

Inhaltsverzeichnis

1	Der Trennungsgang – Identifizierung von Elementen	
1.1	Einleitung	1
1.2	Nachweis von Anionen	2
1.2.1	Charakteristische Nachweisreaktionen (1. Halbtag)	2
	1. Nachweis von Chlorid-Ionen (Cl^-)	3
	2. Nachweis von Bromid- und Iodid-Ionen (Br^- , I^-)	3
	3. Nachweis von Nitrat-Ionen (NO_3^-) – Ringprobe	3
	4. Nachweis von Nitrit- und Nitrat-Ionen (NO_2^- , NO_3^-) mit dem Lunges-Reagenz	4
	5. Nachweis von Phosphat-Ionen (PO_4^{3-})	5
	6. Nachweis von Sulfat-Ionen (SO_4^{2-})	5
	7. Nachweis von Sulfid-Ionen (S^{2-})	5
	8. Nachweis von Carbonat-Ionen (CO_3^{2-})	6
	9. Nachweis von Acetat-Ionen (CH_3COO^-)	6
	10. Nachweis von Silikat-Ionen (SiO_3^{2-}) - Wassertropfenprobe	6
	11. Nachweis von Borat-Ionen (BO_3^{3-})	7
1.2.2	Analyse einer unbekanntes Substanz mit dem Sodauszug (2. Halbtag)	8
1.2.3	Wiederholungsfragen	9
1.3	Vorproben für Kationen (3. Halbtag)	10
1.3.1	Das Arbeiten mit der Ursubstanz	10
1.3.1.1	Untersuchen der Farbe	10
1.3.1.2	Flammenspektroskopie	10
1.3.1.3	Durchführen von Vorproben	11
	1. Nachweis von Alkali- und Erdalkalimetallen mit Hilfe der Flammenspektroskopie	11
	2. Nachweis von Co, Fe, Ni, Cu und Mn mit der Phosphorsalz- und Boraxperle	12
	3. Nachweis von Mn mit der Oxidationsschmelze	14
	4. Nachweis von Al und Zn durch Glühen mit $Co(NO_3)_2$ -Lösung	14
	5. Nachweis von Ammonium-Ionen (NH_4^+)	14
1.4	Der Trennungsgang	15
1.4.1	Allgemeine Hinweise (4. Halbtag)	15
1.4.2	Lösen der Analysesubstanz	16
	Durchführen von Löseversuchen	17

1.4.3	Aufschluss schwerlöslicher Rückstände	17
1.4.3.1	Saurer Aufschluss mit KHSO_4	18
	<i>Durchführen eines sauren Aufschlusses</i>	19
1.4.3.2	Soda/Pottasche-Aufschluss (alkalischer Aufschluss)	19
	<i>Durchführen eines alkalischen Aufschlusses</i>	20
	<i>Exkurs: Aufschlussverfahren der Industrie</i>	20
1.4.4	Wiederholungsfragen	21
1.4.5	Die HCl-Gruppe	21
1.4.5.1	Fällen und Nachweis von Silber-Ionen (Ag^+)	22
	1. Fällen mit Salzsäure	22
	2. Nachweis als Silberchromat	22
1.4.5.2	Fällen und Nachweis von Blei-Ionen (Pb^{2+})	22
	1. Fällen mit Salzsäure	22
	2. Fällen mit Thioacetamid	22
	3. Nachweis als Bleiiodid	23
	4. Nachweis als Bleisulfat	23
	5. Nachweis als Bleichromat	23
1.4.5.3	Arbeitsgang der HCl-Gruppe	24
1.4.6	Die H_2S -Gruppe (5. Halbtage)	25
1.4.6.1	Fällen und Nachweis von Kupfer-Ionen (Cu^{2+})	26
	1. Fällen mit Thioacetamid	26
	2. Nachweis mit Ammoniak-Lösung	26
1.4.6.2	Fällen und Nachweis von Bismut-Ionen (Bi^{3+})	27
	1. Fällen mit Thioacetamid	27
	2. Nachweis durch Hydrolysereaktion	27
	3. Nachweis als Bismuthydroxid	27
	4. Nachweis als elementares Bismut	27
1.4.6.3	Arbeitsgang der H_2S -Gruppe	28
	<i>Exkurs: Toxische Schwermetalle</i>	29
1.4.7	Die $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe (6.+7. Halbtage)	32
1.4.7.1	Fällen und Nachweis von Eisen-Ionen (Fe^{2+} , Fe^{3+})	32
	1. Fällen mit Ammoniak-Lösung	32
	2. Nachweis als Berliner Blau	32
	3. Nachweis als Rhodanit	33
1.4.7.2	Fällen und Nachweis von Aluminium-Ionen (Al^{3+})	33
	1. Fällen mit Ammoniak-Lösung	33

2. Nachweis mit Natronlauge.....	33
3. Nachweis als Thenards Blau.....	33
4. Nachweis mit Morin.....	33
1.4.7.3 Fälln und Nachweis von Cobalt-Ionen (Co^{2+}).....	34
1. Fälln mit Thioacetamid.....	34
2. Nachweis mit der Phosphorsalz- und Boraxperle.....	34
3. Nachweis Ammoniumthiocyanat.....	35
1.4.7.4 Fälln und Nachweis von Nickel-Ionen (Ni^{2+}).....	35
1. Fälln mit Thioacetamid.....	35
2. Nachweis mit der Phosphorsalzperle.....	35
3. Nachweis als Nickeldiacetyldioxim.....	35
Exkurs: Der Nickeltest.....	36
1.4.7.5 Fälln und Nachweis von Mangan-Ionen (Mn^{2+}).....	36
1. Fälln mit Thioacetamid.....	36
2. Nachweis mit Diammoniumhydrogenphosphat.....	37
3. Nachweis als Permanganat.....	37
1.4.7.6 Fälln und Nachweis von Zink-Ionen (Zn^{2+}).....	37
1. Fälln mit Thioacetamid.....	37
2. Nachweis als Rinmanns Grün.....	38
3. Nachweis als Zinkhexacyanoferrat.....	38
1.4.7.7 Arbeitsgang der $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe.....	38
1.4.8 Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe (8. Halbtage).....	40
1.4.8.1 Fälln und Nachweis von Barium-Ionen (Ba^{2+}).....	40
1. Fälln mit Ammoniumcarbonat.....	40
2. Nachweis durch Flammenfärbung.....	41
3. Nachweis als Bariumsulfat.....	41
4. Nachweis als Bariumchromat.....	41
1.4.8.2 Fälln und Nachweis von Calcium-Ionen (Ca^{2+}).....	41
1. Fälln mit Ammoniumcarbonat.....	41
2. Nachweis durch Flammenfärbung.....	41
3. Nachweis als Calciumoxalat.....	41
1.4.8.3 Arbeitsgang der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe.....	42
Exkurs: A calcium story.....	43

1.4.9 Die Lösliche Gruppe	44
1.4.9.1 Nachweis von Magnesium-Ionen (Mg^{2+})	44
1. <i>Nachweis als Magnesiumoxinat</i>	44
2. <i>Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat</i>	45
1.4.9.2 Nachweis von Kalium-Ionen (K^+)	45
1. <i>Nachweis durch Flammenfärbung</i>	46
2. <i>Nachweis als Perchlorat</i>	46
1.4.9.3 Nachweis von Natrium-Ionen (Na^+)	46
1.4.9.4 Nachweis von Ammonium-Ionen (NH_4^+)	46
1.4.9.5 Arbeitsgang der Löslichen Gruppe	47
1.5 Analysen	47
1.5.1 Vollanalyse (9.-11. Halbtag)	47
1.5.2 Wiederholungsfragen	48
1.5.3 Analyse einer Münzlegierung oder eines Erfrischungsgetränks (12. Halbtag)	48
1.5.3.1 Analyse einer Münzlegierung	48
1.5.3.2 Anionennachweis in Erfrischungsgetränken	49
1.6 Entsorgung (14. Halbtag)	51
1. <i>Entsorgung der Reste „Sodauszug“</i>	51
2. <i>Entsorgung der Reste „Vollanalyse“</i>	51
2 Lernzirkel: Stoffe – ihre Eigenschaften, ihr Vorkommen und ihre Verwendung (15.-19. Halbtag)	
2.1 Stationsübersicht	54
2.2 Arbeitsmaterialien	55
<u>Station 1: Luft – eine wichtige Ressource</u>	55
1.1 Die Inhaltsstoffe der Luft	55
1. <i>Messung des Sauerstoffanteils der Luft mit dem Kolbenprober</i>	55
2. <i>Prüfen des Restgases</i>	56
3. <i>Nachweis von CO_2 in der Luft</i>	57
<i>Exkurs: Verflüssigung von Gasen</i>	58
1.2 Dicke Luft	59
1. <i>Nachweis von Verbrennungsprodukten</i>	59
2. <i>Modellversuch für einen Elektrofilter</i>	61
3. <i>Modellversuch für eine Rauchgasentschwefelung</i>	61
<i>Exkurs: Der geregelte Dreiwegkatalysator</i>	62
4. <i>Modellversuch für Smog</i>	63

1.3 Ozon	64
1. Herstellung von Ozon im Labor durch Elektrolyse	65
2. Die oxidierende Wirkung von Ozon	66
1.4 Der Treibhauseffekt	67
Wärmeabsorption durch Luft und CO ₂	67
Station 2: Alkali- und Erdalkalimetalle – alleine trifft man sie selten an	71
2.1 Das Metall Natrium	71
Eigenschaften von Natrium	71
Exkurs: Natriumdampflampen	72
2.2 Die Alkalimetalle im Vergleich	73
Reaktion der Alkalimetalle mit Wasser	73
2.3 Die Erdalkalimetalle	75
Station 3: Die Edelgase – kaum zur Reaktion bereit	76
Exkurse: Helium – gegen Tiefenrausch und Taucherkrankheit Edelgase sorgen für edles Licht	77
Station 4: Anorganische Werkstoffe – Mörtel, Glas, Graphit & Co	79
4.1 Mörtel – anorganische Kleber am Bau	79
1. Kalkbrennen	79
2. Kalklöschchen	80
3. Kalkmörtel – ein Luftmörtel	80
4. Zementmörtel – ein hydraulischer Mörtel	81
4.2 Silikate – die Baustoffe der Erdkruste	82
Herstellung einer Glasmischung	85
4.3 Diamant, Graphit und Fullerene – Kohlenstoff ist sehr flexibel	85
4.4 Silicium – ein Halbleiter – das Element der Elektronik	87
Station 5: Beispiele industrieller Grundchemikalien	90
5.1 Schwefelsäure	90
Darstellung von Schwefelsäure mit dem Kontaktverfahren	92
5.2 Ammoniak – Der Griff in die Luft	93
Ammoniaksynthese (HABER-BOSCH-Verfahren)	94
Exkurs: Die Ammoniaksynthese in der Natur	96
5.3 Salpetersäure	97
Exkurs: Salpetersäure als Ausgangsstoff für Sprengstoffe	98
Die oxidierende Wirkung von Kaliumnitrat	99
5.4 Phosphorsäure	99
Exkurs: Informatives über Phosphor und Phosphate	101

5.5 Weiterführende Fragen.....	101
<u>Station 6: Halogene – Elemente des Meeres</u>	103
6.1 Eine Übersicht.....	103
6.2 Reaktionen mit Chlor.....	105
1. Herstellung von Chlor mit Salzsäure und Kaliumpermanganat.....	105
2. Reaktionen mit Chlorgas.....	106
3. Herstellung von Natriumchlorid aus den Elementen.....	107
6.3 Bromgewinnung.....	108
<i>Gewinnung von Brom aus Meerwasser nach dem Kaltentbromungsverfahren</i>	109
6.4 Die Gewinnung von Iod aus Meeresalgen.....	110
<i>Iod aus Meeresalgen</i>	111
<i>Exkurs: Halogenlampen</i>	111
<u>Station 7: Metalle – Vorkommen, Gewinnung und Verwendung</u>	113
7.1 Eigenschaften von Metallen.....	113
7.2 Kupfer.....	113
1. Reduktion von Kupferoxid durch Kohle.....	113
2. Rösten von Zinksulfid.....	115
3. Messingbildung – „Vergolden“ einer Kupfermünze.....	116
7.3 Eisen und Stahl.....	117
<i>Modell vom Hochofenprozess</i>	119
<i>Exkurse: Metalloxide als Malerpigmente</i> <i>Mineralstoffe im menschlichen Körper</i>	122
3 Moderne Analytik (20.-22. Halbtage)	
4 Projekte (23.-29. Halbtage)	
4.1 Einleitung.....	125
4.2 Allgemeine Umschreibung.....	125
4.3 Zur Geschichte der Projektmethode.....	126
4.4 Komponenten der Projektmethode.....	127
4.5 Prüfen und Benoten in der Projektmethode.....	130
Abbildungsverzeichnis	131
Literaturverzeichnis	132

1 Der Trennungsgang – Identifizierung von Elementen

1.1 Einleitung

Während das vergangene Semester ganz im Zeichen der *chemischen Reaktion* stand, sollen Sie sich in diesem Semester verstärkt mit *Stoffen und ihren Eigenschaften* auseinandersetzen. Eine Möglichkeit, dies zu tun, ist die qualitative Analyse von Stoffgemischen. Dafür werden Sie Reaktionen kennen lernen, mit denen Sie Substanzen identifizieren können.

Liegen allerdings mehrere Elemente als Ionen nebeneinander vor, können diese sich gegenseitig behindern. Entsprechende Nachweisreaktionen sind dann nicht mehr als charakteristisch für ein bestimmtes Element anzusehen. Bereits Mitte des 19. Jahrhunderts wurde daher von *Carl Remigius Fresenius* der so genannte *Trennungsgang* entwickelt. Mit ihm können Kationen durch fraktionierte Fällung voneinander separiert werden, um sie anschließend mit entsprechenden Nachweisreaktionen zu identifizieren.

Durch das Arbeiten mit dem Trennungsgang werden Sie

- *eine Menge über Stoffe und ihre charakteristischen Reaktionen erfahren,*
- *ihr experimentelles Arbeiten erweitern,*
- *vernetztes und strukturiertes Denken trainieren*
- *und die Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen wiederholen, die Sie im vergangenen Semester erlernt haben.*

Noch ein paar Hinweise:

Punkteverteilung:

Während des Arbeitens mit dem Trennungsgang werden Sie vier Lehranalysen durchführen, bei denen Sie eine bestimmte Punktzahl erreichen müssen. Die nachfolgende Tabelle zeigt auf, wie viel Ionen in den einzelnen Analysen nachzuweisen sind und wie viel Punkte Sie dafür bekommen können. Die maximale Punktzahl beträgt 22. Insgesamt sollten Sie mindestens 11 Punkte erreichen.

	Anz. der enthalt. Ionen	maximale Punktzahl
1. Lehranalyse	5	5
2. Lehranalyse	3	4
3. Lehranalyse	3-4	4
4. Lehranalyse	7-10	10
	Summe der Punkte:	23
	mindestens zu erreichende Punktzahl:	14

Die Punktevergabe erfolgt nach folgendem Schema:

Werden bei einer Lehranalyse bereits beim ersten Versuch alle Ionen korrekt angegeben, wird die maximale Punktzahl vergeben. Ist dagegen ein zweiter Versuch nötig (der am selben Praktikumstag durchgeführt werden muss), wird ein Punkt abgezogen. Alle Ionen, die beim zweiten Versuch falsch bzw. nicht genannt werden, ergeben jeweils einen weiteren Punktabzug.

Literatur:

Als zusätzliche Literatur werden folgende Bücher empfohlen, die in ausreichendem Umfang in der Bibliothek vorhanden sind:

Gerdas, E., Qualitative Anorganische Analyse, Vieweg, Wiesbaden 1998
Jander, G., Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, Jander, Blasius, 13. Aufl. (bearbeitet von Strähle, J., Schweda, E.), Hirzel, Stuttgart 1990

In diesen Büchern finden Sie auch zu den einzelnen Elementen die wichtigsten Informationen über Vorkommen, Herstellung, Verwendung und Eigenschaften. Sie sollten daher mit mindestens einem der Bücher parallel zum Skript arbeiten.

Protokolle:

In diesem Semester sollten Sie beim Protokollieren folgendes beachten:

Für die Abschnitte „Charakteristische Nachweisreaktionen für Anionen/Vorproben für Kationen“ genügt es, bei den einzelnen Reaktionen kurz zu beschreiben, was Sie getan haben, und entsprechende Reaktionsgleichungen anzugeben.

Ähnliches gilt für das Durchführen der Gruppentrennungen. Wichtig ist auch hier, sämtliche Reaktionsgleichungen anzugeben, damit Ihnen bewusst wird, welche Vorgänge im Einzelnen abgelaufen sind.

Entsorgung:

Filterrückstände, Magnesiastäbe und -rinnen werden in den Behälter für Feststoffabfälle oder in den Hausmüll gegeben. Die anfallenden Lösungen werden je nach Analyse in zwei Behältern („Sodauszug“ und „Vollanalyse“) gesammelt und anschließend von Ihnen umweltgerecht aufgearbeitet.

1.2 Nachweis von Anionen

1. Halbtage

1.2.1 Charakteristische Nachweisreaktionen

Im Folgenden sollen Sie zunächst charakteristische Nachweisreaktionen wichtiger Anionen kennen lernen. Setzen Sie sich dafür Analysenlösungen (AL) der nachzuweisenden Anionen an, indem Sie eine Mikrospatelspitze eines entsprechenden Alkali- oder Ammoniumsalzes in 1 ml Wasser lösen. Die anfallenden Abfälle werden, sofern nicht anders angegeben, in den Behälter „Sodauszug“ gegeben.

Achtung:

1. Arbeiten Sie stets mit entmin. Wasser und spülen Sie sämtliche Geräte vor Gebrauch mit entmin. Wasser ab, um den Eintrag von Fremdionen zu vermeiden.
2. Verschließen Sie Reagenzienflaschen sofort nach dem Gebrauch und geben Sie keine entnommenen Reagenzien in die Vorratsflaschen zurück.
3. Gehen Sie mit den Chemikalien stets sparsam um!
4. Überprüfen Sie stets die pH-Werte mit Indikatorpapier (durch Auftüpfeln der Lösung mit einem Glasstab).



1. Nachweis von Chlorid-Ionen (Cl^-)

Durchführung:

- Die AL wird mit verd. Salpetersäure leicht angesäuert und tropfenweise mit AgNO_3 -Lösung versetzt. Es bildet sich ein *weißer, käsiger* Niederschlag von AgCl , der nach längerem Stehen dunkel wird.
- Nach dem Fällen wird der Niederschlag auf zwei Reagenzgläser verteilt. Zu dem einen Reagenzglas wird verdünnte Ammoniak-Lösung, zu dem anderen Natriumthiosulfat-Lösung gegeben. Der Niederschlag löst sich unter Komplexbildung.
- Abschließend können Cl^- -Ionen in Leitungswasser nachgewiesen werden.

Achtung: Ammoniakalische Silber-Lösungen müssen vor der Entsorgung mit verd. Salpetersäure angesäuert werden, da sich sonst beim Stehenlassen explosives „Knallsilber“ (AgN_3) bilden kann.

2. Nachweis von Bromid- und Iodid-Ionen (Br^- , I^-)

Durchführung:

Wie bei der Chlorid-Lösung wird mit einer Bromid- und einer Iodid-Lösung verfahren. Es bilden sich *schwach gelbliches* AgBr und *gelbes* AgI . Beide sind in Ammoniak-Lösung schwer, in Natriumthiosulfat-Lösung dagegen leicht löslich.

Fragen und Aufgaben:

- AgCl löst sich in Ammoniak-Lösung gemäß $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2 \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Was könnte eine erneute Zugabe von Salpetersäure bewirken?
- Gegeben sei eine Lösung von Cl^- , Br^- und I^- . Wie können die Chlorid-Ionen von den Bromid- und Iodid-Ionen abgetrennt werden?
- Warum werden die Silberhalogenide nach längerem Stehen dunkel?
- Schlagen Sie in der Fachliteratur nach, worauf die unterschiedliche Farbe der Silberhalogenide beruht.

3. Nachweis von Nitrat-Ionen (NO_3^-) - Ringprobe

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit einigen Tropfen einer Eisen(II)-sulfat-Lösung versetzt. Anschließend wird das Reagenzglas stark geneigt und die Lösung langsam mit konz. Schwefelsäure unterschichtet.

Ein *brauner* Ring zeigt an der Schichtgrenze Nitrat-Ionen an. Dieser Nachweis ist unter dem Namen *Ringprobe* bekannt.

Erklärung: Das Nitrat-Ion wird durch Eisen(II)-sulfat zu Stickstoffoxid reduziert, welches mit überschüssigem Eisen(II)-sulfat zu Eisennitrososulfat reagiert.



Hinweis: Nitrit-Ionen würden diesen Nachweis stören, da die Lösung bereits vor der Unterschichtung mit Schwefelsäure braun wäre. Anwesende Nitrit-Ionen werden daher zuvor durch Kochen mit Harnstoff beseitigt.

Fragen und Aufgaben:

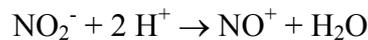
1. Zeichnen Sie die Lewisformeln von NO_3^- und NO .
2. Was bewirkt die konz. Schwefelsäure?

4. Nachweis von Nitrit- und Nitrat-Ionen (NO_2^- , NO_3^-) mit dem Lungen-Reagenz

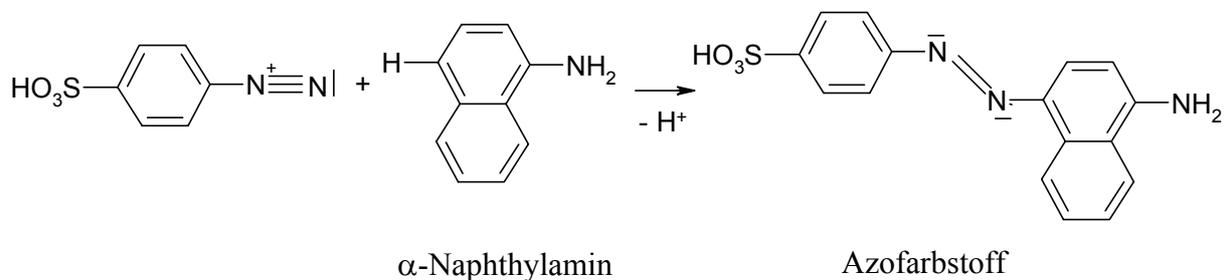
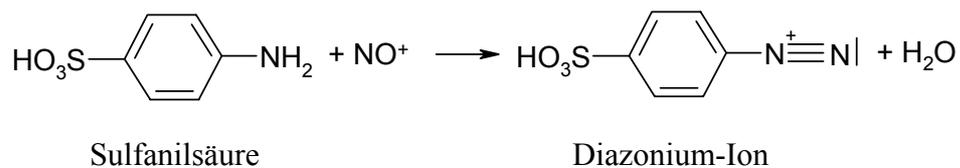
Durchführung:

- a) Eine Mikrospatelspitze α -Naphthylamin wird in etwas Sulfanilsäure gelöst (Lungen-Reagenz). Die nitrithaltige AL wird mit konz. Essigsäure angesäuert und tropfenweise mit dem Lungen-Reagenz versetzt. Die *Rotfärbung* des gebildeten Azofarbstoffs zeigt Nitrit-Ionen an.

Erklärung: Nitrit reagiert in saurer Lösung zum Nitrosyl-Kation (Nitrosonium-Ion).



Durch das Nitrosylkation werden Sulfanilsäure und α -Naphthylamin zu einem rotvioioletten Azofarbstoff gekuppelt.



- b) Bei Nachweis von Nitrat-Ionen werden diese zunächst durch etwas Zink-Pulver reduziert.

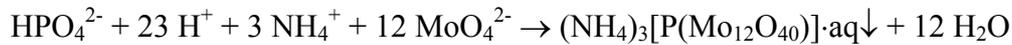
Entsorgung:

Die Reste werden in den Behälter für halogenfreie organische Lösungsmittel gegeben.

5. Nachweis von Phosphat-Ionen (PO_4^{3-})

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniummolybdat-Lösung ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) versetzt. Oft entsteht bereits in der Kälte, mitunter auch erst nach Erwärmen und einigem Stehenlassen, ein *gelber* Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat.



Probieren Sie diesen Nachweis ebenfalls mit Cola aus.

6. Nachweis von Sulfat-Ionen (SO_4^{2-})

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Salzsäure angesäuert und tropfenweise mit Bariumchlorid-Lösung versetzt. Es entsteht ein *weißer, feinkörniger* Niederschlag von Bariumsulfat.

Hinweis: Das Ansäuern der Lösung ist nötig, weil Barium auch mit anderen Anionen Niederschläge bildet, die jedoch in Säuren löslich sind.

Fragen und Aufgaben:

1. Warum darf die AL nicht mit Schwefelsäure angesäuert werden?
2. Zeichnen Sie die Lewisformel von SO_4^{2-} .
3. Wofür wird BaSO_4 verwendet und warum?

7. Nachweis von Sulfid-Ionen (S^{2-})

Durchführung:

Die AL bzw. direkt das Salz werden mit verd. Salzsäure angesäuert. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der nach faulen Eiern riecht.

An die Reagenzglasöffnung wird ein mit Bleiacetat-Lösung (*Vorsicht: T!*) angefeuchtetes Filterpapier gehalten. Dies färbt sich durch entstehendes Bleisulfid *schwarz*.

Entsorgung:

Das Filterpapier kommt in den Abfallbehälter für Feststoffe. Die übrigen Reste werden im Behälter „Sodauszug“ gesammelt.

Fragen und Aufgaben:

1. Informieren Sie sich über die Toxizität von H_2S .
2. Warum riechen faule Eier nach H_2S ?

8. Nachweis von Carbonat-Ionen (CO_3^{2-})**Durchführung:**

Ein Mikrolöffel eines festen Carbonatsalzes wird in ein Schnappdeckelglaschen mit ein paar Tropfen verd. Salzsäure versetzt. Das Schnappdeckelglaschen wird schnell mit einem Gärröhrchen verschlossen, das mit klarem, gesättigtem Kalkwasser gefüllt ist. Eventuell wird etwas erwärmt.

Es entsteht ein Gas, das mit den Calcium-Ionen einen *weißen* Niederschlag bildet.

Fragen und Aufgaben:

1. Welches Reagenz könnte man anstelle des Kalkwassers verwenden?
2. Wie könnte eine Apparatur aussehen, die ohne ein Gärröhrchen auskommt?
3. Überlegen Sie sich, wie man das Kohlendioxid der ausgeatmeten Luft nachweisen könnte?

9. Nachweis von Acetat-Ionen (CH_3COO^-)**Durchführung:**

Ein Mikrolöffel eines Acetatsalzes wird mit Kaliumhydrogensulfat im Mörser verrieben. Dabei wird Essigsäure verdrängt, die an ihrem *stechenden Geruch* zu erkennen ist.

Fragen und Aufgaben:

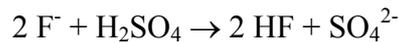
1. Welches Prinzip steckt hinter der Tatsache, dass Essigsäure aus einem Acetat entweicht, wenn HSO_4^- als saures Ion hinzugegeben wird? (Das gleiche passiert bei Zugabe von Salzsäure zu Carbonaten – s. Carbonatnachweis.)

10. Nachweis von Silikat-Ionen (SiO_3^{2-}) - *Wassertropfenprobe***Durchführung:**

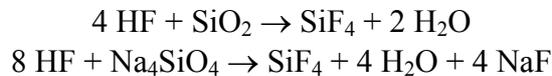
Der Versuch sollte im Abzug durchgeführt werden!

In einem Bleitiegel werden je ein Mikrolöffel Calciumfluorid und SiO_2 (alternativ kann ein Silikat verwendet werden) und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure zu einem Brei vermischt. Der Tiegel wird mit einem durchlochtem Bleideckel bedeckt und in ein vorher erwärmtes Wasserbad gehängt. Auf das Loch des Bleideckels wird ein angefeuchtetes Stück schwarzes Filterpapier gelegt. Nach einigen Minuten kann das Filterpapier wieder entfernt werden. Es sollte ein grau-weißer Fleck zu sehen sein.

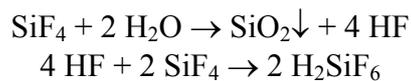
Erklärung: Fluoride reagieren beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von Fluorwasserstoff (*Vorsicht: T!*).



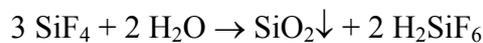
In Gegenwart von Siliciumdioxid oder Silikaten entsteht gasförmiges Siliciumtetrafluorid.



Wasser wird in Anwesenheit von Siliciumtetrafluorid durch die Bildung eines farblosen Niederschlags von SiO_2 getrübt. Gleichzeitig entsteht lösliche Hexafluorokieselsäure.



Bruttoreaktion:



Hinweis: Analog können Fluorid-Ionen nachgewiesen werden. Fluorwasserstoff bzw. Flusssäure sind sehr aggressive Reagenzien und können auf der Haut schwere Verletzungen verursachen. Mit Fluorwasserstoff wird auch heute noch Glas geätzt.

11. Nachweis von Borat-Ionen (BO_3^{3-})

Durchführung:

Auch dieser Versuch sollte im Abzug durchgeführt werden!

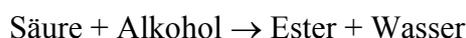
In einer Abdampfschale wird ein Mikrospatel Borax mit etwas Methanol und konz. Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird erhitzt und die entweichenden Dämpfe entzündet. Es entsteht eine *grüne* Flamme.

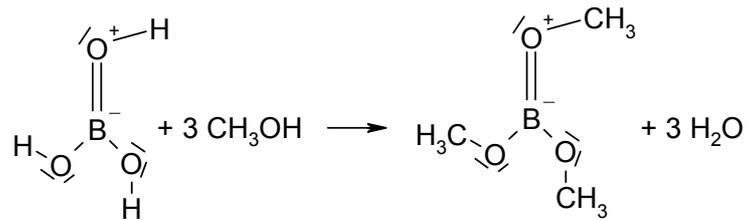
Erklärung: Borate reagieren mit Säuren unter Bildung von Borsäure.



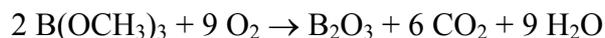
Borsäure kann mit Methanol zu Borsäuretrimethylester umgesetzt werden. Diese Reaktion wird durch konz. Schwefelsäure katalysiert.

Ester sind ganz allgemein Verbindungen, die aus Säuren und Alkoholen unter Wassereliminierung entstehen.





Borsäuretrimethylester brennt mit grüner Flamme.



Merke: Ein Ester ist eine organische Verbindung und verbrennt als solche stets zu CO_2 und H_2O .

Entsorgung:

Die Reste können verworfen werden.

Informatives über Methanol [1]:

Methanol ist stark toxisch. Es verursacht Schäden des Zentralnervensystems, insbesondere der Sehnerven mit nachfolgender Erblindung. Die Flüssigkeit kann auch über die Haut aufgenommen werden. Nieren, Leber, Herz und andere Organe werden geschädigt, die Folgen treten mit Verzögerung auf. Die Gefährdung durch Einatmen der Dämpfe ist geringer als bei Aufnahme durch den Mund. Vergiftungssymptome: Rausch, Bauchkrämpfe, Schwindel, Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen, Schwächeanfälle, nur leichte Narkose, später Sehstörungen, Bewusstlosigkeit, Atemstillstand. Die tödliche Dosis wird auf 30-100 ml geschätzt, es wurden jedoch auch schon Todesfälle mit nur 5 ml bekannt.

Bei Weinbranddestillationen kann anstelle des gewünschten Ethanols auch das toxische Methanol entstehen. Sie können daher denselben Versuch beispielsweise auch als Methanol-Nachweis in Wodka durchführen.

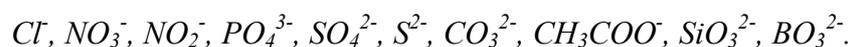
Fragen und Aufgaben:

1. Zeichnen Sie die Lewisformel von Borax.

1.2.2 Analyse einer unbekannt Substanz mit dem Sodauszug

2. Halbtage

Ihre Aufgabe ist es nun herauszufinden, welche Anionen in einer für Sie unbekannt Substanz vorhanden sind (1. Lehranalyse). Die Substanz, die Sie bekommen werden, wird in Wasser löslich sein und fünf der folgenden Anionen enthalten:



Für die Analyse von Anionen existiert kein Trennungsgang wie bei den Kationen. Sie werden parallel nachgewiesen. Allerdings muss dabei folgendes beachtet werden:

Die Ionen NO_3^- , NO_2^- (beide mit dem Lunges-Reagenz), CO_3^{2-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-} und BO_3^{2-} können direkt durch *Vorproben* aus der so genannten *Ursubstanz* (US) nachgewiesen werden. Dazu nehmen Sie einfach eine Mikrospatelspitze der Analysensubstanz und führen die entsprechende Nachweisreaktion durch.

Für die übrigen Anionen ist es notwendig, zunächst einen *Sodaauszug* herzustellen. Dazu versetzen Sie 1 Teil ihrer Analysensubstanz mit 2-3 Teilen Soda (Na_2CO_3) und etwa 50 ml Wasser. (Verbrauchen Sie nicht Ihre gesamte Substanz. Sie könnten Sie noch für Kontrollexperimente benötigen.) Das Gemisch kochen Sie etwa 10 Minuten lang und filtrieren bzw. zentrifugieren vom Ungelösten ab.

Der Grund für dieses Vorgehen ist, dass in der Substanz Kationen vorliegen können, die die Nachweisreaktionen stören, weil sie Reaktionen mit den Nachweisreagenzien eingehen. Sie müssen daher zunächst aus der AL durch Fällern entfernt werden. Durch Zugabe des basischen Natriumcarbonats fallen beispielsweise Eisen und Magnesium als Hydroxide, während Barium und Calcium Carbonate bilden. In der zurückbleibenden klaren Lösung, dem so genannten Sodaauszug, können nun die Anionen identifiziert werden. Dazu entnehmen Sie jeweils 1 ml des Sodaauszugs und säuern zunächst nach Vorschrift mit einer entsprechenden Säure an. Dabei ist vorsichtig zu verfahren, da die Soda-Säure-Mischung durch das freiwerdende CO_2 stark aufschäumen kann. Sicherheitshalber sollte der pH-Wert getestet werden.

Wird nicht angesäuert, so wird z.B. der Sulfat-Nachweis gestört, weil bei der BaCl_2 -Zugabe unwillkürlich das noch vorhandene CO_3^{2-} eine Fällung des Bariums als BaCO_3 bewirkt. BaSO_4 wird dadurch vorgetäuscht. Der Chlorid-Nachweis wird gestört, weil im noch basischen Medium weißes AgOH ausfällt.

1.2.3 Wiederholungsfragen

Die folgenden Fragen sollen dazu dienen, das Gelernte zu vertiefen.

1. Welche Anionen können aus dem Sodaauszug nachgewiesen werden?
2. Warum können nicht alle Anionen aus der Festsubstanz nachgewiesen werden?
3. Welche Farbe hat der Silberbromid-Niederschlag?
4. Warum muss beim Chlorid-Nachweis in salpetersaurer Lösung gearbeitet werden?
5. Nennen Sie ein Reagenz, in dem sich Silberchlorid löst. Wie lautet die Reaktionsgleichung?
6. In welcher Weise werden Silbersalze durch Licht beeinflusst? Wo findet dies Anwendung?
7. Welches Reagenz nehmen Sie zum Fällern von Sulfat-Ionen? Warum können Sie dabei nicht mit Schwefelsäure ansäuern?
8. Nennen Sie das Salz, das bei der Ringprobe des Nitrat-Nachweises zugegeben wird.
9. Welches Gas entsteht beim Ansäuern einer sulfidhaltigen Verbindung?
10. Mit welcher Verbindung verdrängt man Essigsäure aus Acetaten?
11. Schreiben Sie die Lewisformel des Acetat-Ions.
12. Was passiert, wenn Sie ein Fluorid in einem Reagenzglas mit Schwefelsäure versetzen?
13. Welche Verbindung trübt den Wassertropfen beim Silikat-Ionen-Nachweis?
14. Nennen Sie das Reagenz, mit dem Sie den Phosphat-Ionen-Nachweis durchführen.
15. Beschreiben Sie den Borat-Ionen-Nachweis.

1.3 Vorproben für Kationen

3. Halbtage

1.3.1 Das Arbeiten mit der Ursubstanz

1.3.1.1 Untersuchen der Farbe

Analog zu den Anionen können Sie auch bei den Kationen *Vorproben* aus der US durchführen, um diese zu identifizieren. Bevor Sie dies tun, sollten Sie jedoch die Analysesubstanz einer optischen Prüfung unterziehen. Insbesondere die Farbe kann hier wichtige Hinweise geben.

Farbe	Beispiele für gefärbte Salze
Schwarz	PbO ₂ , PbS, FeS, CuO, CoS, Co ₃ O ₄
Braun	PbO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃ , MnO ₂ , Ag ₂ O
Violett	KMnO ₄
(Tief-)blau	Cu ^{II} -Salze (wasserfrei farblos!)
Grün	NiSO ₄ ·7 H ₂ O (wasserfrei gelb!), CuCl ₂ ·2 H ₂ O, CuCO ₃
Hellgrün	FeSO ₄ (wasserfrei gelb!)
Gelb	PbO, Bi ₂ O ₃ , K ₄ [Fe(CN) ₆]
Rosa	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ -Salze (wasserfrei blau!), [Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ -Salze
Rot	K ₃ [Fe(CN) ₆], Pb ₃ O ₄

Tab. 1.1 Farben von Salzen und Beispiele für deren Zuordnung.

1.3.1.2 Flammenspektroskopie

Fast alle Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe (Alkali- und Erdalkalimetalle) lassen sich mit Hilfe der *Flammenspektroskopie* identifizieren. (Der Name „Spektroskopie“ leitet sich von der griechischen Bezeichnung für „Erscheinung“ ab.)

Bringt man leicht zu verdampfende Alkali- bzw. Erdalkalisalze (z.B. Chloride) in die nichtleuchtende Brennerflamme, werden die Elemente atomisiert und insbesondere ihre Valenzelektronen so angeregt, dass sie in eine höhere Schale übergehen. Fallen sie wieder in den Grundzustand zurück, wird die vorher aufgenommene Energie in Form von Licht emittiert, was als Flammenfärbung sichtbar wird. So senden *Natriumatome* beim Erhitzen in einer Flamme *gelbes* Licht aus – dieser Effekt wird beispielsweise in einigen gelb leuchtenden Straßenlaternen ausgenutzt. Das unter gleichen Umständen von *Kaliumatomen* emittierte Licht ist *violett*. *Rubidium* führt zu einer *rot-violetten* Flammenfärbung (der Name „Rubidium“ leitet sich von der lateinischen Bezeichnung für „rot“ ab), und *Cäsium* (von der lateinischen Bezeichnung für „himmelblau“ abgeleitet) färbt Flammen *hellblau*.

Am spektakulärsten treten die Flammenfärbungen der genannten Elemente bei Feuerwerken auf.

Im Allgemeinen handelt es sich bei emittiertem Licht um eine Mischung verschiedener einzelner Farben. Diese Mischung lässt sich in ihre Komponenten zerlegen, wenn man einen Lichtstrahl durch ein Prisma leitet. Dadurch ergibt sich ein Bild, das einem Regenbogen ähnelt. (Auch ein Regenbogen entsteht dadurch, dass Sonnenlicht durch einzelne Regentropfen in die verschiedenen Farben zerlegt wird, aus denen es besteht.) Die Auftragung der unterschiedlichen Farben des Lichts nebeneinander bezeichnet man als *Spektrum*. Zur Erzeugung eines Spektrums leitet man das von einer Lichtquelle emittierte Licht zunächst durch einen schmalen Spalt (s. Abb. 1.1). Der dadurch erzeugte Strahl passiert ein Prisma und wird dort in seine einzelnen Farben zerlegt. Jede der dabei entstehenden farbigen Linien ist ein Abbild des ursprünglichen Spaltes. Man bezeichnet sie als *Spektrallinien*.

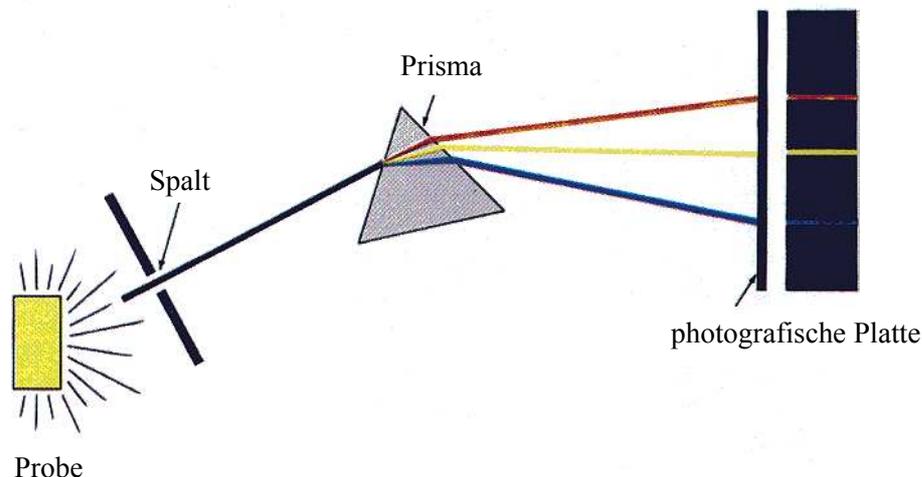


Abb. 1.1 Schematische Darstellung einer Apparatur zur Erzeugung eines Spektrums.

1.3.1.3 Durchführen von Vorproben

Sie sollen nun an entsprechenden Salzen flammenspektroskopische Untersuchungen und andere Vorproben üben. Die Vorproben, wie sie hier beschrieben sind, können bei einer Analyse sowohl direkt an der Ursubstanz als auch später im Trennungsgang an den entsprechenden Niederschlägen durchgeführt werden.



1. Nachweis von Alkali- und Erdalkalimetallen mit Hilfe der *Flammenspektroskopie*

- a) Geben Sie auf mehrere Uhrgläser verd. Salzsäure sowie kleine Proben von Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Ca-, Sr- und Ba-Salzen (am besten Chloride). Glühen Sie dann ein Magnesiastäbchen in der heißesten Flammenzone so lange aus, bis sich die Flamme nicht mehr verfärbt. (Meistens ist die Flamme zu Beginn durch Na-Verunreinigungen gelb gefärbt, was die Untersuchung der Salze stört.) Anschließend wird das Magnesiastäbchen zunächst in die Salzsäure, dann in ein Salz und schließlich in die Brennerflamme gehalten. Die Flammenfärbung wird mit dem Auge und über ein Handspektroskop beobachtet und die Spektrallinien mit den Literaturwerten verglichen (s. z.B. [2,3]).

- b) Mischt man das Na-Salz mit einem anderen, überdeckt die gelbe Na-Flamme die anderen Farben. Die Flamme ist in diesem Fall durch ein Cobaltglas zu beobachten.

Entsorgung:

Vom benutzten Ende des Magnesiastäbchens werden ca. 3 cm abgebrochen und in den Hausmüll gegeben. Das andere Stück des Stäbchens kann wiederverwendet werden. Die Salzreste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben. Der Brenner wird bei Bedarf mit Leitungswasser gespült.

Hinweis: Magnesiastäbchen wurden früher tatsächlich aus Magnesia, MgO, hergestellt. Mittlerweile bestehen sie jedoch aus Alumosilikaten.

Zusammenfassung der Farben:

Li	karminrot
Na	gelb
K	violett (durch ein Co-Glas karminrot)
Rb	rot-violett
Cs	hellblau
Ca	ziegelrot (durch ein Co-Glas hellgrün)
Sr	karminrot (durch ein Co-Glas violett)
Ba	fahlgrün (durch ein Co-Glas blaugrün)

Beryllium und *Magnesium* können nicht flammenspektroskopisch nachgewiesen werden, weil sie zu fest in ihren Verbindungen gebunden sind und daher durch die Brennerflamme nicht atomisiert werden können.

Fragen und Aufgaben:

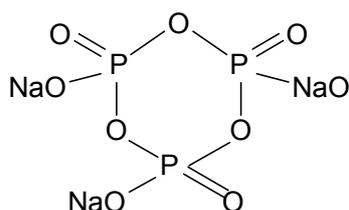
1. Warum muss das Magnesiastäbchen zunächst in verd. Salzsäure getaucht werden?

2. Nachweis von Co, Fe, Ni, Cu und Mn mit der *Phosphorsalz- und Boraxperle*

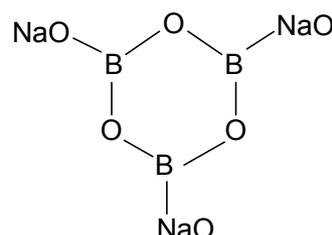
Durch Schmelzen von Natriumammoniumhydrogenphosphat an einem Magnesiastäbchen bilden sich durch Kondensation (Abspaltung von Wasser und Ammoniak) Meta- bzw. Polyphosphate der allgemeinen Form $(\text{NaPO}_3)_x$ ($x = 3, 4$ und ∞).



Diese Meta- bzw. Polyphosphate sind in der Lage, Schwermetalloxide oder -sulfate zu lösen und in charakteristisch gefärbte Metaphosphate umzusetzen.



Natriumtrimetaphosphat $(\text{NaPO}_3)_3$



Natriumtrimetaborat $(\text{NaBO}_2)_3$

Vergleichbare Reaktionen sind bei der Verwendung von Borax¹ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zu beobachten. Hier bildet sich beim Erhitzen zunächst wasserfreies Tetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, dessen glasartige Schmelze (Natriummetaborat und Boroxid) ebenfalls viele Metalloxide unter Bildung charakteristisch gefärbter Mischverbindungen zu lösen vermag [4].

Durchführung:

Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird bis zur Rotglut erhitzt und in Phosphorsalz oder Borax gedrückt. Bei erneutem Glühen in der heißesten Zone der Brennerflamme schmilzt das verwendete Salz nach kurzem Aufschäumen zu einer klaren farblosen Perle, die man – sofern notwendig – durch erneutes Eindrücken in Phosphorsalz oder Borax vergrößern kann.

Die Perle wird nun solange in eine Probe eines pulverisierten Co-, Fe-, Ni-, Cu- bzw. Mn-Salzes getaucht, bis eine erkennbare Menge (aber nicht zu viel) daran haften bleibt. Daraufhin wird zunächst in der kälteren Reduktionsflamme (Innenkegel) geschmolzen und die Färbung nach dem Erkalten sorgfältig studiert.

Anschließend wird dieser Vorgang in der heißeren Oxidationsflamme (Flammenspitze) mit neuer Probensubstanz wiederholt. Abhängig von der jeweiligen Flammenzone variieren die Oxidationsstufen der Metalle, was zu unterschiedlichen Perlenfärbungen führt.

Entsorgung:

Die verwendeten Enden der Magnesiastäbchen werden zu den Feststoffabfällen, die Salzreste in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

Phosphorsalzperle:

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Co	blau	blau	blau	blau
Fe	gelbrot	gelbrot	orange	grün
Ni	gelb	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	grünlich	lackrot
Mn	violett	violett	farblos	farblos

Boraxperle:

Element	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
Co	blau	blau	blau	blau
Fe	gelbrot	gelb	grünlich	grünlich
Ni	-	rotbraun	farblos	farblos
Cu	grün	blaugrün	farblos	lackrot
Mn	violett	violett	farblos	farblos

¹ Borax ist eigentlich $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$.

3. Nachweis von Mn mit der *Oxidationsschmelze*

Durchführung:

Auf einer sorgfältig ausgeglühten Magnesiumrinne wird etwas Mn-Salz mit einer Mischung aus 3 Teilen KNO_3 und 2 Teilen Na_2CO_3 vermengt und in der Oxidationsflamme geschmolzen. NO_3^- und CO_3^{2-} wirken als O^{2-} -Donatoren. Zudem wird durch entweichendes CO_2 ein Zusammenbacken der Schmelze verhindert.

