, C., Schäfer, S., Builder in modernen Waschmitteln, PdN-Ch., 2/37 Jg. 1988
- [31] Kleisinger-Poniatowski, R., Proske, W., Wiskamp, V., Bestimmung von Calcium, Magnesium und Eisen in Mineralstofftabletten, ChidS, 2/45. Jg. 1998
- [32] Brown, L., LeMay, H.E., Chemie, VCH, Weinheim 1988
- [33] Serafimov, O., Kopp, C., Kruska, S., Schnepf, A., Photometrische und volumetrische Eisenbestimmung im Vergleich, PdN-Ch., 8/35. Jg. 1986
- [34] Wenck, H., Höcker, C., Kleinmas, B., Lohrie, R., Schulchemische Eisenbestimmung und ihre Anwendung für die Spurenanalyse in Lebensmitteln, PdN-Ch., 8/40. Jg. 1991
- [35] Schriftliche Mitteilung von V. Wiskamp, Darmstadt 1999
- [36] Full, R., Ruf, W., GDCh-Lehrerfortbildung, Darmstadt 1999
- [37] Klug, W., Kramb, V., Radsziwill, D., Wiskamp, V., Maßanalytische Bestimmung von Aktivsauerstoff und fachgerechte Aufarbeitung der Rückstände, ChidS, Beiheft/41.Jg. 1994
- [38] Stegmüller, A., Iodometrische Bestimmung des Gehalts an (freier) schwefliger Säure in Wein, PdN-Ch. 6/39. Jg. 1990
- [39] Stübs, R., Warum ist Schwefeldioxid im Wein? Wie ermitteln wir den Gehalt?, ChidS, 3/45. Jg. 1998
- [40] Jansen, W., Kenn, M., Flintjer, B., Peper, R., Elektrochemie, Aulis, Köln 1994
- [41] Bauer, R., Schülergerechtes Arbeiten in der Sekundarstufe I: Lernen an Stationen, Cornelsen, Berlin 1997