Nach dem Erkalten deutet ein *grüner* Schmelzkuchen auf die Anwesenheit von Mangan (MnO_4^{2-}).

Löst man die Schmelze in Wasser und säuert mit verd. Schwefelsäure an, so geht die Färbung bei Anwesenheit von Mn in *rotviolett* über und es entsteht ein *brauner* Niederschlag (Disproportionierung von MnO_4^{2-} in MnO_4^- und MnO_2).

Entsorgung:

Das verwendete Ende der Magnesiumrinne wird zu den Feststoffabfällen gegeben.

4. Nachweis von Al und Zn durch Glühen mit $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung

Erhitzt man ein Al-Salz in der Brennerflamme mit verd. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, bildet es einen charakteristisch blau gefärbten CoAl_2O_4 -Spinell, das so genannte *Thenards Blau*.

Im Fall eines Zn-Salzes bildet sich *Rinmanns Grün*, ZnCo_2O_4 .

Spinelle sind Verbindungen des allgemeinen Typs $\text{Me}(\text{II})\text{Me}(\text{III})_2\text{X}_4$ (X = meistens O oder S). Wichtige Beispiele sind MgAl_2O_4 (Magnesiumspinell) oder ZnAl_2O_4 (Zinkspinell).

Durchführung:

Das Al- bzw. Zn-Salz wird auf eine ausgeglühte Magnesiumrinne und darüber einige Tropfen einer sehr verdünnten $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben. Danach wird in der Brennerflamme geglüht, bis der blaue bzw. grüne Spinell entstanden ist. *Achtung:* Zunächst entsteht ein helles Blau, was auf wasserfreies Cobaltnitrat zurückzuführen ist. Erst danach entsteht der jeweilige Spinell. Ist die Lösung zu konzentriert, erhält man schwarzes Co_3O_4 . Dieses Oxid besitzt ebenfalls Spinellstruktur (warum?).

Entsorgung:

Das verwendete Ende der Magnesiumrinne wird zu den Feststoffabfällen gegeben.

5. Nachweis von Ammonium-Ionen (NH_4^+)

Durchführung:

Ein etwa 1 cm langes Indikatorpapier wird mit Wasser befeuchtet und in ein Uhrgläschen geklebt. Dieses wird mit der Wölbung nach oben auf ein zweites Uhrgläschen gelegt, das eine Mikrospatelspitze mit ein paar Tropfen verd. NaOH versetztes NH_4Cl enthält. Das Indikatorpapier färbt sich blau. Meist ist beim Abheben des Deckglases auch der charakteristische Geruch von NH_3 wahrnehmbar.

Entsorgung:

Das Indikatorpapier kommt in den Hausmüll und der Rest in den Ausguss.

1.4 Der Trennungsgang

4. Halbtag

An diesem Praktikumstag werden Sie sich mit der ersten Gruppe des Trennungsgangs beschäftigen. Zuvor finden Sie jedoch noch einige allgemeine Informationen sowie Tipps zum Lösen bzw. Aufschließen von Analyseproben. Lesen Sie sich diese als Vorbereitung zu Hause durch.

Wie bereits erwähnt, ist es unzweckmäßig, die Zusammensetzung eines Analysengemisches durch Einzelnachweise ergründen zu wollen. Man bedient sich daher des Trennungsgangs, bei dem die Analysenprobe mit bestimmten Fällungsmitteln behandelt wird. Dadurch werden nacheinander kleine *Kationengruppen* abgetrennt, die anschließend spezifischen Nachweisreaktionen unterzogen werden können.

Die Einteilung der Kationengruppen wird nach den Fällungsmitteln vorgenommen, und die Gruppen werden entsprechend benannt. Der Trennungsgang unterteilt sich demnach in die

HCl-Gruppe,
H₂S-Gruppe,
NH₄S-Gruppe,
(NH₄)₂CO₃-Gruppe und die
Lösliche Gruppe.

Insgesamt setzt sich die vollständige Analyse aus

den Vorproben,
den Anionen-Nachweisen aus dem Soda-Auszug,
der Kationen-Trennung und
den Kationen-Nachweisen

zusammen.

1.4.1 Allgemeine Hinweise

Mengen: Man sollte stets versuchen, mit möglichst geringen Mengen an Ursubstanz, Reagenzien und Fällungsmitteln auszukommen!

Zerkleinern und Mischen: Analysesubstanzen sind in der Regel heterogene Gemische, die zuerst einer umfassenden optischen Prüfung zu unterziehen sind. Erst danach wird die gesamte Substanz durch Mörsern gründlich zerkleinert und durchmischt, damit bei der Probenentnahme alle Bestandteile vollständig erfasst werden.

Quantitative Fällung: Bei Trennungen, die auf der Bildung schwerlöslicher Niederschläge beruhen, muss unbedingt auf deren quantitative (vollständige) Fällung geachtet werden. Dazu

wird die Probe gerade mit soviel Fällungsmittel versetzt, dass bei weiterem Zusatz keine Niederschlagsbildung mehr zu beobachten ist. Nach dem Zentrifugieren der Lösung wird dem klaren Zentrifugat noch etwas Reagenz hinzugesetzt. Dabei kann an der Eintropfstelle beobachtet werden, ob sich noch Niederschläge bilden oder ob bereits eine vollständige Fällung erreicht ist.

Blind- und Gegenproben: Zur Sicherheit sollte man bei einer positiven Reaktion alle verwendeten Reagenzien ohne AL bzw. US auf die gesuchte Ionenart hin untersuchen (Blindprobe). Damit kann ausgeschlossen werden, dass der positive Nachweis von verunreinigten Reagenzien vorgetäuscht wurde. Fällt eine Reaktion hingegen negativ aus, so setzt man zur Kontrolle eine Spur der gesuchten Substanz hinzu, um zu prüfen, ob alle Reaktionsparameter (pH-Wert, Temperatur, Konzentrationen) richtig eingestellt wurden (Gegenprobe). Verläuft die Reaktion daraufhin positiv, so hat man die Gewissheit, dass sie zuvor nicht aufgrund fehlerhafter Ausführung negativ verlaufen ist.

Auswaschen: Alle Niederschläge, die im Trennungsgang anfallen, müssen nach ihrer Fällung gründlich ausgewaschen werden. Dies sollte mehrfach mit kleine Portionen Waschflüssigkeit erfolgen. Man erhält so einen besseren Reinigungseffekt. Um zu verhindern, dass sich die Niederschläge in der Waschflüssigkeit lösen, kann ihr gegebenenfalls (zur Herabsetzung der Löslichkeit) ein „gleichioniger Zusatz“ beigegeben werden. So wäscht man zum Beispiel Sulfide bevorzugt mit H₂S-haltigem Wasser oder schwerlösliche Chloride mit verd. Salzsäure.

1.4.2 Lösen der Analysensubstanz

Vor der Kationentrennung muss die Analysensubstanz gelöst werden.

Generell wird zur Analyse möglichst wenig Substanz und wenig Lösemittel eingesetzt. Dadurch werden Wartezeiten beim Filtrieren, Ausfällen, Abrauchen und Eindampfen verkürzt. Außerdem vermeidet man nach Möglichkeit den Einsatz konzentrierter Säuren beim Lösen, weil man sonst im weiteren Analysenverlauf auf große Volumina verdünnen müsste, um zu weniger sauren Lösungen zu gelangen.

Welches ist nun das richtige Lösemittel? Das kann nur durch Löseversuche ausfindig gemacht werden.

In *Wasser* wird sich die Analysenprobe in den seltensten Fällen völlig lösen. Außerdem können durch Hydrolyse-Reaktionen milchige Trübungen von ausgefallten Hydroxiden entstehen.

Laugen kommen nicht in Betracht, da sie schwerlösliche Hydroxide bilden können. Außerdem würden Laugen selbst Kationen mit in den Trennungsgang bringen (z.B. Natrium-Ionen im Fall von Natronlauge).

Schwefelsäure ist ebenfalls nicht geeignet, da sie mit Blei-Ionen und Erdalkalimetallen zu schwerlöslichen Sulfaten reagiert.

Salzsäure ist für viele Substanzen ein gutes Lösemittel und sollte immer dann angewendet werden, wenn die Analysenprobe keine Silbersalze enthält (warum?). Wird bei dem Löseversuch mit Salzsäure in der Siedehitze keine klare Lösung erzielt, werden einige Tropfen Hydrogenperoxid-Lösung dazugegeben und erneut gekocht.

Wird **Salpetersäure** zum Lösen eingesetzt oder enthält die Probe Nitrat, so sind die Nitrat-Ionen spätestens vor der H₂S-Gruppe (wieder) zu beseitigen. Sie können nämlich die Sulfid-Ionen des H₂S zu Schwefel oxidieren, der auch durch Zentrifugieren nicht vollständig abgetrennt werden kann.

Generell sollten die Löseversuche stets beim Wasser beginnen und über verd. Säuren in der Kälte bis zu konz. Säuren in der Siedehitze gehen.

Wenn alle Löseversuche mit konz. Säuren und letztlich mit Königswasser (Gemisch aus konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure im Verhältnis 3:1) gescheitert sind, wird das Schwerlösliche isoliert und mit geeigneten *Aufschlussverfahren* (s. nächster Abschnitt) aufgeschlossen.

Die nächste Versuchsanleitung sowie alle folgenden dienen Ihnen zur Information und müssen von Ihnen erst zu gegebener Zeit durchgeführt werden.



Durchführen von Löseversuchen

Alle Löseversuche werden im Abzug durchgeführt!

Der Lösevorgang beginnt stufenweise mit Wasser und einer dem Analyseverfahren entsprechenden Substanzmenge. Es wird aufgeköcht. Dabei lösen sich hauptsächlich Nitrat-Verbindungen und einige leichtlösliche Carbonate oder Chloride. Man dekantiert vom ungelösten Rückstand.

Dieser Rückstand wird mit verd. Salzsäure versetzt und aufgeköcht. Sollte dabei eine klare Lösung entstehen, so wird sie mit der vorherigen wässrigen Lösung vereint. Bei einer Trübung dekantiert man die klare Lösung.

Der Rückstand wird nun mit konz. Salzsäure gekocht. Sollte wieder Ungelöstes zurückbleiben, dekantiert man und kocht den Rückstand anschließend mit konz. Salzsäure und etwas 3 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung. Dabei gehen die meisten Substanzen in Lösung. Nur „hartnäckige“ Oxide wie z.B. Eisen(III)-oxid oder Mangan(IV)-oxid müssen weiter mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt werden.

Sollte immer noch ein Rückstand verbleiben, so wird er durch die im nächsten Abschnitt beschriebenen Aufschlussverfahren aufgeschlossen.

Die einzelnen dekantierten Teil-Lösungen werden vereinigt, wobei die Chloride der HCl-Gruppe (Silber- und Bleichlorid) ausfallen. [4]

1.4.3 Aufschluss schwerlöslicher Rückstände

Analysesubstanzen enthalten manchmal schwerlösliche Verbindungen, die mit Lösemitteln nicht in Lösung gebracht werden. Da es sich bei den Rückständen häufig nur um geringe Substanzmengen handelt, wird mit größter Aufmerksamkeit und Sorgfalt verfahren. Ehe die Aufschlussart festgelegt wird, wird das Schwerlösliche zunächst klassifiziert.

Oft können aufgrund der Farbe des Rückstandes schon Schlüsse bezüglich der chemischen Eigenschaften gezogen werden.

So liegen Erdalkalisulfate, Bleisulfat, Silberchlorid und Aluminiumoxid als *weiße* Rückstände vor. Der Rückstand von Eisen(III)-oxid ist *rotbraun* bis *braunschwarz*.

Weiterhin dienen folgende Vorproben zur Identifizierung des unlöslichen Rückstandes:

- Erdalkalisulfate und Bleisulfat gehen beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Lösung. Zudem können die Erdalkalimetalle flammenspektroskopisch nachgewiesen werden.
- Silberchlorid wird von Ammoniak-Lösung gelöst und nimmt wegen seiner Lichtempfindlichkeit eine rosa bis blauschwarze Farbe an.
- Aluminiumoxid kann mit Kobaltnitrat-Lösung zu Thenards Blau reagieren.
- Eisen(III)-oxid wird mit der Phosphorsalzperle nachgewiesen.

Ist der schwerlösliche Rückstand durch sein Aussehen und die Vorproben schon einzuordnen, so ist er trotzdem erst dann bestimmt, wenn seine Ionen nachgewiesen sind. Deshalb muss er durch einen Aufschluss in eine lösliche Form überführt werden.

Die Aufschlussverfahren „Oxidationsschmelze“ und „Phosphorsalz-/Boraxperle“ wurden bereits besprochen. Im Folgenden sollen der saure Aufschluss mit KHSO_4 und der Soda/Pottasche-Aufschluss (alkalische Aufschluss) näher beschrieben werden.

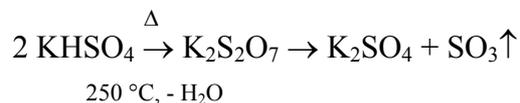
Alle Aufschlüsse werden im Abzug durchgeführt!

1.4.3.1 Saurer Aufschluss mit KHSO_4

Mit einem sauren Aufschluss lassen sich in einer KHSO_4 -Schmelze *basische oder amphotere Oxide* (Fe_2O_3 , Al_2O_3) aufschließen. (Al_2O_3 wird nur unvollständig aufgeschlossen! Hochgeglühte Oxide erfordern eine sehr lange Reaktionszeit.)

Beim Erhitzen von KHSO_4 auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ entweicht H_2O unter Bildung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Kaliumdisulfat bzw. „Pyrosulfat“). Letzteres wirkt als Oxidionen-Akzeptor und ist damit das eigentliche Aufschlussmittel.

Bei hohen Temperaturen zersetzt sich Pyrosulfat unter Bildung von Schwefeltrioxid. Aus der Schmelze dürfen daher möglichst keine SO_3 -Nebel entweichen, sonst ist die Reaktionstemperatur zu hoch!



Beispiel für den Aufschluss mit KHSO_4 :





Durchführen eines sauren Aufschlusses

Der zu untersuchende Rückstand wird mit etwa der sechsfachen Menge an KHSO_4 fein verrieben und anschließend bei möglichst niedriger Temperatur im Tiegel geschmolzen. Man erhitzt das Gemisch, bis ein klarer Schmelzfluss entsteht, der gerade SO_3 abzugeben beginnt, lässt wieder erkalten und löst den Schmelzkuchen danach in verd. Schwefelsäure. Soll Al_2O_3 aufgeschlossen werden, so kann das in der Schmelze entstehende $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ durch Behandeln mit verd. Natronlauge in Tetrahydroxoaluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ überführt und durch Zugabe von Säure als $\text{Al}(\text{OH})_3$ gefällt werden.

Hilfreich ist das (äußerliche) „Abschrecken“ des heißen Tiegels unter fließendem Wasser, da sich der Schmelzkuchen dann leichter von den Tiegelwänden löst. Man sollte aber streng darauf achten, dass kein Leitungswasser in den Tiegel läuft.

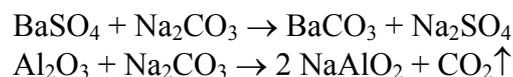
Tiegel: Ni- oder Pt-Tiegel (Kein Porzellantiegel, da Porzellan von der Schmelze angegriffen und Al dabei herausgelöst wird!) [3]

1.4.3.2 Soda/Pottasche-Aufschluss (alkalischer Aufschluss)

Mit dem Soda/Pottasche-Aufschluss können in einer $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Schmelze schwerlösliche Sulfate, hochgeglühte (amphotere) Oxide, Silikate und Ag-Halogenide aufgeschlossen werden. (Al_2O_3 wird nur teilweise aufgeschlossen.)

Für diesen Schmelzaufschluss verwendet man Soda und Pottasche im Gemisch, weil man damit eine Schmelzpunktserniedrigung gegenüber den reinen Salzen erhält („eutektisches Gemisch“)². Zudem drängt der enorme Carbonatüberschuss das Gleichgewicht der Reaktionen auf die Seite der Produkte.

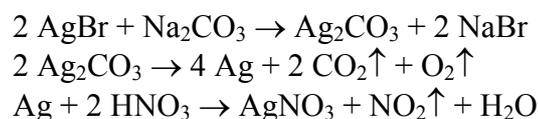
Sulfate und hochgeglühte Oxide:



Silikate:



Silberhalogenide:



² Unter einem „Eutektischen Gemisch“ versteht man das Mischungsverhältnis mehrerer Komponenten mit dem niedrigsten Schmelzpunkt. Im vorliegenden Fall besteht das eutektische Gemisch aus 51,5 % Na_2CO_3 und 48,5 % K_2CO_3 . Es schmilzt im Gegensatz zu reinem Na_2CO_3 (851 °C) oder reinem K_2CO_3 (891 °C) bei 710 °C.



Durchführen eines alkalischen Aufschlusses

Der zu untersuchende Rückstand wird mit der vier- bis sechsfachen Menge einer Soda/Pottasche Mischung (1:1) vermengt, ca. 10 Min. lang vorsichtig und anschließend stärker erhitzt, bis ein klarer Schmelzfluss entsteht. Nach Abklingen der CO_2 -Entwicklung (Schäumen) wird die Schmelze abgeschreckt, sorgfältig zermörsert und schließlich mit Na_2CO_3 -Lösung sulfatfrei gewaschen. Anschließend wird in verd. Salzsäure oder verd. Essigsäure aufgenommen.

Beim Aufschluss von Silberhalogeniden bilden sich infolge von Reduktion feine Metallfitter, die nach dem Auslaugen mit Wasser als Rückstand verbleiben. Sie werden in konz. Salpetersäure gelöst und identifiziert. Beim Aufschluss von schwerlöslichen Silikaten erhält man lösliches Natriumsilikat. In diesem Fall muss der Schmelzkuchen gleich mit Salzsäure behandelt werden, um die Silikate als amorphe Kieselsäure abzuscheiden.

Tiegel:

- Ni- oder Fe-Tiegel (ungeeignet für nickel- oder eisenhaltige Substanzen)
- Pt-Tiegel (Beim Glühen niemals mit *C*, *P*, oder *S* in Verbindung bringen. Außerdem ist die reduzierende Brennerflamme zu meiden, da andernfalls Pt-C-Legierungen entstehen können.)
- Porzellan-Tiegel (ungeeignet für aluminium- oder siliciumhaltige Substanzen) [3]

Exkurs

Aufschlussverfahren der Industrie

Auch in der Industrie werden häufig Aufschlussverfahren durchgeführt, um schwer zu lösende Mineralien aufzuschließen und darin enthaltene Metalle zu gewinnen.

Ein Beispiel für einen sauren Aufschluss ist der so genannte *Sulfat-Prozess*, bei dem das Mineral Ilmenit FeTiO_3 mit konz. Schwefelsäure versetzt wird. So entstehen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ und TiOSO_4 . Letzteres wird vom Eisensulfat getrennt und kann dann zu TiO_2 weiterverarbeitet werden, welches das am meisten verwendete Weißpigment ist.

Einen alkalischen Aufschluss findet man im ersten Schritt der Aluminiumgewinnung aus Bauxit, welches ein Gemenge aus hauptsächlich $\text{AlO}(\text{OH})$, daneben $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 und SiO_2 ist. Das Bauxit wird zunächst mit Natronlauge bei etwa $170\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, was bewirkt, dass Aluminium als Hydroxoaluminat in Lösung geht, während Eisen als Hydroxid und Silicium als Natriumalumosilikat ausfallen. Durch Verdünnen fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus, welches durch Entwässern in Al_2O_3 (Kryolith) übergeht. Letzteres kann elektrolysiert und so reines Aluminium gewonnen werden.

1.4.4 Wiederholungsfragen

1. Warum scheiden Basen als Lösemittel für die Analysesubstanz aus?
2. Welche Kationen würden beim Lösen mit Schwefelsäure schwerlösliche Sulfate bilden?
3. In welchem Fall wird mit Salzsäure keine klare Lösung erhalten?
4. Warum werden nicht sofort konzentrierte Säuren zum Lösen eingesetzt?
5. Warum wird, wenn nicht bereits Nitrat-Ionen vorhanden sind, Salpetersäure als Lösemittel vermieden?
6. Um welche Verbindungen handelt es sich, wenn weiße Rückstände vorhanden sind?
7. Wie wird ein saurer Aufschluss durchgeführt, wie ein alkalischer?
8. Welche Verbindungen lassen sich durch einen sauren bzw. alkalischen Aufschluss aufschließen?

1.4.5 Die HCl-Gruppe

Sie werden heute und an den folgenden Tagen lernen, wie in den einzelnen Gruppen des Trennungsgangs die Kationen voneinander isoliert und anschließend identifiziert werden. Dazu sollen Sie zunächst für jedes Kation mit einem entsprechenden Salz Reaktionen durchführen, mit denen zum einen das Fällen des Ions im Trennungsgang und zum anderen charakteristische Nachweisreaktionen simuliert werden.

Zu der ersten Gruppe des Trennungsgangs, der *HCl-Gruppe*, gehören diejenigen Kationen, die aus stark saurem Medium als schwerlösliche Chloride gefällt werden können, also Ag^+ und Pb^{2+} . (Eigentlich gehört auch Quecksilber als Hg_2^{2+} dazu. Es wird jedoch aufgrund seiner Toxizität nicht im Praktikum behandelt.) Als Gruppenfällungsreagenz wird Salzsäure verwendet.

Bei einer Gruppenanalyse (nur HCl-Gruppe) kann zum Lösen der US verd. Salpetersäure verwendet werden. Bei Vollanalysen löst man hingegen besser in konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxid, da sich Wasserstoffperoxid problemlos verkochen lässt und man die Sulfide der H_2S -Gruppe besser aus salzsaurer als aus salpetersaurer Lösung fällt (Man vermeidet die Oxidation von S^{2-} zu S!).

Nehmen Sie sich nun ein Silber- und ein Bleisalz bzw. entsprechende Lösungen und führen Sie die folgenden Reaktionen durch. Anschließend erhalten Sie von den Assistenten ein Gemisch, das beide Kationen enthält. Mit diesem Gemisch können Sie das Trennschema der HCl-Gruppe erproben. Alle Abfälle werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.



1.4.5.1 Fälln und Nachweis von Silber-Ionen (Ag^+)

1. Fälln mit Salzsäure

Im Trennungsgang werden Ag -Ionen aus salpetersaurer Lösung mit Salzsäure als Chlorid gefällt. Diese Reaktion sowie das Lösen von AgCl mit Ammoniak-Lösung sind hinlänglich bekannt und müssen daher nicht noch einmal durchgeführt werden.

2. Nachweis als Silberchromat

Durchführung:

Ein paar Tropfen der AL werden mit etwas Kaliumchromat-Lösung versetzt. Ein *rotbrauner* Niederschlag von Silberchromat (Ag_2CrO_4) zeigt Silber-Ionen an.

1.4.5.2 Fälln und Nachweis von Blei-Ionen (Pb^{2+})

1. Fälln mit Salzsäure

Mit Salzsäure werden Blei-Ionen aus nicht zu verdünnten Bleisalz-Lösungen als weißes Bleichlorid (PbCl_2) ausgefällt.

Mit konz. Salzsäure geht Bleichlorid unter Komplexbildung in Lösung. In heißem Wasser ist Bleichlorid merklich löslich und kristallisiert durch Abkühlen auf Zimmertemperatur in Form von charakteristischen Nadeln wieder aus.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Pb -Salzes wird mit wenig Wasser im Reagenzglas aufgeköcht und mit einigen Tropfen verd. Salzsäure versetzt. Bei genügend großer Bleikonzentration fällt Bleichlorid schon in der Hitze, spätestens aber bei Zimmertemperatur in Form von *weißen Nadeln* aus.

2. Fälln mit Thioacetamid

Da Pb^{2+} -Ionen in der HCl -Gruppe nicht vollständig fallen, muss der Rest in der folgenden H_2S -Gruppe als Sulfid gefällt werden. Als Reagenz verwendet man Thioacetamid. Wie diese Substanz aussieht und wie sie genau reagiert, soll später geklärt werden.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Pb -Salzes wird mit heißer verd. Salzsäure gelöst, mit Thioacetamid-Lösung versetzt und zum Kochen gebracht. Es fällt *schwarzes* PbS .

Fragen und Aufgaben:

1. Wie lautet der Trivialname des Minerals PbS?

3. Nachweis als Bleiiodid

Durchführung:

Aus neutraler oder essigsaurer AL werden Pb-Ionen mit KI-Lösung als PbI_2 ausgefällt. Der Niederschlag ist *gelb* und *kristallin*.

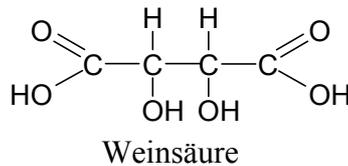
4. Nachweis als Bleisulfat

Durchführung:

Eine Mikropipettenspitze eines Pb-Salzes wird im Reagenzglas mit Wasser zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. Es bildet sich ein *feiner, weißer* Niederschlag von PbSO_4 .

PbSO_4 kann in ammoniakalischer Tartrat-Lösung wieder gelöst werden.

Tartrate sind die Salze der Weinsäure, die als mehrzähliger Ligand Chelatkomplexe bilden kann.



5. Nachweis als Bleichromat

Durchführung:

Die essigsaurer AL wird mit einigen Tropfen Kaliumchromat-Lösung versetzt. Es fällt *kristallines, gelbes* Bleichromat (PbCrO_4) aus.

1.4.5.3 Arbeitsgang der HCl-Gruppe

Etwa 50-100 mg US (ca. 2 Mikrospatel) werden in einem BG mit 10 ml verd. Salpetersäure erwärmt. Als schwerlöslicher Bestandteil kann PbSO_4 vorliegen, das vor der Gruppentrennung abzentrifugiert wird.

Erklärung der Abkürzungen:

RG = Reagenzglas

BG = Becherglas

WB = warmes Wasserbad

NS = Niederschlag

Z = Zentrifugieren

W = Waschen

ZG = Zentrifugenglas

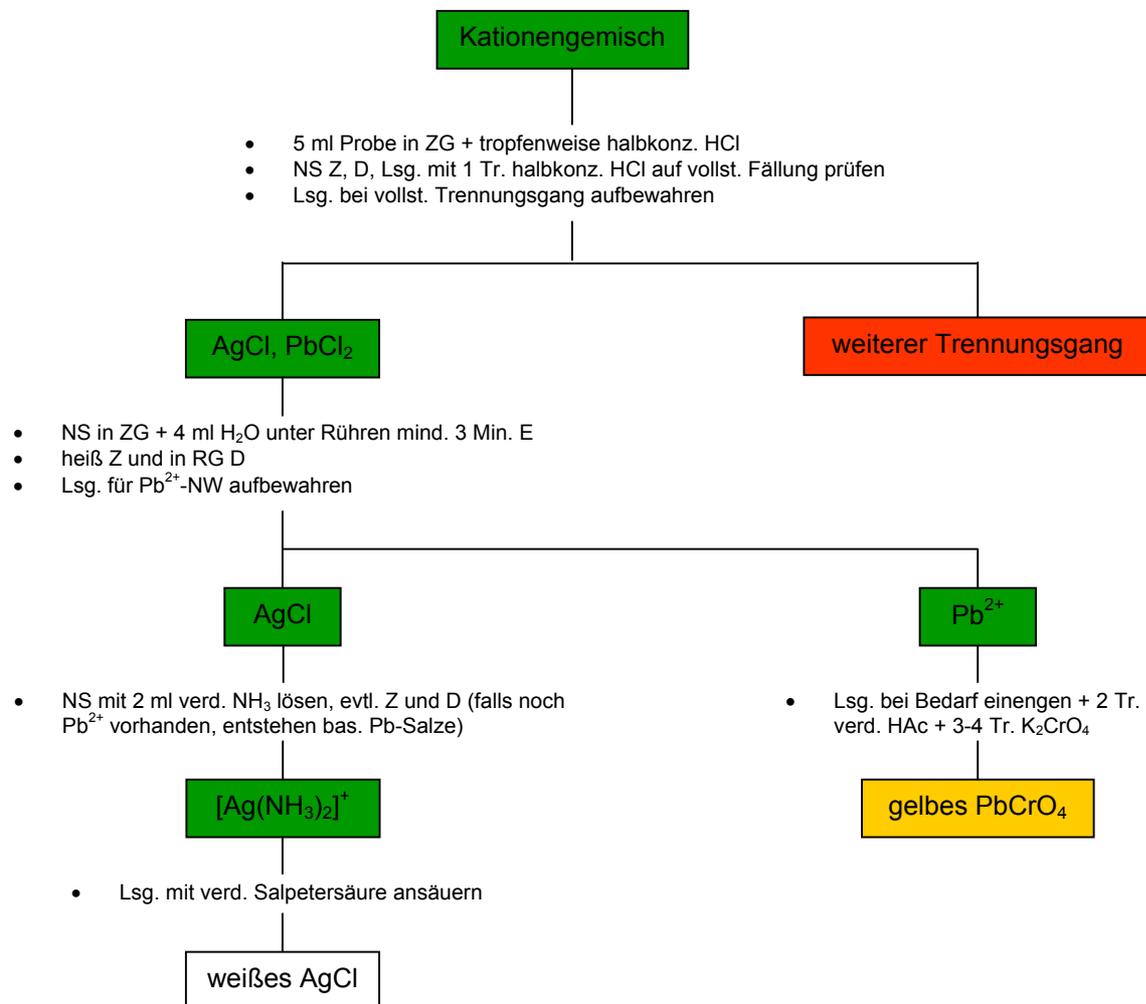
HW = Heißwasser

SWB = siedendes Wasserbad

NW = Nachweis

D = Dekantieren

E = Erwärmen



Achtung:

Bei Anwesenheit von S^{2-} und Cl^- und generell bei Vollanalysen wird die Probe nicht in Salpetersäure gelöst, sondern am besten in konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxid. Dadurch werden Silber und Blei in lösliche Chlorokomplexe ($[\text{AgCl}_2]^-$ und $[\text{PbCl}_4]^{2-}$) überführt. Verdünnt man die Lösung mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen, fällt zunächst AgCl

und beim Abkühlen PbCl_2 . Bei Anwesenheit von S^{2-} wird dieses durch H_2O_2 oxidiert und als PbSO_4 gefällt. Danach wird wie folgt verfahren:

- Der Niederschlag wird abgetrennt und mit kaltem Wasser gewaschen (AgCl , PbCl_2 bzw. PbSO_4).
- Die Lösung wird mit dem ersten Waschwasser vereinigt und für den weiteren Trennungsgang aufbewahrt.
- War kein S^{2-} in der US vorhanden, liegt Blei als PbCl_2 vor und kann somit in heißem Wasser gelöst werden. Alles weitere wird dann wie oben beschrieben durchgeführt.
- Ansonsten wird zunächst der Niederschlag mit konz. Ammoniak-Lösung behandelt. Es löst sich Silber, das wie beschrieben nachgewiesen werden kann.
- Der nicht gelöste Rückstand wird mit einer ammoniakalischen Tartrat-Lösung gelöst und Blei mit Kaliumchromat nachgewiesen.

Fragen und Aufgaben:

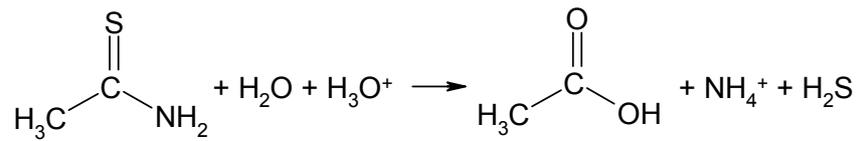
1. Suchen Sie in der Fachliteratur die Löslichkeitsprodukte von AgCl und PbCl_2 heraus und versuchen Sie damit vorherzusagen, welcher Niederschlag bei Zugabe von Salzsäure als erster fällt.
2. Warum sollte die Substanz bei Anwesenheit von S^{2-} oder Cl^- bzw. in einer Vollanalyse nicht mit Salpetersäure gelöst werden?
3. Zeichnen Sie die Strukturformel von Weinsäure und markieren Sie die koordinativen Stellen.

1.4.6 Die H_2S -Gruppe

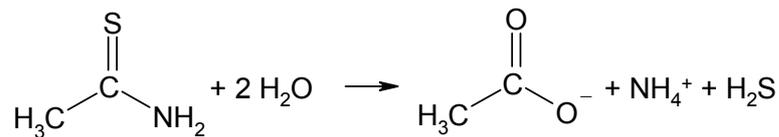
5. Halbtage

Zur H_2S -Gruppe gehören diejenigen Kationen, die aus stark saurem Medium als schwerlösliche Sulfide gefällt werden können. Diese sind Pb^{2+} , Cu^{2+} und Bi^{3+} . (Eigentlich gehören auch Hg^{2+} , Cd^{2+} , $\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$ und $\text{Sn}^{2+/4+}$ dazu. Diese werden jedoch wegen ihrer Toxizität – bzw. um den Trennungsgang zu vereinfachen – nicht weiter behandelt.) Pb^{2+} gehört zur H_2S -Gruppe, da es bei einer Vollanalyse in der HCl -Gruppe nie vollständig gefällt und daher in die H_2S -Gruppe mitgeschleppt wird.

Als Fällungsmittel wurde früher H_2S -Gas verwendet. Da dies jedoch stark toxisch ist – es wirkt lähmend auf das Atemzentrum – wird es mittlerweile durch Thioacetamid ersetzt. Dieses wird zwar ebenfalls als toxisch eingestuft, ist jedoch einfacher zu handhaben, da es sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung erst unter Erwärmen H_2S bzw. S^{2-} abgibt:



bzw.



Führen Sie nun mit entsprechenden Salzen die folgenden Fällungs- bzw. Nachweisreaktionen durch und üben Sie dann mit einer Probe, die alle drei Kationen enthält, das Trennschema der H₂S-Gruppe.



Die Fällungs- und Nachweisreaktionen von Blei kennen Sie bereits.

1.4.6.1 Fälln und Nachweis von Kupfer-Ionen (Cu²⁺)

1. Fälln mit Thioacetamid

Kupfer wird in saurer Lösung als schwarzes Kupfersulfid (CuS bzw. Cu₂S) gefällt.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze Cu-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Thioacetamid-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Es fällt ein *schwarzer* Niederschlag von CuS und Cu₂S.

2. Nachweis mit Ammoniak-Lösung

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze Cu-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst und langsam mit verd. Ammoniak-Lösung versetzt. Es fällt zunächst ein *schwach blauer* Niederschlag von Cu(OH)₂ aus, der sich bei weiterer Zugabe von Ammoniak wieder unter Bildung des *tiefblauen* Kupfertetraammin-Ions [Cu(NH₃)₄]²⁺ auflöst.

1.4.6.2 Fälln und Nachweis von Bismut-Ionen (Bi³⁺)

1. Fälln mit Thioacetamid

Durchführung:

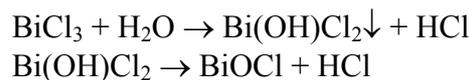
Ein Mikrospatel Bi-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Thioacetamid-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Ein anfänglich *dunkelbrauner* Niederschlag von Bismutsulfid, der bei weiterem Kochen *schwarz* wird, zeigt Bi-Ionen an.

Fragen und Aufgaben:

1. Wo im PSE (Periodensystem der Elemente) steht Bismut?
2. Suchen Sie in der Fachliteratur, wo Bismut Verwendung findet.

2. Nachweis durch Hydrolysereaktion

Bismuthalogenide hydrolysieren sehr stark. Dabei entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag von basischen Salzen.

**Durchführung:**

Ein Mikrospatel Bi-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst. Dann wird mit Wasser verdünnt. Es bildet sich ein *weißer, amorpher* Niederschlag.

3. Nachweis als Bismuthydroxid

Durchführung:

Ein Mikrospatel Bi-Salz wird in etwas verd. Salzsäure gelöst. Dann wird tropfenweise verd. Natronlauge zugegeben. Ein *weißer* Niederschlag von Bi(OH)₃ zeigt Bismut-Ionen an.

Bismuthydroxid ist nicht amphoter und somit in Natronlauge unlöslich.

4. Nachweis als elementares Bismut

Bismut-Ionen werden durch elementares Eisen reduziert.

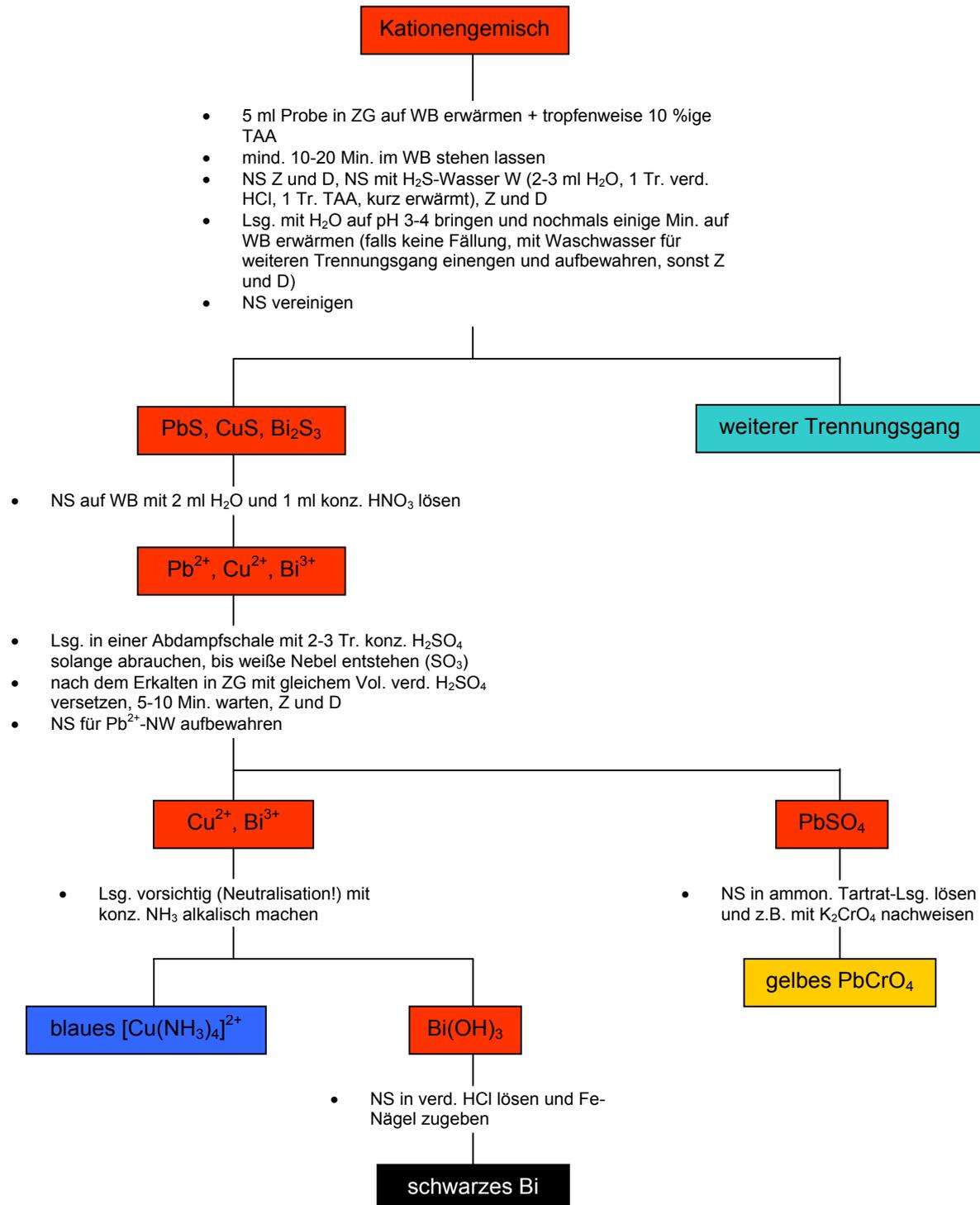
Durchführung:

Das Bismuthydroxid aus Versuch 3 wird in verd. Salzsäure gelöst und ein Eisennagel in die Lösung gegeben. Auf dem Nagel scheidet sich elementares schwarzes Bismut ab.

1.4.6.3 Arbeitsgang der H₂S-Gruppe

Etwa 50-100 mg US (ca. 2 Mikrospatel) werden in einem BG mit 10 ml verd. Salzsäure gelöst. Falls sich die Substanz nicht löst, wird ein Gemisch aus konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxid verwendet.

Bei Vollanalysen wird das Zentrifugat der HCl-Gruppe in einer Abdampfschale mit 2-3 ml konz. Salzsäure *fast* bis zur Trockne eingedampft, um oxidierende Substanzen (noch vorhandenes H₂O₂ oder NO₃⁻) zu vertreiben. Zu der eingedampften Lösung werden 5 Tr. halbkonz. Salzsäure gegeben. Darauf wird mit Wasser auf etwa 10-15 ml aufgefüllt (wobei der Rest aus der Abdampfschale nachgespült wird).



Fragen und Aufgaben:

1. Suchen Sie sämtliche Löslichkeitsprodukte der gefällten Sulfide heraus.
 2. Erläutern Sie mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die pH-Abhängigkeit der S^{2-} -Konzentration.
-

Exkurs**Toxische Schwermetalle****Allgemeines**

Schwermetalle (Metalle mit einer Dichte über $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) sind ein ubiquitärer (überall vorhandener) Bestandteil der Erdkruste und werden mit Nahrung, Wasser und Luft ständig in kleinen Mengen aufgenommen. Einige von ihnen wie Kupfer und Zink sind als Cofaktoren von Enzymen lebensnotwendig. In höherer Dosis sind Schwermetalle jedoch toxisch und rufen charakteristische Vergiftungsbilder hervor; betroffen von ihrer schädigenden Wirkung sind in erster Linie die Ausscheidungsorgane Niere und Leber sowie das zentrale und periphere Nervensystem. Ursache ihrer Toxizität ist wahrscheinlich eine Anlagerung an SH-Gruppen von Proteinen mit der Folge einer Denaturierung und Enzyminaktivierung.

Metalle können metabolisch nicht zerstört, jedoch in untoxische Verbindungen überführt werden. Hierzu stehen eine Reihe von Antidoten zur Verfügung, die mit den Schwermetallen Komplexverbindungen (Chelate) bilden und sie hierdurch inaktivieren.

Quecksilber

Quecksilber, das einzige bei Zimmertemperatur flüssige Metall, ist eigentlich gar nicht so toxisch; metallisches Quecksilber wurde früher in größeren Dosen gegen Darmverstopfung eingenommen, ohne dass Vergiftungserscheinungen auftraten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Quecksilber nicht durch die Schleimhaut des Magen-Darm-Kanals resorbiert wird. Hochgiftig sind aber die schon bei Zimmertemperatur freiwerdenden Quecksilberdämpfe, da diese durch die Lunge gut resorbiert werden und in den Körper gelangen. Daher ist es besonders wichtig, auch kleinste Mengen an Quecksilber so schnell wie möglich unschädlich zu machen. Hat sich das verschüttete Quecksilber sehr fein zerteilt (es bildet dann aufgrund der großen Oberflächenspannung kleine Kügelchen), so kann man sich behelfen durch Aufstreuen Hg-bindender Stoffe wie Mercurisorb®, Schwefel-Blumen (drückt den Hg-Dampfdruck). Zink-Staub zusammen mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, durch Aufsaugen mit speziellen Vakuumpipetten oder auch durch Aufbringen von Trockeneis und Zusammenfegen der erstarrten Kügelchen. Sehr giftig sind auch zahlreiche in Industrie und Gewerbe verwendete Quecksilberverbindungen wie das früher in der Medizin verwendete Quecksilberchlorid oder das als Saatbeizmittel benutzte Quecksilberoxid.

Akute Vergiftungen, die durch Einatmen von Hg-Dampf, Hg-haltigem Staub, durch orale Aufnahme größerer Mengen Hg-Verbindungen oder durch Aufnahme über die Haut (z.B. aus Salben) zustande kommen, äußern sich in schweren Magen- und Darmkoliken, lokalen Schleimhautverätzungen, einem dunklen Saum von HgS im Zahnfleisch und gegebenenfalls in Nierenversagen. Chronische Quecksilber-Vergiftungen äußern sich anfänglich durch Entzündungen der Mundschleimhaut, leichte Erregbarkeit und feines Zittern der Hände (sog. Quecksilber-Zittern) und führen zu Gedächtnisschwäche oder sogar zu Verblödung und Tod

durch Gewebserkrankungen. Als Antidot bei Quecksilber-Vergiftungen kommt – neben Penicillamin – vor allem Dimercaprol in Frage.

Auf dem Wege über die natürlichen Nahrungsketten kann Quecksilber auch in die menschlichen Nahrungsmittel und damit in den Organismus gelangen. In Deutschland ist in Fischen und anderen Meerestieren als Höchstmenge 1 mg Hg pro kg Fisch festgesetzt. Zu besonders spektakulären Fällen von chronischen Vergiftungen kam es bisher in Japan (Minamata 1953 bis 1960, Niigata 1965). Dies hängt u.a mit der einseitigen, auf Fisch konzentrierten Ernährungsweise dieser östlichen Kultur zusammen.

Quecksilber wird gewerblich in großem Umfang eingesetzt, so bei dem Amalgam-Verfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse, als Katalysator chemischer Reaktionen, für Hg-haltige Batterien sowie bei der Herstellung von Farbstoffen und Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Blei

Ein Zielorgan der toxischen Wirkung von Blei ist die Muskulatur des Magen-Darm-Kanals. Sie reagiert mit einem erhöhten Kontraktionszustand und schmerzhaften Krämpfen. Eine andere toxische Wirkung des Bleis beruht auf einer Hemmung von Enzymen, die für die Synthese des roten Blutfarbstoffs Hämoglobin erforderlich sind; hieraus kann eine schwere Blutarmut (Anämie) mit morphologischen Veränderungen der Erythrozyten resultieren. Schließlich schädigt Blei, wie alle anderen Schwermetalle, auch das Nervensystem unter besonderer Bevorzugung der motorischen Nervenzellen, was zu Lähmungen führen kann. Erstes Symptom der beginnenden Schädigung ist gewöhnlich eine Streckschwäche der Hand. In schwereren Fällen kann Blei auch zu einer Schädigung des Gehirns führen, als deren Ausdruck anfangs Schlaflosigkeit trotz großer Müdigkeit und starke Kopfschmerzen in Erscheinung treten. Später kommen Schwindel und schlechte Merkfähigkeit, psychische Veränderungen oder Depressionen hinzu. Im Endstadium können epileptiforme Krampfanfälle auftreten. Das kindliche Gehirn ist gegenüber dieser Blei-Encephalopathie besonders empfindlich.

Giftiger noch als das metallische Blei sind seine Verbindungen und Salze, die in großem Umfang gewerblich, zum Beispiel als Rostschutzmittel (Mennige, Pb_3O_4), Farben (Bleiweiß, Bleichromat) oder als Bestandteil von Firnis- und Bleikitt (Bleiglätte) zur Anwendung gelangen. Deshalb ist Blei auch heute noch eine der wichtigsten Ursachen von gewerblichen Vergiftungen.

Bleivergiftungen können aber auch durch das Trinkwasser verursacht werden. So kam es 1930 in Leipzig zu einer Massenvergiftung durch Verwendung von neuen Trinkwasserrohren aus Blei, an deren Innenwand sich noch keine Schutzschicht aus schwerlöslichem Bleisulfat und Bleicarbonat gebildet hatte. Aber auch in älteren Bleirohren mit schon vorhandener Schutzschicht kann es durch lange Verweilzeit, Wärme und saure Wasserbestandteile zur Herauslösung erheblicher Bleimengen kommen. So ist es empfehlenswert, in älteren Häusern das Leitungswasser vor der Benutzung zu Trink- und Kochzwecken erst länger ablaufen zu lassen, damit das durch die Stagnation gelöste Blei herausgespült wird.

Eine andere potentielle Gefahrenquelle sind Keramiken mit bleihaltigen Glasuren, aus denen sauer reagierende Flüssigkeiten wie Wein und Essig erhebliche Bleimengen herauslösen können. Während in Deutschland die Verwendung von Blei in Glasuren eingeschränkt ist und die Freisetzung von Blei aus Steinguterzeugnissen, die für die Aufnahme von Lebensmitteln vorgesehen sind, durch die Lebensmitteluntersuchungsämter kontrolliert wird, ist dies im Ausland keineswegs immer der Fall. Dies sollte man beim Kauf solcher Produkte beachtet werden.

Durch die Industrialisierung und den zunehmenden Autoverkehr kam es seit dem Beginn dieses Jahrhunderts zu einer ständigen Erhöhung der Bleikonzentrationen der Umwelt. Der

größte Teil hiervon (etwa 60 Prozent) stammte aus den Abgasen der Verbrennungsmotoren, da den meisten Kraftstoffen Bleitetraethyl als Antiklopfmittel zugesetzt wurde. Diese Belastung hat jedoch seither als Folge gesetzlicher Maßnahmen erheblich abgenommen.

Cadmium

Cadmium ist ein weißes Metall, das in der Natur in Verbindung mit Zink vorkommt. Da es gut verformbar und korrosionsbeständig ist, wird es zunehmend bei der galvanischen Oberflächenveredelung von anderen Metallen eingesetzt. Außerdem findet es bei der Produktion von Trockenbatterien sowie als Bestandteil verschiedener Metalllegierungen Verwendung. Der Hauptteil wird jedoch in der Kunststoffindustrie als Stabilisator und für die Herstellung hochtemperaturbeständiger Farbpigmente verwendet.

Cadmium ist ein seit langem bekanntes Gewerbegift. Gefährdung besteht vor allem bei der Verhüttung cadmiumhaltiger Erze, bei der Akkumulatorenproduktion sowie beim Schweißen und Brennschneiden cadmierter Metalle, da hierbei dampfförmiges Cadmiumoxid entsteht. Eine akute Cadmiumvergiftung kann durch Einatmen von Cadmiumdämpfen entstehen. Die Symptome beruhen vor allem auf einer Reizung der Atemwege, bei der sich eine Bronchitis, eine Lungenentzündung oder gelegentlich auch das gefürchtete und häufig tödliche Lungenödem entwickeln kann.

Bei Aufnahme über den Magen-Darm-Kanal, wie sie etwa durch Speisen oder Getränke aus cadmiumhaltigen Behältern möglich ist, kann es vornehmlich zu Übelkeit, Erbrechen und Durchfall kommen.

Bei chronischer Exposition über die Luft sind entzündliche Reizzustände der Atemwege in Form des Cadmiumschnupfens bis hin zu Geschwüren der Nasenschleimhaut möglich. Ein weiteres charakteristisches Symptom ist eine Gelbfärbung der Zahnhäule durch ausfallendes Cadmiumsulfid.

Das wichtigste Zielorgan der chronischen Cadmiumvergiftung aber ist die Niere: In ihr akkumuliert Cadmium mit der Folge einer zunehmenden Schädigung, die mit einer Eiweißausscheidung im Urin einhergeht und in schwereren Fällen in einem völligen Nierenversagen mit einer Harnvergiftung enden kann.

Eine Sonderform chronischer Cadmiumvergiftung ist die nach dem Zweiten Weltkrieg in Japan beobachtete Itai-Itai-Krankheit. Sie trat in der Nähe von Cadmium-Zink-Mienen auf und war darauf zurückzuführen, dass cadmiumhaltige Abwässer in die Flüsse geleitet und mit ihnen Reisfelder bewässert wurden. Es handelte sich um eine Knochenerweichung mit sehr schmerzhaften Deformationen und Spontanfrakturen der Knochen.

Eine relativ hohe Cadmiumbelastung stellt das Rauchen dar, so dass die Cadmiumkonzentration im Blut von Rauchern bis achtfach höher ist als die bei Nichtrauchern.

Ein krebserzeugendes Potential des Cadmiums wird vermutet, konnte jedoch bislang nicht eindeutig bewiesen werden. [1,5]

1.4.7 Die $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe

6.+7. Halbttag

Zu dieser Gruppe gehören die Ionen Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} (Cr^{3+} wird aufgrund seiner Toxizität nicht behandelt).

Die Trennung dieser Ionen beruht auf der Tatsache, dass die dreiwertigen Ionen im schwach ammoniakalischen Bereich ($\text{pH} = 8$) schwerlösliche Hydroxide bilden, während die zweiwertigen Ionen aus ammoniakalischer Lösung mit H_2S als Sulfide gefällt werden.

Führen Sie nun mit entsprechenden Salzen die folgenden Fällungs- bzw. Nachweisreaktionen durch. Anschließend erhalten Sie eine Probe, die drei Kationen der $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe enthält (2. Lehranalyse). Wenn Sie herausgefunden haben, welche Kationen in Ihrer Substanz vorhanden sind, können Sie dies den Assistenten mitteilen.



1.4.7.1 Fällern und Nachweis von Eisen-Ionen (Fe^{2+} , Fe^{3+})

1. Fällern mit Ammoniak-Lösung

Eisen kann wie Aluminium mit Ammoniak-Lösung als Hydroxid gefällt werden.

Durchführung:

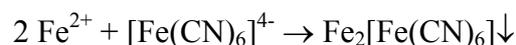
Eine Mikrospatelspitze eines Fe-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst. Dann wird mit verd. Ammoniaklösung alkalisch gemacht. Es fällt ein *voluminöser* Niederschlag von Eisenhydroxid aus, der je nach Farbe auf Eisen(II)- (*grün*) oder Eisen(III)-Ionen (*braun*) hinweist.

Die Eisenhydroxide sind in Laugen nicht löslich, lösen sich jedoch in Säuren.

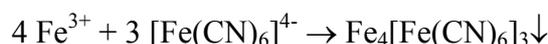
2. Nachweis als Berliner Blau

Eisen(II)-Ionen reagieren in saurer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbem Blutlaugensalz) zu einem weißen Niederschlag.

In aller Regel sind jedoch neben Eisen(II)-Ionen auch Eisen(III)-Ionen vorhanden, so dass es zu einem hellblauen Niederschlag kommt, der durch Oxidation an der Luft langsam tiefblau wird.



Eisen(III)-Ionen reagieren mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in saurer Lösung zu einem tiefblauen Niederschlag von *Berliner Blau*.



Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Fe-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst und mit einigen Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung versetzt. Je nach Oxidationsstufe entsteht ein *weißer bis hellblauer* oder ein *tiefblauer* Niederschlag.

3. Nachweis als Rhodanit

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Fe(III)-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniumthiocyanat-Lösung versetzt. Die Lösung färbt sich durch Eisenthiocyanat ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$ - Rhodanit) *blutrot*.

1.4.7.2 Fällern und Nachweis von Aluminium-Ionen (Al^{3+})

1. Fällern mit Ammoniak-Lösung

Durchführung:

Zu einer Al^{3+} -haltigen Lösung wird tropfenweise verd. Ammoniak-Lösung gegeben. Es entsteht ein *farbloser, voluminöser* Niederschlag von Aluminiumhydroxid, der sich im Überschuss von Ammoniak-Lösung nicht löst.

2. Nachweis mit Natronlauge

Durchführung:

Zu einer Al^{3+} -haltigen Lösung wird tropfenweise verd. Natronlauge gegeben. Es bildet sich ein *farbloser, gallertartiger* Niederschlag von Aluminiumhydroxid, der sich bereits bei geringem Überschuss an Fällungsmittel wieder löst.

Fragen und Aufgaben:

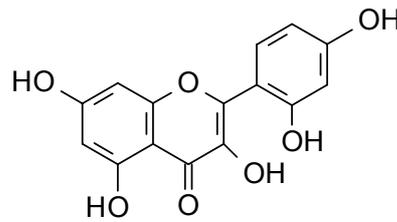
1. Warum löst sich Aluminiumhydroxid bei einem hohen pH-Wert? Warum ist dies bei Ammoniak-Lösung nicht der Fall?

3. Nachweis als Thenards Blau

Siehe Vorproben!

4. Nachweis mit Morin

Aluminium bildet in essigsaurer Lösung mit Morin einen grün fluoreszierenden Komplex, der besonders unter UV-Licht gut zu erkennen ist.



Morin

Durchführung:

Die saure Probenlösung wird mit verd. Kalilauge alkalisch gemacht und bei Bedarf zentrifugiert oder filtriert. Einige Tropfen des klaren Filtrats werden mit einigen Tropfen methanolischer Morin-Lösung versetzt und mit verd. Essigsäure angesäuert.

Eine *grüne Fluoreszenz*, die in stark salzsaurem Medium verschwindet, zeigt Aluminium an. Zink-Ionen stören den Nachweis. Natronlauge sollte nicht verwendet werden, da sie ebenfalls mit Morin zu einer starken Fluoreszenz führt.

Fragen und Aufgaben:

1. Woran könnte es liegen, dass die Fluoreszenz in stark salzsaurem Medium verschwindet?

1.4.7.3 Fälln und Nachweis von Cobalt-Ionen (Co²⁺)

1. Fälln mit Thioacetamid

Auch Co-Ionen können mit H₂S als schwarzes CoS (bzw. bei Oxidation von Cobalt: Co₂S₃) gefällt werden. Da das Löslichkeitsprodukt von CoS jedoch relativ groß ist (das heißt CoS in verd. Lösung nicht vollständig ausfällt), muss die Sulfid-Ionenkonzentration groß genug sein. Dies erreicht man durch einen entsprechend hohen pH-Wert (warum?).

Da Thioacetamid beim Erwärmen auch in alkalischer Lösung H₂S abgibt, kann es als Fällungsreagenz verwendet werden.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Co-Salzes wird in Wasser gelöst und mit verd. bzw. konz. Ammoniak-Lösung bis zur Auflösung des entstehenden Hydroxids alkalisch gemacht. Dann wird etwas Thioacetamid-Lösung hinzugegeben und im Wasserbad erwärmt. Es bildet sich *schwarzes* CoS bzw. Co₂S₃.

2. Nachweis mit der Phosphorsalz- und Boraxperle

Siehe Vorproben!

3. Nachweis mit Ammoniumthiocyanat

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Co-Salzes wird in verd. Essigsäure gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniumthiocyanat-Lösung versetzt. Es bildet sich eine intensiv *rot* gefärbte Lösung, die sich durch Zugabe von Ether *tiefblau* färbt.

Eisen(III)-Ionen stören den Nachweis. Sie müssen daher mit NaF maskiert werden. Dabei werden sie mit Fluorid-Ionen komplexiert und stehen somit nicht mehr für eine Reaktion mit Thiocyanat-Ionen zur Verfügung. Probieren Sie dies doch mal aus!

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktion tritt ein, wenn Fe(III)-Ionen mit Fluoriden maskiert werden?

1.4.7.4 Fällern und Nachweis von Nickel-Ionen (Ni²⁺)

1. Fällern mit Thioacetamid

Durchführung:

Siehe Cobalt. Es fällt *schwarzes* Nickelsulfid (NiS/Ni₂S₃).

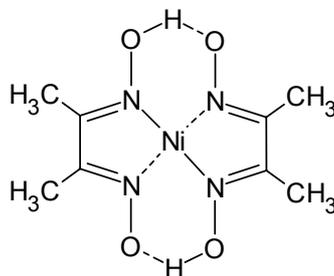
2. Nachweis mit der Phosphorsalzperle

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Nickeldiacetyldioxim

Diacetyldioxim bildet in neutraler und ammoniakalischer Lösung mit Ni(II)-Ionen einen roten Niederschlag von Nickeldiacetyldioxim.

Dieses innere Komplexsalz ist in Mineralsäuren löslich.



Nickeldiacetyldioxim-Komplex

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Ni-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Diacetyldioxim-Lösung (in Ethanol) versetzt und mit konz. Ammoniak-Lösung alkalisch gestellt. Es fällt ein *himberroter* Niederschlag von Nickeldiacetyldioxim aus.

Fragen und Aufgaben:

1. Zu welcher Komplexgruppe gehört das Nickeldiacetyldioxim?

Exkurs**Der Nickeltest**

Nickel zählt zu den Spurenelementen in der menschlichen Nahrung: ein Erwachsener sollte täglich etwa 0,1 mg Nickel aufnehmen. Dennoch reagieren eine Reihe von Menschen allergisch auf Nickel.

In metallischen Haushaltsgeräten, Münzen und vor allem in Modeschmuck kann Nickel enthalten sein. Bei empfindlichen Menschen löst der Kontakt mit solchen nickelhaltigen Gegenständen Hautausschläge und andere allergische Reaktionen aus. Deshalb ist es für diesen Personenkreis wichtig zu wissen, wo überall Nickel enthalten ist. Zu diesem Zweck gibt es einen Schnelltest auf Nickel von der Firma Hermal, 21465 Reinbek, der 25 Teststäbchen enthält und etwa 12 DM kostet. Das kleine Testset ist in Apotheken und über den Chemikalienhandel erhältlich.

Durchführung:

Die mit Diacetyldioxim fertig präparierten Wattestäbchen des Testsets werden mit einer mitgelieferten verdünnten Ammoniak-Lösung befeuchtet und etwa 30 Sekunden kräftig auf der zu testenden Metalloberfläche gerieben. Ist Nickel enthalten, zeigt sich eine deutliche Rotfärbung des Wattestäbchens.

Erklärung:

Die müsste Ihnen nun klar sein!

Selbstangefertigter Nickeltest:

Natürlich kann man diesen qualitativen Nickeltest leicht selbst anfertigen. Dazu wird mit 80 %igem Ethanol eine gut gesättigte Lösung von Diacetyldioxim hergestellt. Etwa 2 ml dieser wochenlang beständigen Lösung genügen für einen Versuch.

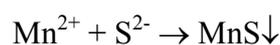
Damit wird ein weißer Wattebausch, weißes Krepppapier, Wattestäbchen o.ä. befeuchtet und mit 1-2 Tropfen verd. Ammoniak-Lösung alkalisch gemacht. Diesen Reagenzträger reibt man dann etwa eine Minute am zu testenden Objekt. Eine Rotfärbung zeigt Nickel an.

Als praktische Testobjekte eignen sich sehr gut 1- und 2-DM-Stücke, die aus nickelhaltigen Legierungen bestehen. [6]

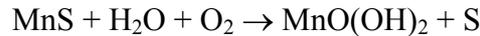
Probieren Sie das doch auch mal aus!

1.4.7.5 Fällung und Nachweis von Mangan-Ionen (Mn^{2+})**1. Fällung mit Thioacetamid****Durchführung:**

Siehe Cobalt und Nickel. Es fällt *fleischfarbenes* Mangansulfid aus.



Das gefällte Mangansulfid geht durch Oxidation an der Luft langsam in das basische Mangan(IV)-oxid über und färbt sich *braun*.



Da bei dieser Reaktion auch Schwefel ausgeschieden wird, erscheint der Niederschlag, der sich aus MnS, MnO(OH)₂ und S zusammensetzt, oft *schmutziggrün*.

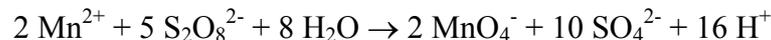
2. Nachweis mit Diammoniumhydrogenphosphat

Durchführung:

Der Nachweis verläuft wie beim Magnesium. Der *weiße, kristalline* Niederschlag ist in Säuren löslich. Zur Unterscheidung vom Magnesium werden einige Tropfen Wasserstoffperoxid (w = 3 %) zugegeben. Der Niederschlag färbt sich durch Oxidation *braun*, wobei sich das bereits bekannte MnO(OH)₂ bildet.

3. Nachweis als Permanganat

Mn(II)-Ionen werden in schwefelsaurer Lösung von Ammoniumperoxodisulfat in Gegenwart von Ag-Ionen (Katalysator) zu MnO₄⁻-Ionen oxidiert, die der Lösung ihre charakteristische Violett-färbung verleihen.



Cl⁻-Ionen stören den Nachweis. Durch Zugabe von Silbernitrat-Lösung werden diese jedoch ausgefällt.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Mn(II)-Salzes wird in verd. Schwefelsäure gelöst und mit einigen Tropfen Silbernitrat-Lösung und einer Mikrospatelspitze Ammoniumperoxodisulfat versetzt.

Nach kurzem Aufkochen und Sedimentieren zeigt die Lösung eine *violette* Färbung.

1.4.7.6 Fälln und Nachweis von Zink-Ionen (Zn²⁺)

1. Fälln mit Thioacetamid

Durchführung:

Zink wird wie Cobalt, Mangan und Nickel mit Thioacetamid aus ammoniakalischer Lösung als *weißes* ZnS gefällt.

Im Gegensatz zu den oben genannten Metallen kann sich jedoch ZnS auch in essigsaurer Lösung bilden. Dies wird im Trennungsgang ausgenutzt.

2. Nachweis als Rinmanns Grün

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Zinkhexacyanoferrat(III)

Durchführung:

Eine Mikropatelspitze eines Zn-Salzes wird in verd. Essigsäure gelöst und mit einigen Tropfen Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung ($K_3[Fe(CN)_6]$, rotes Blutlaugensalz) versetzt. Es entsteht ein *gelblich brauner* Niederschlag von Zinkhexacyanoferrat(III) ($Zn_3[Fe(CN)_6]_2$).

Fragen und Aufgaben:

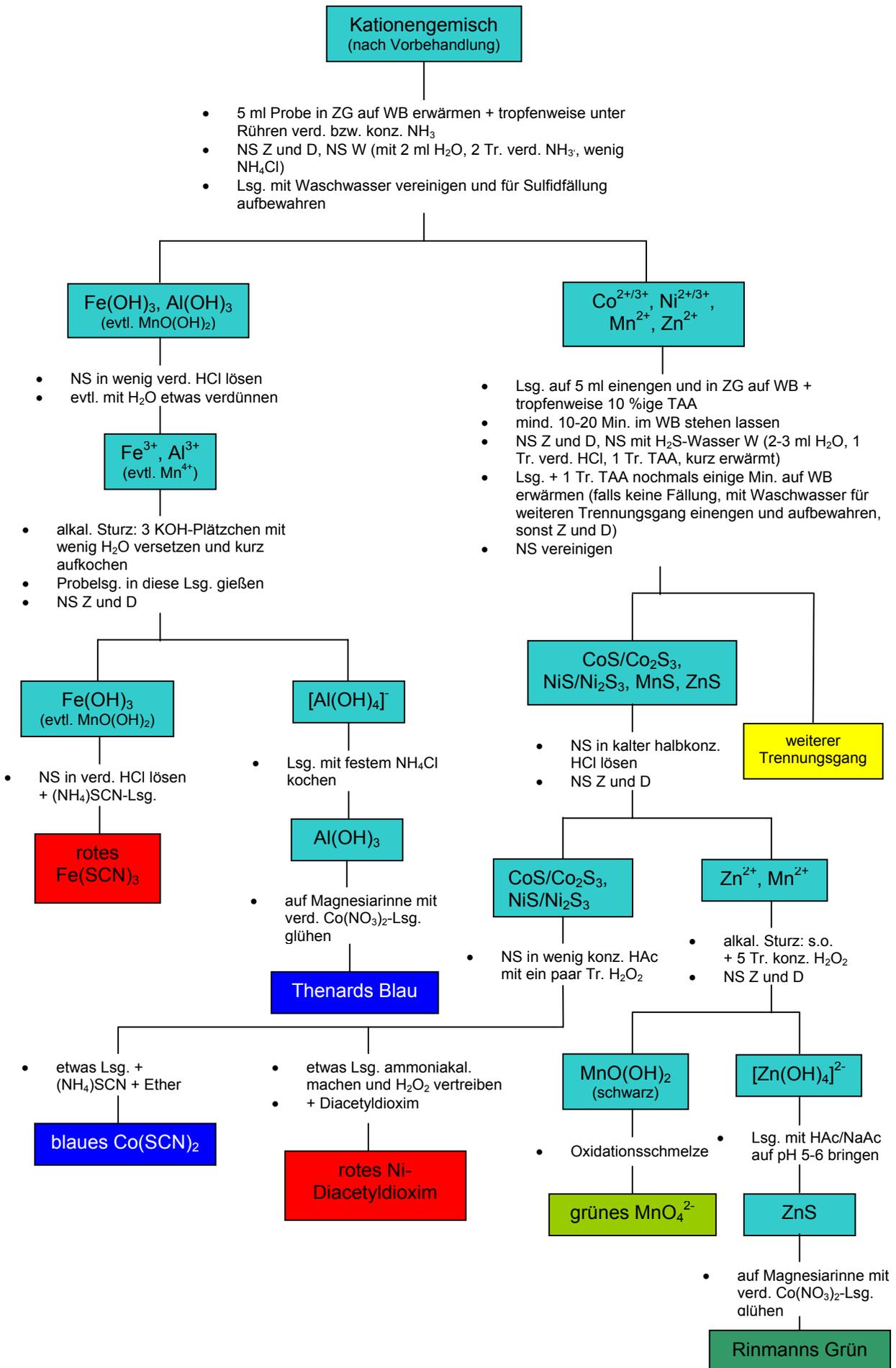
1. Erinnern Sie sich noch, in welchem Zusammenhang Sie diesen Nachweis schon einmal durchgeführt haben?

1.4.7.7 Arbeitsgang der $NH_3/(NH_4)_2S$ -Gruppe

Vorbehandlung:

1. Das Zentrifugat der H_2S -Gruppe wird zunächst hydrogensulfidfrei gekocht. Dazu wird es in einer Porzellanschale mit 5 Tr. konz. Salzsäure versetzt und fast bis zur Trockne eingedampft. Danach wird der Rest mit verd. Salzsäure aufgenommen.
2. Die Lösung wird dann (auch bei einer Gruppentrennung) mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzt, um Fe(II)- zu Fe(III)-Ionen zu oxidieren. Da hierbei auch Mn(II)-Ionen oxidiert werden, kann es passieren, dass bei der folgenden Hydroxidfällung mit Ammoniak neben $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ auch $MnO(OH)_2$ mitgefällt wird. Dies sollte berücksichtigt werden.
3. Sind in der Lösung PO_4^{3-} -Ionen enthalten, müssen diese zunächst aus der Lösung entfernt werden, da sich sonst (bei einer Vollanalyse) in ammoniakalischer Lösung schwerlösliche Erdalkaliphosphate bilden. Als Fällungsmittel kann hier eine $FeCl_3$ -Lösung verwendet werden (Bildung eines $FePO_4$ -Niederschlags). Natürlich ist hierbei *vorher* die Lösung auf Fe(III)-Ionen zu prüfen (z.B. mit $KSCN$ -Lösung), da nach Zugabe von $FeCl_3$ -Lösung ein eindeutiger Nachweis naturgemäß nicht mehr möglich ist.
4. Auch F^- -Ionen würden an dieser Stelle stören, da sie stabile Komplexe mit Fe^{3+} , Al^{3+} bzw. (bei einer Vollanalyse) schwerlösliche Erdalkalifluoride bilden würden. Die Verwendung von F^- -Ionen soll jedoch in diesem Praktikum vermieden werden.

Achtung: Häufig enthält Ammoniak-Lösung Carbonat-Ionen, die (bei einer Vollanalyse) Erdalkalicarbonate fällen können. Dies kann dazu führen, dass diese in der $(NH_4)_2CO_3$ -Gruppe nicht mehr nachweisbar sind.



Fragen und Aufgaben:

1. Warum muss vor der Ammoniak-Zugabe das H_2S entfernt werden?
 2. Warum kann Ammoniak-Lösung carbonathaltig sein?
 3. Warum fallen die Sulfide nicht schon in der H_2S -Gruppe?
 4. Welche Farben haben die Niederschläge (Hydroxide und Sulfide)?
 5. Welche Möglichkeiten gibt es noch, Zink und Mangan nachzuweisen?
-

1.4.8 Die $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe8. Halbtage

In der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe wird das ähnliche Verhalten der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba, in ammoniakalischer Lösung als Carbonate auszufallen, ausgenutzt. Mg zeigt dieses Verhalten nicht, da es mehr Ähnlichkeit mit Li aufweist als mit seinen eigenen Gruppenmitgliedern (s. Fachliteratur: *Schrägbeziehung*). Es wird daher erst in der folgenden *Löslichen Gruppe* nachgewiesen.

Die Trennung der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe wird mit den Elementen Ca und Ba beschrieben. Sr wird der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

Führen Sie zunächst mit einem Ca- und einem Ba-Salz die Fällung sowie die Nachweisreaktionen durch. Wiederholen Sie dann dies mit der Löslichen Gruppe (Abschnitt 1.4.9). Anschließend erhalten Sie ein Gemisch (3. Lehranalyse), in dem sich 3-4 Kationen der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - und der Löslichen Gruppe befinden können. Versuchen Sie diese nachzuweisen und teilen Sie Ihr Ergebnis dem Assistenten mit.

**1.4.8.1 Fällung und Nachweis von Barium-Ionen (Ba^{2+})****1. Fällung mit Ammoniumcarbonat****Durchführung:**

Die AL wird zum Kochen gebracht (um eventuell vorhandenes CO_2 zu vertreiben) und tropfenweise mit Ammoniumcarbonat-Lösung versetzt. Es fällt ein *weißer, kristalliner* Niederschlag von Bariumcarbonat. Dieser ist in Säuren löslich.

Fragen und Aufgaben:

1. Warum sollte zunächst CO_2 vertrieben werden?

Auch die anderen Erdalkalimetalle (außer Mg) bilden schwerlösliche Carbonate.

2. Nachweis durch Flammenfärbung

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Bariumsulfat

Durchführung:

Wie beim Sulfat-Nachweis können Barium-Ionen in salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Auch Ca, Sr und Pb bilden schwerlösliche Sulfate.

4. Nachweis als Bariumchromat

Durchführung:

Die AL wird mit einigen Tropfen Kaliumchromat-Lösung (*Vorsicht: T!*) versetzt. Es bildet sich ein *gelber* Niederschlag von Bariumchromat (BaCrO_4).

1.4.8.2 Fällern und Nachweis von Calcium-Ionen (Ca^{2+})

1. Fällern mit Ammoniumcarbonat

Durchführung:

Ein Mikrospatel eines Ca-Salzes, z.B. CaCl_2 , wird in heißem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonat-Lösung versetzt und kurz aufgekocht. Ein *weißer, kristalliner* Niederschlag zeigt Ca-Ionen an (s. Barium).

Fragen und Aufgaben:

1. Wie lautet der Trivialname des entstehenden Stoffes und wo ist er im Alltag zu finden?

2. Nachweis durch Flammenfärbung

Siehe Vorproben!

3. Nachweis als Calciumoxalat

Durchführung:

Die essigsäure AL wird im Reagenzglas erwärmt und mit einigen Tropfen Ammoniumoxalat-Lösung versetzt. Es bildet sich ein *weißer, kristalliner* Niederschlag von Calciumoxalat (CaC_2O_4).

Calciumoxalat ist nicht in Essigsäure, jedoch in allen starken Säuren löslich. Stark saure Lösungen müssen daher vor der Fällung mit Ammoniumacetat gepuffert werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktion tritt ein, wenn Ammoniumacetat zu einer sauren Lösung gegeben wird?
2. Wo ist Calciumoxalat im menschlichen Körper zu finden?
3. Welches Obst enthält besonders viel Oxalsäure und sollte daher nicht in Unmengen zu sich genommen werden? Was bewirkt die Oxalsäure im Körper?

1.4.8.3 Arbeitsgang der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe**Vorbehandlung:**

Das Zentrifugat der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe muss zunächst hydrogensulfid- und ammoniumfrei gekocht werden. Dazu wird es in einer Porzellanschale nach Zugabe von 5 Tr. konz. Salzsäure und 10 Tr. konz. Salpetersäure zur Trockne eingedampft (dabei wird noch vorhandenes NH_4^+ größtenteils zu $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ oxidiert, oder es verflüchtigt sich als NH_3) und daraufhin das Sublimat, das sich an den Wänden der Porzellanschale gebildet hat, durch direktes Erhitzen restlos entfernt. Der erkaltete Rückstand wird in wenig halbkonz. Salzsäure gelöst und anschließend mit einigen Tropfen konz. Ammoniak-Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt.

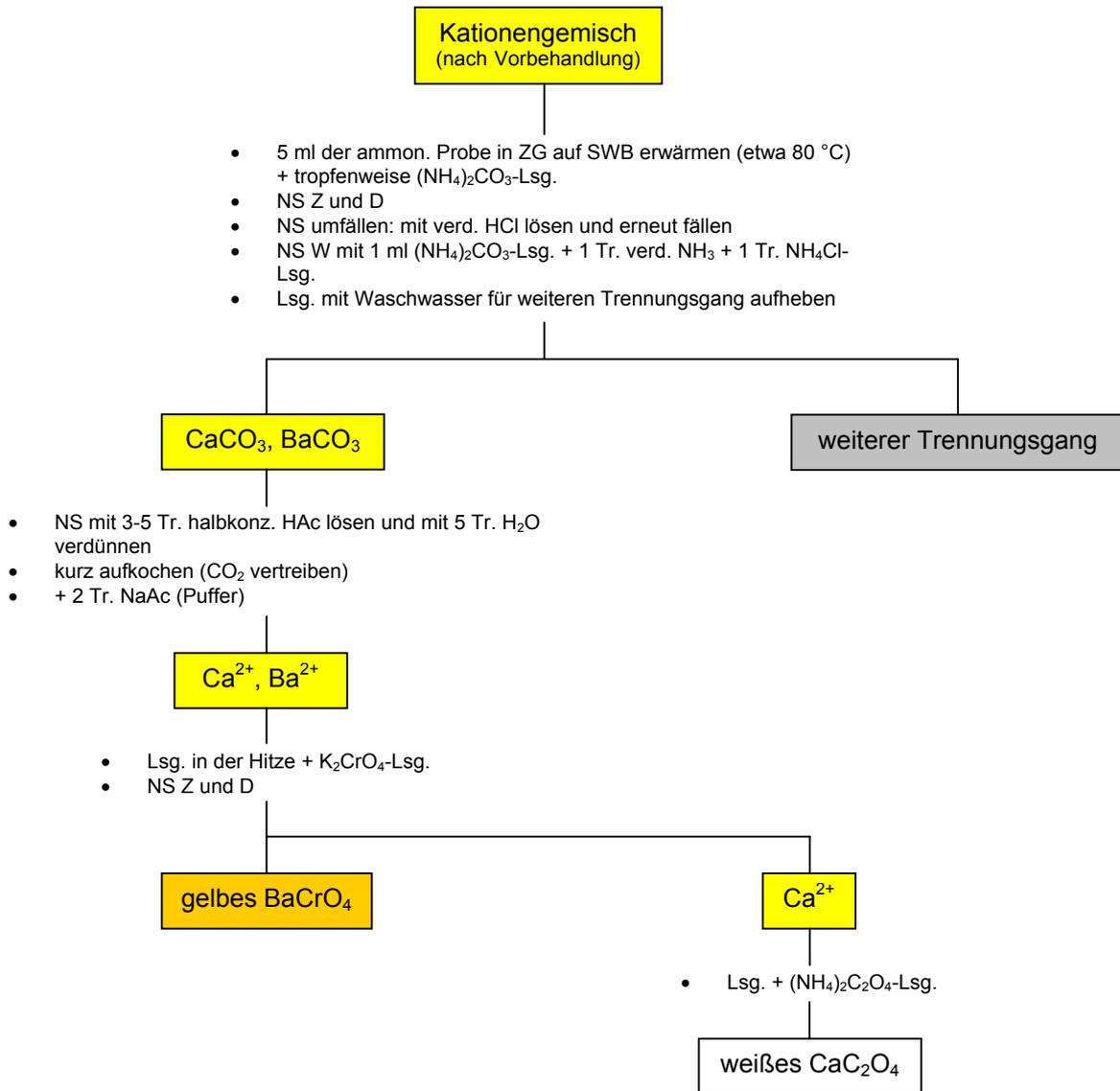
Arbeitsschema siehe nächste Seite.

Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Erklären Sie die Schrägbeziehung zwischen Mg und Li.
2. Warum müssen größere Mengen von Ammoniumsalzen vorher beseitigt werden?
3. Warum werden die Erdalkalicalcarbonate oberhalb von 80 °C gefällt?



Exkurs

A calcium story

Calcium is essential for the healthy development of bones. Bones containing insufficient calcium are referred to as demineralised bones. One of the consequences of people living longer is that a condition called osteoporosis is becoming far more common. People with osteoporosis have demineralised bones and tend to suffer from frequent bone fractures and curvature of the spine. The condition is usually observed in women who have passed through the menopause.

An increased intake of calcium can help the condition, and scientists have been trying to develop a technique which would allow them to find out how much of the calcium which is eaten is taken up by the bloodstream and becomes part of the bones. One way is to use a tracer technique. Patients are given a meal containing a radioactive calcium isotope, and the

amount of radioactive calcium which is then absorbed into the bloodstream from the gut is measured.

However, radioactive isotopes can be dangerous and scientists have been working with strontium, an element very similar to calcium, to develop an alternative technique. The approach developed from observations made in the 1960s that some children had strontium in their bones. The quantities were small, but were still much larger than normal.

The strontium was present as the radioactive isotope strontium-90, a product of nuclear fission. Its uptake into children's bones was thought to result from the increased atmospheric concentration of strontium-90 which accompanied the testing of nuclear weapons in the 1950s.

It revealed a very important fact for scientists, which is that strontium is taken up into bones during their formation as well as calcium. Normal, non-radioactive strontium can be analysed far more easily than calcium because strontium compounds give out a characteristic red light when they are placed in a flame. The intensity of this red light is a measure of how much strontium is present.

Scientists can therefore use non-radioactive strontium to detect the rate at which strontium is absorbed into the blood from the gut. They found that the rate of uptake of strontium was the same as the rate at which calcium was absorbed in tracer experiments. Using strontium is far safer than using a radioactive calcium isotope.

The ability to monitor patterns of absorption of calcium through the use of non-radioactive strontium should now lead to a greater understanding of calcium deficiencies and improve the treatment of bone disorders such as osteoporosis. [7]

1.4.9 Die Lösliche Gruppe

Die Lösliche Gruppe umfasst die Kationen, die mit den bisher verwendeten Reagenzien keine Niederschläge bilden (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+). Da NH_4^+ im Laufe des Trennungsgangs häufiger hinzugegeben wurde, macht ein Nachweis aus dem Zentrifugat der vorangegangenen Gruppe wenig Sinn. Es wird daher aus der US nachgewiesen (Austreiben mit NaOH).

Für Magnesium sollten wenigstens zwei Nachweise durchgeführt werden, um Eindeutigkeit zu gewährleisten. Die Alkalimetalle können durch Flammenfärbung der restlichen Lösung und eventuell Kalium als Perchlorat identifiziert werden.

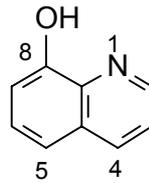
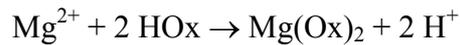
Führen Sie nun die folgenden Nachweisreaktionen an entsprechenden Salzen durch und bearbeiten Sie dann die 3. Lehranalyse.



1.4.9.1 Nachweis von Magnesium-Ionen (Mg^{2+})

1. Nachweis als Magnesiumoxinat

Magnesium bildet mit Oxin (8-Hydroxychinolin) einen sehr schwer löslichen grün-gelblichen Komplex. Der Niederschlag ballt sich beim Erwärmen zusammen.



8-Hydroxyquinolin

Durchführung:

Die AL wird mit verd. Ammoniak-Lösung versetzt und mit etwas NH_4Cl abgepuffert. Bei Zugabe von einigen Tr. Oxin-Lösung fällt ein *gelbgrüner, pulveriger* Niederschlag.

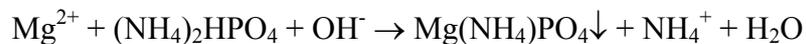
Fast alle Schwermetalle bilden mit Oxin ebenfalls schwerlösliche Niederschläge. Es muss daher auf eine saubere Trennung geachtet werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Zeichnen Sie den Magnesiumoxinat-Komplex.

2. Nachweis als Magnesiumammoniumphosphat

Magnesium kann auch mit Diammoniumhydrogenphosphat nachgewiesen werden.



Da Schwermetall-Ionen und die anderen Erdalkalimetall-Ionen auch Fällungen ergeben, müssen Sie vorher vollständig abgetrennt werden.

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines Mg-Salzes wird in wenig verd. Salzsäure gelöst. Es werden eine Mikrospatelspitze Ammoniumchlorid und einige Tropfen Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung zugegeben und langsam verd. Ammoniak-Lösung zugetropft, bis eine Fällung entsteht.

Die Kristallisation des ausfallenden Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrates, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, kann durch leichtes Erwärmen und Rühren beschleunigt werden, ist aber nach spätestens 5 Minuten abgeschlossen.

Unter dem Mikroskop sehen die Kristalle des *weißen* Niederschlags wie *Sargdeckel* aus.

1.4.9.2 Nachweis von Kalium-Ionen (K^+)

Kalium bildet wie alle Alkalimetalle kaum schwerlösliche Verbindungen. Es wird daher im Trennungsgang nicht gefällt, sondern hauptsächlich über die Flammenspektroskopie identifiziert. Eine andere Möglichkeit besteht über die Bildung des schwerlöslichen Kaliumperchlorats.

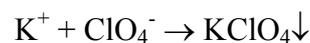
1. Nachweis durch Flammenfärbung

Siehe Vorproben!

2. Nachweis als Perchlorat

Durchführung:

Eine Mikrospatelspitze eines K-Salzes wird in wenig Wasser gelöst und mit ein Paar Tropfen konz. Perchlorsäure versetzt. Ein *weißer, kristalliner* Niederschlag von Kaliumperchlorat, der sich nach dem Aufschütteln in der dünnen Flüssigkeitsschicht an der Reagenzglaswand hochzieht, zeigt Kalium an.



Sind Ammonium- und Blei-Ionen vorhanden, so bilden diese ebenfalls Perchlorate, die jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung gehen.

Dieser Versuch ist auch gut unter dem Mikroskop durchzuführen. Dazu wird ein Tropfen des wässrigen Auszuges auf einen Objektträger gebracht, getrocknet und mit einem Tropfen Perchlorsäure versetzt. Nun wird schwach erwärmt und die gebildete Lösung auf dem Objektträger wieder abgekühlt. Die gebildeten rhombischen Kristalle sind deutlich zu erkennen.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Oxidationsstufe besitzt Chlor im Perchlorat?

1.4.9.3 Nachweis von Natrium-Ionen (Na^+)

Für Na-Ionen gilt als Alkalimetall ähnliches wie für K-Ionen. Der Nachweis erfolgt über die Flammenspektroskopie (s. Vorproben).

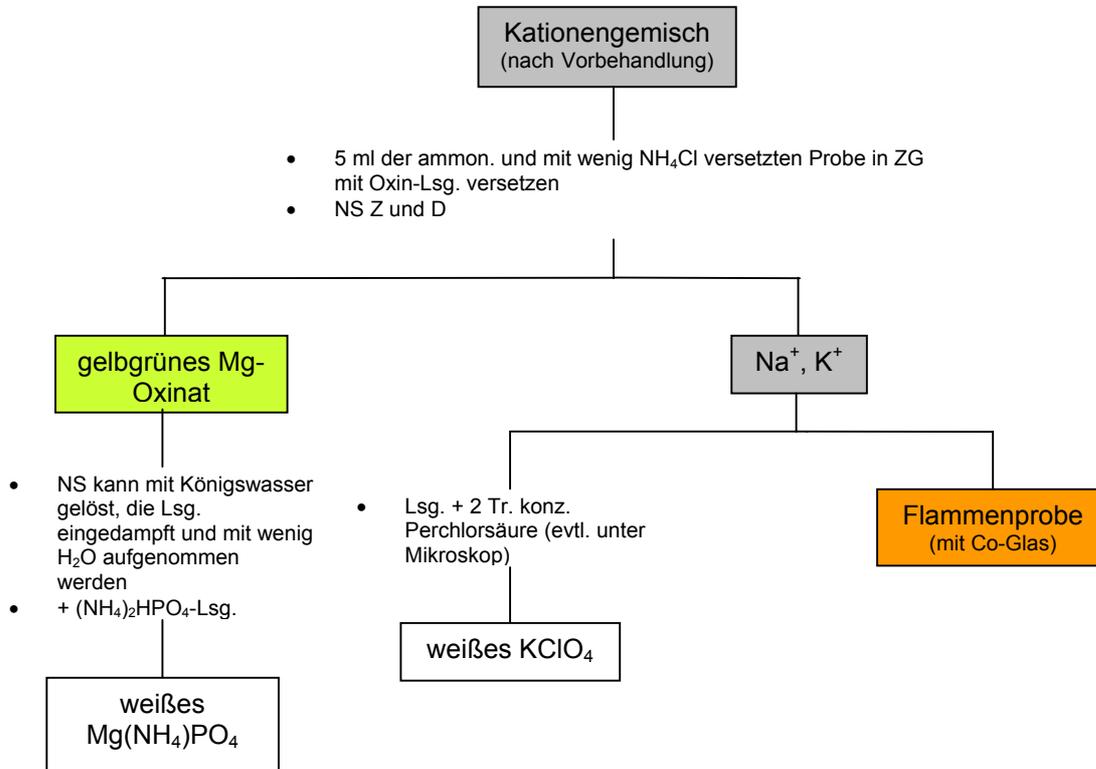
1.4.9.4 Nachweis von Ammonium-Ionen (NH_4^+)

Siehe Vorproben (mit NaOH).

1.4.9.5 Arbeitsgang der Löslichen Gruppe

Vorbehandlung:

Das Zentrifugat der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gruppe muss zunächst ammoniumfrei gekocht werden (s.oben).



Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

1.5 Analysen

1.5.1 Vollanalyse

9.-11. Halbttag

Nachdem Sie sämtliche Kationengruppen des Trennungsgangs kennen gelernt haben, soll es nun ihre Aufgabe sein, ein für Sie unbekanntes Analysengemisch auf Anionen und Kationen hin zu prüfen (4. Lehranalyse). Die Probe, die sie erhalten werden, wird 7-10 Ionen enthalten. Arbeiten Sie den Trennungsgang soweit wie nötig durch und weisen Sie möglichst alle Ionen sauber nach. Zeigen Sie dann die Nachweisergebnisse dem Assistenten. Geben Sie im Protokoll das Trennschema für Ihre Probe an.

1.5.2 Wiederholungsfragen

Zur Vertiefung dienen die folgenden Fragen, die Sie allein oder mit Ihren Kommilitonen beantworten können.

1. Mit welchem Reagenz wird das Aluminium-Ion zu Aluminiumhydroxid gefällt?
2. Aluminium-Ionen werden mit Morin-Lösung nachgewiesen. Welche Farbe besitzt die entstandene Fluoreszenz?
3. Welche Reaktion führt zu Thenards Blau?
4. Formulieren Sie die Verdrängungsreaktion, die zum Nachweis von Ammonium-Ionen dient.
5. Welche Flammenfärbung zeigen Barium-Ionen?
6. In welchem Lösungsmittel ist Bleichlorid löslich?
7. Wodurch unterscheidet sich Bleichromat von Silber- und Bariumchromat?
8. Welche Kationen stören den Nachweis von Calcium als Calciumcarbonat?
9. Welche Farben kann frisch gefälltes Eisen(II)-hydroxid annehmen?
10. Wie reagieren Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II)?
11. Welche Farbe verleihen Kalium-Ionen der Brennerflamme?
12. Was wird durch die Acetonzugabe beim Cobalt-Nachweis mit Ammoniumthiocyanat bewirkt?
13. Welches Reagenz reagiert mit Magnesium-Ionen zu sargdeckelähnlichen Kristallen?
14. Wie ist das Alkalimanganat nach der Oxidationsschmelze auf Mangan-Ionen gefärbt?
15. Wie können Magnesium-Ionen von Mangan-Ionen nach der Fällung mit Ammoniumhydrogenphosphat unterschieden werden?
16. Welches Oxidationsmittel oxidiert Mangan(II)-Ionen zu Mangan(VII)-Ionen?
17. Welche Flammenfärbung zeigen Natrium-Ionen?
18. Wie heißt das organische Fällungsmittel, das mit Nickel-Ionen einen himbeerroten Niederschlag ergibt?
19. Womit kann Silberchlorid komplex gelöst werden?
20. Wie heißt die stark verdünnte Lösung, die zum Zink-Nachweis als Rinmanns Grün verwendet wird?
21. Welche Farbe hat ZnS?
22. Welches der Kaliumhexacyanoferrate wird zum Zink-Nachweis eingesetzt?

1.5.3 Analyse einer Münzlegierung oder eines Erfrischungsgetränks

12. Halbttag

Mit der qualitativen Analyse können nicht nur für Sie abstrakte Pulverproben untersucht werden, sondern auch viele für Sie bekannte Materialien wie z.B. eine Münze, Mineralwasser, Cola etc..

Suchen Sie sich einfach aus, was sie untersuchen möchten und führen Sie daran eine qualitative Analyse durch. [8]

1.5.3.1 Analyse einer Münzlegierung

Weisen Sie in einer ausländischen Münze, die Sie sich selbst besorgt haben, möglichst viele Legierungskomponenten nach. Geben Sie im Bericht ihre Münze, alle von Ihnen durchgeführten Schritte der Trennung und die gefundenen Komponenten an.

Hinweise:

Mit den Ihnen zur Verfügung stehenden Methoden (mit Ausnahme der Flammenfärbung) kann nur das nachgewiesen werden, was in Lösung vorliegt. Beim Lösen der Münze wird die AL jedoch oft zu konzentriert, deshalb sollten Sie stets nur anlösen oder mit verd. Säuren verdünnen. Die für Münzzwecke meistens verwendeten Metalle sind mit Ausnahme von Gold in HCl und/oder HNO₃ löslich. Beim Lösen in HCl entwickelt sich meistens H₂, beim Lösen in HNO₃ nitrose Gase. Zu beachten sind die bei Verwendung von konz. Säuren bei einigen Metallen eintretende Passivierung sowie die mögliche Bildung von Schutzschichten.

Durchführung:

Führen Sie nacheinander im Abzug Löseversuche mit verd. Salzsäure, konz. Salzsäure, verd. Salpetersäure und konz. Salpetersäure durch und beobachten Sie jeweils Farbveränderungen (Aqua- oder Chlorokomplexe). Dekantieren Sie jeweils die überstehende Lösung ab (*Vorsicht: Beim Herausziehen der Münze mit einer Pinzette würde diese von der Säure angelöst und Sie hätten am Schluss unter Umständen die Pinzette anstelle der Münze analysiert!*) und waschen Sie die Münze zweimal mit Wasser. Nach dem Abtrocknen der Münze können Sie die nächste Säure versuchen.

Wenn Sie bei einer der Säuren den Eindruck haben, die Münze habe sich teilweise gelöst, so kann die überstehende Lösung analysiert werden. Da zu saure Lösungen für viele Nachweisreaktionen nicht von Vorteil sind, wird die überstehende Lösung vor der Untersuchung zum Vertreiben überschüssiger Säure stark eingeengt (nicht bis zur Trockne!) und anschließend mit Wasser verdünnt. (Bei zu starker Verdünnung können von einigen Metallkationen basische Salze ausfallen.)

Überlegen Sie sich vor Durchführung der Analyse, welche Metalle bei Ihrer Münze überhaupt in Frage kommen, und beginnen Sie dann mit der Analyse bei der entsprechenden Kationengruppe.

Vorsicht:

Da die Konzentration der Ionen hier unter Umständen größer als 0,05 mol/l ist, fallen bei pH = 0,5 evtl. auch schon Sulfide der (NH₄)₂S-Gruppe aus. In diesem Fall sollten Sie besonders gut auf die Farben der Sulfide achten und evtl. vor der Sulfidfällung die Lösung etwas verdünnen.

Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Vollanalyse“ gegeben.

1.5.3.2 Anionennachweis in Erfrischungsgetränken

Weisen Sie Anionen in einem von Ihnen selbst besorgten Erfrischungsgetränk nach (hochmineralisiertes Mineralwasser, Cola oder isotonisches Getränk).

Geben Sie im Protokoll Ihr Getränk, die gefundenen Anionen (evtl. auch Kationen) sowie die Nachweisschritte an. Diskutieren Sie evtl. aufgetretene Schwierigkeiten.

A) Mineralwasser

Durchführung:

Dampfen Sie zu Beginn etwa 100 bis 200 ml Mineralwasser vorsichtig ein, um eine angereicherte Probe zu erhalten; damit vertreiben Sie auch gleichzeitig einen großen Teil der Kohlensäure. Falls beim Eindampfen Krusten entstehen, stoßen Sie diese mit einem Glasstab in die flüssige Phase zurück. Eventuell können Sie zur besseren Löslichkeit diese Kruste mit etwas HCl ansäuern.

Versuchen Sie anschließend, möglichst viele Anionen (und Kationen) nachzuweisen; vielleicht hilft Ihnen das Etikett weiter. Versuchen Sie, die in hoher Konzentration vorhandenen Ionen auch direkt ohne Aufkonzentrierung nachzuweisen. Sie erhalten so einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Nachweise.

B) Cola-Getränk

Durchführung:

Hier geht es vor allem darum, die praktisch allen Cola-Getränken zugesetzte Phosphorsäure nachzuweisen. Da gerade die Phosphatnachweise mit Farbeffekten arbeiten, ist eine teilweise Entfärbung der Probe wünschenswert.

Entnehmen Sie der Flasche gleich nach dem Öffnen eine Probe von 50 ml Volumen und messen Sie deren pH-Wert mit dem pH-Meter. Bringen Sie diese Probe anschließend unter Rühren (Magnetrührer mit Heizplatte) für kurze Zeit zum Sieden, um die Kohlensäure zu vertreiben. Bringen Sie anschließend die Probe, wenn nötig, mit entmin. Wasser wieder auf ein Totalvolumen von 50 ml und messen Sie nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur deren pH-Wert erneut.

Versetzen Sie eine Probe von ungefähr 100 ml Cola mit einem Löffel Aktivkohle und kochen Sie 10 bis 15 Minuten. Filtrieren durch eine Watteschicht ergibt nach dem Kochen eine für die Analyse brauchbare Probe (Filtration evtl. 1-2 mal wiederholen).

Führen Sie mit der entfärbten Probe anschließend einen Phosphat-Nachweis durch.

C) Isotonisches Getränk

Isotonische Getränke enthalten u.a. Mineralsalze, deren Konzentrationen beim gemäß Packungsaufdruck aus Pulver zubereiteten Getränk denjenigen in menschlichen Körperflüssigkeiten entsprechen.

Durchführung:

Stellen Sie sich durch Auflösen in wenig Wasser eine möglichst konzentrierte Probenlösung des isotonischen Getränks her und versuchen Sie, möglichst viele Kationen und Anionen nachzuweisen. Besonders gut gelungene Nachweise können Sie auch mit einer gemäß Packungsaufdruck zubereiteten, „trinkfertigen“ Probe versuchen.

Entsorgung:

Sämtliche Reste werden in den Behälter „Sodauszug“ gegeben.

13. Halbtage

Reserve!

1.6 Entsorgung

14. Halbtage

Im Laufe der vergangenen Praktikumstage haben Sie eine Menge Chemikalienabfälle produziert, die mit ein paar Handgriffen in unproblematische Lösungen und reduzierte Sonderabfälle umgewandelt werden können. Dies sollen Sie nun nach dem Verursacherprinzip erledigen. Die Lösungen der Abfallbehälter „Sodauszug“ und „Vollanalyse“ werden dazu nach folgenden Vorschriften aufgearbeitet. [9]

1. Entsorgung der Reste „Sodauszug“

Durchführung:

Die Lösung wird zunächst von unlöslichen Anteilen (z.B. BaSO_4 , Silberhalogenide etc.) durch Absaugen befreit. Der Filtrerrückstand kommt zu den Feststoffabfällen.

Zum Filtrat wird unter Rühren eine 15 %ige Suspension von fein zermörsertem Calciumoxid in Wasser (Kalkmilch) portionsweise gegeben, bis ein pH-Wert von 8-9 resultiert.

Vorsicht: Die pH-Einstellung erfolgt mit steigendem pH-Wert immer langsamer, weil der suspendierte CaO-Feststoff nur ganz langsam abreagiert (warum?). Daher ist es ratsam, zunächst innerhalb von 10 Minuten nur soviel Kalkmilch zuzugeben, bis ein pH-Wert von 5-6 vorliegt, und mindestens eine Stunde rühren zu lassen. Dann wird noch etwas Kalkmilch nachdosiert und erneut gerührt, bis ein konstanter pH-Wert erreicht ist. Nur so kann verhindert werden, dass durch Nachreaktion von überschüssigem CaO ein zu alkalisches Medium resultiert. Wenn der endgültige pH-Wert erreicht ist, wird noch etwa eine Stunde nachgerührt (ggf. eine Nacht stehen gelassen) und abgesaugt.

Der Filtrerrückstand wird zu den Feststoffabfällen, das Filtrat (es sollte klar und farblos sein) in den Ausguss gegeben.

Erklärung: Durch die Kalkmilch werden Fluorid-Ionen als Fluorapatit (CaF_2) und Metall-Ionen als Hydroxide bzw. Oxidhydrate gefällt.

2. Entsorgung der Reste „Vollanalyse“

Die gesammelten Reste enthalten besonders giftige Substanzen, so dass eine sorgfältige Konditionierung nötig ist, die der Chemie der Ionen Rechnung trägt und zu ihrer quantitativen Eliminierung führt. Wichtige Punkte sind:

- Sechswertiges Chrom muss zu dreiwertigem reduziert werden, denn nur in dieser Form kann es nachher als Hydroxid gefällt werden.
- Ni- und Co-Ionen sind im schwach alkalischen Medium in Gegenwart von Ammoniak (Ammoniumsalze spielen im Trennungsgang schließlich eine große Rolle und liegen daher immer vor!) nicht oder nicht vollständig als Hydroxide fällbar, sondern bleiben als Amminkomplexe in Lösung. Erst bei Zugabe von Na_2S sind die Elemente aus ihren Komplexen heraus als Sulfide zu fällen. Überschüssiges Sulfid ist nun seinerseits ein stark

wassergefährdender Stoff, der aber anschließend leicht oxidativ, z.B. mit FeCl_3 , zerstört werden kann.

- Eine Endreinigung von $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{S}$ -behandelten Abwässern mittels Ionenaustauschern, insbesondere auf Basis von Polystyrol-fixierter Iminodiessigsäure, ist Stand der Technik. Durch die Behandlung gelingt es in der Regel, die Konzentrationen der Metalle unter die erlaubten Einleitgrenzen abzusenken.

Im Praktikum werden bei der Durchführung der Konditionierungsversuche gelegentlich Probleme mit der Filtrierbarkeit der Niederschläge auftreten. Sehr feine Niederschläge laufen – insbesondere beim Absaugen – durch die Filter. In diesem Fall ist es ratsam, die Niederschläge zuerst absitzen zu lassen, die überstehende Lösung abzudekantieren und die Rückstände nicht abzufiltrieren, sondern zu zentrifugieren.

Alternativ kann die feine Suspension auch mit Aktivkohlepulver gekocht und heiß filtriert werden. In der Regel haften die kleinen Hydroxid- oder Sulfidpartikel an den größeren Kohleteilchen.

Korrekt behandelte Reste müssen klar und farblos sein. Es sollte jedoch nicht versäumt werden, stichprobenartig die Abwesenheit einiger ursprünglich vorhandener Kationen zu beweisen.

Durchführung:

Die gesammelten Reste werden durch Absaugen von unlöslichen Bestandteilen befreit.

Zu dem Filtrat, dessen pH-Wert kleiner als 2 sein muss, werden pro Liter 500 mg FeSO_4 gegeben. Es wird 15 Minuten gerührt. Dann wird soviel 30 %ige Natronlauge zudosiert, bis der pH-Wert auf 8-9 gestiegen ist. Nach 15 Minuten Rühren wird abgesaugt und der Filterkuchen zu den Feststoffabfällen gegeben.

Das Filtrat wird pro Liter mit 1,5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach 15 Minuten wird 1 ml Probe gezogen, diese filtriert oder zentrifugiert und die Lösung auf Sulfid-Überschuss geprüft. Dazu wird ein Tropfen 3 %ige CuSO_4 -Lösung zugesetzt. Fällt schwarzes CuS aus, liegt ein S^{2-} -Überschuss vor und der Konditionierungsversuch kann fortgesetzt werden. Fällt jedoch hellblaues $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aus, muss weiteres Na_2S zugegeben und der Test auf Sulfid nach einigen Minuten wiederholt werden.

Die gesamte Reaktionsmischung der Sulfidfällung wird abgesaugt und pro Liter Filtrat 2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben.



Nach 10 Minuten Rühren wird kontrolliert, ob der pH-Wert noch zwischen 7 und 9 liegt, sonst muss mit NaOH korrigiert werden. Nach weiteren 15 Minuten Rühren wird abgesaugt und der Filterkuchen zu den Feststoffabfällen gegeben. Sollte an dieser Stelle das Filtrat noch stark gefärbt sein (dies ist oft bei der Bildung von Polysulfiden der Fall), wird die Lösung mit einem Teelöffel Aktivkohlepulver versetzt, 15 Minuten gerührt und wieder abgesaugt. Die Lösung muss nun entfärbt sein.

Abschließend wird das Filtrat pro Liter mit 1,5 g Ionenaustauscher, z.B. Amberlite IRC-718, versetzt und zwei Stunden gerührt oder über Nacht stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und das Filtrat, falls es klar und farblos ist, in den Ausguss geschüttet.

Hinweis: Falls bei der Analyse organische Farbstoffe wie Morin, Alizarin S oder Phenolphthalein verwendet wurden, kann das Filtrat leicht gefärbt sein. In diesem Fall empfiehlt es sich, das Filtrat mit einem Teelöffel pulverförmiger Aktivkohle zu versetzen, einige Zeit zu rühren und zu filtrieren. In der Regel resultiert eine Farbaufhellung. (Die Aktivkohle-Behandlung ist auch ratsam, wenn das Filtrat durch Kolloide getrübt ist (s.o.).)

Fragen und Aufgaben:

1. Was bewirkt die Zugabe von FeSO_4 ?
2. Warum kann Sulfid von FeCl_3 oxidiert werden? Begründen Sie Ihre Antwort mit den Elektrodenpotentialen.
3. Schlagen Sie in der Fachliteratur (z.B. Römpp Chemie-Lexikon) nach, was man unter Aktivkohle und Kolloide versteht und wie Amberlite aussieht.

2 Lernzirkel: Stoffe – ihre Eigenschaften, ihr Vorkommen und ihre Verwendung

15.-19. Halbtage

Wie im vergangenen Semester sollen Sie auch diesmal wieder einen *Lernzirkel (Stationenarbeit)* durchführen. Hier wird es um verschiedene Stoffe gehen. Sie werden dabei eine Menge über deren Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung erfahren. Teilen Sie sich in kleine Gruppen auf. Für die sieben Stationen haben Sie insgesamt fünf Praktikumstage Zeit.

Sofern nicht anders angegeben, entstammen die folgenden Materialien den Büchern:

- [10] Blume, R. et al., *Chemie für Gymnasien, Sek. I, Cornelsen, Berlin 1996*
- [11] Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), *Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993*
- [12] Tausch, M. (Hrsg.), *Chemie S I Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1996*
- [13] Tausch, M. (Hrsg.), *Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993*

Protokolle:

Fassen Sie für jeden Versuch zusammen, was Sie gemacht haben. Vergessen Sie nicht, Beobachtungen zu beschreiben, entsprechende Reaktionsgleichungen aufzustellen und alle Fragen und Aufgaben zu bearbeiten.

2.1 Stationsübersicht

Station	Titel	Erledigt
Station 1	Luft – eine wichtige Ressource	
Station 2	Alkali- und Erdalkalimetalle – alleine trifft man sie selten an	
Station 3	Edelgase – kaum zur Reaktion bereit	
Station 4	Anorganische Werkstoffe – Mörtel, Glas, Graphit & Co	
Station 5	Beispiele industrieller Grundchemikalien	
Station 6	Halogene – Elemente des Meeres	
Station 7	Metalle – Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	

2.2 Arbeitsmaterialien

Station 1: Luft – eine wichtige Ressource

1.1 Die Inhaltsstoffe der Luft

Auch wenn wir vielleicht Sauerstoff als den wichtigsten Inhaltsstoff der Luft ansehen, macht er lange nicht den größten Anteil aus. Um zu erfahren, wie viel Sauerstoff sich in der uns umgebenden Luft befindet, oxidieren wir Eisen in einem begrenzten Luftvolumen. Das Eisen muss dabei im Überschuss vorliegen.

Versuch 1: Messung des Sauerstoffanteils der Luft mit dem Kolbenprober

Geräte und Chemikalien:

2 Kolbenprober mit Hahn, Verbrennungsrohr (\varnothing 8 mm, 20-25 cm lang), Brenner, 2 Stative mit Klemmen, 2 kurze Schlauchstücke, entfettete Stahlwolle

Durchführung:

Das Verbrennungsrohr wird mit Stahlwolle auf einer Länge von etwa 15 cm gepackt, jedoch nicht zu dicht. Das Verbrennungsrohr wird mit der Eisenwolle gewogen und dann die Apparatur nach Abbildung 2.1 aufgebaut. In den einen Kolbenprober werden genau 100 ml Luft gefüllt. Wird nun die Luft mehrmals in den anderen Kolbenprober überführt, darf sich das Volumen nicht ändern. Ansonsten ist die Apparatur undicht.

Dann wird das Verbrennungsrohr zunächst an einer Stelle mit dem Brenner kräftig erhitzt. Sobald die Stahlwolle zu glühen anfängt, wird der Brenner entfernt und Luft darüber geleitet. Dann wird an einer anderen Stelle erwärmt und der Vorgang mehrmals wiederholt, bis sich das Luftvolumen nicht mehr ändert.

Nach dem Abkühlen werden der Volumenstand gemessen und das Verbrennungsrohr gewogen. Die Masse des verbrauchten Gasvolumens sollte der Massenzunahme der Stahlwolle entsprechen. Führen Sie entsprechende Rechnungen durch!

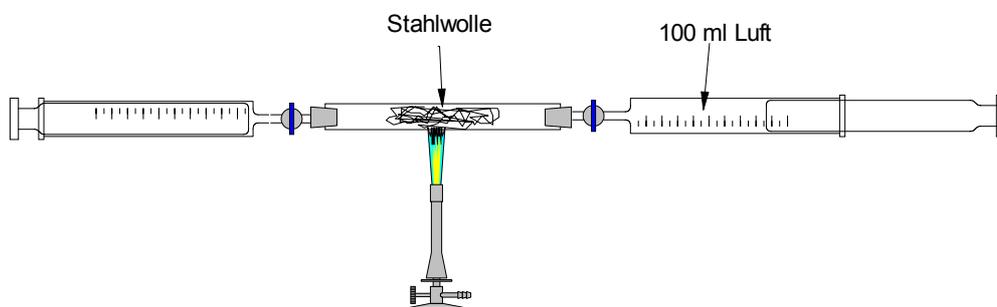


Abb. 2.1 Eisen-Oxidation in begrenztem Luftvolumen.

Zum Umgang mit Kolbenprobern:

Kolbenprober sind durch ihre normgeschliffenen Kolben sehr teuer. Man sollte daher vorsichtig mit ihnen umgehen. Halten Sie den Kolbenprober nie so, dass der Kolben herausrutschen kann. Weitere Hinweise erhalten Sie vor Ort. Fragen Sie die Assistenten!

Entsorgung:

Die Stahlwolle wird verworfen.

Versuch 2: Prüfen des Restgases**Geräte und Chemikalien:**

beide Kolbenprober aus vorherigem Versuch, Becherglas (100 ml) mit Teelicht

Durchführung:

In den leeren Kolbenprober wird etwas frische Luft gesogen. Die Luft wird vorsichtig auf den Boden des Becherglases gedrückt, ohne die Flamme des Teelichts auszupusten.

Analog geht man mit dem Restgas aus dem vorherigen Versuch vor. Was beobachten Sie?

Die Experimente ergeben, dass Sauerstoff etwa ein Fünftel der Luft ausmacht. Ist Sauerstoff nicht mehr in der Luft enthalten, wie dies bei Versuch 2 der Fall war, kann eine Verbrennung nicht mehr erfolgen. Die Flamme erstickt.

Abbildung 2.2 zeigt die Hauptbestandteile der Luft. Neben Stickstoff, Sauerstoff und Argon sind noch Kohlendioxid mit einem Anteil von 0,035 % und in noch geringerem Maße Neon, Krypton und Xenon in der Luft enthalten.

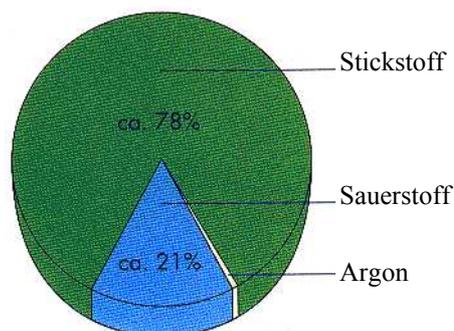


Abb. 2.2 Hauptkomponenten der Luft.

Versuch 3: Nachweis von CO₂ in der Luft

Geräte und Chemikalien:

Gaswaschflasche, Kalkwasser, Wasserstrahlpumpe

Durchführung:

Gemäß Abbildung 2.3 wird Luft so lange in das Kalkwasser gesogen, bis es sich trübt (Dauer ca. 20 min.).

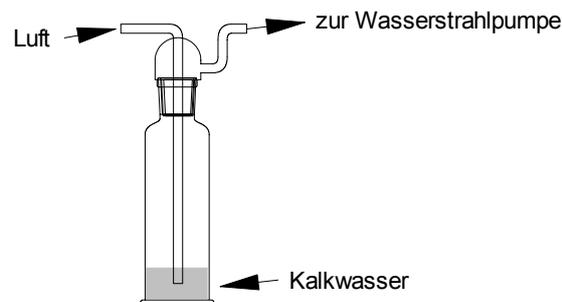


Abb. 2.3 Nachweis von CO₂.

Entsorgung:

Das Kalkwasser kann verworfen werden.

STECKBRIEF SAUERSTOFF	STECKBRIEF STICKSTOFF
<ul style="list-style-type: none"> geruchloses, geschmackloses, farbloses Gas, schwerer als Luft Dichte bei 20 °C: $\rho = 1,33 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Siedetemperatur: -183 °C Schmelztemperatur: -219 °C brennt nicht, unterhält die Verbrennung, reagiert mit fast allen Stoffen und bildet Oxide löst sich geringfügig in Wasser (bei 20 °C $31 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$) wurde im Jahr 1773 vom Schweden C. W. SCHEELE und im Jahr 1774 vom Engländer J. PRIESTLEY entdeckt und im Jahr 1779 von A. LAVOISIER benannt Nachweis: Glimmspanprobe 	<ul style="list-style-type: none"> geruchloses, geschmackloses, farbloses Gas, leichter als Luft Dichte bei 20 °C: $\rho = 1,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Siedetemperatur: -196 °C Schmelztemperatur: -218 °C brennt nicht, unterhält die Verbrennung nicht, sehr reaktionsträge (kann jedoch von einigen Mikroorganismen im Boden aufgenommen werden) löst sich geringfügig in Wasser (bei 20 °C $23 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$) wurde im Jahr 1772 von H. CAVENDISH und D. RUTHERFORD entdeckt und im Jahr 1787 von A. LAVOISIER benannt Nachweis: brennender Glimmspan erlischt (kein spezifischer Nachweis)

Abb. 2.4 Steckbriefe von Sauerstoff und Stickstoff.

In der Technik trennt man die Gase der Luft durch *Destillation verflüssigter Luft*. CARL VON LINDE entwickelte im Jahre 1876 das nach ihm benannte Verfahren zur **Luftverflüssigung**. Hierbei drückt eine Pumpe (1) (Abbildung 2.5) die Luft zusammen und verdichtet sie. Bei

diesem Vorgang erwärmt sich die Luft. Die Wärme wird durch einen Kühler (2) abgeführt. Kühlwasser übernimmt die Wärme. Die verdichtete, abgekühlte Luft wird ein weiteres Mal mit kalter Luft gekühlt, die aus dem Behälter B zurückkommt. Beim Ausströmen durch das Ventil (4) in den Behälter B dehnt sich die Luft aus, sie wird entspannt. Dabei kühlt sie sich erneut stark ab. Die Vorgänge (1) bis (4) werden im Kreisprozess wiederholt. Im Behälter B stellt sich die Temperatur ein, bei der Luft zur Flüssigkeit kondensiert (-196 °C). Die Kondensationswärme wird durch das Kühlwasser abgeführt.

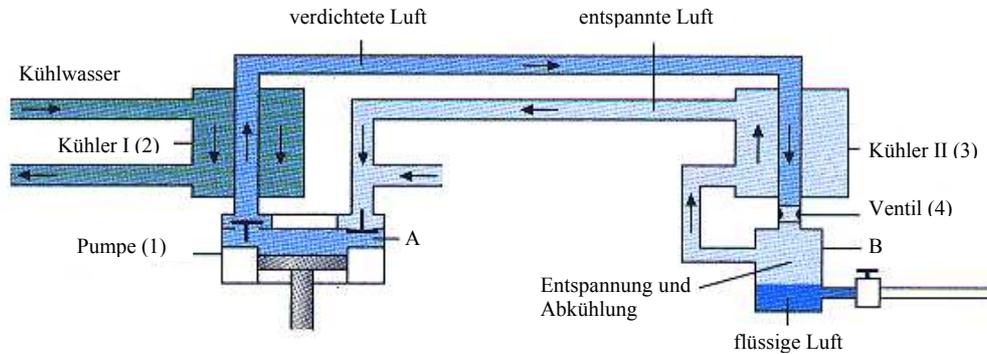


Abb. 2.5 Linde-Verfahren.

Exkurs

Verflüssigung von Gasen

Will man Gase verflüssigen, so kann man beispielsweise die Temperatur so stark erniedrigen, dass die Bewegung der Gasteilchen verlangsamt wird und die einzelnen Moleküle oder Atome nicht mehr ihre gegenseitige Anziehungskraft überwinden können. Die Folge ist, dass sich die Teilchen aneinander lagern und dadurch das Gas kondensiert.

Eine weitere Möglichkeit der Gasverflüssigung nutzt den Zusammenhang zwischen der Temperatur der Gasmoleküle und ihrer Geschwindigkeit aus. Da eine geringere Molekülgeschwindigkeit mit einer niedrigeren Temperatur gleichbedeutend ist, kann man ein Gas durch Abbremsen der Teilchenbewegung abkühlen. Die Teilchen werden nun dadurch abgebremst, dass ihr Abstand durch Expansion des Gases vergrößert wird. Die Anziehungskräfte der Teilchen untereinander werden so schwächer, wodurch diese weniger beschleunigt und somit abgebremst werden. Dieser Effekt wird nach seinen Entdeckern **Joule-Thomson-Effekt** genannt. Man kann diesen Effekt selbst nachempfinden, wenn man eine Flasche mit kohlendioxidhaltigem Mineralwasser öffnet. Durch Öffnen der Flasche kann Kohlendioxid entweichen und somit expandieren. Die Folge ist, dass der Flaschenhals sich abkühlt und sogar Wasser aus der Luft kondensiert, was als „Dampf“ zu sehen ist. Probieren Sie dies einfach mal aus!

Fragen und Aufgaben:

1. Warum können die Gase der Luft durch Destillation voneinander getrennt werden. Informieren Sie sich über den Aufbau einer solchen Destillationsanlage.

2. Ein Behälter mit flüssiger Luft wurde einige Zeit offen stehen gelassen. Danach wurde die sehr kalte Flüssigkeit auf glühende Kohle gegossen. Die Kohle brannte lichterloh. Erklären Sie den Sachverhalt.
3. Ein Mensch verbraucht am Tag etwa 900 g (650 l) Sauerstoff. Berechnen Sie den stündlichen Bedarf an Sauerstoff in einem Klassenraum mit 25 Schülern und einer Lehrkraft.

1.2 Dicke Luft

Als dick bezeichnet wird Luft, wenn sie voller Zigarettenrauch, Staub oder Nebel ist. Aber auch Luft, die unseren Augen sauber erscheint, kann dem Körper schaden, selbst dann, wenn uns die Nase nicht davor warnt. So liest man z.B. in der Zeitung manchmal von tödlichen Vergiftungen mit dem farb- und geruchlosen *Kohlenstoffmonoxid*. Es bildet sich neben Kohlenstoffdioxid bei der Verbrennung von Kohle oder Benzin. Andere Luftschadstoffe, über die uns die Medien häufig informieren, sind Stickstoffoxide – allgemein als NO_x bezeichnet –, Schwefeldioxid und Ozon, wobei letzteres noch später näher beleuchtet werden soll.

Die Luftzusammensetzung verändert sich ständig durch natürliche Vorgänge. Kohlenstoffdioxid wird von den Pflanzen bei der *Photosynthese* gebunden und bei der *Atmung* von Lebewesen freigesetzt. Bei Vulkanausbrüchen gelangen riesige Mengen an Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff und anderen Gasen in die Atmosphäre. Wenn es bei Gewittern blitzt, entstehen erhebliche Mengen an Stickstoffoxiden. Aber auch der Mensch trägt durch eine ganze Reihe von Tätigkeiten zur Veränderung der Luftzusammensetzung bei: Die intensive Nutzung von fossilen Brennstoffen (Kohle, Erdöl, Erdgas), die Brandrodung, der Landbau und die Tierhaltung sowie die Verwendung von Chemikalien z.B. bei der chemischen Reinigung sind wichtige Quellen für **anthropogene Schadstoffe**. Leider verschlechtert sich die Luftqualität dadurch erheblich.

Man bezeichnet alle Schadstoffe, die in die Luft abgegeben werden, als **Emissionen**. Die dann auf den Menschen und die Umwelt tatsächlich einwirkenden Schadstoffe nennt man **Immissionen**. Die Verminderung der anthropogenen Emissionen selbst bei steigender wirtschaftlicher Tätigkeit ist heute vorrangig. Dabei werden beispielsweise aus den Rauchgasen der Kohlekraftwerke der Staub in **Elektrofiltern** festgehalten. Schwefeldioxid und Stickstoffoxide entfernt man durch chemische Umwandlungen, durch die so genannte **Entschwefelung** und **Entstickung**. Aus Schwefeldioxid gewinnt man dabei Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), der als Baumaterial verwendet wird, Stickstoffoxide werden zu elementarem Stickstoff umgewandelt. Bei Automotoren, die die wichtigsten Verursacher von Kohlenstoffmonoxid- und Stickstoffoxid-Emissionen sind, werden die Schadstoffe mit Hilfe eines geregelten **Abgaskatalysators** in Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Wasser umgewandelt.

Versuch 1: Nachweis von Verbrennungsprodukten

Geräte und Chemikalien:

3 Porzellanschalen, Trichter, 2 Gaswaschflaschen, Reagenzglas mit Ansatz und durchbohrtem Stopfen, Wasserstrahlpumpe, rechtwinkliges Glasrohr, 3 Schlauchstücke, Gasbrenner, Schwefel, Benzin, Braunkohle, Feuerzeug, Fuchsin-Lösung, Kalkwasser

Durchführung:

Führen Sie diesen Versuch im Abzug durch!

Die Apparatur wird wie in Abbildung 2.6 aufgebaut. Etwas Schwefel wird mit der Brennerflamme entzündet und die Verbrennungsprodukte durch die Gaswaschflaschen gesaugt. Die Farbänderungen der Lösungen werden beobachtet. Sollte die Entfärbung der Fuchsin-Lösung zu langsam erfolgen, sollte eventuell die Gaswaschflasche durch ein Reagenzglas mit Ansatz, in das das Gasableitungsrohr eintaucht, ausgetauscht werden. Man benötigt dann weniger Fuchsin-Lösung, die damit schneller entfärbt wird.

Der Versuch wird mit Benzin, Braunkohle und Butangas (Feuerzeug) wiederholt. Dabei müssen die Fuchsin-Lösung und das Kalkwasser stets erneuert werden.

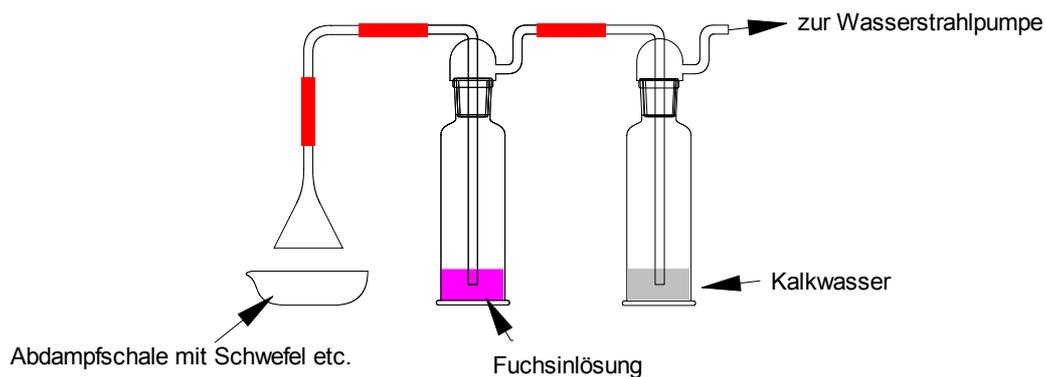
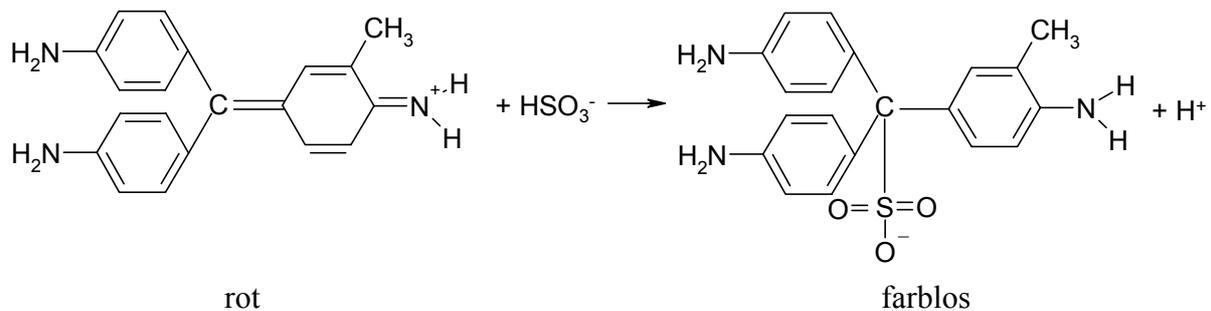


Abb. 2.6 Nachweis von Verbrennungsprodukten.

Hinweis:

Fuchsin dient als Nachweisreagenz für SO_2 bzw. SO_3^{2-} .

**Entsorgung:**

Der Schwefel wird für Versuch 3 aufbewahrt. Die Kohle wird verworfen und das Benzin im Abzug vollständig verbrannt. Die Fuchsin-Lösung und das Kalkwasser werden in den Abguss gespült.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Was ist demnach in den einzelnen Brennstoffen enthalten?
3. SO_2 lässt sich nicht nur mit Fuchsin nachweisen, sondern auch mit einer mit H_2O_2 versetzten Bariumchlorid-Lösung oder mit einer Iod-Stärke-Lösung. Formulieren Sie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen.

4. Neben Schwefel- und Kohlendioxid kann man bei Verbrennungen auch Stickstoffoxide erhalten. Letztere entstehen aber auch bei Gewittern. Wie ist dies möglich?
5. Wie reagieren SO_2 , CO_2 und NO_2 mit Regenwasser (Reaktionsgleichungen!)? Was hat das zur Folge?
6. NO_2 ist ein braunes, stechend riechendes, giftiges Gas. Warum kommen Vergiftungen mit Stickstoffdioxid seltener vor als Vergiftungen mit Kohlenstoffmonoxid?
7. Wie kann man NO_2 im Labor herstellen? Mit welchem Molekül steht es im Gleichgewicht (*Wiederholung: Chemisches Gleichgewicht*)?

Versuch 2: Modellversuch für einen Elektrofilter

Geräte und Chemikalien:

Luftballon, Wolllappen, rußende Kerze

Durchführung:

Reiben Sie einen aufgeblasenen Luftballon mit einem Wolllappen und halten Sie ihn in die Nähe einer ausgeblasenen Kerze. Beobachten Sie den Kerzenrauch.

Fragen und Aufgaben:

1. Erklären Sie Ihre Beobachtung.

Versuch 3: Modellversuch für eine Rauchgasentschwefelung

Geräte und Chemikalien:

Porzellanschale, Trichter, rechtwinkliges Glasrohr, 3 Schlauchstücke, 2 Gaswaschflaschen, Wasserstrahlpumpe, Schwefel, Calciumcarbonat, Wasserstoffperoxid-Lösung (3 %ig), Spatel, Becherglas, Brenner

Durchführung:

Führen Sie diesen Versuch im Abzug durch!

Es wird eine Suspension von Calciumcarbonat bereitet, mit ein paar Tropfen Wasserstoffperoxid versetzt und in die Gaswaschflasche gegeben. Dann wird die Apparatur analog zu Versuch 1 aufgebaut, wobei sich diesmal in der ersten Flasche die Kalksuspension und in der zweiten Flasche die Fuchsinlösung befinden. Der Schwefel wird entzündet und das Schwefeldioxid durch die beiden Gaswaschflaschen geleitet.

Entsorgung:

Der Schwefel, die Kalksuspension und die Fuchsinlösung können verworfen werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktionen laufen ab?
2. Wie heißt das Endprodukt in der ersten Gaswaschflasche und was kann damit gemacht werden?
3. Informieren Sie sich in der Fachliteratur über Anlagen zur Rauchgasreinigung.

Der geregelte Dreiwegkatalysator

Der ständig zunehmende Verkehr in hoch industrialisierten Ländern hat Maßnahmen für eine Schadstoffreduzierung in den Autoabgasen unumgänglich gemacht.

Mit dem geregelten Dreiwegkatalysator können in den Abgasen die Schadstoffe Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxid und nitrose Gase zu *Kohlenstoffdioxid*, *Wasserdampf* und *elementarem Stickstoff* umgewandelt werden.

Der Katalysator besteht aus einem keramischen Wabenkörper (z.B. aus Magnesiumaluminiumsilikat), der zur Vergrößerung der Oberfläche mit Aluminiumoxid überzogen ist. Diese Oberfläche wird neben den Edelmetallen Platin, Palladium und Rhodium mit verschiedenen Oxiden belegt. Dadurch wird eine simultane Umsetzung der Schadstoffe (Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen/Reduktion der nitrosen Gase) erreicht. Die Regelung erfolgt über die Lambda-Sonde, die den Sauerstoff-Gehalt im Abgas vor dem Katalysator misst. Sie arbeitet wie ein Konzentrationselement. Sie misst die Potentialdifferenz, die sich durch den Konzentrationsunterschied des Sauerstoffs im Abgas und in der Luft an den Elektroden einstellt.

Dadurch kann eine Steuerung der Kraftstoff-Luft-Gemischbildung in einem sehr engen Bereich erfolgen. Unter diesen Bedingungen werden hohe Schadstoff-Umsätze im Katalysator erreicht.

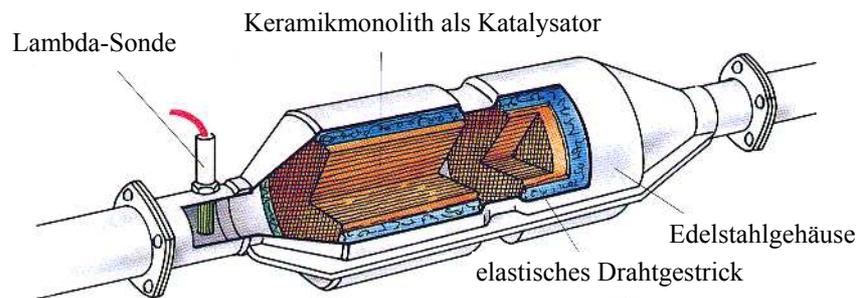


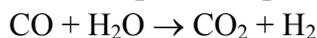
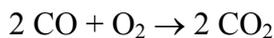
Abb. 2.7 Querschnitt durch einen Katalysator für Otto-Motoren.

Chemische Reaktionen im Abgaskatalysator (Auswahl)

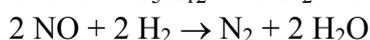
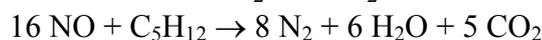
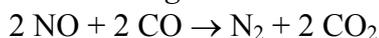
Oxidation der Kohlenwasserstoffe

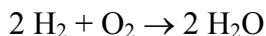
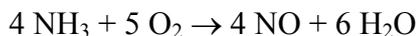
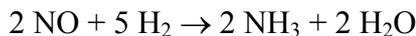
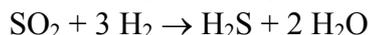


Oxidation von Kohlenstoffmonoxid



Umwandlung der Stickoxide



Nebenreaktionen**Versuch 4: Modellversuch für Smog****Geräte und Chemikalien:**

2 Standzylinder mit Deckeln, Brenner, 2 Tropfpipetten, konz. Salzsäure, konz. Ammoniak-Lösung

Durchführung:

Führen Sie den Versuch im Abzug durch!

Erwärmen Sie die beiden Standzylinder **vorsichtig** so in der Brennerflamme, dass der eine Standzylinder nur im oberen Drittel und der andere vollständig warm wird. Geben Sie anschließend in jeden Standzylinder je einige Tropfen konz. Salzsäure und konz. Ammoniak-Lösung und verschließen Sie die Zylinder. Beobachten Sie den Ammoniumchlorid-Rauch.

Entsorgung:

Entfällt.

Prinzipiell unterscheidet man den **sauren Smog**³ (auch *Londoner Smog* genannt) von dem **Photosmog** (*Los-Angeles-Smog*).

Der saure Smog tritt im Winter bei *Inversionswetterlagen* in feuchtkalten Regionen auf (s. Modellversuch). Dieser Smog ist ein fast ausschließlich mit Schwefeldioxid und Staub beladener Nebel. Der Staub katalysiert die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefelsäure. In London führte im Dezember 1952 ein vierzehntägiger Smog zu über 4000 Todesfällen.

Beim Photosmog dagegen ist der Einfluss intensiver Sonneneinstrahlung maßgeblich. Fasst man die Troposphäre als riesigen natürlichen Photoreaktor auf, so laufen im Sommer in diesem Reaktor bei Gegenwart von Autoabgasen (Kohlenstoffmonooxid, Kohlenstoffdioxid, Stickstoffmonooxid, Stickstoffdioxid, Kohlenwasserstoffe) photochemische Reaktionen ab, deren Produkte (Ozon, Peroxide, Alkanale usw.) Hauptursache von Augenreizungen, Kopfschmerzen, Atembeschwerden und Pflanzenschäden sind.

Extrem ist dieser Photosmog in dem riesigen Ballungsraum Los Angeles mit seinem hohen Verkehrsaufkommen, da die Stadt in einem Becken liegt, in dem bei intensiver Sonneneinstrahlung häufig sehr stabile Inversionswetterlagen auftreten. Aber auch in Deutschland werden mittlerweile an heißen Tagen alarmierende Ozonwerte gemessen.

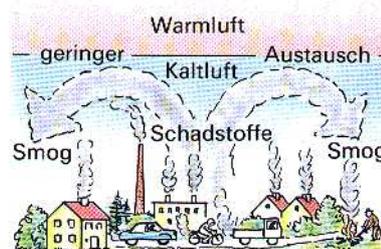


Abb. 2.8 Inversionswetterlage.

³ Smog leitet sich von *smoke* (engl.) = Rauch und *fog* (engl.) = Nebel, Dunst ab.

1.3 Ozon

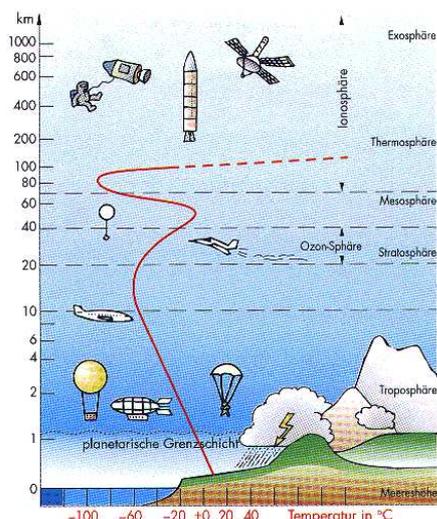
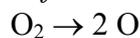


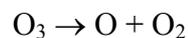
Abb. 2.9 Schichtung der Atmosphäre.

Die Lufthülle unseres Planeten ist gemessen am Durchmesser der Erde hauchdünn. Rund 75 % der Luftmasse sind in einer nur ca. 10 km dicken Schicht über dem Boden enthalten. In dieser Schicht, der *Troposphäre*, spielt sich das ganze Wettergeschehen ab. Das gesamte Ozon (O_3), vom Erdboden bis in die obere *Stratosphäre*, ergäbe in reiner Form bei normalem Luftdruck eine nur 3 mm dicke Schicht. Der größte Teil davon, etwa 90 %, befindet sich in Höhen zwischen 15 km und 35 km, der so genannten *Ozon-Sphäre*. Sie bildet einen Teil der Stratosphäre. In der Ozon-Sphäre wird Ozon ständig aus Sauerstoff aufgebaut und zu Sauerstoff abgebaut.

Aufbau:

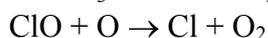
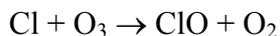


Abbau:



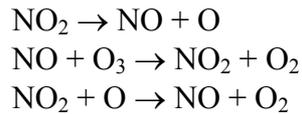
Bei beiden Prozessen wird **Energie im UV-Bereich** benötigt. Dabei wird fast die gesamte energiereiche ultraviolette Strahlung (UV-Licht) der Sonne absorbiert (festgehalten) und in Wärme umgewandelt. Das Ozon in der Stratosphäre wirkt also wie ein Filter für das lebensfeindliche UV-Licht. Ozon-Abnahme in der Stratosphäre bedeutet demnach mehr UV-Licht am Boden. Eine Folge sind u.a. Augen- und Hautkrebserkrankungen sowie Pflanzenschäden.

Eine **Bedrohung des Ozongleichgewichts** in der Stratosphäre stellen die *Fluorchlorkohlenwasserstoffe* (FCKWs) dar. Zu dieser Klasse zählen auch die verschiedenen Freone, die noch vor kurzem in praktisch jeder Spraydose als Treibgas eingesetzt wurden. Seit 1978 geht ihr Einsatz aber weltweit zurück. Erreichen diese Verbindungen die Stratosphäre, was mehrere Jahre dauern kann, werden sie durch die ultraviolette Strahlung der Sonne zersetzt. Aus den Molekülen bilden sich reaktive Bruchstücke – darunter einzelne Chlor-Atome. Sie greifen Ozonmoleküle an, bauen sie ab und werden am Ende des Prozesses wieder gebildet:



Ein einzelnes Chlor-Atom überlebt in der Stratosphäre vier bis zehn Jahre.

Aber nicht nur FCKWs können die Ozonschicht zerstören. Auch die in Verbrennungsmotoren, Düsentriebwerken und durch den Abbau von Stickstoffdüngern entstehenden *Stickstoffoxide* können in die Stratosphäre gelangen und dort in Anwesenheit von UV-Licht das Ozon abbauen.



Insgesamt wird durch den Vorgang ein Ozonmolekül zerstört und das ursprünglich eingesetzte Stickstoffmonoxid wieder gebildet. Dieses kann den Prozess erneut durchlaufen.

In der *Stratosphäre* ist Ozon also lebensnotwendig, da es die gefährlichen UV-Strahlen absorbiert und somit wie ein Filter wirkt.

In *bodennahen Luftschichten* jedoch ist Ozon unerwünscht, weil es stark oxidierend wirkt und demnach zu Augen- und Bronchialreizungen sowie Pflanzenschäden führen kann. Um dies zu demonstrieren, sollen die folgenden Versuche durchgeführt werden.

Versuch 1: Herstellung von Ozon im Labor durch Elektrolyse

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (250 ml), 2 Platinelektroden, Glasrohr (\varnothing 2,5 cm, Länge entsprechend der Platinelektrode), zweifach durchbohrter Gummistopfen (mit Teflonband umwickelt), gewinkeltes Glasrohr, Silikonschlauchstück, Gleichspannungsquelle, Verbindungsschnüre, Kolbenprober, Schwefelsäure (30 %ig)

Durchführung:

Die Apparatur wird gemäß Abbildung 2.10 aufgebaut. Man verbindet die Elektroden mit der Gleichspannungsquelle, und zwar die Platinelektrode im Glasrohr mit dem Pluspol, die andere mit dem Minuspol. Nun elektrolysiert man bei einer Spannung von etwa 15 V.

Das Anodengas wird direkt mit dem Kolbenprober aufgefangen, dabei sollte man durch vorsichtige Ziehen am Kolbenprober immer einen leichten Unterdruck im Glasrohr erzeugen. Nach Beendigung der Elektrolyse kann man mit dem Anodengas die unten beschriebenen Untersuchungen auf Ozon durchführen. [14]

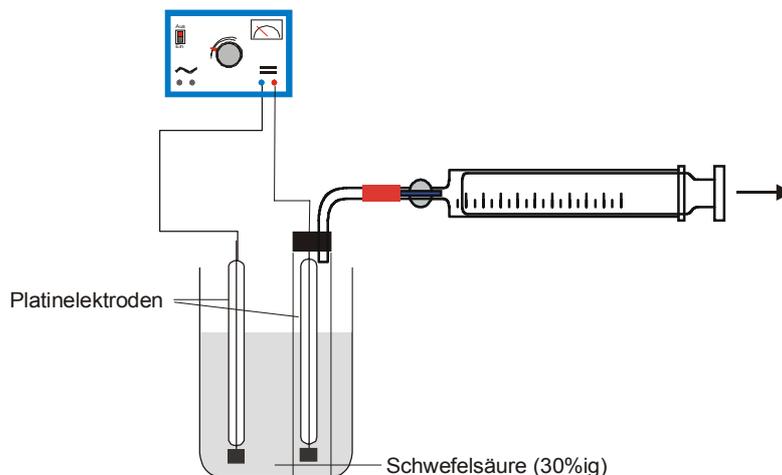
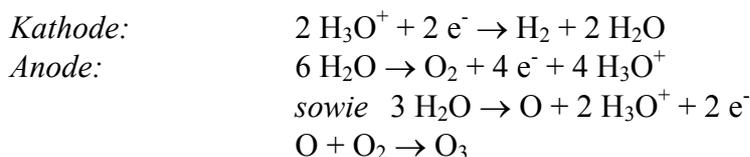


Abb. 2.10 Herstellung von Ozon.

Anmerkung:

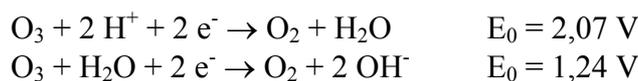
Das Anodengas enthält je nach Versuchsbedingungen (z.B. Temperatur) bis zu 1 % Ozon. Dabei laufen – vereinfacht – folgende Reaktionen ab:

**Entsorgung:**

Die Schwefelsäure kann für die folgenden Gruppen aufbewahrt werden.

Versuch 2: Die oxidierende Wirkung von Ozon

Ozon besitzt einen sehr charakteristischen Geruch. Sie kennen ihn bestimmt von Solarien und Kopiergeräten. Typisch für Ozon ist aber auch seine oxidierende Wirkung. So ist Ozon neben Fluor das stärkste Oxidationsmittel überhaupt:

**Geräte und Chemikalien:**

Kolbenprober aus Versuch 1, Reagenzglas, KI-Stärke-Papier, Luftballon (prall aufgeblasen)

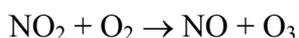
Durchführung:

Leiten Sie einige Milliliter des Anodengases aus dem vorherigen Versuch auf ein mit Wasser angefeuchtete KI-Stärke-Papier, das sich in einem Reagenzglas befindet, sowie auf einen stark aufgeblasenen Luftballon. [14]

Anmerkung:

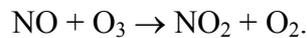
Mit etwa Glück wird der Luftballon zerplatzen, da die Doppelbindungen des Gummis durch Oxidation zerstört werden. Auf jeden Fall sollte jedoch zu erkennen sein, dass sich das Material des Ballons verändert. Aus diesem Grund sollte man im Umgang mit Ozon stets Silikonschläuche verwenden und Gummistopfen mit Teflonband ummanteln.

Woher kommt aber nun das Ozon in der Troposphäre? Fällt es etwa vom Himmel? Wohl kaum, denn die Diffusion aus der Stratosphäre in die Troposphäre wird schon durch die deutliche Temperaturabnahme unter der Ozonschicht weitestgehend unterbunden. Auch würde der größte Teil des Ozons aufgrund seiner Reaktivität in der Troposphäre abreaktieren, bevor es den Erdboden erreicht. Da also auf diesem Wege nur ein geringer Teil des Ozons zum Erdboden gelangt, muss es direkt in Bodennähe einen Mechanismus der Ozonbildung geben. Auch hier ist die Sonnenstrahlung beteiligt. Durch längerwelligere UV-A-Strahlung kann Stickstoffdioxid gespalten werden, wobei ebenfalls atomarer Sauerstoff entsteht, der zur Ozonbildung führt.



Diese Ozonbildung wird durch weitere Luftverunreinigungen, z.B. Kohlenwasserstoffe, die Stickstoffmonooxid über mehrere Reaktionsschritte zum Stickstoffdioxid aufoxidieren, verstärkt.

Da es sich um eine lichtabhängige Gleichgewichtsreaktion handelt, kommt es ohne die notwendige UV-Strahlung zum schadstoffkatalysierten Ozonabbau nach



So wird auch verständlich, warum im Jahresmittel häufig die Ozonkonzentrationen in so genannten Reinluftgebieten, insbesondere in Höhenlagen, aufgrund der stärkeren Sonneneinstrahlung höher sind als in den Ballungszentren. In Ballungszentren führen hohe Schadstoffkonzentrationen (NO_2 , Kohlenwasserstoffe u.a.) bei intensiver Sonnenstrahlung oftmals zu extrem großen Ozonkonzentrationen. Diese werden jedoch gegen Abend auch sehr schnell durch andere Schadstoffe (z.B. NO) wieder fast vollständig abgebaut. Weiterhin kommt es natürlich zu einem Transport von Schadstoffen, so dass auch in den umgebenden Gebieten eine – allerdings deutlich geringere – Ozonbildung stattfindet. Der Abbau ist hier jedoch aufgrund fehlender Reaktionspartner sehr unvollständig, so dass sich das Ozon über das Jahr hin akkumuliert.

Fragen und Aufgaben:

1. Warum gilt aus unserer Sicht für Ozon „oben gut, unten schlecht“? Erläutern Sie.
2. Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformeln für Ozon, Stickstoffdioxid und Stickstoffmonooxid. Zeigen Sie anhand der Strukturformeln die Reaktivität dieser Moleküle.

1.4 Der Treibhauseffekt

Die mittlere Jahrestemperatur der Erde in erdnahen Schichten beträgt ca. $+15\text{ }^\circ\text{C}$. Die durch die Erdoberfläche absorbierte Strahlung (Licht) wird unter Erwärmung der Erde in langwelligere Infrarotstrahlung (Wärme) umgewandelt. Ohne die Absorption dieser von der Erde abgestrahlten Infrarotstrahlung durch die Atmosphäre hätte die Erde nur eine mittlere Temperatur von ca. $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Die Atmosphäre hält die Wärme also wie ein Treibhaus fest.

Versuch: Wärmeabsorption durch Luft und CO_2

Geräte und Chemikalien:

Stativmaterial, Halogenlampe (250 W) mit Aluminium-Schirm, PE-Flasche (mit Styropor umhüllt), schwarze Pappe, Klarsichtfolie, Stativring, Kristallisierschale, Thermofühler, CO_2 -Gasflasche, Stoppuhr

Durchführung:

Bauen Sie die Apparatur nach Abbildung 2.11 auf. Die Spitze des Thermofühlers sollte sich 1-2 cm über dem Boden der PE-Flasche befinden. Die Kristallisierschale ist etwa 2 cm mit Wasser zu füllen und mit dem Stativring knapp über die PE-Flasche zu hängen. Schalten Sie die Lampe an und messen Sie den Temperaturanstieg 3 Min. lang. Erstellen Sie so jeweils drei Messreihen mit Luft und CO_2 in der PE-Flasche. Kühlen Sie nach einer Messreihe wieder

auf Raumtemperatur ab. Es sollte immer bei derselben Temperatur mit der Messung begonnen werden. Lassen Sie die Lampe stets in Betrieb. Da diese ein wenig Zeit benötigt, um ihre endgültige Betriebstemperatur zu erreichen, sind die Ergebnisse der ersten Messreihe nicht repräsentativ und sollten daher nicht weiter beachtet werden. Tragen Sie bei jeder Versuchsreihe die Temperatur gegen die Zeit auf. [14]

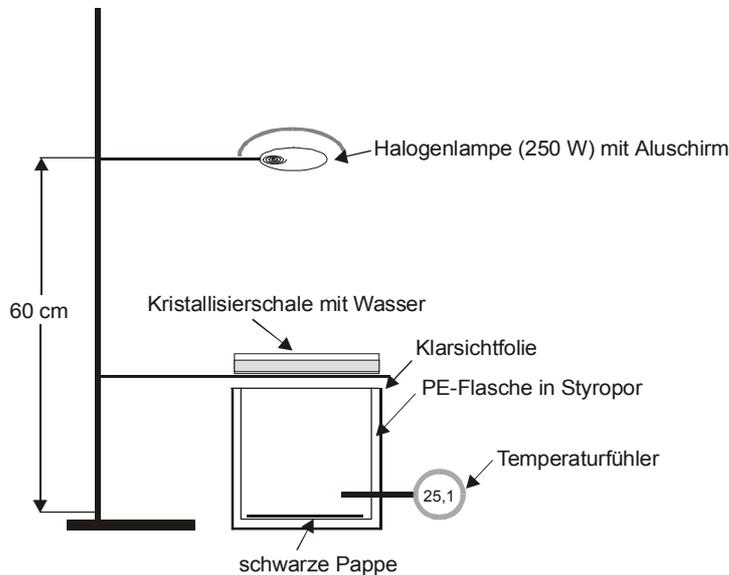


Abb. 2.11 Messen der Wärmeabsorption durch Luft und CO₂.

Erläuterung:

Das sichtbare Licht der Halogenlampe wird von der schwarzen Pappe absorbiert und in Infrarotstrahlung (Wärme) umgewandelt. Der Versuch zeigt, dass diese Infrarotstrahlung besser von Kohlenstoffdioxid als von Luft absorbiert und somit zurückgehalten wird, wodurch es mit CO₂ zu einer stärkeren Temperaturerhöhung kommt.

Da die Lampe an sich schon ein starker Wärmestrahler ist, muss sie relativ hoch angebracht werden. Ansonsten würde der Temperaturfühler hauptsächlich die Infrarotstrahlung messen, die die Lampe emittiert. Einen weiteren Schutz vor dieser Wärme stellt die mit Wasser gefüllte Kristallisierschale dar, weil das Wasser die Infrarotstrahlung absorbiert und somit nicht in die PE-Flasche durchlässt.

Entsorgung:

Lassen Sie die Apparatur für die folgenden Gruppen aufgebaut.

Fragen und Aufgaben:

1. Vergleichen Sie die Temperaturkurven. Was ergibt sich daraus für die Fähigkeit der Gase, Wärmestrahlung zu absorbieren?

Der Versuch zeigt, dass Kohlenstoffdioxid Infrarotstrahlung stärker absorbieren kann als Luft. Es wird daher *Treibhausgas* genannt. Eine ähnliche Wirkung haben Wasserdampf, Distickstoffmonoxid, Methan, Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Ozon. Der Einfluss dieser Gase auf die mittlere Jahrestemperatur wird unter Berücksichtigung ihrer Konzentration in Tabelle 2.1 angegeben. Abbildung 2.12 zeigt noch einmal auf, wie Sonnenenergie absorbiert wird und letztlich zur Erderwärmung beiträgt.

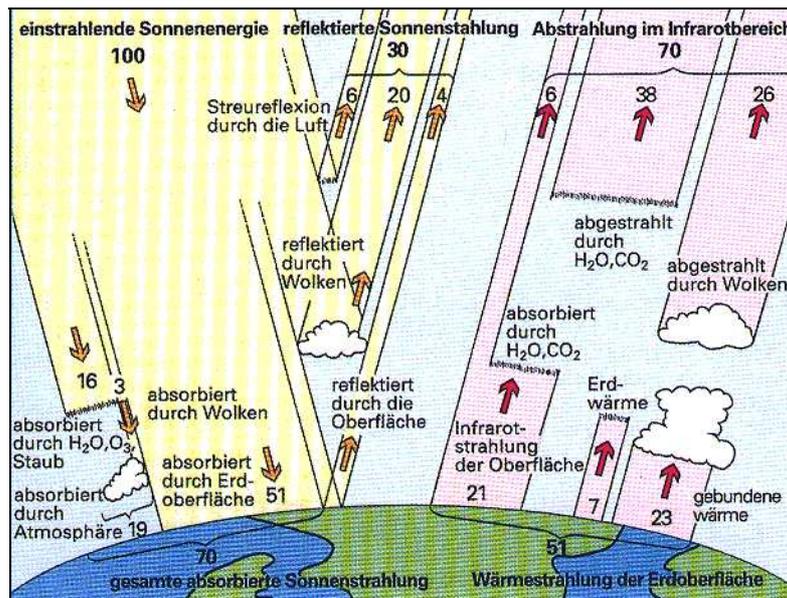


Abb. 2.12 Energiebilanz der Erdoberfläche in Prozent.

Treibhausgas	derzeitige Konzentration	relativer Anstieg pro Jahr in %	Temperaturerhöhung in K
Wasserdampf	wechselnd		20,6
Kohlenstoffdioxid	350 ppm	0,13 – 0,4	7,2
Ozon (bodennah)	30 ppb	1	2,4
Distickstoffmonoxid	0,3 ppm	0,2	1,4
Methan	1,7 ppm	bis 2	0,8
andere Gase	< 1 ppm		0,8
Summe			33,2

Tab. 2.1 Treibhausgase und ihr Einfluss auf die mittlere Jahrestemperatur.

Der enorme Anstieg der Konzentration der oben genannten Treibhausgase führt unweigerlich zu einer weiteren Erwärmung. Zwischen den Jahren 1958 und 1988 hat die mittlere Jahrestemperatur um ca. 0,7 K zugenommen. Gleichzeitig stieg der Kohlenstoffdioxid-Gehalt der Atmosphäre um ca. 50 ppm. Über die Weiterentwicklung der Durchschnittstemperatur, die von vielen Faktoren abhängt, gibt es unterschiedliche Rechenmodelle und Vorhersagen. Auf jeden Fall sind Auswirkungen auf die natürlichen Ökosysteme, die landwirtschaftlichen Produktionen und das Wasservolumen der Ozeane (Ansteigen des Meeresspiegels) zu erwarten, die das globale Gleichgewicht nachhaltig verändern. Daher muss insbesondere die weitere Kohlenstoffdioxid-Zunahme in der Atmosphäre eingedämmt werden. Dies ist durch den Erhalt der photosynthesefähigen Biomasse und durch die Reduzierung der Verfeuerung fossiler Brennstoffe möglich.

Abschließend sollte noch einmal betont werden, dass *Ozon* und *Treibhauseffekt* zwei globale Probleme sind, die nichts miteinander zu tun haben, auch wenn dies oft fälschlicherweise so dargestellt wird. Denn auch wenn (das bodennahe) Ozon als Treibhausgas wirkt, so ist sein Anteil doch sehr gering. Das Ozonloch dagegen hat keinerlei Wirkung auf den

Treibhauseffekt und umgekehrt. Dies sollte man in Zukunft beachten, wenn man in den Medien mal wieder Nachrichten liest, die die Problematik vollkommen verdrehen:

- Bericht eines NDR-Reporters vom 16.03.1995
„Es geht um die Problematik des Treibhauseffektes, also des Ozonlochs, das durch das CO₂ aus den Schornsteinen verursacht wird.“
- Fernsehmoderatorin, n-TV, 23.08.1995
„Das Ozonloch wächst. Inwieweit werden die Folgen der Erwärmung Auswirkungen auf den Menschen haben?“
- FAZ, 21.02.1995
„Sie sollten die im Jahr 1990 festgelegten Obergrenzen für den Kohlendioxid-Ausstoß verringern, um die Zerstörung der Ozonschicht und damit das Schmelzen der Polkappen aufzuhalten.“

Station 2: Alkali- und Erdalkalimetalle – alleine trifft man sie selten an

2.1 Das Metall Natrium

Natrium ist ein Element, das die meisten Menschen nicht kennen. Es kommt aber in vielen Stoffen unseres Alltags gebunden vor. So sind Natriumchlorid, Natriumfluorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumpalmitat und Natriumhydroxid Stoffnamen, die wir auf Verpackungen von Kochsalz, Zahnpasta, Backpulver, Seife oder Rohrreinigern lesen können. Wir gehen mit diesen Stoffen täglich um, einige verzehren wir, mit anderen reinigen wir unsere Haut und wieder andere sind so gefährlich, dass wir jeglichen Hautkontakt vermeiden müssen.

Ob das Element Natrium eher harmlos wie Natriumchlorid oder ätzend wie Natriumhydroxid ist, können wir aus den Eigenschaften seiner Verbindungen nicht herleiten. Da Natrium auch in der Natur nur in Verbindungen vorkommt, können wir aber zumindest vermuten, dass es sich um ein sehr reaktionsfreudiges Element handelt.

Versuch: Eigenschaften von Natrium

Geräte und Chemikalien:

Natrium, Küchenpapier, Pinzette, Messer, Becherglas (250 ml), wasserfreies Ethanol, Kristallisierschale, Reagenzglas, Brenner, Sieblöffel, Phenolphthalein

Durchführung:

Arbeitshinweis:

- Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit der Alkalimetalle müssen diese stets unter Paraffinöl aufbewahrt werden.
- Der Arbeitsplatz sollte immer trocken sein. Als Unterlage empfiehlt sich Küchenpapier.
- Zur Reinigung verwendeter Geräte (Pinzette, Messer) und für die Entsorgung von Alkalimetallresten ist stets ein Becherglas mit Ethanol (für Kalium Butanol) bereitzuhalten.
- Nach Entnahme eines Stücks Alkalimetall aus dem Vorratsgefäß wird dieses zunächst mit einem Messer entrindet. (Die Rindenreste dürfen nicht in das Vorratsgefäß zurückgegeben werden, sondern müssen im Alkohol abreagieren!)
- Erst wenn sämtliches Alkalimetall mit dem Alkohol reagiert hat, darf dieser verdünnt in den Ausguss (nur Ethanol!) bzw. in den Behälter für organische Lösungsmittel gegossen werden.
- Bei Bedarf wird das Küchenpapier verbrannt.

Entnehmen Sie ein erbsengroßes Stück Natrium aus dem Vorratsgefäß. Betrachten Sie sein Aussehen. Entrinden Sie es und betrachten Sie die frischen Schnittflächen. Geben Sie dann das Natriumstück in einen Sieblöffel und tauchen Sie diesen in eine mit Wasser gefüllte Kristallisierschale. Das entweichende Gas wird in einem Reagenzglas pneumatisch aufgefangen. Das heißt, das Reagenzglas wird zunächst mit Wasser gefüllt und dann so über den Sieblöffel gehalten, dass das entweichende Gas das Wasser verdrängen kann. Eventuell muss der Vorgang wiederholt werden, um das Glas vollständig zu füllen. Führen Sie mit dem aufgefangenen Gas eine Knallgasprobe durch.

Geben Sie anschließend in die Kristallisierschale einige Tropfen Phenolphthalein.

Entsorgung:

Alle Lösungen können verdünnt in den Abfluss gegeben werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Um welches Gas handelt es sich?
2. Was beobachten Sie bei Zugabe von Phenolphthalein?
3. Wie reagiert Natrium mit Wasser (Reaktionsgleichung)?
4. Beschreiben Sie das Aussehen frisch geschnittenen Natriums?
5. Wie ändert sich das Aussehen an der Luft. Woran könnte dies liegen?

Natrium zeigt typische *Eigenschaften eines Metalls*. Es hat einen metallischen Glanz, ist ein guter Wärmeleiter und leitet zudem den elektrischen Strom. Im Vergleich zu anderen Metallen ist es jedoch sehr weich und kann demnach mit einem Messer geschnitten werden. Außerdem reagiert es an der Luft. Mit einer Dichte von $0,97 \text{ g/cm}^3$ ist es leichter als Wasser und gehört demnach zu den Leichtmetallen.

Weiterführende Fragen und Aufgaben:

1. Erläutern Sie die Funktion folgender Natriumverbindungen in Alltagschemikalien. Geben Sie evtl. entsprechende Reaktionsgleichungen an.
 - a) Natriumfluorid in Zahnpasta
 - b) Natriumhydrogencarbonat in Backpulver
 - c) Natriumhydroxid in Rohrreinigern
2. Informieren Sie sich darüber, welche Substanzen neben Natriumhydroxid in Rohrreinigern enthalten sind. Welche Funktion könnten sie haben?
3. Woher stammt der Name *Laugenbrezel*?
4. Wie reagiert Natrium mit Ethanol? Warum ist diese Reaktion ungefährlicher und kann daher dazu genutzt werden, Natrium zu entsorgen?
5. Überlegen Sie sich eine Versuchsanordnung, mit der man die elektrische Leitfähigkeit von Natrium zeigen kann.
6. Wie kann man einen Natriumbrand löschen?

Exkurs**Natriumdampflampen**

Dass Natrium-Atome bei Anregung durch eine Brennerflamme gelbes Licht emittieren, ist bereits bekannt. Dies wird in so genannten Natriumdampflampen ausgenutzt, die beispielsweise als Straßenbeleuchtung Verwendung finden.

Natriumdampflampen bestehen aus zwei fast luftleeren Glaskolben. Im inneren Kolben befindet sich eine Glühwendel aus Wolframdraht und etwas festes Natrium. Bei einer Spannung von 500 V leuchten die Natrium-Atome gelb auf, ohne jedoch zu reagieren. Ihr gelbes Licht durchdringt sogar Nebel.

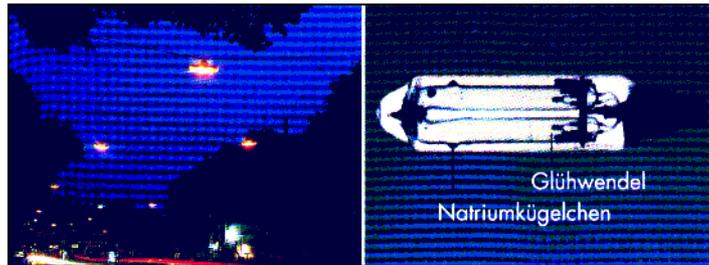


Abb. 2.13 Natriumdampflampen.

2.2 Die Alkalimetalle im Vergleich

Neben *Natrium* gehören noch *Lithium*, *Kalium*, *Rubidium* und *Caesium* zu den Alkalimetallen. Fast alle sind silberhell glänzende Metalle (bis auf das leicht gelbe Caesium), die sich an der Luft schnell mit einer Oxid- bzw. Carbonatschicht überziehen. Dabei reagieren Rubidium und Caesium so heftig, dass sie stets in luftleeren Glasampullen aufbewahrt werden müssen. Eine Sonderstellung nimmt das radioaktive *Francium* ein, das ein Zerfallsprodukt des Uran 235 ist und eine Halbwertszeit von maximal 21,8 Minuten aufweist.

Im folgenden Versuch sollen Sie die unterschiedliche Reaktivität der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium untersuchen.

Versuch: Reaktion der Alkalimetalle mit Wasser

Geräte und Chemikalien:

3 Kristallisierschalen, Phenolphthalein, Spülmittel, Lithium, Natrium, Kalium, Pinzette, Messer, Küchenpapier, wasserfreies Ethanol, Butanol, 2 Bechergläser (250 ml)

Durchführung:

Füllen Sie eine Kristallisierschale mit Wasser und geben Sie einen Tropfen Spülmittel und 2-3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung hinein. Lassen Sie nun ein entrindetes linsengroßes Stück Lithium auf die Oberfläche fallen und beobachten Sie. Wiederholen Sie den Versuch mit Natrium und Kalium.

Vorsicht: Mit Kalium muss man sehr vorsichtig umgehen (*wenig verwenden!*). Hier sollte der Versuch im Abzug durchgeführt werden. Kaliumreste sind mit Butanol zu entsorgen.

Entsorgung:

Alle Lösungen bis auf das Butanol können in den Ausguss gegeben werden. Letzteres wird in den Behälter für organische Lösungsmittel gegossen.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Wie ist die unterschiedliche Reaktivität zu begründen?

In der nachfolgenden Tabelle werden alle wichtigen Eigenschaften der Alkalimetalle (außer Francium) zusammengefasst.

	Lithium Li	Natrium Na	Kalium K	Rubidium Rb	Caesium Cs
Atommasse	6,9 u	23,0 u	39,1 u	85,5 u	132,9 u
Dichte (bei 20 °C)	0,53 g/cm ³	0,97 g/cm ³	0,86 g/cm ³	1,53 g/cm ³	1,90 g/cm ³
Schmelztemp.	181 °C	97,8 °C	63,65 °C	38,9 °C	28,5 °C
Härte	abnehmend				
Reaktion mit Sauerstoff	zunehmend heftiger				
Reaktion mit Wasser	zunehmend heftiger				
Flammenfärbung	karminrot	gelb	violett	rotviolett	blau

Fragen und Aufgaben:

- Wie erklären Sie sich folgende Eigenschaften innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle?
 - Abnahme der Schmelztemperatur
 - Zunahme der Reaktivität
- Informieren Sie sich in folgendem Buch über die Alkalimetalle und beantworten Sie (bei Bedarf als Gruppenarbeit) die untenstehenden Fragen.

Trueb, L., F., Die chemischen Elemente – Ein Streifzug durch das Periodensystem, Hirzel, Stuttgart 1996 (Das Buch finden Sie in der Bibliothek.)

- Woher stammt der Name *Lithium*?
- Wie heißt die größte Lagerstätte von Lithiumsalzen?
- Lithium ist kein Spurenelement, weswegen wird es in der Medizin trotzdem verabreicht?
- Wofür wird Li₂CO₃ am meisten verwendet?
- Wo ist Li im Alltag zu finden?
- Nennen Sie eine Anwendung von LiOH?
- Wo kann Natriumchlorid abgebaut werden?
- Aufgrund ihrer elektropositiven Eigenschaften lassen sich Alkalimetalle nicht chemisch gewinnen. Es ist daher nötig, Alkalimetallsalze zu elektrolysieren. Erklären Sie die Gewinnung von Na aus NaCl.
- Wie heißt das zweitwichtigste Natriumsalz und wie lässt sich daraus NaCl herstellen?
- Wie viel Gramm Na⁺ sind im Menschen enthalten?
- Nennen Sie wichtige Natriumverbindungen und ihre Verwendung.
- Wo nutzt man die gute Wärmeleitfähigkeit von Na aus?
- Wie nennt man K₂CO₃ und warum?
- Welche Kaliumsalze werden häufig als Düngemittel verwendet?
- Welche physiologischen Eigenschaften besitzen Kalium-Ionen?
- Wozu verwendet man KClO₃?
- Von wem wurden Rubidium und Caesium entdeckt?
- Nennen Sie Anwendungsbeispiele für Caesium.
- Woher stammt der Name *Francium*?

Für weitere Informationen und als Anschauung empfiehlt sich der Videofilm „*Alkalimetalle – Chemie leicht gemacht*“, Nr. 4201198.

2.3 Die Erdalkalimetalle

Die Erdalkalimetalle *Beryllium*, *Magnesium*, *Calcium*, *Strontium* und *Barium* (das radioaktive Radium soll hier nicht näher beschrieben werden) haben sehr ähnliche Eigenschaften wie die Alkalimetalle. Ihr Name weist auf den erheblichen Anteil hin, den Verbindungen des Calciums und des Magnesiums am Aufbau der Erdkruste haben (Kalkstein, Dolomit etc.). Alle Erdalkalimetalle reagieren an der Luft mit Sauerstoff. Allerdings ist die Reaktivität hier wesentlich geringer als bei den Alkalimetallen. Das gleiche gilt für die Reaktion mit Wasser zu einem nicht sehr löslichen Hydroxid und Wasserstoff. So reagiert Magnesium mit Wasser nur sehr langsam, während die Reaktion von Barium in ihrer Heftigkeit mit der des Natriums zu vergleichen ist.

Insgesamt nimmt also die Reaktivität der Erdalkalimetalle wie bei den Alkalimetallen innerhalb der Gruppe zu.

Calcium ist ein wichtiger Bestandteil des menschlichen Körpers. So ist es zu über 1000 g als Phosphat und in Form anderer Verbindungen in Knochen und Zähnen gebunden und trägt so zu deren Festigkeit bei. Marmor, Kreide, Korallenriffe und ganze Gebirgsketten bestehen aus Calciumcarbonat. Gips ist Calciumsulfat.

Das Element *Magnesium* ist wie Calcium ein silberglänzendes Leichtmetall. Es reagiert ebenfalls an der Luft mit Sauerstoff. Dabei bildet sich jedoch eine dünne undurchlässige Schicht von Magnesiumoxid. Sie schützt das Magnesium vor weiterer Oxidation. Magnesium und Magnesium-Legierungen werden daher vielseitig als Werkstoffe genutzt. Besonders wichtig sind diese Leichtmetall-Legierungen für den Flugzeugbau.

Von den übrigen Erdalkalimetallen sollen hier nur *Strontium* und *Barium* erwähnt werden. Ihre Salze verursachen die roten und grünen Leuchtspuren von Feuerwerkskörpern. Bariumoxid ist ein wichtiger Bestandteil von Gläsern für Bildschirme. Es verringert die gesundheitsschädliche UV-Strahlung.

Aufgabe:

Informieren Sie sich in der Literatur über den *natürlichen Kalkkreislauf*. Geben Sie die einzelnen Vorgänge in der Luft, in Gesteinen, Tropfsteinhöhlen und dem Meer schriftlich wider.

Station 3: Die Edelgase – kaum zur Reaktion bereit

Die Edelgase wurden erst zwischen Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts von den Briten RAYLEIGH und RAMSAY entdeckt. Dies ist angesichts der Tatsache, dass Argon zu fast 1 % in der Luft vorliegt, sehr erstaunlich, lässt sich aber mit der Reaktionsträgheit der Elemente erklären.

Lord Rayleigh untersuchte Anfang der 80er Jahre des 19. Jahrhunderts die Dichte von Gasen. Ihm fiel auf, dass 1 Liter Stickstoff, den er aus Ammoniumnitrit NH_4NO_2 hergestellt hatte, um 0,0067 g leichter war als 1 Liter Stickstoff, den er aus Luft isoliert hatte. Der winzige Unterschied an der 3. Stelle nach dem Komma konnte auf Ungenauigkeiten beim Experimentieren beruhen. Er wiederholte die Versuche mehrere Male, erhielt aber immer das gleiche Ergebnis. Den Grund für dieses Ergebnis fand schließlich Ramsay, der vermutete, dass die Abweichung auf der Anwesenheit eines bislang nicht entdeckten schwereren Gases in der Luft beruhte. Im Jahr 1894 gelang es den beiden Forschern schließlich, das Gas aus der Luft zu isolieren. Aufgrund dessen Reaktionsträgheit gaben sie ihm den Namen *Argon* (*anergos* (griech.) = *träge*). Im Laufe der nächsten Jahre entdeckten Rayleigh und Ramsay auch alle weiteren Edelgase (Helium war zuvor allerdings schon im Spektrum der Sonne entdeckt worden).

Die Edelgase werden vorwiegend durch Destillation verflüssigter Luft gewonnen (s. Station 1). Dabei enthält 1 Liter (gasförmige) Luft 9,3 ml Argon, 0,016 ml Neon, 0,0046 ml Helium, 0,0011 ml Krypton und 0,00006 ml Xenon. Eine andere Heliumquelle ist Erdgas, in dem es in geringem Anteil enthalten ist.

Helium ist nach Wasserstoff das zweithäufigste Element im Universum. Auf der Erde dagegen ist es selten, weil seine Atome so leicht sind, dass sie große mittlere Geschwindigkeiten erreichen und aus der Atmosphäre entkommen. Obwohl Helium doppelt so groß ist wie Wasserstoff, wird es aufgrund seiner Nichtbrennbarkeit bevorzugt, um Luftschiffen und Ballons Auftrieb zu geben. Mit Helium verdünnt man auch den Sauerstoff beim Tiefseetauchen und in Raumschiffen (s. Exkurs), man verwendet es als Druckgas für Raketentreibstoffe, als Kühlmittel sowie als Medium in Helium-Neon-Lasern, die rotes Licht emittieren.

Neon findet breite Anwendung für Leuchtreklamen (s. Exkurs). Wenn es von einem elektrischen Strom durchflossen wird, sendet es rotes Licht aus.

Mit *Argon* schafft man beim Schweißen eine Schutzgasatmosphäre, um die Metalloxydation zu verhindern. Auch bestimmte Glühbirnen sind mit Argon gefüllt, da dies die Wärme von der Glühwendel ableiten kann, ohne dabei zu reagieren.

Krypton emittiert ein intensiv weißes Licht, wenn es von elektrischem Strom durchflossen wird. Deshalb beleuchtet man die Landebahnen von Flughäfen auf diese Weise. Weil es bei der Kernspaltung entsteht, gibt sein Anteil in der Atmosphäre einen Anhaltspunkt für die Nuklearaktivitäten in der Welt.

Xenon verwendet man in Scheinwerfern für Kraftfahrzeuge und in schnellen Blitzwürfeln für Fotoapparate, weil eine elektrische Entladung in Xenon – ein Blitzschlag im Kleinen – ein intensiv weißes Licht verursacht. Xenon untersucht man auch auf seine Eignung als ungiftiges Anästhetikum.

Das radioaktive Gas *Radon* entsteht bei einer Kernreaktion tief im Erdinnern. Man befürchtet, dass sich Radon in Gebäuden ansammelt, so dass dort die Radioaktivität gefährliche Ausmaße annimmt.

Edelgase sind extrem reaktionsträge. Erst seit 1962 gelang es, erste Verbindungen mit Edelgasen – hauptsächlich Fluoride – zu bilden. Auch an der Universität Gießen liefen unter R. HOPPE solche Arbeiten.

Exkurse

Helium – gegen Tiefenrausch und Taucherkrankheit

Immer wieder müssen Taucher an den Stützen der Ölplattformen in der Nordsee Reparaturen durchführen. Die oft komplizierten Arbeiten in großer Tiefe sind nicht nur riskant für die Taucher, sie kosten die betroffenen Firmen auch eine Menge Geld.

Nur gut bezahlte Spezialisten sind für solche Arbeiten geeignet. Sogar das Atemgas ist teuer: Jeder Atemzug eines Tauchers in 400 m Tiefe kostet etwa 3 Mark. Das Atemgas besteht aus einem speziellen Helium/Sauerstoff-Gemisch. Doch weshalb nimmt man nicht einfach preiswerte Pressluft?

In Pressluftflaschen befindet sich unter Druck ganz normale Luft. Atmet ein Taucher diese Luft ein, löst sich nicht nur der lebenswichtige Sauerstoff im Blut, sondern auch Stickstoff. Stickstoff ist an sich nicht giftig. Unter Druck übt er aber eine berauschende Wirkung auf den Menschen aus. Schon ab 30 Meter Wassertiefe droht deshalb die Gefahr eines *Tiefenrausches*. Den Taucher überkommt ein Gefühl übersteigender Lebensfreude. Er wird leichtsinnig und verliert die Selbstkontrolle. Das kann dazu führen, dass er immer tiefer taucht und das Auftauchen vergisst. Ersetzt man den Stickstoffanteil im Atemgas durch Helium, kann man den Tiefenrausch verhindern.

Auch wegen der lebensgefährlichen *Taucherkrankheit* verwendet man Helium. Sie tritt auf, wenn ein Taucher zu schnell an die Wasseroberfläche zurückkehrt. Dann perlt zuvor gelöster Stickstoff aus Blut und Gewebe – wie Kohlenstoffdioxid aus einer gerade geöffneten Mineralwasserflasche. Die Bläschen verstopfen die Blutgefäße und schädigen die Körperzellen. Wenn dabei Nervenzellen geschädigt werden, können die Folgen tödlich sein. Helium löst sich weniger im Blut als Stickstoff. Die Gefahr der Bläschenbildung ist deshalb geringer.

Der Austausch von Stickstoff gegen Helium in der Atemluft von Astronauten ist dagegen anders begründet. Im Weltraum könnten sich unter dem Einfluss der kosmischen Strahlung aus Sauerstoff und Stickstoff giftige Stickstoffoxide bilden; die Gefahr besteht bei einem Helium/Sauerstoff-Gemisch nicht.

Edelgase sorgen für edles Licht

Leuchtröhren. Leuchtreklamen werden aus Glasröhren gebaut, die mit Edelgasen gefüllt sind. Meistens spricht man von *Neonröhren*.

Mit Neon gefüllte Röhren leuchten allerdings nur rot. Helium liefert gelbes und Argon violetttes Licht. Krypton gibt weißes bis gelbgrünes und Xenon blaugrünes Licht.



Abb. 2.14 Neonröhre.

Die Leuchtröhren bestehen aus dickwandigen Glasröhren mit eingeschmolzenen Metallelektroden. Die Röhren werden evakuiert und dann mit einer geringen Menge des jeweiligen Edelgases gefüllt. Legt man eine Spannung von 5000 Volt an, so fließt ein Strom zwischen den beiden Polen der Leuchtröhre. Er regt die Edelgas-Atome zum Leuchten an.

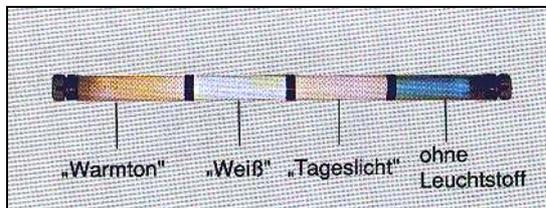


Abb. 2.15 Leuchtstoffröhre.

Leuchtstoffröhren. Im Unterschied zu den Leuchtröhren enthalten die Leuchtstoffröhren nur Spuren des Edelgases Argon. Außerdem sind sie dünnwandiger, und zu ihrem Betrieb reicht schon die Netzspannung von 230 V. In ihnen leuchten Quecksilber-Atome. Die Argon-Atome werden nur noch zum Zünden der Röhre benötigt.

Das Licht der Quecksilber-Atome besteht zum größten Teil aus unsichtbarer ultravioletter Strahlung. Sie wäre für Augen und Haut gefährlich. Deshalb werden Leuchtstoffröhren mit Leuchtstoffen beschichtet, die UV-Licht in sichtbares Licht umwandeln. Die Lichtausbeute ist mit etwa 25 % fünfmal so groß wie bei einer Glühlampe. Inzwischen werden Leuchtstoffröhren auch in verkleinerter Form als Energiesparlampen angeboten.

Zu bedenken ist, dass Leuchtstoffröhren und Energiesparlampen aufgrund ihres Quecksilberanteils in den Sondermüll gegeben werden müssen!

Station 4: Anorganische Werkstoffe – Mörtel, Glas, Graphit & Co

Die chemische Industrie liefert eine Vielzahl unterschiedlichster Werkstoffe, die je nach Anwendungsbereich modifiziert werden können. Während Kunststoffe, Fasern und Klebstoffe zu den *organischen* Werkstoffen gehören, sind Zement, Glas und Keramik *anorganische* Werkstoffe. Mit diesen und anderen sollen Sie sich an dieser Station näher auseinandersetzen. Der weiterhin wichtige Werkstoff Stahl ist Thema der siebten Station.

4.1 Mörtel – anorganische Kleber am Bau

Mörtel besteht aus einem Gemisch von Sand und einem Bindemittel. Man unterscheidet zwischen Kalkmörtel, Zementmörtel und Gipsmörtel.

Kalkmörtel. Ausgangsstoff für die Herstellung von Kalkmörtel ist *Kalkstein* (CaCO_3). Er wird bei Temperaturen von etwa $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gebrannt. Dabei zersetzt sich das Calciumcarbonat zu Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid. *Calciumoxid* (CaO) bezeichnet man als *gebrannten Kalk* oder *Branntkalk*.

Noch im Kalkwerk wird Branntkalk mit Wasser gelöscht. Er reagiert in einer stark exothermen Reaktion zu *Calciumhydroxid* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), das als *gelöschter Kalk* oder *Löschkalk* bezeichnet wird. Auf der Baustelle wird Löschkalk mit Sand und Wasser zu *Kalkmörtel* angerührt.

Kalkmörtel nimmt aus der Luft allmählich Kohlenstoffdioxid auf. Dabei reagiert Calciumhydroxid zu *Calciumcarbonat-Kristallen*, die sich mit den Sandkörnern zu einem festen Baustoff verbinden. Dieser Umwandlungsprozess heißt *Abbinden*. Kalkmörtel erhärtet nur unter Luftzufuhr, er wird daher *Luftmörtel* genannt.

Abbildung 2.16 zeigt das Schema des *technischen Kalkkreislaufs*, bei dem aus natürlichem Kalkstein der abgebundene Kalk als Werkstoff entsteht.

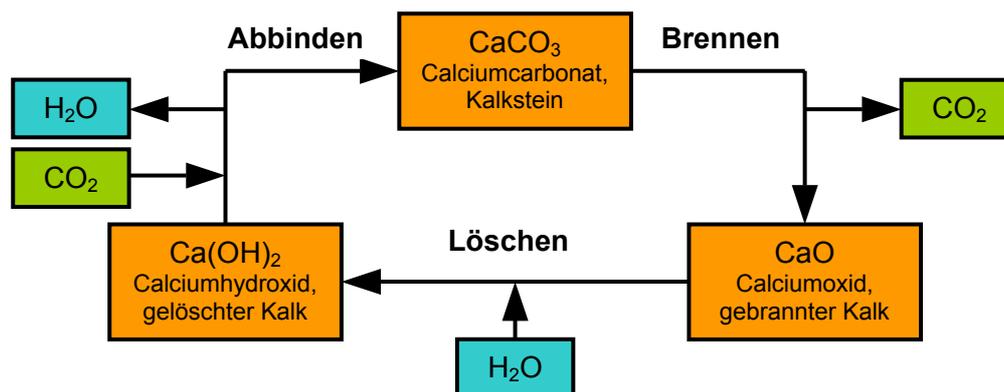


Abb. 2.16 Der technische Kalkkreislauf.

Versuch 1: Kalkbrennen

Geräte und Chemikalien:

schwermelzbares Reagenzglas, durchbohrter Gummistopfen, gebogenes Glasrohr, Reagenzglas, Gasbrenner, Calciumcarbonat, Kalkwasser

Durchführung:

Füllen Sie das schwerschmelzbare Reagenzglas zu etwa einem Viertel mit pulverisiertem Calciumcarbonat, verschließen Sie es mit dem Gummistopfen und hängen Sie es waagrecht an ein Stativ. Verbinden Sie dieses Reagenzglas über ein Glasrohr mit dem anderen Reagenzglas, in dem sich etwas Kalkwasser befindet. Das Glasrohr muss in das Kalkwasser hineinreichen. Erhitzen Sie das Calciumcarbonat und beobachten Sie das Kalkwasser.

Vor Beendigung des Erhitzens muss das Glasrohr aus dem Kalkwasser genommen werden, da sonst durch Abkühlen der Apparatur Kalkwasser in das Glasrohr und weiter in das erste Reagenzglas gezogen wird und dieses durch die plötzliche Abkühlung zerspringen kann!

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung von Branntkalk und für die Reaktion des entweichenden Gases mit dem Kalkwasser an.

Versuch 2: Kalklöschchen**Geräte und Chemikalien:**

Reagenzglas, Thermometer, Calciumoxid, Indikatorpapier

Durchführung:

Geben Sie in ein Reagenzglas zu etwas Calciumoxid tropfenweise Wasser und rühren Sie mit dem Thermometer um. Messen Sie dabei den Temperaturanstieg. Prüfen Sie die Aufschlämmung mit Indikatorpapier.

Fragen und Aufgaben:

1. Beschreiben und deuten Sie Ihre Beobachtungen.
2. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.

Versuch 3: Kalkmörtel – ein Luftmörtel**Geräte und Chemikalien:**

Porzellanschale, gelöschter Kalk aus vorherigem Versuch, 2 Tonscherben, Schnappdeckelgläschen, Sand, verd. Salzsäure

Durchführung:

Mischen Sie in einer Porzellanschale den gelöschten Kalk mit etwas Sand zu einem dicken Brei. Geben Sie bei Bedarf Wasser und Calciumoxid hinzu. Streichen Sie einen Teil des Mörtels auf eine Tonscherbe und drücken Sie die zweite Scherbe darauf. Formen Sie aus dem übrigen Mörtel zwei Kugeln. Geben Sie eine Kugel in das Schnappdeckelgläschen und verschließen Sie es luftdicht. Die andere Kugel soll an der Luft aufbewahrt werden. Prüfen Sie die beiden Kugeln nach einiger Zeit (eventuell erst am nächsten Praktikumstag) mit verd. Salzsäure.

Fragen und Aufgaben:

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

Zementmörtel. Um Zement herzustellen, wird ein Gemisch aus Ton und Kalk fein vermahlen und in einem Drehrohrofen auf Temperaturen bis 1450 °C erhitzt. Die Öfen können bis zu 100 m lang sein. Sie sind leicht geneigt und drehen sich ständig. Das Rohstoffgemisch wandert dadurch langsam einer Flamme entgegen, die von unten her in das Rohr brennt. Die Rohstoffe reagieren zu einem Gemisch von Aluminium-, Calcium- und Eisensilikaten. Nach dem Abkühlen verbacken die Reaktionsprodukte zu steinhartem *Zementklinker*. Er wird fein zermahlen und mit Gips vermischt. Man erhält *Portlandzement*. Zementmörtel erhärtet auch unter Wasser. Er ist im Gegensatz zu Kalkmörtel ein *hydraulischer Mörtel*.

Abbildung 2.17 zeigt eine schematische Darstellung der Herstellung von Portlandzement.

Zementmörtel erstarrt schnell und wird sehr fest. Bereits eine Stunde nach Zugabe von Wasser und Sand entstehen längliche Calciumsilikat-Kristalle, die die Sandkörner miteinander verbinden. Der zugesetzte Gips verzögert das Abbinden des Zementmörtels. Er lässt sich dadurch länger verarbeiten. Nach etwa zwölf Stunden ist Zementmörtel völlig erstarrt, seine endgültige Festigkeit erreicht er allerdings erst nach Monaten.

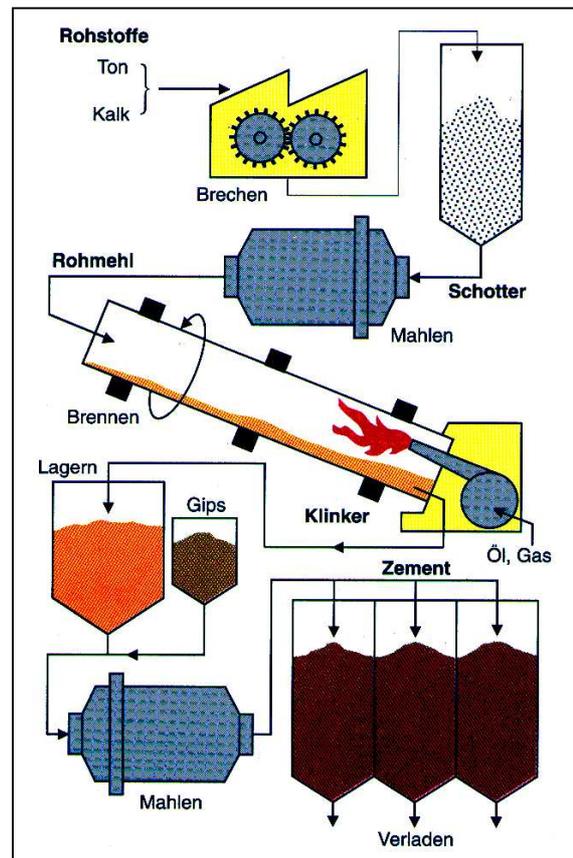


Abb. 2.17 Herstellung von Portlandzement.

Versuch 4: Zementmörtel – ein hydraulischer Mörtel

Geräte und Chemikalien:

2 Bechergläser (250 ml), Papier, Zement, Sand

Durchführung:

Rühren Sie aus einem Teil Zement und zwei Teilen Sand mit Wasser einen dicken Mörtel an. Teilen Sie den Mörtel in zwei Portionen auf und wickeln Sie diese in Papier. Eine Portion wird in ein Becherglas mit Wasser gelegt, die andere an der Luft aufbewahrt. Prüfen Sie am nächsten Praktikumstag die Härte.

Gipsmörtel. Gips ist ein Naturprodukt, das in großen Lagerstätten als *Gipsstein* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) vorkommt. Wenn *Naturgips* gebrannt wird, gibt er einen Teil des Kristallwassers ab und wandelt sich zu *Stuckgips* um. Versetzt man Stuckgips mit Wasser, bilden sich wieder Gips-Kristalle. Sie verfilzen und ergeben einen festen Baustoff, der vor allem für den Innenausbau verwendet wird.

Das Arbeiten mit Gips ist Ihnen bestimmt bekannt!

4.2 Silikate – die Baustoffe der Erdkruste

Die Erdkruste ist zu über 90 % aus Silicium-Sauerstoff-Verbindungen, den Silikaten, aufgebaut. Aber auch viele Baustoffe bestehen aus Silikaten. Die Eigenschaften der vielen verschiedenen Silikate sind eng mit ihrer Struktur verknüpft.

Struktur der Silikate. Grundbaustein aller Silikate ist ein Tetraeder, in dem ein Silicium-Atom von vier Sauerstoff-Atomen umgeben ist. Dieser SiO_4 -Tetraeder ist der Säurerest der Kieselsäure (H_4SiO_4). Zwei SiO_4 -Tetraeder können über ein gemeinsames Sauerstoff-Atom verknüpft sein. Werden nun weitere SiO_4 -Tetraeder an den gegenüberliegenden Ecken angelagert, so bilden sich lange Ketten.

Die Sauerstoff-Atome an den freien Ecken der Tetraeder tragen eine negative Ladung. Diese wird vorwiegend durch Magnesium-, Calcium- oder Aluminium-Ionen ausgeglichen. Solche Silikate bezeichnet man als *Kettensilikate*.

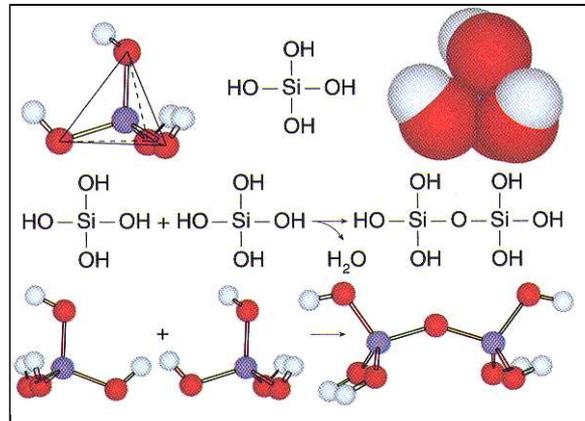


Abb. 2.18 SiO_4 -Tetraeder. Grundbaustein aller Silikate.

Zwei nebeneinander liegende Ketten aus SiO_4 -Tetraedern können auch zu Bändern verknüpft sein. Eine zweidimensionale Vernetzung führt schließlich zu den Tetraeder-Schichten der *Blattsilikate*.

Wichtige Silikate mit Blattstruktur sind *Talk* und *Kaolinit*. Auch *Asbestfasern* bestehen aus Silikat-Schichten, die zu feinen Röhren aufgerollt sind.

Quarz. Werden alle Ecken der SiO_4 -Tetraeder mit weiteren SiO_4 -Tetraedern verbunden, so erhält man eine dreidimensionale Struktur, in der alle Atome untereinander durch gleichartige Si-O-Bindungen verknüpft sind. Die Verhältnisformel dieses Gitters ist SiO_2 . Es handelt sich also um *Siliciumdioxid*, das in der Natur als Quarz vorkommt.

Alumosilikate. In vielen Silikaten sind Silicium-Atome teilweise durch Aluminium-Atome ersetzt. Solche Silikate bezeichnet man als *Alumosilikate*. Ein Aluminium-Atom besitzt ein Proton weniger als ein Silicium-Atom. Ein AlO_4 -Tetraeder weist also eine zusätzliche negative Ladung auf. Alumosilikate enthalten daher weitere positiv geladene Ionen, hauptsächlich K^+ -Ionen, Ca^{2+} -Ionen und Fe^{2+} -Ionen.

Feldspat und *Glimmer*, die zusammen mit Quarz den Granit aufbauen, sind Alumosilikate. Glimmer besitzt eine Blattstruktur, Feldspat hat ein dem Quarz vergleichbares Gitter.

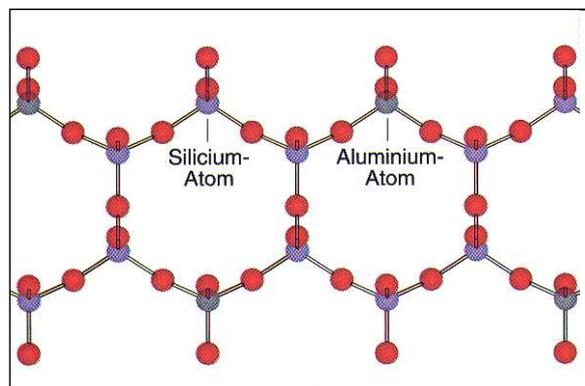


Abb. 2.19 Glimmer – Alumosilikat mit Blattstruktur.

Zeolithe. Diese Alumosilikate sind Ihnen bereits aus dem vergangenen Semester bekannt. In ihren Hohlräumen befinden sich Alkalimetalle, die beispielsweise durch Calcium- und Magnesium-Ionen ausgetauscht werden und somit Wasser enthärten können (Zeolith A).

Neben Kationen können Zeolithe aber auch neutrale Moleküle aufnehmen. Abhängig von der Hohlraumgröße besitzen Zeolithe eine bestimmte Selektivität und können daher als *Molekularsiebe* bzw. für Kationen als *Ionenaustauscher* fungieren. Mit Lanthanoiden besetzte Y-Zeolithe eignen sich als *Katalysatoren* für das so genannte *Fließbettcracken* höher siedender Erdöl-Fraktionen. Man erreicht dadurch hohe Ausbeuten an Motorenbenzinen.

Porzellan – ein keramischer Werkstoff

Die älteste europäische Porzellanmanufaktur arbeitet seit 1710 in Meißen. Ihr erster Leiter war der Alchemist BÖTTGER, der 1708 das Verfahren zur Herstellung von Porzellan neu entdeckt hatte. Man kannte zwar schon seit dem Mittelalter Porzellan aus chinesischer Produktion, das Fertigungsrezept hatten die Chinesen aber geheim gehalten.

Herstellung. Wichtigster Rohstoff für die Herstellung von Porzellan ist *Kaolin*. Es besteht ausschließlich aus dem Tonmineral *Kaolinit*, ein Silikat mit Blattstruktur. Die übliche Mischung für Hartporzellan enthält 50 Teile *Kaolin*, 25 Teile *Feldspat* und 25 Teile *Quarz*. Die drei Stoffe werden unter Zusatz von Wasser fein vermahlen, gut gemischt und maschinell durchgeknetet. Nach längerer Lagerung erhält man eine geschmeidige Porzellanmasse, die sich auf der Töpferscheibe verarbeiten lässt. Die Rohlinge müssen zunächst trocknen, bevor der Rohbrand bei 900 °C erfolgt. Das Porzellan wird dabei zwar fest, bleibt aber noch spröde und porös. Im nächsten Arbeitsgang werden die Werkstücke daher glasiert.

Glasur. Für die Glasur rührt man ein Gemisch von Quarz, Feldspat und gemahlenem Porzellan in Wasser an. Das Werkstück wird in das Glasurbad getaucht, getrocknet und 36 Stunden lang bei ständig steigender Brenntemperatur gebrannt. Bei etwa 600 °C setzen die ersten chemischen Reaktionen ein: Kaolin gibt Wasser ab und wandelt sich bei rund 1100 °C in ein sehr festes Alumosilikat um. Ab rund 1000 °C schmilzt Feldspat und reagiert mit Quarz. Die Temperatur erreicht schließlich rund 1450 °C. Das Material wird transparent, glänzend und sehr hart. Auf die Glasur können dann Farben aufgetragen werden.

Moderne Keramiken. Fast alle keramischen Werkstoffe sind spröde und zerbrechen leicht. Man ist daher ständig auf der Suche nach neuen Materialien mit besseren Werkstoffeigenschaften. Durch geschickte Kombination von Nichtmetallen wie Sauerstoff, Stickstoff, Bor oder Kohlenstoff mit Metallen wie Wolfram oder Aluminium sind dabei in den letzten Jahren eine Reihe neuer anorganischer Werkstoffe entstanden. So lassen sich heute keramische Werkstoffe herstellen, aus denen man sogar Teile für Motoren und Turbinen fertigen kann.

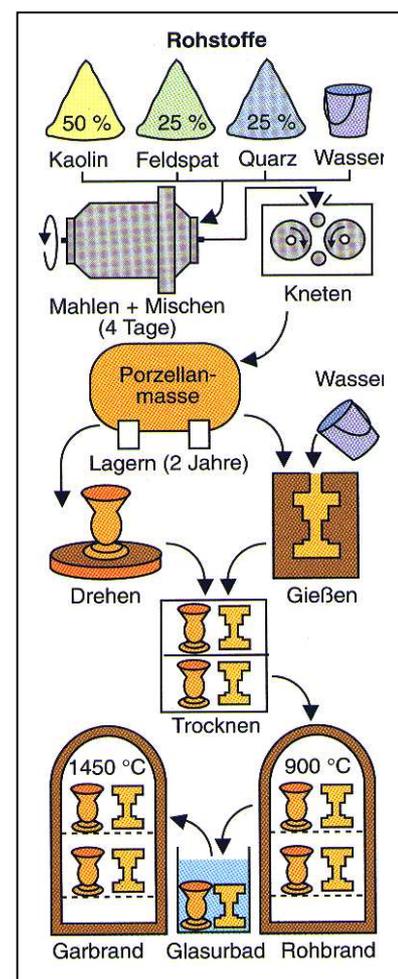


Abb. 2.20 Porzellanherstellung.

Glas – ein technisches Silikat

Glas ist lichtdurchlässig. Beim Erhitzen wird es zähflüssig und weich. Es lässt sich dann zu beliebigen Formen verarbeiten. Glas ist widerstandsfähig gegenüber den meisten Chemikalien. Dennoch ist es als Werkstoff nur begrenzt verwendbar, denn es hat einen bedeutenden Nachteil: es ist spröde und zerbricht leicht.

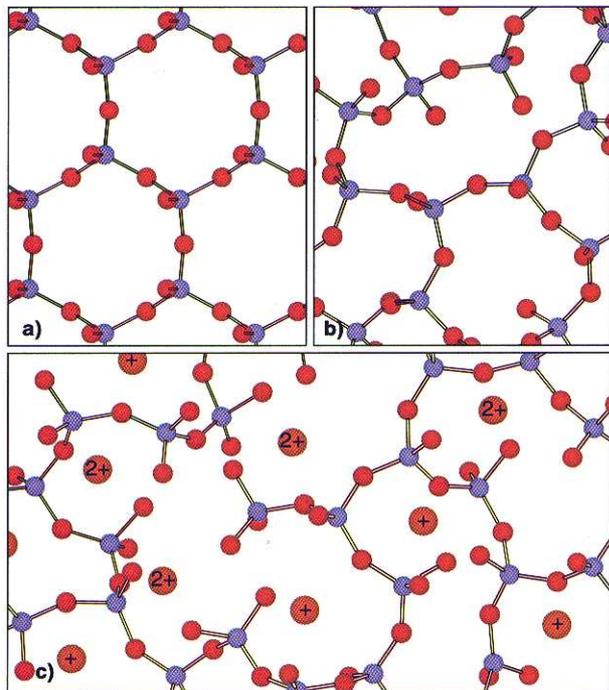


Abb. 2.21 Anordnung der SiO₄-Tetraeder in einem Kristallgitter (a), in Quarzglas (b) und in einem Kalknatronglas (c).

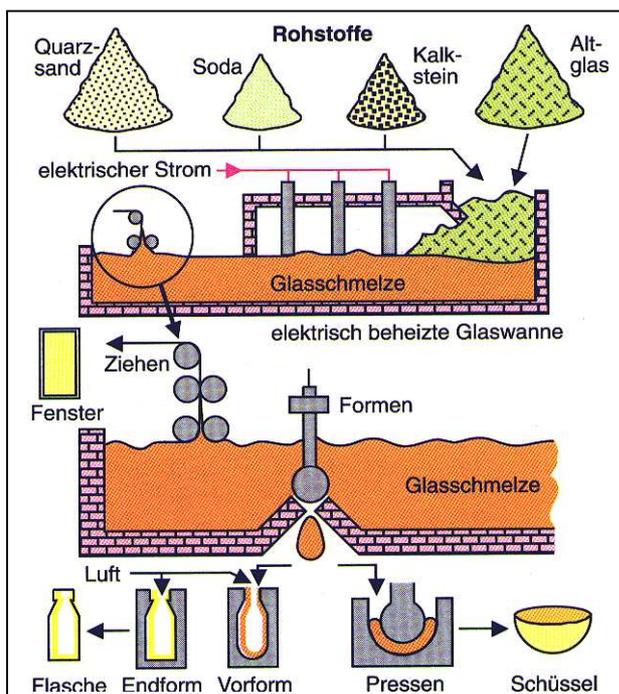


Abb. 2.22 Glasherstellung.

Quarzglas. Das chemisch einfachste Glas ist Quarzglas. Es ist ein teures Spezialglas, das erst bei 1700 °C erweicht. Quarzglas zerspringt selbst dann nicht, wenn man es rotglühend in kaltes Wasser taucht. Um es herzustellen, wird Quarz (SiO₂) geschmolzen und dann abgekühlt.

Quarz besteht aus miteinander verknüpften SiO₄-Tetraedern. Beim Schmelzen brechen die Si-O-Bindungen auf. Beim Abkühlen werden diese Bindungen erneut geknüpft. Die SiO₄-Tetraeder sind dann allerdings nicht mehr so regelmäßig angeordnet wie in einem Kristallgitter. Ihre Struktur entspricht eher der Anordnung in einer Schmelze. Man bezeichnet diese Struktur als *amorph*. Glas hat aus diesem Grund keine feste Schmelztemperatur, sondern es erweicht über einen größeren Temperaturbereich.

Kalknatronglas. Fensterglas und Gebrauchsgläser bestehen aus Kalknatronglas. Es erweicht bereits bei 700 °C. Als Rohstoffe werden Quarzsand (SiO₂), Soda (Na₂CO₃), und gemahlener Kalkstein (CaCO₃) gut gemischt und langsam auf etwa 1300 °C erhitzt. Dabei schmelzen sie vollständig, während Kohlenstoffdioxid entweicht. In Kalknatrongläsern werden beim Abkühlen nicht mehr alle Si-O-Bindungen des Quarzes geknüpft. Statt dessen gleichen Natrium-Ionen die negativen Ladungen unverknüpfter Sauerstoff-Atome an den Ecken der SiO₄-Tetraeder aus.

Die weitere Verarbeitung der zähflüssigen Schmelze erfolgt bei 900 °C. Um Hohlkörper wie Flaschen herzustellen, bläst man einen Glastropfen in einer Form auf. Für einfache Gebrauchsgegenstände wie Gläser und Schüsseln wird die Glasschmelze

in die gewünschte Form gepresst. Fensterglas wird kontinuierlich als breite Glasbahn aus der Schmelze gezogen.

Färbung. Viele Gläser sind durch Oxide gefärbt. Die grüne Färbung von Weinflaschen erreicht man durch Eisen(II)-oxid. Für die tiefblaue Färbung von Cobaltglas ist Cobalt(II)-oxid verantwortlich. Eisen(III)-oxid oder Mangan(II)-oxid erzeugen eine braune, Kupfer(I)-oxid eine rote Färbung.

Milchglas ist ein getrübbtes Glas. Bei der Herstellung mischt man feinverteiltes Zinnoxid in die Schmelze. Da sich die Zinnoxid-Kriställchen nicht lösen, wird das Licht an ihrer großen Oberfläche stark gestreut.

Versuch: Herstellung einer Glasmischung

Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 ml), Spatel, Brenner, Borsäure, Quarzsand, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Magnesiastäbchen, Cobaltchlorid, Eisen(II)-sulfat, Mangan(II)-sulfat, Kupfer(II)-sulfat

Durchführung:

Wiegen Sie 5 g Borsäure, 0,5 g Quarzsand, 1 g Kalk, 1 g Soda und 1 g Lithiumcarbonat ab und vermischen Sie diese Stoffe in einem Becherglas (evtl. ist diese Mischung bereits vorhanden). Erhitzen Sie ein Magnesiastäbchen bis zur Rotglut und tauchen Sie es dann in die Mischung. Erhitzen Sie es wieder, so dass das Gemisch schmilzt. Wiederholen Sie den Vorgang, bis eine schöne Glasperle entstanden ist (wie bei der Boraxperle). Berühren Sie dann mit der Glasperle das Cobaltchlorid und erhitzen Sie erneut. Die Farbänderung in der Kälte ist zu beobachten. Wiederholen Sie den Vorgang mit anderen Schwermetallsalzen (Eisen(II)-sulfat, Mangan(II)-sulfat und Kupfer(II)-sulfat).

Entsorgung:

Nach dem Abkühlen können die Reste in den Abfalleimer gegeben werden.

4.3 Diamant, Graphit und Fullerene – Kohlenstoff ist sehr flexibel

Stoffe, die aus unterschiedlichen Elementen aufgebaut sind, haben begrifflicherweise auch unterschiedliche Eigenschaften. Wie kommt es aber, dass *Diamant* und *Graphit*, die nachweislich nur aus Kohlenstoff bestehen, Stoffe mit ganz verschiedenen, zum Teil gegensätzlichen Eigenschaften sind? Man vergleiche:

- Diamant erscheint glasklar, Graphit dagegen metallisch und undurchlässig für Licht.
- Mit Diamant schneidet man selbst Glas, Graphit lässt sich dagegen als Schmiermittel verwenden.
- Diamant leitet den elektrischen Strom nicht, Graphit aber gut.
- Diamant hat eine Dichte von $3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, die Dichte des Graphits beträgt nur $2,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- Lediglich in der Schmelztemperatur stimmen Diamant und Graphit überein. Sie beträgt bei beiden $3700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Diamant und Graphit unterscheiden sich deshalb in vielen Eigenschaften so stark, weil sie sich in ihrer inneren Struktur unterscheiden. Beide enthalten zwar nur Kohlenstoff-Atome, aber im Diamanten sind die Atome ganz anders miteinander verknüpft als im Graphit.

Diamant-Gitter. Im Diamanten ist jedes Kohlenstoff-Atom tetraedrisch mit vier weiteren Kohlenstoff-Atomen durch Elektronenpaarbindungen verbunden. Das Atomgitter breitet sich demnach nach allen Seiten völlig gleichförmig aus. Das erklärt:

- die hohe Festigkeit, denn es gibt keine Schwachstellen im Gitter,
- die Isolatoreigenschaft, denn es gibt keine freien Elektronen, die elektrische Ladung transportieren könnten,
- die Lichtdurchlässigkeit, denn Licht wird von gebundenen Elektronen nicht aufgehalten.

Graphit-Gitter. Im Graphit bilden die Kohlenstoff-Atome ebene Schichten, in denen jedes Atom mit nur drei weiteren Atomen über Elektronenpaarbindungen verbunden ist. Jedes Kohlenstoff-Atom besitzt also ein freies Elektron, das sich mit anderen freien Elektronen innerhalb von zwei Schichten bewegen kann. Zwischen den Schichten bestehen geringe Anziehungskräfte. Das erklärt:

- die Weichheit des Graphits, denn die Schichten lassen sich leicht gegeneinander verschieben,
- die elektrische Leitfähigkeit, denn die freien Elektronen können in ihren Schichten und zwischen den Schichten leicht bewegt werden,
- die Lichtundurchlässigkeit, denn freie Elektronen halten Licht auf.

Fulleren-Molekül. Erst seit einigen Jahren weiß man, dass Kohlenstoff auch Moleküle bilden kann. Im Fulleren-Molekül sind 60 Kohlenstoff-Atome in Form von Sechsecken und Fünfecken zu einem fußballförmigen Molekül verbunden. Aufgrund seiner Molekülstruktur sublimiert Fulleren bereits bei 400 °C. Man findet es beispielsweise auch in einer rußenden Kerzenflamme.

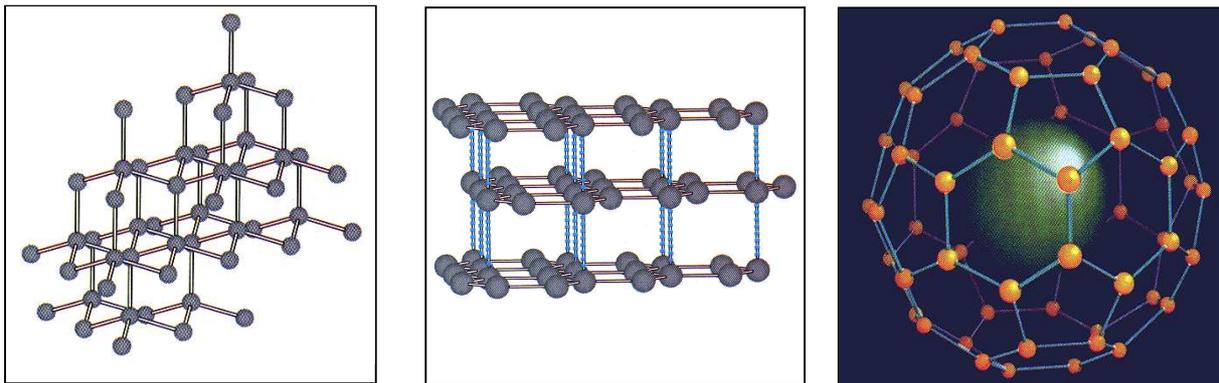
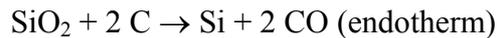


Abb. 2.23 Diamant- und Graphit-Gitter sowie Fulleren (von links nach rechts).

4.4 Silicium – ein Halbleiter – das Element der Elektronik

Chips, die wichtigen Bauteile von Computern und vielen anderen elektronischen Geräten, werden aus Silicium hergestellt. Silicium gilt daher auch als das Element der Elektronik. Zur Produktion von Chips ist Silicium in höchster Reinheit erforderlich.

Reduktion. Ausgangsstoff für die Produktion von Silicium ist Quarzsand (SiO_2). Zunächst wird der Quarzsand mit Kohlenstoff in elektrisch beheizten Reaktionsöfen zu elementarem Silicium reduziert. Die Reaktion verläuft bei rund $2100\text{ }^\circ\text{C}$.



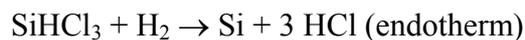
Das Rohsilicium enthält noch rund 2 % Verunreinigungen wie Eisen, Aluminium oder Calcium.

Reinigung. Im zweiten Produktionsschritt bläst man Rohsilicium in fein gemahlener Form in einen Reaktionsofen. Dort reagiert es bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ mit Chlorwasserstoff zu gasförmigem Trichlorsilan (SiHCl_3).



Trichlorsilan wird dann in Destillationsanlagen von allen Verunreinigungen getrennt.

Thermische Zersetzung. Das hochreine Trichlorsilan wird anschließend wieder zerlegt. Dazu mischt man dem gasförmigen Trichlorsilan Wasserstoff zu. Das Gasgemisch strömt an $1100\text{ }^\circ\text{C}$ heißen Silicium-Stäben vorbei. Dabei bilden sich reinstes Silicium und Chlorwasserstoff. Diese Reaktion ist die Umkehrung der Bildung von Trichlorsilan. Das Silicium setzt sich auf den Stäben ab, die dadurch immer dicker werden.



Das Silicium erreicht nun eine Reinheit von 99,9999999 %: Auf eine Milliarde Silicium-Atome kommt gerade noch 1 Fremdatom!

Herstellung von Einkristallen. Das abgeschiedene Reinstsilicium besteht aus vielen kleinen Kristallen. Für die Chip-Produktion benötigt man aber große Silicium-Kristalle. Damit sich solche Einkristalle bilden, wird das Silicium bei $1440\text{ }^\circ\text{C}$ geschmolzen. Dann taucht man einen kleinen Impfkristall ein, der an einem Stab befestigt ist. Der Impfkristall wird unter ständigem Drehen langsam aus der Silicium-Schmelze gezogen. An ihm erstarrt weiteres Silicium zu einem Kristall von bis zu 20 cm Durchmesser und 70 kg Gewicht.

Aus den stabförmigen Kristallen lassen sich rund 1000 Scheiben von 1 Millimeter Dicke schneiden, die so genannten *Wafer*. Aus jeder Silicium-Scheibe kann man bis zu 100 Chips herstellen.

Die Erklärung der Halbleitereigenschaft mit Hilfe des Energiebänder-Modells

Durch sein *chemisches Verhalten* ist Silicium nicht eindeutig als Metall oder Nichtmetall einzuordnen. Bei der Untersuchung der *elektrischen Leitfähigkeit* von Silicium wird der Widerspruch noch verstärkt. Silicium leitet den Strom, ohne dabei stoffliche Änderungen zu

erfahren, also wie ein metallischer Leiter. Es leitet aber erheblich schlechter als Metalle. Und im Gegensatz zu Metallen, nimmt die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur zu. Aufgrund dieser Eigenschaft werden Silicium und andere Stoffe mit gleichen elektrischen Eigenschaften (das können Elemente wie Germanium, Arsen, Tellur oder Bor, aber auch Verbindungen wie Galliumarsenid oder Indiumphosphid sein) den so genannten *Halbleitern* zugeordnet. Elemente, die wie das Silicium teils Metall-, teils Nichtmetalleigenschaften haben, nennt man *Halbmetalle*. Sie stehen im PSE zwischen den Metallen und den Nichtmetallen und sind ausschließlich Hauptgruppenelemente.

Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern und Isolatoren kann mit Hilfe eines einheitlichen Modells, des **Energiebänder-Modells** erklärt werden. Danach werden die Energien der Valenzelektronen der Atome aus einem Feststoff-Gitter in zwei Bänder aufgeteilt, in das **Valenzband VB** und in das **Leitungsband LB**. Dem VB gehören alle Energiezustände an, die an einem bestimmten Atomrumpf gebundene Elektronen haben. So genannte *freie* Elektronen, die nicht bestimmten Atomen zuzuordnen sind, sondern sich praktisch durch das ganze Gitter bewegen können, haben Energien, die dem LB entsprechen.

Bei **Metallen** überlappen sich das VB und das LB teilweise.

Es gibt bei jeder Temperatur genügend Elektronen im LB, die für eine gute elektrische Leitfähigkeit sorgen. Bei steigender Temperatur nehmen die Schwingungen der Atomrümpfe um ihre Gitterplätze jedoch zu, die freien Elektronen werden in ihrer Bewegung bei der Stromleitung behindert und die elektrische Leitfähigkeit des Metalls nimmt ab.

Bei **Isolatoren** befinden sich alle Elektronen im VB. Der Energieunterschied ΔE (die „Bandlücke“) zwischen dem VB und dem LB ist so groß, dass weder durch Wärme- noch durch Lichtzufuhr (bis auf einige Hundert °C bzw. sichtbares Licht) Elektronen ins LB gehoben werden können.

Bei **Halbleitern** schließlich ist die „Bandlücke“ relativ gering, so dass bereits bei Raumtemperatur einige wenige Elektronen ins LB gelangen und für eine gewisse elektrische Leitfähigkeit sorgen. Beim Erwärmen oder beim Bestrahlen mit Licht wird die Anzahl der Elektronen im LB erhöht, der Halbleiter leitet besser. (Zwar nehmen auch hier die Schwingungen der Atomrümpfe zu, aber die Behinderung des Elektronenflusses dadurch wirkt sich nicht so stark aus wie die Zunahme des Elektronenflusses durch den Anstieg der Elektronenzahl im LB).

Dotierung. Beim Silicium kann die relativ große „Bandlücke“ durch *Dotierung* von Reinst-Silicium mit Atomen eines Elements aus der V. Hauptgruppe oder eines Elements aus der III. Hauptgruppe verringert werden. Hierbei werden dem Silicium z.B. Phosphor oder Bor in einem Anteil von ca. 30 ppb (**parts per billion**, also Teile pro Milliarde) beigemischt, d.h. ca. 3 Fremdatome pro 100 Millionen Silicium-Atome oder $1,5 \cdot 10^{15}$ Fremdatome pro Kubikzentimeter dotierten Siliciums.

Was bewirkt die Dotierung?

Wird ein Atom eines Elementes aus der V. Gruppe in ein Silicium-Kristallgitter eingebaut (z.B. ein Phosphor-Atom), so werden nur vier seiner fünf Valenzelektronen zur Ausbildung von Elektronenpaarbindungen benötigt. Im Energiebänder-Modell entspricht den *Überschuss-Elektronen* eine Energie, die nur wenig unter dem LB liegt (Abb. 2.25). Diese Elektronen können durch geringste Energiezufuhr ΔE_n ins LB gehoben werden und die Leitfähigkeit des

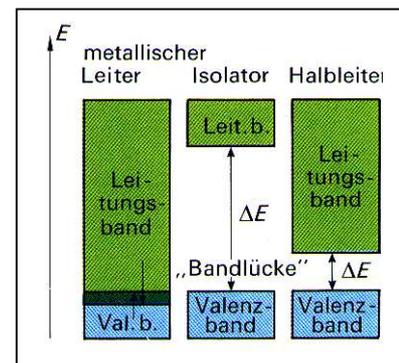


Abb. 2.24 Energiebänder-Modell.

dotierten Silicium-Kristalls erhöhen. Da die Leitung durch elektrisch negative Ladung gewährleistet ist, spricht man von einem **n-dotierten Halbleiter**.

Aber auch die Dotierung von Silicium mit einem Element aus der III. Gruppe erhöht den Leitwert. Der Einbau eines entsprechenden Atoms, z.B. eines Bor-Atoms, ins Silicium-Gitter hat das Auftreten einer Elektronenfehlstelle, eines *elektrisch positiv geladenen „Lochs“*, an einer der vier Elektronenpaarbindungen des Bor-Atoms zur Folge. Dieses Loch kann von einem Valenzelektron eines benachbarten Silicium-Atoms aufgefüllt werden, das dort entstehende Loch wird durch ein Elektron des nächsten Silicium-Atoms ausgeglichen usw. Die elektrische Ladung wird also in Form von positiven Löchern durch den Kristall transportiert. Im Energiebänder-Modell entspricht dies dem Herabrutschen der unteren Kante des LB bis wenig oberhalb des VB. Da die Leitung über positive Löcher erfolgt, spricht man von einem **p-dotierten Halbleiter**.

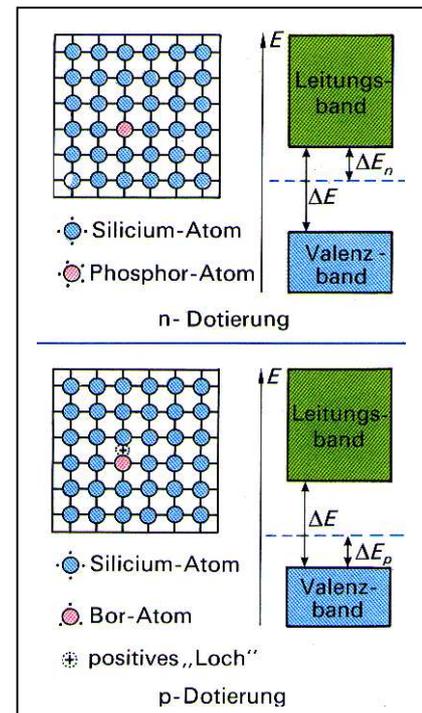


Abb. 2.25 n- und p-dotiertes Silicium.

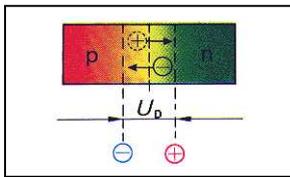


Abb. 2.26 Diffusionsspannung bei einer Diode.

Wird ein Silicium-Einkristall auf der einen Seite mit Phosphor und auf der anderen Seite mit Bor dotiert, dann entsteht eine Kombination eines n- und p-dotierten Halbleiters (Abb. 2.26). Man nennt dies eine *Diode*. An der Grenzschicht treten Elektronen aus dem n-Teil in den p-Teil und umgekehrt positive Löcher aus dem p-Teil in den n-Teil. Der n-Teil wird dadurch positiv und der p-Teil negativ geladen. Es entsteht die so genannte *Diffusionsspannung* U_D . Wird nun von außen eine Spannung angelegt, so wird je nach Polung ein elektrischer Strom zugelassen oder blockiert. Dies wird für die Übertragung von Signalen in elektronischen Geräten (*Transistoren, Gattern*) ausgenutzt.

Eine weitere Anwendung von n- und p-dotierten Halbleitern findet man in *Solarzellen* (Abb. 2.27). Dort werden Elektronen durch Photonen (sichtbares Licht) angeregt und aus dem VB ins LB angehoben. Zur Folge hat dies ein so genanntes *Elektron-Loch-Paar*. Die Elektronen fließen nun zur positiven n-Schicht, während die positiven Löcher zur negativen p-Schicht driften. Es entsteht eine Photospannung und demnach bei geschlossenem Stromkreis ein elektrischer Stromfluss. Diese Art der Stromentstehung wird *photovoltaischer Effekt* und die entsprechende Vorrichtung *photovoltaische Zelle* genannt. Sie werden darüber in der Physikalischen Chemie bestimmt noch mehr erfahren.

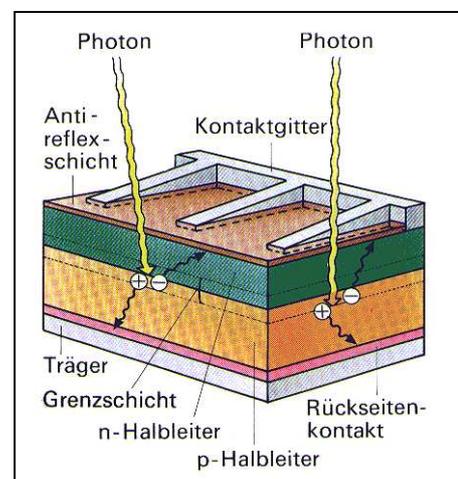


Abb. 2.27 Aufbau einer Solarzelle.

Station 5: Beispiele industrieller Grundchemikalien

5.1 Schwefelsäure

Schwefelsäure ist mengenmäßig gesehen die wichtigste Grundchemikalie der Welt. Jährlich werden weit über 100 Millionen Tonnen dieser Chemikalie produziert, knapp vier Millionen Tonnen davon in Deutschland. Wegen ihrer großen wirtschaftlichen Bedeutung gilt die Menge der produzierten Schwefelsäure auch als ein Gradmesser für den Wohlstand eines Landes.

Etwa 70 % der Schwefelsäure gehen weltweit in die Düngemittelproduktion. Die restlichen 30 % verteilen sich auf die Herstellung anorganischer Chemikalien wie Aluminiumsulfat und Flusssäure sowie organischer Verbindungen wie Tenside und Farbstoffe. Eine chemische Industrie ohne Schwefelsäure wäre zur Zeit undenkbar.

Ausgangsstoff für die **industrielle Herstellung** der Schwefelsäure sind meistens elementarer *Schwefel* oder *Schwefelwasserstoff*, das in vielen Erdgasen enthalten ist.

Der elementare Schwefel entstand durch die Reduktion von Schwefelwasserstoff durch Bakterien. Den Schwefel baut man nach dem *Frasch-Verfahren* ab, das sich den tiefen Schmelzpunkt und die geringe Dichte des Schwefels zunutze macht (Abb. 2.28). Dabei pumpt man Wasser von etwa 165 °C unter Druck durch die äußerste von drei koaxialen Röhren, um den Schwefel zu schmelzen, der unter mächtigen Gesteinsschichten lagert. Durch die innerste Röhre leitet man Druckluft, um eine schaumige Mischung von Schwefel, Luft und heißem Wasser durch die mittlere Röhre nach oben zu pressen. Der unlösliche Schwefel setzt sich von der Mischung ab und kann in Lagern angehäuft werden.

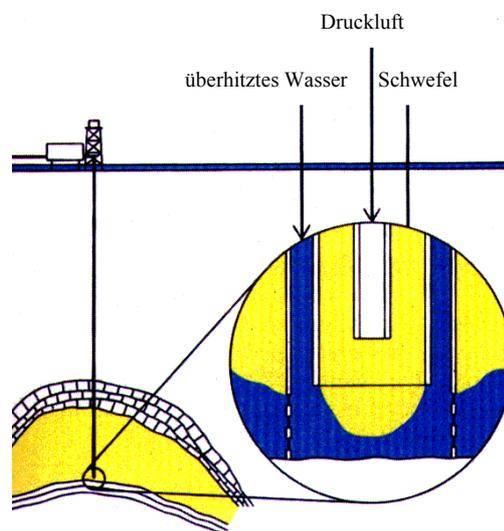
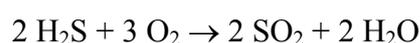


Abb. 2.28 Schema des Frasch-Verfahrens.

Der größere Teil des für die Schwefelsäure nötigen Schwefels wird jedoch mittlerweile mit Hilfe des *Claus-Prozesses* aus dem Schwefelwasserstoff des Erdgases gewonnen. Hierbei wird zunächst ein Teil des Schwefelwasserstoffs zu Schwefeldioxid oxidiert.



Den übrigen Schwefelwasserstoff oxidiert man durch Reaktion mit diesem SO_2 (eine Synproportionierungsreaktion).



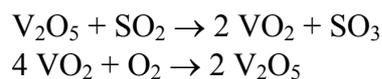
Neben der Schwefelsäureproduktion wird ein beträchtlicher Anteil des Schwefels für die Vulkanisation von Gummi verwendet.

Im ersten Schritt zur Herstellung von Schwefelsäure wird Schwefel verbrannt. Dabei entsteht SO_2 , ein farbloses, stechend riechendes Gas (s. Station 1, Versuch über den Nachweis von Verbrennungsprodukten).

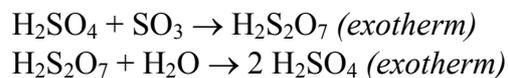
Der nächste Schritt ist die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid.



In der Technik wird ein Gemisch aus Schwefeldioxid und Luft in einen Kontaktofen (daher nennt man dieses Verfahren auch *Kontaktverfahren*) geleitet. Er enthält vier bis fünf übereinander angeordnete Böden, die mit Vanadiumoxid (V_2O_5) beschichtet sind. Im Kontakt mit diesem Stoff findet bei etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ die Oxidation des Schwefeldioxids statt. Das Vanadiumpentoxid wirkt als Katalysator.



Nachdem das Gasgemisch den Ofen verlassen hat, leitet man es in konzentrierte Schwefelsäure, in der sich das SO_3 gut löst. Durch Zugabe von Wasser kann Schwefelsäure in beliebiger Konzentration hergestellt werden.



Der Energiegewinn der exothermen Prozesse kann beispielsweise zur Wasserdampferzeugung genutzt werden, mit dem ein großer Teil der Energieversorgung (Antrieb von Turbinen) der gesamten Anlage abgedeckt werden kann.

Neben elementarem Schwefel und Schwefelwasserstoff kann als weiterer Ausgangsstoff für die Schwefelsäureproduktion das Schwefeldioxid verwendet werden, das als Nebenprodukt bei der Metallgewinnung aus Metallsulfiden entsteht. Außerdem wird mehr und mehr angestrebt, verdünnte und verunreinigte Schwefelsäure, so genannte *Dünnsäure*, zu recyceln. Dazu wird sie in einem Ofen in eine $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ heiße Flamme gesprüht. Organische Verunreinigungen verbrennen dabei, und die Schwefelsäure wird gespalten:



Das Schwefeldioxid wird wieder zu Schwefelsäure verarbeitet. Recycling-Schwefelsäure ist aber teurer als die ursprüngliche Säure, da bei dem Verfahren viel Energie verbraucht wird.

STECKBRIEF SCHWEFELSÄURE	
<ul style="list-style-type: none"> • Massenanteil der konz. Säure: 98 % • Dichte: 1,84 g · ml⁻¹; Schmelztemperatur: 3 °C • <i>Konz. Schwefelsäure</i> besteht im Wesentlichen aus H₂SO₄-Molekülen. Sie ist hygroskopisch und reagiert mit Wasser unter Wärmeentwicklung. Sie spaltet aus organischen Stoffen wie Traubenzucker oder Papier Wasser ab, so dass diese verkohlen. Konz. Schwefelsäure zerfällt beim Erhitzen in Schwefeldioxid, Wasser und Sauerstoff und wirkt daher als Oxidationsmittel. $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ Sie löst sogar Metalle wie Kupfer oder Silber unter Bildung von Schwefeldioxid auf. Auch Nichtmetalle wie Kohlenstoff und Phosphor werden oxidiert. Mit Wasser reagiert Schwefelsäure in zwei Stufen: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$, vollst. Dissoziation $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, pK_{S2} = 1,89 • <i>Verd. Schwefelsäure (9 %)</i> verhält sich wie alle anderen stark sauren Lösungen. Sie reagiert mit unedlen Metallen wie Eisen, Zink oder Magnesium unter Bildung von Wasserstoff. • <i>R-/S-Sätze (konz. Schwefelsäure, C):</i> R 35 Verursacht schwere Verätzungen. S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren. S 30 Niemals Wasser hinzugießen. 	

Versuch: Darstellung von Schwefelsäure mit dem Kontaktverfahren

Geräte und Chemikalien:

Porzellanschale, Trichter, Schlauchstücke, Verbrennungsrohr mit 2 durchbohrten Stopfen und Glasrohrstücken, 3 Gaswaschflaschen, Wasserstrahlpumpe, Schwefel, Vanadiumpentoxid-Katalysator, Glaswolle, konz. Schwefelsäure, Brenner

Durchführung:

Bauen Sie unter dem Abzug die abgebildete Apparatur auf. Das Verbrennungsrohr enthält Vanadiumpentoxid auf Glaswolle. In der ersten leeren Waschflasche lassen sich die SO₃-Nebel gut beobachten. Die zweite Flasche dient dazu, zu zeigen, dass SO₃ schlecht mit Wasser reagiert. Die dritte Flasche zeigt die Reaktion mit konz. Schwefelsäure.

Füllen Sie einen Spatel voll elementaren Schwefel in die Porzellanschale, die auf einer feuerfesten Unterlage stehen soll (z.B. Labortisch). Betätigen Sie die Wasserstrahlpumpe und leiten Sie einen mäßigen Gasstrom durch die Waschflaschen. Zünden Sie den Schwefel an und erhitzen Sie den Katalysator zunächst mäßig, dann aber stärker.

Die Erhöhung der H₂SO₄-Konzentration in der dritten Waschflasche zu zeigen, ist zu aufwendig und lohnt sich nicht.

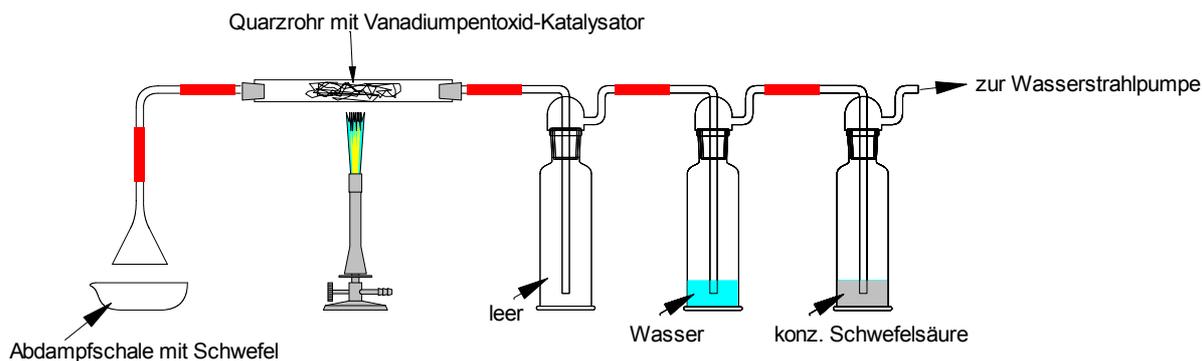


Abb. 2.29 Aufbau zur Schwefelsäuregewinnung.

Entsorgung:

Das Katalysatorrohr wird so belassen, wie es ist. Der Schwefel wird zu den Feststoffabfällen gegeben. Die konz. Schwefelsäure wird wiederverwendet, allerdings muss sie entsprechend beschriftet werden, da sie bereits benutzt wurde. Das Wasser kann in den Ausguss gegeben werden.

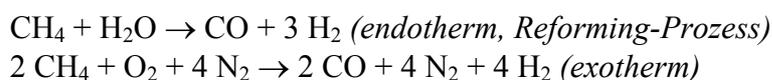
Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Die Oxidation von Schwefeldioxid ist ein exothermer Vorgang. Was folgt daraus für den Fall, dass die Temperatur zu hoch wird?

5.2 Ammoniak – Der Griff in die Luft

Nach Schwefelsäure ist Ammoniak die zweitwichtigste anorganische Grundchemikalie. Etwa 85 % des erzeugten Ammoniaks werden heute zur Gewinnung von Düngemitteln eingesetzt. Der Rest dient zur Herstellung von Vorprodukten für Kunststoffe, Pflanzenschutzmittel und Sprengstoffe. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelten der Chemiker HABER und der Ingenieur BOSCH ein großtechnisches Verfahren, bei dem Ammoniak durch Synthese aus den Elementen *Wasserstoff* und *Stickstoff* hergestellt wird. Dadurch war es ihnen gelungen, den ansonsten sehr inerten Stickstoff der Luft zur Reaktion zu bringen und somit zu nutzen. Für diesen „Griff in die Luft“ erhielten beiden den Nobelpreis.

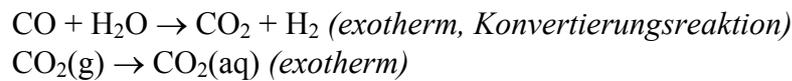
Der für die **Ammoniaksynthese** notwendige Stickstoff ist in der Luft ausreichend vorhanden und kann beispielsweise von den übrigen Luftbestandteilen durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden (s. *Station 1*). Wasserstoff liegt in gebundener Form im Wasser und in Erdgas reichlich vor. In der Technik gewinnt man heute Wasserstoff durch Umsetzung von Erdgas zuerst mit Wasserdampf und dann mit Luft. Im Erdgas ist Methan (CH₄) enthalten.



Die zweite Reaktion zeigt, dass durch Umsetzung des Methans mit Luft der Stickstoff ebenfalls vom Sauerstoff abgetrennt werden kann.

Neben den gewünschten Produkten Stickstoff und Wasserstoff enthält das Gasgemisch aber noch Kohlenstoffmonooxid. Dieses Gas wird bei einer Temperatur von etwa 400 °C in einem

weiteren Reaktor mit Wasserdampf umgesetzt. Das dabei entstandene Kohlenstoffdioxid lässt sich durch Waschen mit Wasser leicht aus dem Gemisch entfernen. So bleiben allein Stickstoff und Wasserstoff für die Synthese von Ammoniak zurück.



Der Ammoniaksynthese liegt folgende Reaktion zugrunde:



Weil diese Reaktion exotherm ist, begünstigen tiefe Temperaturen das Produkt. Allerdings ist die Geschwindigkeit, mit der Stickstoff und Wasserstoff sich verbinden, bei Raumtemperatur nahezu null. HABER sah sich deshalb in einer Zwickmühle: Er müsste hohe Temperaturen einsetzen, um eine annehmbare Umwandlungsgeschwindigkeit zu erreichen, aber wenn er das täte, wäre das Ausmaß der Umwandlung sehr gering. Ein Teil der Lösung bestand im Einsatz eines Katalysators. HABER fand heraus, dass in der Wasserstoffatmosphäre im Reaktionsgefäß Eisenoxid zu porösem Eisen reduziert wurde, und dass das Eisen die Aktivierungsenergie der Reaktion erniedrigte. Aus diesem Grund verlief die Reaktion bei tieferen Temperaturen schneller. Die Gegenwart eines Katalysators beschleunigt jedoch die Rückreaktion genauso wie die Hinreaktion und lässt die Gleichgewichtskonstante unverändert; mit anderen Worten: obwohl HABER eine größere Bildungsgeschwindigkeit für Ammoniak erzielte, erhöhte er zugleich auch die Zerfallsgeschwindigkeit. Die Gleichgewichtszusammensetzung stellte sich zwar schneller ein, aber sie enthielt sehr wenig Ammoniak.

HABER fand die Lösung des Gleichgewichtsproblems in der Erhöhung des Drucks, bei dem die Synthese ablief, und in der Entfernung des jeweils neu gebildeten Ammoniaks. BOSCH entwickelte den ersten katalytischen Hochtemperatur- und Hochdruckprozess. Er arbeitet bei 400-600 °C und 150-600 atm mit Eisen als Katalysator.

Versuch: Ammoniaksynthese (HABER-BOSCH-Verfahren)

Geräte und Chemikalien:

Verbrennungsrohr, Katalysatorgemisch aus Calciumoxid, Eisenpulver und Aluminiumoxid im Verhältnis 1:1:1, Glaswolle, T-Stück, 3 Gaswaschflaschen, Reagenzglas mit Ansatz, Schlauchstücke, Brenner, konz. Schwefelsäure, Flammenfalle (gebogenes Glasrohr mit Kupferdraht), Wasserstoff- und Stickstoffdruckflasche, Phenolphthalein, Reagenzglas

Durchführung:

Vorsicht! Bei diesem Versuch arbeiten Sie mit Wasserstoffgas, das explosionsartig mit Sauerstoff reagieren kann. Beachten Sie daher unbedingt folgende Schutzmaßnahmen: Fackeln Sie den überschüssigen Wasserstoff an der Flammenfalle ab! Sollte unkontrolliert Wasserstoff ausströmen, sind sofort alle offenen Flammen zu löschen und die Wasserstoffgasflasche zu schließen! Führen Sie den Versuch unter Aufsicht eines Assistenten durch!

Bauen Sie die Apparatur wie abgebildet auf. Achten Sie dabei darauf, dass das Katalysatorgemisch im Rohr leicht zusammengedrückt vorliegt. Die Gasflaschen und das Reaktionsrohr müssen mit Stativen gehalten werden. Geben Sie konz. Schwefelsäure etwa 3 cm hoch in die beiden ersten Waschflaschen. Beschicken Sie das Reagenzglas mit Ansatz mit

wenig Wasser und 2-3 Tropfen Phenolphthalein. Die letzte Gaswaschflasche wird lediglich mit Wasser gefüllt und dient dazu, den Gasdruck innerhalb der gesamten Apparatur zu kontrollieren.

Spülen Sie zunächst die Apparatur mit Stickstoff. Achten Sie dabei auf einen nicht zu hohen Gasdruck (s. letzte Gaswaschflasche). Öffnen Sie dann auch den Gashahn für Wasserstoff und regulieren Sie die Gasströme derart, dass die Blasenzahl von Wasserstoff etwa dreimal so groß wie die des Stickstoffs ist. Entnehmen Sie an der Flammenfalle etwas Gas und führen Sie damit eine Knallgasprobe durch. Die Apparatur muss völlig luftfrei sein! War die Probe positiv, muss die Apparatur mit den Gasen weiter gespült werden. Erst dann darf der Katalysator erhitzt werden. Der überschüssige Wasserstoff wird an der Flammenfalle abgefackelt.

Erhitzen Sie den Katalysator nur langsam. Versuchen Sie durch gleichmäßiges Bewegen des Brenners, den Katalysator gleichmäßig zu erhitzen. Nicht zu stark! Beobachten Sie das Phenolphthalein. Eine Rotfärbung zeigt Ammoniak an (dies kann etwas dauern!). Stellen Sie den Brenner ab und schließen Sie die Wasserstoffzufuhr. Während der Katalysator abkühlt, strömt weiterer Stickstoff durch die Apparatur. Danach kann das Gasventil geschlossen werden.

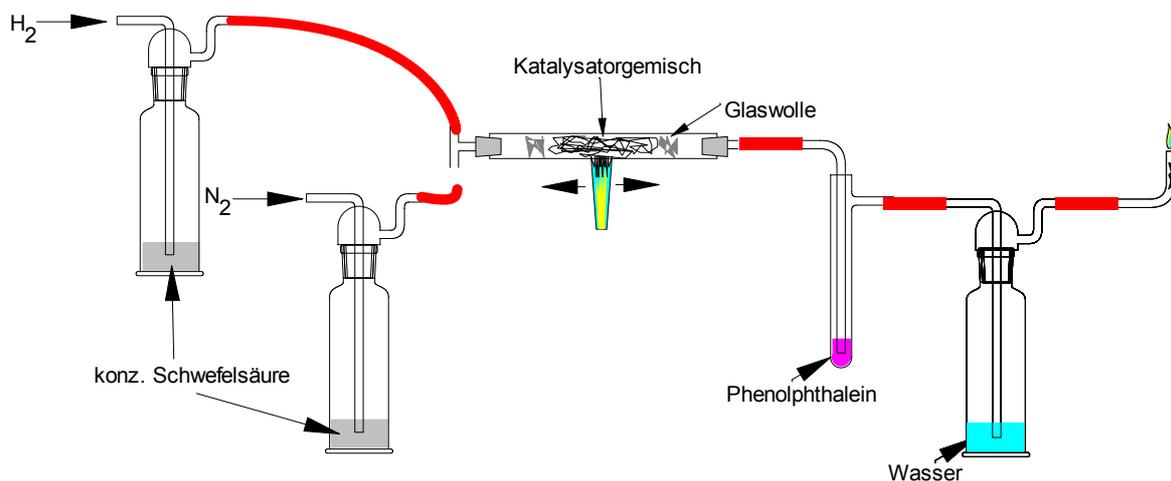


Abb. 2.30 Aufbau der Ammoniaksynthese.

Entsorgung:

Die konz. Schwefelsäure wird aufbewahrt (s.o.) und das Phenolphthalein in den Ausguss gegeben. Das Katalysatorrohr kann für weitere Versuche zurückgelegt werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Schildern Sie Ihre Beobachtungen und stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.
2. Erläutern Sie, wie sich bei der Ammoniaksynthese das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts verschieben lässt und warum?
3. Wie funktioniert eine Flammenfalle?

STECKBRIEF AMMONIAK

- *Vorkommen:* Ammoniak entsteht in der Natur, wenn stickstoffhaltige tierische und pflanzliche Stoffe verwesen.
- *Eigenschaften:* Farbloses Gas mit stechendem Geruch, das zu Tränen reizt und die Hornhaut verätzt. In höheren Konzentrationen kann es Lungenblutungen hervorrufen.
Dichte: $0,71 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
Siedetemperatur: $-33 \text{ }^\circ\text{C}$; Schmelztemperatur: $-78 \text{ }^\circ\text{C}$
Ammoniak löst sich ausgezeichnet in Wasser, und zwar lösen sich in einem Liter etwa 700 l Ammoniak. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch, weil Ammoniak-Moleküle ein Proton vom Wasser aufnehmen können, so dass Hydroxid-Ionen zurückbleiben. In einer Ammoniak-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ reagiert ein Anteil von etwa 1 % mit Wasser.
Im Labor verwendet man Ammoniak als konzentrierte Lösung (25 %) und als verdünnte Lösung (4 %).
- *Herstellung:* HABER-BOSCH-Verfahren.
- *Verwendung:* Ammoniak wird im Wesentlichen zur Herstellung stickstoffhaltiger Düngemittel verwendet. Es wird aber auch zu Harnstoff und Salpetersäure weiterverarbeitet und dient als Vorprodukt für Fasern, Sprengstoffe und Pflanzenschutzmittel. Als *Salmiakgeist* ist Ammoniak in Allzweckreinigern enthalten. Hustenmittel enthalten Ammoniumsalze, die zähen Schleim verflüssigen und das Abhusten erleichtern.
- *R-/S-Sätze (konz. Ammoniak-Lösung, Xi):*
R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren.

Exkurs

Die Ammoniaksynthese in der Natur

Wie beim HABER-BOSCH-Verfahren gesehen, bedarf es eines großen Aufwands, um den trägen Stickstoff zur Reaktion zu bringen. Einigen Bakterienarten gelingt es dagegen bereits unter normalen Bedingungen, Luftstickstoff zu binden und Ammoniak zu bilden. Zu ihnen gehören die *Knöllchenbakterien*, die in Symbiose mit höheren Pflanzen wie Lupinen leben. Diese Bakterien dringen in die Wurzeln der Wirtspflanze ein und leben von den Photosynthese-Produkten der Pflanze. Die Bakterien ihrerseits versorgen die Pflanze mit Stickstoffverbindungen. In der Landwirtschaft werden Lupinen deshalb als Zwischenfrucht angebaut und dann untergepflügt. So lässt sich der Stickstoffgehalt des Bodens auf natürliche Weise steigern.

Stickstoffbindende Bakterien verwenden einen sehr wirksamen Katalysator, das Enzym *Nitrogenase*. Die reaktionsträgen Stickstoff-Moleküle werden für kurze Zeit an das Enzym gebunden und dabei für die Reaktion mit Wasserstoff aktiviert.

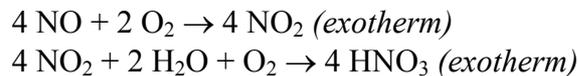
Eine andere Situation, bei der Luftstickstoff zur Reaktion gebracht wird, ist die Luftentladung bei Gewittern. Durch die Blitze wird so viel Energie frei, dass Stickstoff mit Sauerstoff reagiert. Die Luft riecht nach Stickoxiden.

5.3 Salpetersäure

Ammoniak kann zu Salpetersäure weiterverarbeitet werden. Man macht dies in dem so genannten **OSTWALD-Verfahren**. Dabei wird zunächst ein Gemisch aus Ammoniak und Luft bei Temperaturen über 800 °C zu Stickstoffmonoxid und Wasser oxidiert. Als Katalysator wirkt ein feinmaschiges Netz aus einer Platin-Legierung, die Rhodium und Palladium enthält.



Stickstoffmonoxid reagiert mit weiterem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, das dann zusammen mit Sauerstoff in Wasser eingeleitet wird. Dabei bildet sich Salpetersäure.



Die so erzeugte Salpetersäure hat einen Massenanteil von 50 % bis 70 %. Sie kann direkt zur Herstellung von Düngemitteln wie Ammoniumnitrat eingesetzt werden.

Die beim OSTWALD-Verfahren entstehenden Abgase bestehen im Wesentlichen aus dem nicht umgesetzten Anteil der Luft. Sie enthalten bis zu 97 % Stickstoff, 1 % Edelgase und etwa 2 % Sauerstoff. Der Gehalt an giftigen Stickstoffoxiden ist bei modernen Anlagen geringer als 0,02 %. An der Belastung der Atmosphäre mit Stickstoffoxiden hat die Salpetersäure-Produktion einen Anteil von 1 %. Die Hauptmenge an Stickstoffoxiden in der Luft stammt aus Kraftfahrzeugen und aus Kraftwerken.

STECKBRIEF SALPETERSÄURE

- *Eigenschaften:* Reine Salpetersäure ist eine wasserklare Flüssigkeit.
Dichte: $1,522 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Siedetemperatur: $84 \text{ }^\circ\text{C}$
Rote, rauchende Salpetersäure (98 %) enthält gelöstes Stickstoffdioxid.
Im Labor werden vor allem konz. Salpetersäure (68 %) und verd. Salpetersäure (12 %) eingesetzt.
- *Konz. Salpetersäure:* Farblose Flüssigkeit; starkes Oxidationsmittel; oxidiert Nichtmetalle wie Schwefel; entzündet organische Stoffe wie Terpentinöl bereits bei Berührung; löst edle Metalle wie Kupfer und Silber auf, allerdings nicht Gold, den „König der Metalle“.
Da man mit Salpetersäure Gold und Silber trennen kann, nennt man sie auch *Scheidewasser*.
- *Königswasser:* Mischung 1 Volumenteil konz. Salpetersäure und 3 Volumenteilen konz. Salzsäure; löst edle Metalle wie Gold oder Platin auf.
- *Nitriersäure:* Gemisch aus konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure.
- *Verd. Salpetersäure:* Reagiert ähnlich stark sauer wie verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure; reagiert mit unedlen Metallen unter Wasserstoffentwicklung.
- *Herstellung:* OSTWALD-Verfahren.
- *R-/S-Sätze (konz. Salpetersäure, C):*
R 35 Verursacht schwere Verätzungen.
S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 23 Dampf nicht einatmen.
S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
S 37 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.

Exkurs

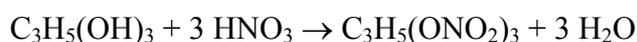
Salpetersäure als Ausgangsstoff für Sprengstoffe

So wie konz. Salpetersäure haben auch Nitrate eine oxidierende Wirkung. So zerfällt KNO_3 beim Erhitzen in Nitrit und Sauerstoff.

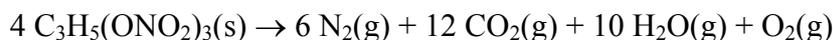


Gemäß dieser Reaktion setzt man Nitrate als zusätzlichen Sauerstofflieferanten in Streichhölzern, Leuchtkugeln und Sprengstoffen (Schwarzpulver) ein.

Salpetersäure findet bei der Sprengstoffherstellung wegen ihrer Reaktion mit Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, und Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Verwendung. Bei der Reaktion mit Glycerin entsteht Nitroglycerin, der Explosivstoff des Dynamits:



Das Dynamit hat ALFRED NOBEL (1833-1896) erfunden, der Stifter des Nobelpreises. Es besteht aus Nitroglycerin, das von einem porösen Material adsorbiert wird. Wenn man es mit einem Zünder zur Detonation bringt, zerfällt es exotherm in gasförmige Produkte:



Dieser gewaltige Zuwachs an Gasmolekülen in kurzer Zeit verursacht eine Druckwelle. (Bedenken Sie, dass nur 1 Mol Gasteilchen bei Normalbedingungen bereits 22,4 l Volumen beansprucht.) Trinitrotoluol (TNT) entsteht bei der Reaktion von Toluol mit Salpetersäure. Seine zerstörerische Wirkung entfaltet es auf die gleiche Weise.

Fragen und Aufgaben:

1. Salpetersäure wurde um die Jahrhundertwende großtechnisch durch Umsetzung von Chilesalpeter (NaNO_3) mit Schwefelsäure hergestellt. Geben Sie die Reaktionsgleichung für diese Synthese an. Warum wird dieses Verfahren nicht mehr angewandt?
2. Warum ist Königswasser in der Lage, Gold und Platin zu lösen?
3. Zeichnen Sie die Strukturformeln für Glycerin, Toluol, Nitroglycerin und TNT.
4. Erkundigen Sie sich in der Fachliteratur über den *natürlichen Stickstoffkreislauf* und beschreiben Sie diesen.

Versuch: Die oxidierende Wirkung von Kaliumnitrat

Geräte und Chemikalien:

großes Reagenzglas, Kaliumnitrat, Spatellöffel, Gummibärchen, Brenner

Durchführung:

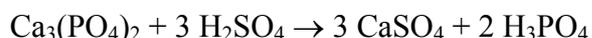
Befestigen Sie im Abzug das Reagenzglas am Stativ und geben Sie 2 Spatellöffel Kaliumnitrat hinein. Bringen Sie das Salz zum Schmelzen. Entfernen Sie dann den Brenner und werfen Sie das Gummibärchen in die Schmelze. Die Kohlenhydrate des Gummibärchens werden in einer stark exothermen Reaktion oxidiert.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?

5.4 Phosphorsäure

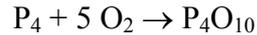
Für die **Herstellung** von Phosphorsäure nutzt man *Rohphosphate*. Große Lagerstätten sind in den USA und in Afrika zu finden. Hauptbestandteil dieser Lagerstätten ist *Apatit*, ein Mineral, das im Wesentlichen aus Calciumphosphat besteht. In ähnlicher Weise ist es auch in Knochen und Zähnen enthalten. Das Apatit wird mit Schwefelsäure umgesetzt:



Die entstehende Phosphorsäure lässt sich gut vom Calciumsulfat trennen, das als Niederschlag ausfällt. Die Konzentration der entstandenen Säure ist allerdings

verhältnismäßig gering, auch ist sie stark durch Nebenbestandteile der Rohphosphate verunreinigt. Durch Eindampfen wird die Konzentration erhöht. Gleichzeitig fallen dabei Verunreinigungen als Niederschläge aus.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure geht von elementarem *weißen Phosphor* (P_4) aus. Man erhält ihn durch Reduktion von Apatit mit Kohle. Weißer Phosphor wird oxidiert und dann mit Wasser umgesetzt. Die so erhaltene Phosphorsäure ist viel reiner als die direkt aus Apatit hergestellte. Allerdings ist dieses Verfahren sehr energieaufwendig, so dass es bei steigenden Energiekosten kaum konkurrenzfähig ist.



STECKBRIEF PHOSPHORSÄURE
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Eigenschaften:</i> Reine Phosphorsäure bildet farblose Kristalle Schmelztemperatur: 42 °C; sehr gut wasserlöslich; im Handel vor allem 85 %ige Lösung von Phosphorsäure, dickflüssig aufgrund von Wasserstoffbrücken, oberhalb von 200 °C Umwandlung unter Wasserabspaltung in Diphosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) und in Polyphosphorsäuren. <p>Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure. Ihre Lösung ist deutlich schwächer sauer als die einer Schwefelsäure vergleichbarer Konzentration. Versetzt man Phosphorsäure mit Natronlauge, so werden nacheinander alle drei Protonen abgegeben.</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Herstellung:</i> Aus natürlich vorkommenden Phosphaten oder aus weißem Phosphor. • <i>Verwendung:</i> Zum größten Teil Weiterverarbeitung zu Phosphaten: Einsatz als Düngemittel. Zum kleineren Teil in der Lebensmittelindustrie; außerdem in Industriereinigern, Flammenschutzmitteln und Rostumwandlern. • <i>R-/S-Sätze (85 %ig, C):</i> R 34 Verursacht Verätzungen. S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.

Fragen und Aufgaben:

1. Verbrennt man Phosphor und löst das Oxid in Wasser, so entsteht eine Säure. Nennen Sie andere Nichtmetalle, die auf diesem Wege Säuren bilden. Geben Sie jeweils die Reaktionsgleichungen an.
2. Metalloxide reagieren mit Wasser und bilden alkalische Lösungen. Formulieren Sie für zwei Beispiele die Reaktionsgleichungen.

Informatives über Phosphor und Phosphate

Phosphor existiert in elementarer Form in verschiedenen Modifikationen. *Weißer Phosphor* ist ein weicher, reaktiver und giftiger Feststoff, der sich aus P_4 -Molekülen zusammensetzt. Da Phosphor in der fünften Hauptgruppe steht und somit drei Bindungen eingehen kann, um Edelgaskonfiguration zu erlangen, ist jedes Phosphor-Atom mit drei weiteren verbunden. Daraus resultiert ein Tetraeder (s. Abb. 2.31). Die Reaktivität dieser allotropen Modifikation erklärt sich zum Teil aus der Spannung, unter der die Bindungen wegen der spitzen Bindungswinkel stehen. Weißer Phosphor verbrennt beim Kontakt mit Luft (die Bezeichnung Phosphor leitet sich vom griechischen Ausdruck für „Lichtbringer“ ab) und wird normalerweise unter Wasser aufbewahrt.

Wenn man den weißen Phosphor unter Ausschluss von Luft erhitzt, dann wandelt er sich in *roten Phosphor* um. Diese allotrope Modifikation hat eine geringere Dichte und ist weniger reaktiv; sie kann sich aber bei Reibung entzünden, so dass man sie für die Herstellung von Streichhölzern benutzt. Die Struktur ist nicht gesichert. Es könnte sich um Ketten von verknüpften P_4 -Tetraedern handeln.

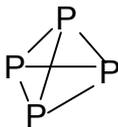


Abb. 2.31 Weißer Phosphor, P_4

Unter bestimmten Bedingungen (Druck, Temperatur) können *violetter und schwarzer Phosphor* entstehen. Der violette Phosphor hat eine komplizierte, polymere Struktur. Der schwarze Phosphor bildet dagegen ein regelmäßiges Kristallgitter und ist von allen die am wenigsten reaktive Modifikation.

Phosphate sind für den menschlichen Körper wichtig für Wachstum und Stoffwechsel. Sie werden über die Nahrung aufgenommen. Vielen Lebensmitteln wie Schmelzkäse, Würstchen, Schokolade und Cola werden sie zugesetzt. Phosphate binden Wasser in Lebensmitteln. Dadurch bleibt beispielsweise Schinken länger saftig. Außerdem regulieren sie den Säuregehalt von Lebensmitteln. Kondensmilch wird stabilisiert, weil die zugesetzten Phosphate Calcium-Ionen binden und ein Ausflocken von Eiweiß verhindern.

Phosphate sind ungiftig. Ob allerdings eine übermäßige Aufnahme von Phosphaten aufgrund der Bindung der Calcium-Ionen schädlich sein kann, ist umstritten.

5.5 Weiterführende Fragen

1. Nach Gewittern reagiert Regen deutlich sauer. Wie entsteht dieser saure Regen?
2. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung und für die Zerlegung von Ammoniumchlorid an. Unter welchen Bedingungen verläuft jeweils die Reaktion?

3. Ammoniumcarbonat lässt sich als Backpulver verwenden. Wenn man eine Spatelspitze Ammoniumcarbonat in einem offenen Reagenzglas erhitzt, bleibt nach kurzer Zeit von der Ausgangssubstanz nichts zurück.
 - a) Welche chemische Reaktion hat stattgefunden?
 - b) Wie könnte man die Vermutung überprüfen?
4. Ammoniak wird in einer Kolbenprober-Apparatur bei Anwesenheit eines Katalysators vollständig in seine Elemente zerlegt. Nach dem Abkühlen vergleicht man das Gasvolumen vor der Reaktion mit dem nach der Reaktion. Was wird man feststellen?
5. Wenn man eine Lösung von Calciumhydroxid mit einigen Tropfen Phosphorsäure versetzt, bildet sich sogleich ein Niederschlag. Geben Sie die Reaktionsgleichung an? Wird weiter Phosphorsäure hinzugegeben, löst sich der Niederschlag wieder auf. Wie ist das zu erklären?
6. Folgende Stoffe sind wichtige Mineraldünger:
 - Ammoniumphosphat
 - Ammoniumsulfat
 - Ammoniumnitrat
 - CalciumdihydrogenphosphatWie lassen sich diese Salze herstellen. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf. Welcher Reaktionstyp liegt vor?
7. Wie Sie wissen, sind Natronlauge und Salzsäure ebenfalls wichtige Chemikalien. Wie werden Sie industriell hergestellt?
8. Ein Zuviel an Phosphaten ist in natürlichen Gewässern unerwünscht. Warum? In Kläranlagen versucht man, die Phosphate durch Fällung mit Eisen(III)-chlorid, Aluminiumsulfat oder Kalkmilch zu entfernen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

Für weitere Informationen und als Anschauung empfiehlt sich der Videofilm „Ammoniaksynthese – Der Griff in die Luft“, Nr. 4210257.

Station 6: Halogene – Elemente des Meeres

Die Elemente **Fluor**, **Chlor**, **Brom** und **Iod** bilden eine weitere Elementfamilie. Es handelt sich um typische Nichtmetalle, die mit Metallen zu Salzen reagieren. Dieses Reaktionsverhalten gab ihnen den Namen **Halogene** (*griech. hals: Salz; griech. gennan: bilden*). Da die Halogene sehr reaktionsfähig sind, kommen sie in der Natur nicht elementar vor, sondern nur als Verbindungen.

6.1 Eine Übersicht

Fluor (*lat. fluere: fließen, kommt von Flussspat*) ist ein blassgelbes Gas, das mit fast allen Stoffen reagiert, selbst mit Glas. Es ist demnach stark toxisch.

Es ist das stärkste Oxidationmittel überhaupt, da Fluor-Atome sehr klein sind und demnach aufgenommene Elektronen nahe am Kern sitzen. Die freiwerdende Ionisierungsenergie ist somit sehr hoch. Aufgrund der hohen Reaktivität von Fluor sind Fluoride naturgemäß sehr reaktionsträge. Demnach gelang es auch erst im 19. Jahrhundert dem Chemiker MOISSON, Fluor elektrolitisch aus einem Gemisch von KF und HF zu gewinnen.

Fluoride sind im Meer und in Quellwässern vorhanden. Das bekannteste Fluormineral ist *Flussspat* CaF_2 , aus dem Fluor auch gewonnen werden kann. Dazu wird es zunächst mit 100 %iger Schwefelsäure (98 % H_2SO_4 + Oleum, d.h. H_2SO_4 + SO_3) versetzt. Das entweichende HF kann dann elektrolysiert werden. Dabei muss allerdings absolut wasserfrei gearbeitet werden, da ansonsten entstehende Flusssäure sehr korrosiv ist und ebenfalls alles angreift. Flusssäure verursacht schmerzhafte und schlecht heilende Verätzungen auf der Haut (Störung des Ca^{2+} -Haushalts durch Fällung von CaF_2).

Relativ inerte Materialien für Fluor sind Aluminium, Kupfer, Nickel, Polyethylen und Teflon (PTFE, Polytetrafluoroethylen), da sie sich mit einer fluorierten Schutzschicht überziehen, die sie vor einem weiteren Angriff schützt.

Fluorid ist ein lebenswichtiges Spurenelement, beispielsweise für Zähne und Knochen. Durch den Einbau von Fluorid-Ionen entsteht Fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), das Knochen und Zähne festigt, letztere vor Säureangriff schützt und damit gegen Karies vorbeugt.

Industriell werden Fluoride beispielsweise als Flussmittel (CaF_2 oder Kryolith, Na_3AlF_6), zum Glasätzen (HF) und zur Herstellung von Teflon verwendet. UF_6 wird in der Kernchemie zur Isotopentrennung benutzt. Früher benötigte man Fluor auch für die FCKW-Produktion. Da diese Moleküle jedoch dafür sorgen, dass Ozon-zerstörende Chlor-Radikale in die Stratosphäre gelangen, wurde ihre Herstellung gestoppt.

Chlor (*griech. chloros: gelbrün*) ist ein gelbgrünes, stechend riechendes, ebenfalls sehr giftiges, da reaktives Gas. Chlor gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Rund 60 % des Umsatzes, den die deutsche Chemie erwirtschaftet, hängen direkt oder indirekt von chlorchemischen Verfahren ab. In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1997 über 3,5 Millionen Tonnen Chlor produziert, etwa ein Zehntel der weltweiten Jahresproduktion. Für viele Produkte ist Chlor ein wichtiger Baustein im Produktionsprozess. So wird Chlor zum größten Teil zu Lösungsmitteln weiterverarbeitet. 20 % des Chlors dient zur Herstellung von Kunststoffen, vor allem PVC (Polyvinylchlorid). Chlor wird aber auch zur Herstellung von Salzsäure, Magnesium und Brom eingesetzt. Ferner findet es Anwendung in der Produktion von Pharmaka, Desinfektionsmitteln und Pflanzenschutzmitteln. In der Papier- und Celluloseindustrie wird Chlor als Bleichmittel eingesetzt. Im 1. Weltkrieg wurde Chlor als Kampfgas verwendet. Durch die Verbrennung chlorhaltiger Substanzen können Dioxine entstehen, vor allem bei Waldbränden, beim Tabakrauchen und bei

Vulkanausbrüchen. Auch in Müllverbrennungsanlagen ist dies ein Problem, dem man mit strengen Kontrollen zu begegnen versucht.

Hergestellt wird Chlor fast ausschließlich durch die *Chloralkalielektrolyse*, die Sie im vergangenen Semester bereits kennen gelernt haben. Das benötigte Natriumchlorid wird aus Salzlagerstätten oder – in warmen Ländern, wie z.B. Israel oder Australien – durch Verdunsten von Meerwasser in Salzgärten gewonnen. Im Wasser der Ozeane sind ca. 50 Milliarden Tonnen Natriumchlorid gelöst. Der Vorrat an Steinsalz in Lagerstätten (die sich aus vergangenen Ozeanen gebildet haben) erstreckt sich auf ca. 3,7 Billionen Tonnen. Diese riesigen Vorräte können quasi als unerschöpflich angesehen werden.

Auch im menschlichen Körper sind etwa 8 g Chloride enthalten. So besteht der Magensaft aus 0,5 %iger Salzsäure.

Brom ist neben Quecksilber das einzige Element, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Der Name weist auf den üblen Geruch dieser braunen Flüssigkeit hin (*griech. bromos: Gestank*). Für eine Flüssigkeit besitzt Brom eine relativ hohe Dichte von $3,12 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Brom ist ebenfalls stark toxisch. Bei Hautkontakt mit konzentriertem Brom kommt es zu starken Verätzungen. Es sollte daher beim Umgang mit Brom stets eine 10 %ige Natriumthiosulfat-Lösung griffbereit stehen, die das Brom reduziert.

99 % der irdischen Bromvorräte sind in den Ozeanen gespeichert. Weiterhin kommt Brom in Form von bromidhaltigen Salzen in Salzseen vor, in Salzsolen sowie in Salzlagerstätten. Hauptbromproduzenten sind die USA, gefolgt von Israel, China und Großbritannien. Die USA verfügen über große Salzseen, ebenso wie Israel (Totes Meer), aus denen Brom in großem Maßstab gewonnen wird.

Der größte Teil des elementaren Broms wird weiterverarbeitet zu Verbindungen, die eine hohe Dichte sowie Feuer hemmende und Feuer löschende Eigenschaften aufweisen. Bis heute ist die Produktion von Bromverbindungen, die als Flammenschutzmittel in Kunststoffen eingesetzt werden, ein schnell wachsendes Gebiet. Ferner findet seit Beginn der 70er Jahre Calciumbromid erhöhte Anwendung in der Erdöl- und Erdgasförderung, wo ca. 95 % des produzierten Calciumbromids aufgrund der hohen Dichte der wässrigen Lösung als hydraulische Flüssigkeit eingesetzt werden. Umstritten ist der Einsatz von Methylbromid als Pestizid. Es zählt zu den ozonzerstörenden Substanzen und wird laut Beschluss der USA nach 2005 nicht mehr hergestellt. Doch auch durch natürliche Quellen wie Meeresalgen, Salzmarschen, Rapssamen und Pilzen wird Methylbromid in großen Mengen freigesetzt. Dibromethen wurde lange Zeit den bleihaltigen Antiklopfmitteln im Fahrzeugbenzin zugesetzt, auf die aus Umweltschutzgründen inzwischen verzichtet wird. Ganz wesentlich dagegen hat die Verwendung von AgBr in fotografischen Emulsionen zugenommen.

Die Gewinnung von Brom soll weiter unten beschrieben werden.

Iod ist bei Raumtemperatur fest. Es erhielt seinen Namen nach der Farbe des Dampfes (*griech. ioeides: veilchenfarbig*). Iod wirkt desinfizierend, ist aber weniger giftig als Chlor, da weniger reaktiv. Früher war die alkoholische Lösung als Iodtinktur ein bekanntes Desinfektionsmittel.

Iod wird in Meeresalgen und Seetang angereichert, weshalb es früher auch aus Algen gewonnen wurde. Mittlerweile erfolgt die Gewinnung (hauptsächlich in Japan und den USA) aus iodhaltigen, fossilen Solen und in Chile als Nebenprodukt der Salpeterproduktion (NaNO_3). Dort werden die Iodide mit Chlor oxidiert.

Iodid ist ein lebenswichtiges Spurenelement (Schilddrüsenhormon). Als AgI ist es wie AgBr in der Fotografie vorhanden. Ferner sind LiI-Batterien in Herzschrittmachern zu finden, um nur einige Beispiele für Iod-Verbindungen zu nennen.

Astat ist als letztes Element in der Reihe der Halogene radioaktiv und als solches *unbeständig*, woher auch sein Name rührt. Seine längste Halbwertszeit liegt bei ungefähr acht Stunden.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung der HF-Gewinnung aus Flussspat und Schwefelsäure auf.
2. Erklären Sie die Vorgänge bei der Chloralkali-Elektrolyse.
3. Wie lautet die Strukturformel von Dioxin.
4. HCl entsteht durch Reaktion von Wasserstoff mit Chlor. Da die Reaktion stark exotherm ist, wird das Gasgemisch auch *Chlorknallgas* genannt. Im Gegensatz zum Knallgas aus Wasserstoff und Sauerstoff entzündet es sich jedoch bereits durch Licht. Woran könnte dies liegen?
5. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reduktion von Brom mit Natriumthiosulfat auf.
6. Wie Sie bereits aus dem vergangenen Semester wissen, nimmt die Oxidationswirkung und damit die Reaktivität bei den Halogenen innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab. Woran könnte dies liegen?
7. Alle Halogenwasserstoffe bilden in wässriger Lösung Säuren. Dabei nimmt die Säurestärke innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu. Nennen Sie den Grund dafür, indem Sie sich über die Faktoren informieren, die die Säurestärke beeinflussen.

6.2 Reaktionen mit Chlor

Hinweis! Sie sollen an diesem Praktikumstag u.a. elementares Brom herstellen. Dazu sind 500 g Salz aus dem Toten in 600 ml Wasser zu lösen. Da dieser Vorgang länger dauert, empfiehlt es sich, dies bereits im Vorfeld zu erledigen. Das Lösen des Salzes kann in einem 1-l-Becherglas über der Brennerflamme erfolgen.

Versuch 1: Herstellung von Chlor mit Salzsäure und Kaliumpermanganat

Wie Chlor großtechnisch mit der *Chloralkalielektrolyse* hergestellt wird, wissen Sie bereits. Im „Kleinform“ kann dies auch im Labor durchgeführt werden, um Chlor zu erhalten. Eine andere Möglichkeit der Chlorgewinnung im Labor ist die Oxidation von Salzsäure mit Kaliumpermanganat, die Sie im folgenden Versuch durchführen sollen.

Geräte und Chemikalien:

Rundkolben mit zwei Ansätzen, Tropftrichter, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, 2 Standzylinder mit Deckel, Kaliumpermanganat, konz. Salzsäure, Natronlauge (stark konzentriert, evtl. selbst hergestellt), Becherglas (250 ml)

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Arbeiten Sie unbedingt unter dem Abzug (auch beim Entsorgen)!

Bauen Sie eine Gasentwicklungsapparatur nach Abbildung 2.32 auf. Fixieren Sie diese gut am Stativ. Geben Sie etwa zwei Spatellöffel Kaliumpermanganat in den Kolben. Lassen Sie langsam konz. Salzsäure auf das Permanganat tropfen und beobachten Sie die

Gasentwicklung. Füllen Sie nun zwei Standzylinder mit dem entweichenden Gas. Überschüssiges Chlorgas, das man nicht benötigt, leitet man in starke Natronlauge.

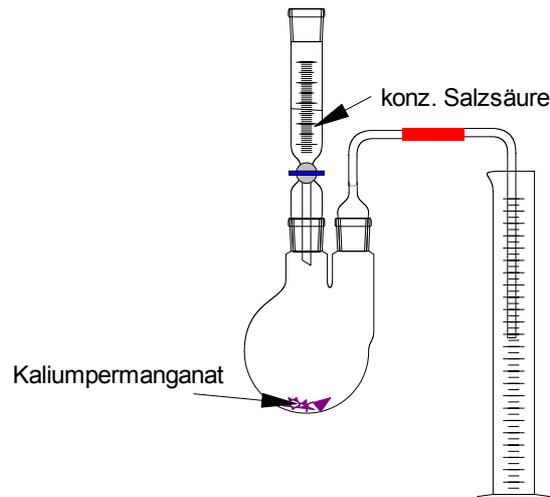


Abb. 2.32 Gasentwickler für Chlorgas.

Entsorgung:

Der Gasentwickler wird für Versuch 3 stehen gelassen.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Chlorgasentwicklung auf.
2. Beobachten Sie eine exotherme oder eine endotherme Reaktion?
3. Wie reagiert das überschüssige Chlor mit der Natronlauge?

Versuch 2: Reaktionen mit Chlorgas

Geräte und Chemikalien:

mit Chlorgas gefüllte Standzylinder aus vorherigem Versuch, mit Methylrot angefärbtes Filterpapier, Stahlwolle

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Arbeiten Sie unbedingt unter dem Abzug (auch beim Entsorgen)!

Geben Sie in die Standzylinder das angefärbte Filterpapier bzw. glühende Stahlwolle.

Entsorgung:

Spülen Sie die Reste aus den Standzylindern mit viel Wasser in den Ausguss.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Wie reagiert Eisen mit Chlor (Reaktionsgleichung)? Wie würden Aluminium und Magnesium mit Chlor reagieren?

Versuch 3: Herstellung von Natriumchlorid aus den Elementen

Geräte und Chemikalien:

Gasentwickler aus Versuch 1, Reagenzglas, Natrium, Messer, Pinzette, Küchenpapier, Becherglas, wasserfreies Ethanol, Brenner, Objektträger, Mikroskop

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Arbeiten Sie unbedingt unter dem Abzug (auch beim Entsorgen)!

Hinweise zum Arbeiten mit Natrium:

- Natrium muss unter Paraffinöl aufbewahrt werden.
- Der Arbeitsplatz sollte stets trocken sein. Als Unterlage empfiehlt sich Küchenpapier.
- Zur Reinigung verwendeter Geräte (Pinzette, Messer) und für die Entsorgung von Natriumresten ist stets ein Becherglas mit Ethanol bereitzuhalten.
- Nach Entnahme eines Stücks Natrium aus dem Vorratsgefäß wird dieses zunächst mit einem Messer entrindet. (Die Rindenreste dürfen nicht in das Vorratsgefäß zurückgegeben werden, sondern müssen im Alkohol abreagieren!)
- Erst wenn sämtliches Natrium mit dem Alkohol reagiert hat, darf dieser verdünnt in den Ausguss bzw. in den Behälter für organische Lösungsmittel gegossen werden.
- Bei Bedarf wird das Küchenpapier verbrannt.

Geben Sie in ein Reagenzglas ein linsengroßes Stück entrindetes Natrium. Anhaftendes Öl sollte gut mit Papier entfernt werden. Spannen Sie das Reagenzglas schräg in ein Stativ ein und erhitzen Sie das Natrium bis zum Schmelzen. Leiten Sie dann das Chlorgas darüber. Die Reaktion erfolgt unter hellem, gelbem Aufleuchten.

Lassen Sie das Reaktionsprodukt abkühlen. Prüfen Sie dann, ob sich auch tatsächlich NaCl gebildet hat. Lösen Sie dazu eine kleine Probe des weißen Reaktionsproduktes in wenig Wasser und dampfen Sie einige Tropfen davon auf dem Objektträger bis fast zur Trockne ein. Suchen Sie unter dem Mikroskop nach NaCl-Würfeln.

Entsorgung:

Der Gasentwickler wird für die Bromgewinnung stehen gelassen. Die abreagierten Natriumreste werden mit dem Ethanol verdünnt in den Ausguss oder den Behälter für organische Lösungsmittel gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
2. Wodurch unterscheiden sich Ionenbindungen von kovalenten Bindungen? Informieren Sie sich in der Fachliteratur.

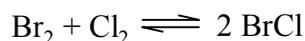
6.3 Bromgewinnung

Bei der Gewinnung von Brom unterscheidet man zwei Verfahren voneinander. Die **Heißentbromung (steaming out process)** wird angewendet, wenn der Gehalt an Bromid-Ionen in der jeweiligen Sole über 1 g/l liegt. Hier wird nach Oxidation der Bromid-Ionen das entstandene Brom mit heißem Dampf ausgetrieben. Bei geringeren Konzentrationen, wie sie etwa im Meerwasser vorliegen, rentiert sich dieses Verfahren nicht, da hierfür die Dampfkosten zu hoch wären.

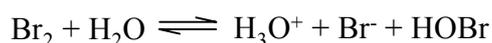
Ein anderes Verfahren ist das **Kaltentbromungsverfahren (Blowing out process)**, bei dem Brom aus dem Meerwasser gewonnen wird. Der zentrale Schritt bei diesem Verfahren ist die Oxidation der im Meerwasser vorhandenen Bromid-Ionen zu elementarem Brom. Das Oxidationsmittel muss äußerst selektiv sein, da eine große Zahl weiterer oxidierbarer Substanzen im Meerwasser vorliegen, und es muss wirtschaftlich effektiv sein. Als geeignetes Oxidationsmittel hat sich Chlor erwiesen. Ein Vergleich der Normalpotentiale zeigt, warum Chlor in der Lage ist, Bromid-Ionen zu Brom zu oxidieren.



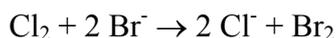
In einer Nebenreaktion reagieren Chlor und Brom unter Bildung von Bromchlorid miteinander.



Bei dem Kaltentbromungsverfahren wird in einem so genannten *Ausblasturm* zunächst das Meerwasser angesäuert, da entstehendes Brom mit dem Meerwasser sonst zu Bromid- und Hypobromit-Ionen reagieren würde:



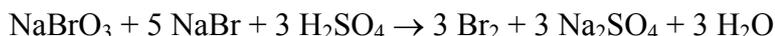
Da Meerwasser mit einem pH-Wert von 7,5 – 8,2 leicht alkalisch ist, wird dort das Gleichgewicht zusätzlich zu Gunsten der Disproportionierung des Broms verschoben, was für den Produktionsprozess hinderlich ist. Es wird daher Schwefelsäure hinzugefügt, bis die Lösung einen pH-Wert von 3,5 aufweist. Die Bromid-Ionen der angesäuerten Meerwasser-Lösung reagieren nun mit dem Chlor unter Bildung von Brom:



Durch den Turm wird von unten Luft geblasen, wodurch aus der Lösung ein Gemisch aus Brom, Chlor sowie Bromchlorid, das als Nebenprodukt anfällt, ausgetrieben wird. Dieses Gasgemisch gelangt in den *Absorptionsturm*, wo es im Gegenstrom mit einer Soda-Lösung gewaschen wird. Die Soda-Lösung wird von oben in den Turm gesprüht. Bei der Reaktion der Soda-Lösung mit dem Gasgemisch findet eine Disproportionierung des Broms zu Bromid und Bromat statt. Die ablaufenden Reaktionen sind in folgender Gleichung zusammengefasst:



Die Lösung wird in einem weiteren Reaktor mit Schwefelsäure behandelt, wodurch in einer Komproportionierungsreaktion elementares Brom in hoher Konzentration gebildet wird:



Zur Gewinnung von Rohbrom wird die Lösung destilliert. Das so gewonnene Brom kann zu verschiedenen Produkten weiterverarbeitet werden.

Das Kaltentbromungsverfahren soll nun mit folgendem Modellversuch nachgestellt werden. [15]

Versuch: Gewinnung von Brom aus Meerwasser nach dem Kaltentbromungsverfahren

Geräte und Chemikalien:

Chlorentwickler aus vorherigem Versuch, Waschflasche, Indikatorpapier, Rundkolben (1 l), Schlauch, Reagenzglas, Wasserstrahlpumpe, Schwefelsäure (30 %ig), Salz aus dem Toten Meer, Natriumcarbonat-Lösung ($c = 0,7 \text{ mol/l}$), Natriumthiosulfat-Lösung (10 %ig)

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Es reizt Augen, Atmungsorgane und Haut. Bromdämpfe sind giftig! Bei Hautkontakt mit konz. Brom kommt es zu starken Verätzungen. Abzug! Eine 10 %ige Natriumthiosulfat-Lösung muss bei Versuchen mit Brom immer griffbereit stehen.

Die Apparatur wird gemäß Abbildung 2.33 aufgebaut. In den Rundkolben gibt man eine Lösung aus 500 g Salz des Toten Meeres in 600 ml Wasser (Temperatur 30 °C) und säuert diese mit der Schwefelsäure an ($\text{pH} = 3,5$). In die Waschflasche werden etwa 40 ml der Soda-Lösung gefüllt. Nun entwickelt man 5 Minuten lang Chlorgas. Anschließend wird der Chlorentwickler entfernt und für etwa 30 Minuten ein starker Strom der Wasserstrahlpumpe eingestellt. Danach werden etwa 2 ml der Soda-Lösung in ein Reagenzglas gegeben und vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert.

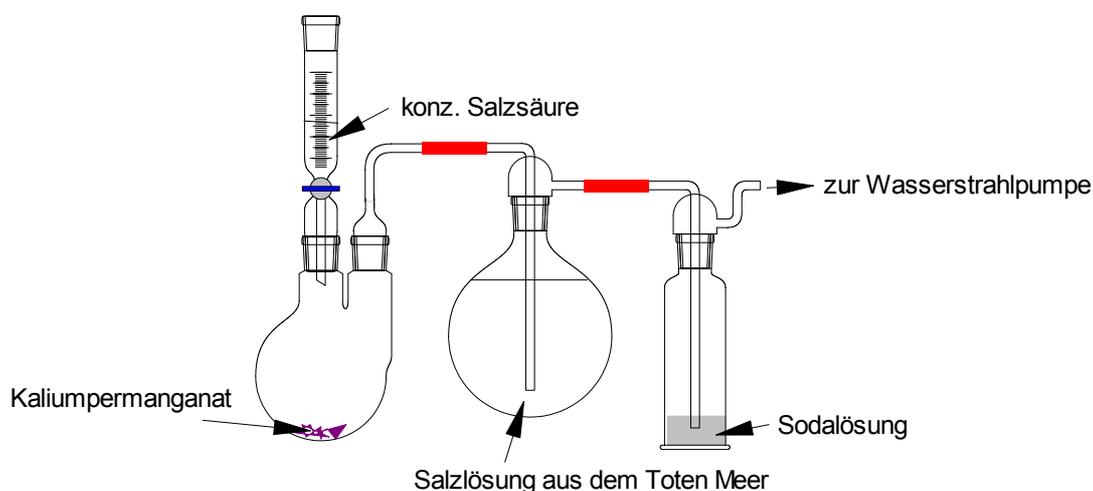


Abb. 2.33 Aufbau des Kaltentbromungsverfahrens.

Erläuterung:

Sobald das gebildete Chlor in den Rundkolben gelangt, färbt sich die Salzlösung augenblicklich gelb, im weiteren Verlauf hellbraun. Bei Einleiten von Luft entfärbt sich die Lösung langsam wieder. Die Soda-Lösung ist zu Beginn des Versuches farblos und am Ende leicht gelb gefärbt. Nach dem Ansäuern der Soda-Lösung entweichen braune Dämpfe, die Lösung verfärbt sich hellbraun.

Im Rundkolben werden die im Salz des Toten Meeres enthaltenen Bromid-Ionen mit Chlor zu elementarem Brom oxidiert, das die Lösung gelbbraun färbt. Da in der angesäuerten Lösung das Brom nur mäßig löslich ist, lässt es sich durch Einleiten von Luft in den Rundkolben aus der Lösung austreiben und wird so in die Soda-Lösung geleitet. Dort disproportioniert das Brom bei der Reaktion mit Natriumcarbonat zu Bromid- und Hypobromit-Ionen. Fügt man Säure zu diesem Gemisch, so entsteht in einer Komproportionierungsreaktion wieder Brom (Umkehrung der Disproportionierung), das am Geruch oder durch Ausschütteln mit Petrolether identifiziert werden kann.

Entsorgung:

Der Gasentwickler wird für die Iodgewinnung stehen gelassen.

Chlor- und bromhaltige Lösungen werden mit Natriumthiosulfat versetzt (Reaktionsgleichung?). Die so behandelten Lösungen können in den Ausguss gegeben werden.

6.4 Die Gewinnung von Iod aus Meeresalgen

Wie bereits erwähnt, werden die im Meerwasser enthaltenen Iodid-Ionen – in einem Kilogramm Meerwasser befinden sich 50 µg Iodid-Ionen – in Meeresalgen angereichert. So weisen beispielsweise Braunalgen einen sehr hohen Iodid-Gehalt auf (Iodid-Gehalt veraschter Braunalgen 0,1-1 %). Im vorigen Jahrhundert wurde daher Iod fast ausschließlich mit dem so genannten *Kelp-Verfahren* hergestellt. Nach diesem Verfahren wurden die an den Strand geschwemmten Tange zunächst an der Sonne getrocknet und verbrannt. Die Algenasche wurde mit Wasser ausgelaugt. Beim Eindampfen dieser Lauge fiel zunächst Kaliumsulfat, dann Kaliumchlorid und Natriumchlorid aus. Die verbliebene iodidreiche Lösung wurde zur Oxidation des Iodids mit Braunstein und Schwefelsäure oder in einer anderen Variante mit Chlorwasser versetzt und destilliert. Das Iod wurde in einem tönernen Gefäß aufgefangen.

Der folgende Versuch beschreibt in Anlehnung an das historische Kelp-Verfahren eine Möglichkeit der Gewinnung von Iod aus Algen. Als Oxidationsmittel wird Chlor verwendet. [15]

Versuch: Iod aus Meeresalgen

Geräte und Chemikalien:

Porzellanschale, Brenner, Mörser, Dreifuß, Keramiknetz, Becherglas (100 ml), Trichter, Filterpapier, Reagenzglas, Aktivkohlepulver, gut getrocknete Braunalgen, verd. Salzsäure, Gasentwickler aus vorherigem Versuch bzw. Chloramin-T-Lösung, Stärke-Lösung

Durchführung:

Gut 5 g der getrockneten Algen werden in einer Porzellanschale verbrannt, die Asche wird fein zermörsert und in 30 ml Salzsäure kurz gekocht. Die noch heiße Lösung wird durch 2 g Aktivkohle in ein Reagenzglas filtriert. In das Filtrat wird Chlor geleitet oder etwa 2 ml Chloramin-T-Lösung gegeben. Anschließend lässt man etwas Stärke-Lösung zutropfen.

Entsorgung:

Gasentwickler:

Die konz. Salzsäure kann für weitere Versuche wiederverwendet, muss dafür aber in ein entsprechend beschriftetes Gefäß gefüllt werden. Die Permanganatreste werden mit Natronlauge alkalisch gemacht und in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

Beim Reinigen der Gläser löst sich anhaftender Braunstein sehr gut in einer angesäuerten Lösung von Natriumthiosulfat (Reaktionsgleichung?).

Der Filtrerrückstand wird in den Mülleimer gegeben. Das halogenhaltige Filtrat wird mit Natriumthiosulfat versetzt, einige Zeit stehen gelassen und die Salzlösung in den Ausguss gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktionen finden statt?
2. Woran könnte es liegen, dass beim Kelp-Verfahren während des Eindampfens der Aschenlauge zunächst Kaliumsulfat, dann Kaliumchlorid und schließlich Natriumchlorid ausfällt?
3. Wie entsteht aus der Chloramin-T-Lösung das zur Oxidation notwendige Chlor?

Exkurs

Halogenlampen

In der herkömmlichen Glühlampe wird ein Faden aus Wolfram, einem Metall mit einer besonders hohen Schmelztemperatur, elektrisch auf 2500 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden etwa 4 % der elektrischen Energie als Licht genutzt. Leider kann man nicht stärker erhitzen, da schon bei dieser Temperatur etwas Wolfram verdampft. Nach einer Brenndauer von etwa tausend Stunden ist so viel Wolfram verdampft, dass der Glühfaden reißt. Bei einer alten Glühlampe erkennt man im Glaskolben oft einen dunklen Beschlag von Wolfram.

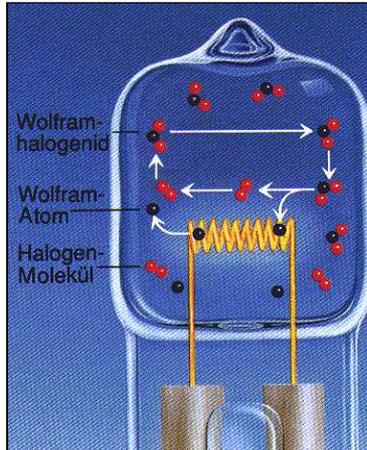


Abb. 2.34 Wolframtransport in einer Halogenlampe.

Eine Halogenlampe ist wesentlich kleiner als eine Glühlampe. Sie sendet trotz geringeren Stromverbrauchs mehr Licht aus. In der Halogenlampe wird der Edelgasfüllung etwas Brom oder Iod zugesetzt. Der Wolframfaden erreicht eine Temperatur von 3000 °C. Dabei verdampft natürlich mehr Wolfram. Doch das verdampfte Wolfram bildet mit beispielsweise dem Brom gasförmiges Wolframbromid. In der Nähe des Wolframfadens zersetzt es sich wieder in Wolfram und Brom. Das Wolfram verstärkt den Faden wieder. Das Brom kann erneut mit verdampftem Wolfram reagieren.

Der Kolben einer Halogenlampe muss so heiß sein, dass sich kein festes Wolframbromid an der Wandung niederschlägt. Deshalb sind die Kolben aus Quarzglas gefertigt.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie für die Bildung von Wolframbromid die Reaktionsgleichung auf.
2. Handelt es sich hierbei um eine exotherme oder eine endotherme Reaktion?
3. Erklären Sie nun, warum sich Wolframbromid am Kolbenrand bildet und am Wolframdraht wieder zerfällt.

Für weitere Informationen und als Anschauung empfiehlt sich der Videofilm „Halogene – Chemie leicht gemacht“, Nr. 4201199.

Station 7: Metalle – Vorkommen, Gewinnung und Verwendung

7.1 Eigenschaften von Metallen

Metalle sind wichtige Werkstoffe. Ihre gemeinsamen *Eigenschaften* sind bei kompakten Stücken

- metallischer Glanz,
- Verformbarkeit (z.B. Schmiedbarkeit),
- gute Wärmeleitfähigkeit,
- gute elektrische Leitfähigkeit,

Wir unterscheiden *edle Metalle*, *unedle Metalle* und *Legierungen*. Die **edlen Metalle** Kupfer, Silber und Gold kommen in der Natur bereits in einem hohen Reinheitsgrad *gediegen* (elementar) vor, während die **unedlen Metalle** in Form ihrer *Erze* auftreten, d.h., sie sind als Verbindungen (meistens als Sulfide und Oxide) in Gesteinen der Erdkruste enthalten.

Mischt man geschmolzene Metalle miteinander, so bildet sich beim Abkühlen ein *festes homogenes Gemisch* der Metalle, eine **Legierung**. Die Werkstoffeigenschaften dieser Legierungen kann man gezielt durch Variation der Zusammensetzung beeinflussen.

7.2 Kupfer

Zur Geschichte des Kupfers

Man erzählt sich, dass im 5. Jahrtausend v. Chr. Kupfer durch Zufall entdeckt wurde. Tonglasuren, die Kupferminerale enthielten, wurden im Feuer erhitzt und dabei das Kupfer durch die heiße Kohle reduziert.

In Persien und Anatolien wurde Kupfer *gediegen* aufgefunden und dort zunächst zu Schmuck verarbeitet. Im 4. Jahrtausend breitete sich die Erkenntnis aus, dass sich aus dem neuen Metall Werkzeuge und Waffen herstellen ließen, die den bisherigen Ausführungen deutlich überlegen waren.

Die auf Stein, Keramik sowie Naturstoffen wie Holz und Knochen basierte Technologie des **Neolithikums** wurde mit dem Kupfer revolutioniert; das rötliche Metall gab denn auch gleich zwei Zeitaltern der Vorgeschichte ihren Namen. Die eigentliche **Kupferzeit** war in ihrer Bedeutung und Länge sehr variabel: Je nach Kulturkreis dauerte sie mehrere Jahrtausende oder auch nur knappe hundert Jahre. Mitte des 4. Jahrtausends gab es in Mesopotamien bereits eine gut entwickelte Kupfermetallurgie, die von spezialisierten Fachleuten beherrscht wurde. Dies gab der Städtebildung und dem Handel wichtige Impulse. Wenig später lernte man im Mittelmeerraum Kupfer zu gewinnen und zu verarbeiten; das Metall infiltrierte auch bald die neolithischen Kulturen Europas.

Versuch 1: Reduktion von Kupferoxid durch Kohle

Geräte und Chemikalien:

2 Reagenzgläser, durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Kupferoxid, Holzkohle-Pulver, Kalkwasser, Brenner

Durchführung:

Mischen Sie in einem Reagenzglas einen Spatellöffel Kupferoxid mit einem kleinen Spatellöffel Holzkohle-Pulver. Verschließen Sie das Reagenzglas über einen Stopfen mit dem Gasableitungsrohr. Das Rohr soll in Kalkwasser eintauchen. Erhitzen Sie nun kräftig das Kupferoxid/Holzkohle-Gemisch. Nach dem Erhitzen muss das Glasrohr sofort aus dem Kalkwasser genommen werden, um ein Zurückschlagen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Entsorgung:

Die Reste können verworfen werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf.

Zum strategischen Material wurde Kupfer erst in Form von Bronze, also seiner Legierungen mit Zinn (**Bronzezeit**). Bronze ist härter und zäher als Kupfer. Sie ist aufgrund ihres tieferen Schmelzpunktes auch leichter zu schmelzen und zu gießen. Die ältesten Bronzegegenstände wurden in altägyptischen Gräbern der 1. Dynastie gefunden, die etwas über 5000 Jahre alt sind. Nach Mittel- und Nordeuropa kam die Bronze Anfang des 2. Jahrtausends, wo die äußerst kostspieligen Importe sehr bald durch eine eigenständige Metallproduktion verdrängt wurden.

Mit dem Kupfer erlernte der Mensch nicht nur die Metallurgie, sondern auch den Bergbau. Zuerst begnügte man sich mit dem bloßen Einsammeln des oberflächlich anstehenden Erzes, das aufgrund seiner charakteristischen, von Grün bis Türkis reichenden Farbe leicht zu finden war. Nachdem diese einfachen Quellen des Metalls erschöpft waren, begann man nach dem Erz zu graben. Die Verhüttung des Erzes erfolgte gleich vor Ort. Auf Zypern gab es schon im 3. Jahrtausend große Kupferbergwerke und Verhüttungsanlagen. Die Römer nannten das rötliche Metall daher auch „*Aes cuprium*“, also *zyprisches Erz*.

Die Bronzezeit endete im 8. Jahrhundert v. Chr., als die Technologien zur Reduktion der nahezu ubiquitären Eisenerze verfügbar wurden (**Eisenzeit**). Doch aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit, leichten Verarbeitbarkeit sowie der sehr hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sind Kupfer und seine Legierungen von sehr großer Bedeutung geblieben; weltweit werden davon 10 Millionen Tonnen pro Jahr gewonnen (nach [16]).

Vorkommen und Gewinnung

Die wichtigsten Kupferminerale sind *Calcopyrit* (Kupferkies, CuFeS_2), *Covellin* (CuS) und *Bornit* (Buntkupferkies, Cu_5FeS_4). Große Lagerstätten dieser Mineralien findet man im Westen Nord- und Südamerikas wie auch in Neuguinea. Der geringe Kupfergehalt, der nur selten 1 % überschreitet, wird durch die gewaltige Dimension solcher Lagerstätten mehr als ausgeglichen: sie können mehrere Milliarden Tonnen Erz enthalten. Als Nebenprodukte werden häufig Gold, Silber, Blei und Molybdän gewonnen.

Die Kupferminerale müssen als erstes von den sie umgebenden Materialien wie Gesteinen, Sand und Lehm, die man als *Gangart* zusammenfasst, befreit werden. Dabei macht man sich zunutze, dass sich sulfidische Mineralien gerne von Ölen benetzen lassen, während die Gangart Wasser vorzieht. Man nennt diesen Prozess der Trennung **Flotation**. Dabei gibt man das zuvor in einer Kugelmühle fein zerkleinerte Erz in einen mit einer Öl-Wasser-Mischung

gefüllten Abscheider (Abb. 2.35). Das Öl benetzt die Oberfläche des Erzminerals und breitet sich darauf aus. Das Wasser perlt dagegen von der Oberfläche des Erzminerals ab und benetzt stattdessen die Gangart. Nun wird von unten Luft in den Abscheider eingeblasen. Sie durchwirbelt die Mischung und bildet mit dem am Erzmineral angelagerten Öl kleine Bläschen. Sobald diese eine ausreichende Größe erreicht haben, tragen sie das Mineral nach oben und bilden im oberen Behälterbereich einen stark mineralhaltigen Schaum. Ein zugegebenes Tensid unterschützt die Schaumbildung. Aus dem abgezogenen Schaum erhält man nach dem Trocknen das Mineral in konzentrierter Form. Die Gangart sinkt auf den Boden des Abscheiders und wird dort entfernt.

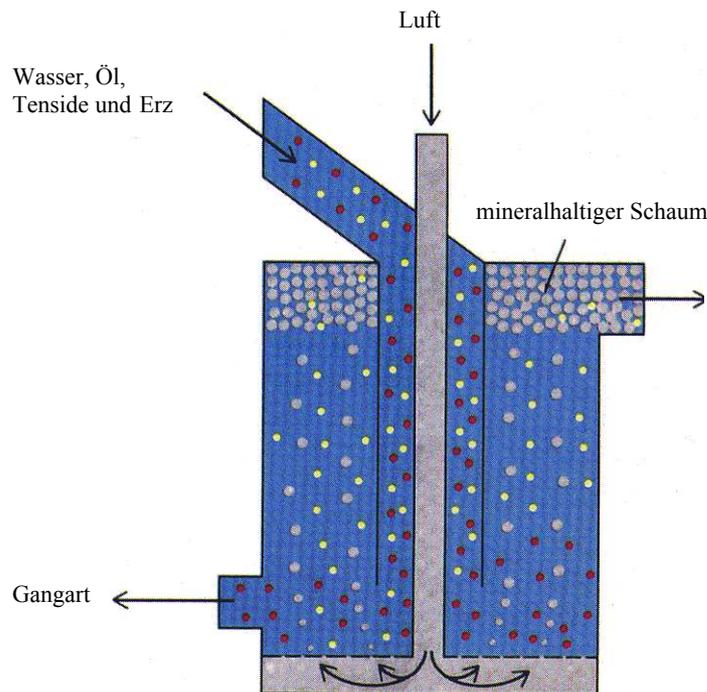


Abb. 2.35 Flotationsverfahren.

Es ist kein Zufall, dass Kupfer das erste Metall war, das der Mensch aus einem Erz herzustellen lernte. Kupfersulfid hat nämlich die einzigartige Eigenschaft, das eigene Reduktionsmittel zu enthalten, nämlich sulfidisch gebundenen Schwefel. Es ist keine Kohle erforderlich, es genügt, das Erz an der Luft zu erhitzen. Dabei wird ein Teil des Sulfids zum Kupferoxid umgesetzt (*Rösten*), das mit weiterem Sulfid reagiert: der Rückstand ist metallisches Kupfer, es entweicht Schwefeldioxid. Das Begleitmineral *Pyrit* (Eisensulfid, FeS_2) muss durch Zugabe von Quarzsand und Kalk verschlackt werden.

Im folgenden Versuch wird der Prozess des Röstens veranschaulicht. Statt Kupfersulfid wird hier jedoch Zinksulfid verwendet, da es einfacher zu bekommen ist.

Versuch 2: Rösten von Zinksulfid

Geräte und Chemikalien:

Verbrennungsrohr, 2 Gaswaschflaschen, Schlauchmaterial, O_2 aus Gasflasche, Zinksulfid, Indikatorlösung

Durchführung:

Ein Verbrennungsrohr wird wie in Abbildung 2.36 mit Zinksulfid gefüllt. Eine Waschflasche mit Indikatorlösung wird angeschlossen und Sauerstoff über das Zinksulfid geleitet. Nun erhitzt man das Verbrennungsrohr.

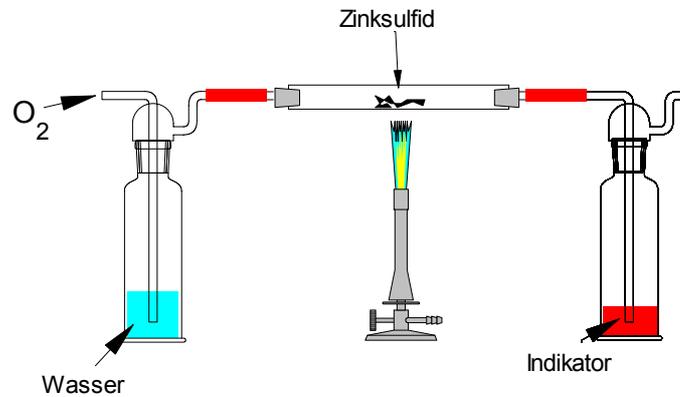


Abb. 2.36 Rösten von Zinksulfid.

Entsorgung:

Die Reste können verworfen werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Stellen Sie folgende Reaktionsgleichungen auf:
 - Oxidation von Kupfersulfid mit Sauerstoff
 - Reaktion von Kupferoxid mit Kupfersulfid
3. Durch den Röstvorgang entsteht Rohkupfer, das noch raffiniert werden muss, um den Reinheitsgrad zu erhöhen. Sie kennen diesen Vorgang aus der Elektrochemie. Beschreiben Sie kurz dessen Ablauf.

Versuch 3: Messingbildung – „Vergolden“ einer Kupfermünze**Geräte und Chemikalien:**

Abdampfschale, Dreifuß mit Keramikdrahtnetz, Brenner, Tiegelzange, Pinzette, Zinkstaub, Natronlauge (30 %ig), Kupfermünze (oder Kupferblech)

Durchführung:

Erwärmen Sie eine Suspension von Natronlauge und Zinkstaub auf etwa 50 °C. Es muss ein Bodensatz von Zinkstaub vorhanden sein. Legen Sie in die warme Suspension eine Kupfermünze. Sie sollte an einer Stelle im Kontakt mit dem Bodensatz sein. Wenn sich ein silberner Überzug gebildet hat, kann die Münze aus dem Bad herausgenommen werden. Polieren Sie die Münze zunächst vorsichtig mit einem Tuch und halten Sie sie dann in die rauschende Brennerflamme, bis sie golden anläuft.

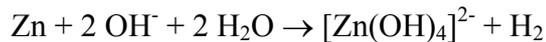
Entsorgung:

Die Natronlauge wird abdekantiert und kann wiederverwendet werden. Die Vorratsflasche sollte jedoch entsprechend beschriftet sein. Das Zink wird in Säure gelöst und zu den Schwermetallabfällen gegeben.

Erläuterung:

Die Abscheidung von Zink auf Kupfer beruht hier nicht auf den Elektrodenpotentialen der beiden Metalle. Kupfer ist das edlere Metall und geht daher nicht in Lösung (aber das wissen Sie ja!).

In der stark alkalischen Lösung sieht es etwas anders aus. Hier geht ein Teil des Zinks als Zinkat in Lösung (schließlich reagiert Zink amphoter).



Das Tetrahydroxozinkat-Kation dissoziiert in wässriger Lösung und setzt dabei Zn^{2+} -Ionen frei, welche sich an dem Kupfer entladen können. Die Elektronen dazu werden allerdings nicht von dem Kupfer geliefert, sondern von dem elementarem Zink in der Suspension, das an anderer Stelle Kontakt mit dem Kupfer hat (Lokalelement).

Eigentlich sollte erwartet werden, dass sich am Kupfer Wasserstoff-Ionen abscheiden und nicht Zink. Es wird vermutet, dass sich Zink abscheidet, weil sich im zweiten Schritt durch die *Messingbildung* (Bildung einer Legierung von Kupfer und Zink) ein energieärmeres Kristallgefüge bildet.

7.3 Eisen und Stahl

Geschichte des Eisens

Schon seit etwa 4000 Jahren kennt und nutzt man den Werkstoff Eisen. Im 2. Jahrhundert v. Chr. wurden im nördlichen Kleinasien große Eisenvorkommen entdeckt. Mit dem Holz aus Gebirgswäldern wurde das Erz zu Eisen reduziert.

Die *Eisenzeit* (ab ca. 800 v. Chr.), die der Bronzezeit folgt, ist durch verstärkte Verwendung von Eisen als Gebrauchsmetall gekennzeichnet. Von den Römern wurde die Eisenerzeugung erst im 2. Jahrhundert n. Chr. nennenswert verstärkt, als sie sich reicher Erzlager auf Elba und in der Steiermark bemächtigt hatten. Dadurch wurde die Verwendung von Bronze auch in den nördlichen Mittelmeerländern zurückgedrängt.

Eisen ist auch heute unser wichtigstes Gebrauchsmetall. Es ist in der Erdkruste das zweithäufigste Metall (nach Aluminium). Die Eisenvorräte werden auf etwa 100 Milliarden Tonnen geschätzt.

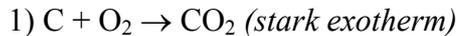
Vom Eisenerz zum Roheisen

Die wichtigsten Eisenerze sind *Hämatit* (Roteisenstein, Fe_2O_3) und *Magnetit* (Magneteseisenstein, Fe_3O_4). Das Sulfidmineral *Pyrit* (Katzengold, FeS_2) ist zwar ebenfalls weit verbreitet, wird jedoch nicht zur Stahlgewinnung verwendet, weil sich der Schwefel nur schwer entfernen lässt.

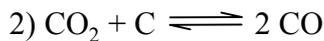
Das Roheisen wird im *Hochofen* gewonnen (Abb. 2.37). Er besitzt im Allgemeinen eine Höhe von bis zu 40 m und hat einen Innendurchmesser von etwa 10 m. Der Hochofen wird von oben abwechselnd mit Schichten aus Koks und Erz beschickt. Den Erzen werden

Zuschläge zugesetzt, die während des Hochofenprozesses mit der Gangart leicht schmelzbare Calciumalumosilikate (*Schlacke*) bilden. Ist die Gangart Al_2O_3 - und SiO_2 -haltig, setzt man CaO-haltige Zuschläge zu (Kalkstein, Dolomit). Bei CaO-haltigen Gangarten müssen die Zuschläge SiO_2 - und Al_2O_3 -haltig sein (Feldspat, Schichtsilikate).

In den Hochofen wird von unten auf 1000-1300 °C erhitzte Luft (Wind) eingeblasen. An der Einblasstelle verbrennt der Koks zunächst zu Kohlenstoffdioxid. Es entstehen Temperaturen bis 2000 °C.

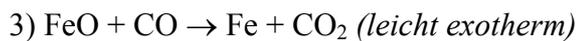


Das CO_2 reagiert sofort mit dem heißen Koks gemäß dem so genannten *Boudouard-Gleichgewicht* zu Kohlenstoffmonooxid.



Da die Bildung von Kohlenstoffmonooxid ein *endothermer* Prozess ist, kühlt sich das Gas ab. Die Temperaturen im unteren Teil des Hochofens betragen ca. 1400 °C.

In den Erzsichten werden die Eisenoxide von CO stufenweise reduziert. Im unteren Teil des Hochofens liegt das bereits teilreduzierte Eisenerz überwiegend als FeO vor. Dieses wird mit CO zu Eisen reduziert.



Das entstehende CO_2 wandelt sich in der darüber liegenden Koksschicht auf Grund des Boudouard-Gleichgewichts wieder in CO um, dieses wirkt in der folgenden Erzsicht erneut reduzierend usw.

Sobald die Temperatur des aufsteigenden Gases kleiner als 1000 °C wird, stellt sich das Boudouard-Gleichgewicht nicht mehr mit ausreichender Geschwindigkeit ein. Es findet nur noch die Reduktion von Eisenoxid unter Bildung von CO_2 statt.

Im oberen Teil des Hochofens erfolgt hauptsächlich die Reduktion von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 zu FeO.



Im oberen kälteren Teil des Schachts erfolgt keine Reduktion mehr. Durch die heißen Gase wird nur die Beschickung vorgewärmt. Das entweichende *Gichtgas* besteht aus etwa 55 % N_2 , 30 % CO und 15 % CO_2 .

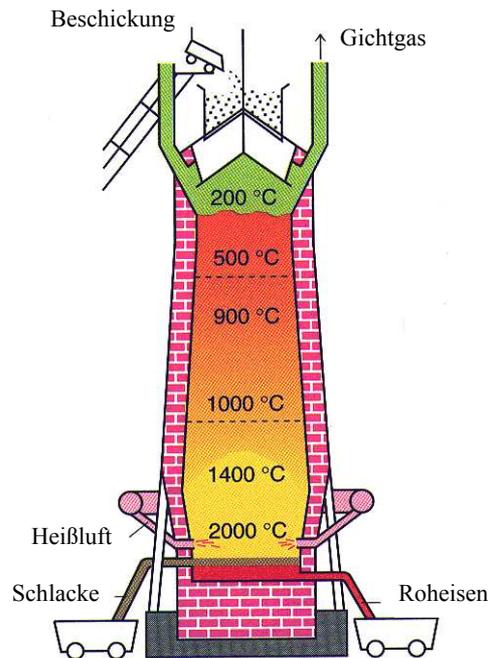


Abb. 2.37 Hochofen.

In der unteren heißen Zone des Hochofens tropft verflüssigtes Eisen nach unten und sammelt sich dort, unterhalb der flüssigen, spezifisch leichteren Schlacke. Die Schlacke schützt das Roheisen vor Oxidation durch die eingeblasene Heißluft. Das flüssige Roheisen und die flüssige Schlacke werden von Zeit zu Zeit durch das Stichloch abgelassen (*Abstich*). Die Schlacke kann als Straßenbaumaterial oder zur Zementherstellung verwendet werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Vergegenwärtigen Sie sich noch einmal mit obenstehender Abbildung die Vorgänge in den einzelnen Bereichen des Hochofens.
2. Das Gichtgas wird nach einer kurzen Reinigung (Entstaubung) verbrannt, um den einströmenden Wind zu erhitzen. Welcher Gasbestandteil reagiert dabei?
3. Warum ist Kohlenstoffmonooxid ein Atemgift?

Versuch: Modell vom Hochofenprozess

Geräte und Chemikalien:

Modell eines Hochofens (kann vom *Institut für Didaktik der Chemie* entliehen werden), Aktivkohle, Holzkohle, Gemisch aus Eisenerz (Fe_2O_3) und CaCl_2 -wasserfrei (als Flussmittel) im Verhältnis 3:1, feuerfeste Unterlage, Brenner, Magnet

Durchführung:

Vorsicht! Da bei dem Versuch CO (giftig!) entsteht, sollte im Abzug gearbeitet und CO abgepackelt werden. Des weiteren sollte eine feuerfeste Unterlage benutzt werden!

Ein besonderes Problem, im Schulversuch Eisen durch Reduktion mit Kohle zu gewinnen, liegt darin, dass man mit den üblichen Mitteln nicht die erforderlichen hohen Temperaturen

von etwa 1400-1600 °C erreicht. Als Reaktionsprodukt kann man bei diesem Versuch höchstens eine teigig gewordene *Eisenluppe* erwarten, keinen *Eisenregulus*.

Füllen Sie das Modell des Hochofens bis zur Lufteintrittsöffnung mit Aktivkohle und setzen Sie den Glaszylinder auf. Er sollte gut am Dichtungsring abschließen. Gegebenenfalls muss dieser vorher mit ein paar Tropfen Wasser befeuchtet werden.

Bringen Sie nun ein etwa 1 cm großes Holzkohlestück mit dem Brenner zum Glühen und werfen Sie dieses in die Holzkohle. Häufeln Sie noch etwas Kohle über die Glut und blasen Sie mit dem Fön Heißluft ein (*Stufe 1: warm, starker Luftstrom; Stufe 2: heiß, schwacher Luftstrom*). Wenn sich die Glut ausbreitet, kann weitere Aktivkohle zugegeben werden (etwa bis zur Höhe der Ringleitung). Darauf schichten Sie 1 cm Erz und 1 cm Kohle.

Wenn die Kohle gut und hell glüht, kann das CO abgefackelt werden (Dämpfe nicht einatmen!). Beginnt die Erzschiicht zu glühen, wird die CO-Flamme kleiner. Das Gichtgas sollte jedoch immer brennen. Sollte die Reaktion zu heftig ablaufen, regeln Sie den Luftstrom herunter.

Nach einiger Zeit kann der Versuch beendet und nach dem Abkühlen der Hochofen auseinandergebaut werden. Es empfiehlt sich, den Hochofen über ein großes Becherglas oder eine Kristallisierschale zu halten und erst dann den Glaszylinder zu entfernen, um die Restkohle und das Eisen aufzufangen. Das Reaktionsprodukt kann mit einem Magneten untersucht werden. Der Glaszylinder wird mit einer Bürste und Scheuerpulver unter Wasser gereinigt.

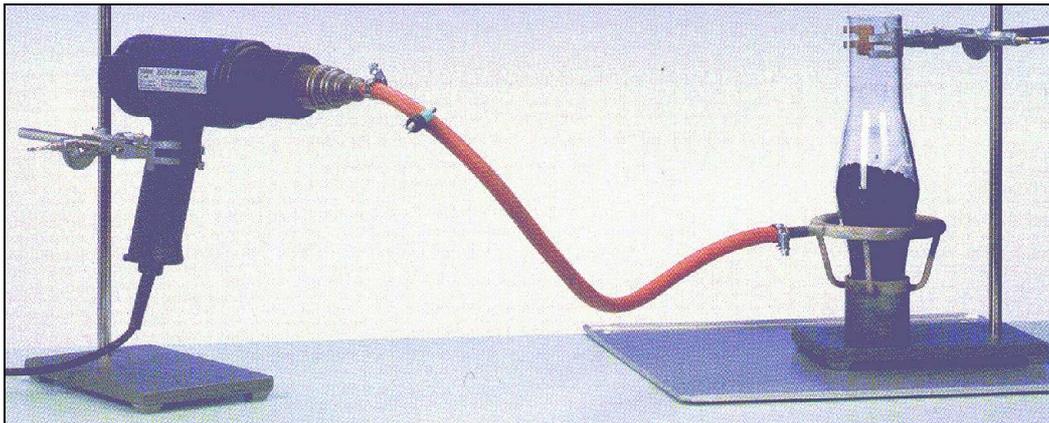


Abb. 2.38 Modell eines Hochofens.

Entsorgung:

Die Kohlereste können wiederverwendet werden. (Behälter entsprechend beschriften!) Alles andere wird verworfen.

Vom Roheisen zum Stahl

Das im Hochofen gewonnene Roheisen hat einen hohen Kohlenstoffgehalt von 4 bis 6 %. Dadurch ist es spröde und nicht verformbar. In diesem Zustand kann man es nur als *Gusseisen* verwenden. Der größte Teil des Roheisens (ca. 97 %) wird jedoch zu *Stahl* weiterverarbeitet. Stahl ist eine schiedbare Legierung des Eisens mit einem Kohlenstoffgehalt unter 1,7 %.

Zwei Verfahren beherrschen heute die Stahlherstellung, das *Sauerstoffaufblasverfahren* und das *Lichtbogenverfahren*.

Beim **Sauerstoffaufblasverfahren (LD-Verfahren)** wird Schrott in den Konverter gegeben und flüssiges Roheisen zugeführt. Von oben wird mit einer wassergekühlten Lanze Sauerstoff auf die Schmelze geblasen. Dadurch werden die Begleitelemente des Eisens oxidiert. Dazu gehören im Wesentlichen Kohlenstoff, Silicium, Mangan und Phosphor. Durch Zusatz von Calciumoxid kann man die Oxide von Silicium und Phosphor in eine flüssige Schlacke überführen, die auf der Metallschmelze schwimmt.

Durch Einsatz von Schrott aus dem eigenen Betrieb und aus dem Handel (Alt- und Sammelschrott; Autowracks etc.) spart man Energie und Rohstoffe. Dieses **Recyclingverfahren** wird in der Stahlindustrie seit Jahrzehnten angewendet. Um die Qualität des Stahls zu verbessern, werden Proben entnommen und analysiert. Danach erfolgt kontrollierte Zudosierung von Zuschlägen (z.B. von Chrom, Wolfram und Nickel), damit der Stahl die gewünschten Eigenschaften annimmt.

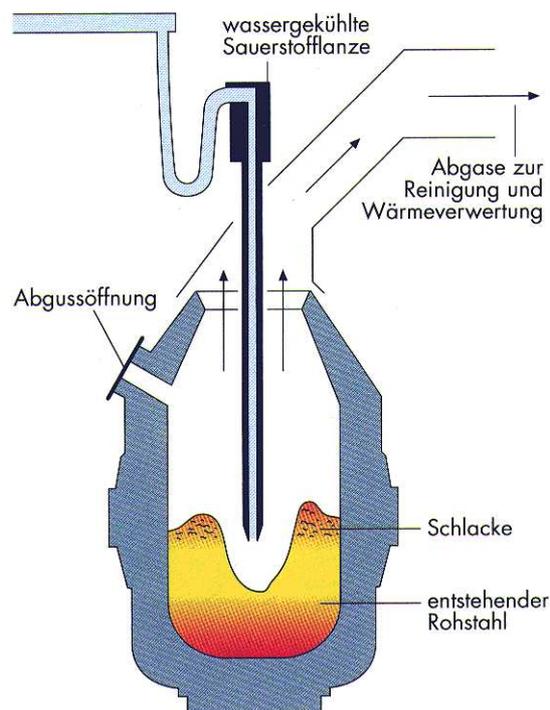


Abb. 2.39 Schema eines Konverters für das Sauerstoffaufblasverfahren.

In den **Lichtbogenofen**, der hauptsächlich aus einem feuerfesten Ofengefäß, einem Deckel, Elektroden und einer Kippvorrichtung besteht, führt man Schrott ein. Zwischen dem Schrott und den Graphitelektroden entsteht beim Anlegen einer Spannung ein Lichtbogen, der den Schrott zum Schmelzen bringt. Da bei diesem Verfahren der Lichtbogen für die zum Schmelzen notwendige Temperatur sorgt, tritt keine oxidierende Flamme auf. So kann man teure Legierungsmetalle zusetzen und damit auch hochwertige Edelstähle erzeugen, ohne große Verluste der teuren Beimengungen durch Oxidation hinnehmen zu müssen.

Fragen und Aufgaben:

1. Beim Sauerstoffverfahren bläst man Sauerstoff auf die Schmelze, die sich dabei erhitzt. Warum?
2. Stellen Sie die Gleichungen für die Oxidation von Silicium, Phosphor und Mangan auf.

3. Warum lassen sich durch Zusatz von Calciumoxid die Oxide von Silicium und Phosphor in eine Schlacke überführen? Bedenken Sie dabei, dass die Oxide sauer sind, während Calciumoxid ein basisches Salz ist.
4. Informieren Sie sich über die Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Stahlsorten und nennen Sie einige Beispiele.
5. Welches Verfahren für die Stahlherstellung belastet die Umwelt weniger mit Abgasen?
6. Es gibt die Möglichkeit, Stahl durch *Feuerverzinken* vor dem Rosten zu schützen. Wie erfolgt diese Methode und warum funktioniert der Rostschutz?
7. Weshalb werden nur edle bzw. veredelte Metalle als Zahnersatz bzw. bei Zahnkronen verwendet?

Exkurse

Metalloxide als Malerpigmente

Schon Steinzeitmenschen vermengten farbige Erde mit Fett, um ihren Körper und Höhlenwände zu bemalen. Heute wissen wir, dass die meisten Erdfarben Metalloxide enthalten. Am häufigsten handelt es sich dabei um Eisenoxid, das Erde gelb oder rot färbt.

In Fachgeschäften erhält man heute reine Farbkörper oder Pigmente. Einige davon werden schon seit langer Zeit aus farbigen Erden gewonnen: Ocker und Rötel.

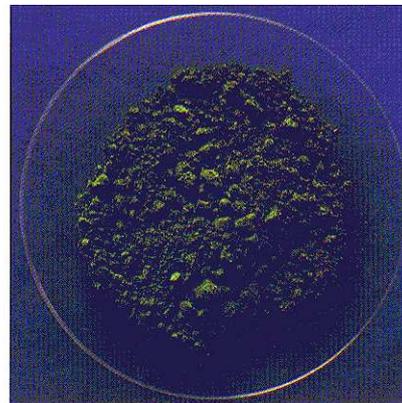
Zu den synthetischen Pigmenten gehören Oxide mit den Elementen Blei, Antimon, Cobalt, Titan und Chrom. Sie sind gelb, blau, weiß oder grün gefärbt.

Um Künstlerfarben herzustellen, wird das Farbpulver mit Pflanzenöl oder Firnis vermengt. Die daraus entstehenden Pasten nennt man Ölfarben. Sie trocknen nach dem Ausstreichen an der Luft und bilden einen festen Lack.

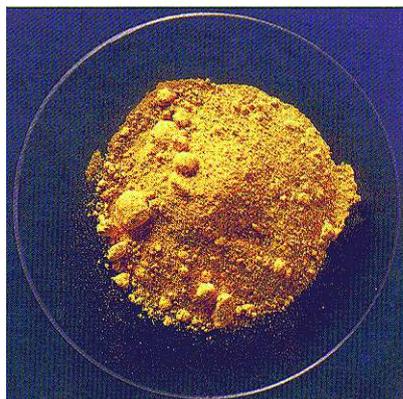
Eisenoxid-farben (Rötel, Marsrot, Terra di Pozzuoli) enthalten Eisenoxid.



Laubgrün (grüner Zinnober, Chromoxidgrün) ist ein Chromoxid.



Neapelgelb (Antimongelb) ist ein Blei-Antimon-Oxid.



Cobaltblau (Thenards Blau) ist ein Cobalt-Aluminium-Oxid.



Abb. 2.40 Beispiele für Metalloxidpigmente.

Mineralstoffe im menschlichen Körper

Mit der Nahrung werden nicht nur die Nährstoffe Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße aufgenommen, sondern auch Vitamine, Ballaststoffe, Wasser und Mineralstoffe.

Zu den **Mineralstoffen** gehören neben den gebundenen Nichtmetallen Phosphor, Schwefel und Chlor auch eine Vielzahl von Metallen wie gebundenes Calcium, Kalium, Natrium und Magnesium. Von einigen Mineralstoffen, z.B. Zink, Eisen, Mangan und Kupfer müssen mit der täglichen Nahrung nur wenige Milligramm aufgenommen werden. Für diese Mineralstoffe wird deshalb auch der Begriff **Spurenelemente** verwendet.

Ein Mensch mit einem Körpergewicht von 75 kg besteht zu etwa 2,8 kg aus Mineralstoffen. Mineralstoffe sind lebenswichtig. Täglich müssen mit der Nahrung etwa 50 mg je Kilogramm Körpermasse aufgenommen werden. Zu wenig von diesen Stoffen oder deren völliges Fehlen führt zu Mangelerscheinungen und Krankheiten. Um einem Mangel an Mineralstoffen vorzubeugen, ist eine ausgewogene Ernährung notwendig.

Dass **Eisen** ein wesentlicher Bestandteil des roten Blutfarbstoffes Hämoglobin ist, der den eingeatmeten Sauerstoff bindet und ihn mit dem Blut zu allen Zellen des Organismus transportiert, wissen Sie bereits aus dem vergangenen Semester. Auch der rote Muskelfarbstoff, das Myoglobin, enthält gebundenes Eisen. Ein erwachsener Mensch besitzt etwa 40 bis 60 mg gebundenes Eisen je Kilogramm Körpermasse. Davon sind etwa 70 % im Hämoglobin und 3,5 % im Myoglobin gebunden.

Weltweit leiden mehr als 500 Mio. Menschen an chronischem Eisenmangel. Der normale Hämoglobingehalt beträgt beim Menschen etwa 15 g je 100 ml Blut. Bei Werten von 12,5 bis 11 g spricht man von Blutarmut (*Anämie*). In diesen Fällen treten häufig Mattigkeit, Schwindelanfälle, Konzentrationsschwäche, Herzklopfen, brüchige Haare und Nägel sowie Ohrensausen auf.

Schwangere Frauen geben täglich etwa 300 mg gebundenes Eisen an den wachsenden Embryo ab und müssen daher genügend Eisen mit der Nahrung oder ergänzend in Form von Medikamenten aufnehmen.

Neben gebundenem Eisen sind für den menschlichen Organismus weitere Metalle von Bedeutung. Knochen und Zähne bestehen im Wesentlichen aus **Calciumverbindungen**. Das Knochengerüst eines Erwachsenen enthält etwa 1,1 kg gebundenes Calcium. Das Vorhandensein eines gewissen Calciumspiegels im Blut ist für die Arbeit der Muskeln und für die Blutgerinnung bei Verletzungen unbedingt erforderlich.

Natrium- und Kaliumverbindungen sind im Körper zur Weiterleitung von Nervenimpulsen und für die Funktion der Muskeln erforderlich. Natriumverbindungen sind darüber hinaus für die Regulierung des Wasserhaushaltes im Körper notwendig.

Ein Erwachsener benötigt täglich nur etwa 1,2 g gebundenes Natrium. Durch das Salzen der Speisen mit Kochsalz wird diese Menge weit überschritten. Häufig werden bis zu 5 g gebundenes Natrium mit der Nahrung aufgenommen. Zu viel Kochsalz erhöht die Gefahr, an Bluthochdruck zu erkranken.

Gebundenes **Magnesium** ist Bestandteil der Knochen und vieler Enzyme. Magnesiummangel kann zu Krämpfen führen. Bei starkem Schwitzen, z.B. bei intensivem Sport und in der Sauna, wird viel Magnesium ausgeschieden. Dieser Verlust sollte durch Einnahme isotonischer Getränke oder Mineralwasser, die reich an Magnesiumverbindungen sind, ausgeglichen werden.

Gebundenes **Zink** benötigt der Organismus als Bestandteil von bestimmten Enzymen und Hormonen. Es liegt z.B. im Insulin gebunden vor. Bei Zinkmangel können Wachstumsstörungen, Haarausfall, Hautentzündungen, Verzögerung der Wundheilung und Immunsystemstörungen auftreten. Gebundenes Zink wirkt auch positiv auf das Zentralnervensystem.

Gebundenes **Kupfer** ist in allen Organen und im Blut vorhanden. Es ist Bestandteil vieler Enzyme bzw. für die Aktivität von Enzymen erforderlich. Der Gehalt an gebundenem Kupfer im Körper beträgt etwa 100 mg. [17]

Für weitere Informationen und als Anschauung empfiehlt sich der Videofilm „*Moderne Eisen- und Stahlgewinnung*“, Nr. 4210382.

3 Moderne Analytik

20.-22. Halbtage

An den folgenden drei Praktikumstagen werden Sie einen Einblick in moderne Methoden der Analytik erhalten. Dazu werden Sie in die entsprechenden Arbeitsgruppen der Anorganischen und der Analytischen Chemie gehen, um sich Aufbau und Funktion der jeweiligen Methode demonstrieren zu lassen. Die vorzustellenden Methoden sind die

- Röntgenstrukturanalyse
- Rasterelektronenmikroskopie
- Massenspektrometrie.

4 Projekte

23.-29. Halbtage

4.1 Einleitung

Den Abschluss Ihrer Praktika in Anorganischer Chemie soll ein Projekt bilden, bei dem Sie noch einmal zeigen können, was Sie im Laufe des vergangenen Jahres gelernt haben. Sie lernen damit gleichzeitig eine Methode kennen, die *Projektmethode*, mit der Sie in der Schule häufiger konfrontiert werden. Das Thema, mit dem Sie sich beschäftigen werden, können Sie selber bestimmen.

Der folgende Abschnitt fasst zusammen, was unter der Projektmethode zu verstehen ist, welche Komponenten sie enthält und wie mit ihr gearbeitet werden muss. Grundlage dieses Textes ist das Buch „*Die Projektmethode*“ von Karl Frey [18].

4.2 Allgemeine Umschreibung

Bei der Projektmethode bearbeitet eine Gruppe ein Gebiet. Sie plant ihre Arbeiten selbst und führt sie auch aus. Oft steht am Ende ein sichtbares Produkt.

Am Anfang eines Projekts steht die *Projektinitiative*. Diese kann ein Themenvorschlag von Seiten des Lehrers/der Lehrerin sein, die jeweilige Situation, in der sich die Gruppe befindet, ein bestehendes Problem oder einfach eine Idee, die aufgrund bestehenden Interesses von den Teilnehmern (Schülern, Studenten etc.) vorgebracht wird.

Nachdem Vorschläge zur Projektinitiative gemacht wurden, setzen sich die Gruppenteilnehmer mit diesen auseinander, grenzen das Thema ein und denken darüber nach, was genau erarbeitet werden soll und zu welchem Zweck. Das Ergebnis dieser Arbeitsphase ist eine allgemein und kurz gehaltene *Projektskizze*.

In der dritten Phase beraten die Gruppenteilnehmer darüber, welche Betätigungen im Einzelnen durchgeführt werden sollen, wie die Arbeitseinteilung innerhalb der Gruppe aussieht, wie viel Zeit für die Arbeiten zur Verfügung steht und wie genau das Projekt enden soll. Das Ergebnis ist diesmal ein genauer *Projektplan*.

Die vierte Phase ist die zeitintensivste Phase eines Projekts. Hier *arbeiten* die Teilnehmer *in* ihrem *Betätigungsfeld* und führen somit das eigentliche Projekt durch.

In der letzten Phase eines *Projekts* wird dieses *beendet*. Dies kann durch ein erarbeitetes Produkt, durch eine Rückkopplung zur Projektinitiative oder durch ein schlichtes Auslaufenlassen der Arbeiten erfolgen. Manchmal kommt es auch zu weiterführenden Aktivitäten nach der Projektarbeit.

4.3 Zur Geschichte der Projektmethode

Die Idee des Lernens am Projekt entstand Anfang des 19. Jahrhunderts, als im Gefolge der beginnenden industriellen und wissenschaftlichen Revolution die Hochschulen und Schulen ihr Studienangebot erweiterten und Architektur und Technik in ihren Fächerkanon aufnahmen.

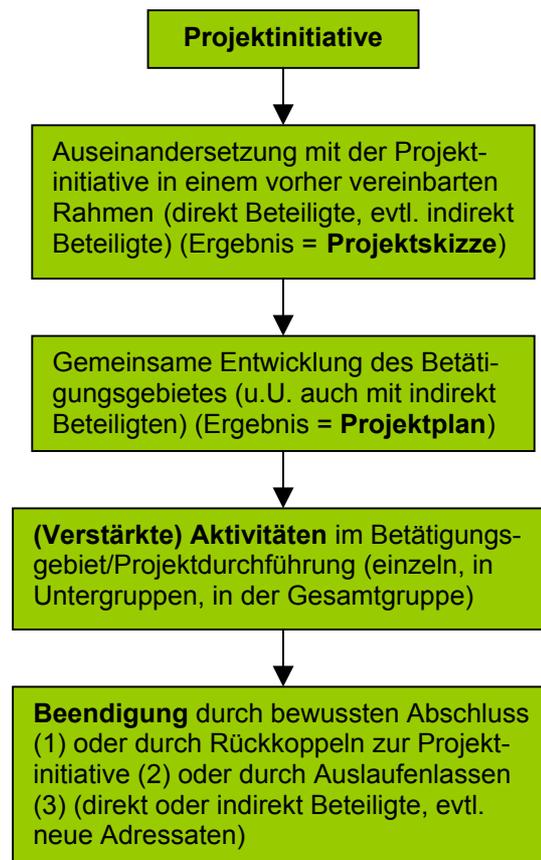
Die Projektidee stammt ursprünglich aus Italien. Mit der zunehmenden Professionalisierung und Verschulung der handwerklichen Berufe verbreitete sie sich über den ganzen Kontinent und in die Vereinigten Staaten.

Ziel der Projektmethode war und ist es, die Distanz zwischen Schule und Leben, Wissenschaft und Beruf, Theorie und Praxis zu verringern. Die Studierenden und Schüler/innen sollen die Möglichkeit haben, die Prinzipien und Kenntnisse, die sie im Lehrgang erworben haben, im Projekt eigenständig und schöpferisch auf den konkreten Fall anzuwenden.

Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte sich unter dem Einfluss der Kindergartenpädagogik ein zweites Modell. Das Projekt rückte vom Ende in den Mittelpunkt des Unterrichts, gemäß der Devise der neuen Erziehung, dass „natürliche Ganzheiten“ Gegenstand des Lernens sein müssen, damit Interesse und Einsicht entstehen können. Der Lehrgang ist hier dem Projekt nicht vorgeschaltet, vielmehr ist er in das Projekt integriert.

Unter Führung des kindzentrierten Flügels der amerikanischen Reformpädagogik verlor der Projektbegriff Anfang des 20. Jahrhunderts seine enge Bindung an den technischen Bereich. Das Projekt wurde nun weit als Vorhaben, Plan und Entwurf definiert, manchmal unabhängig davon, ob am Ende des Lernprozesses ein konkretes oder abstraktes Ergebnis stehen soll. Lernen am Projekt konnte danach in jedem Fach und in jedem Bereich stattfinden.

4.4 Komponenten der Projektmethode



Im Verlauf des Projektes sollten je nach Bedarf *Fixpunkte* und *Metainteraktionen/Zwischengespräche* eingeschoben werden.

1. Projektinitiative

Ein Mitglied der Lerngruppe oder ein Außenstehender regt ein Projekt an. Der/die Betreffende äußert eine Idee, ein bemerkenswertes Erlebnis, einen Betätigungswunsch oder skizziert eine Aufgabe. Diese Initiative versteht sich als Angebot. Sie richtet sich an die künftigen Projektteilnehmer/innen. Ob daraus ein Projekt entsteht, entscheidet sich in der folgenden Komponente, also am Schluss der Auseinandersetzung über die Projektinitiative.

2. Auseinandersetzung mit der Projektinitiative in einem vorher vereinbarten Rahmen (Ergebnis = Projektskizze)

Wenn eine Projektinitiative auf dem Tisch liegt, muss man sich mit ihr auseinandersetzen. Man muss sich darüber klar werden, ob die Initiative aufgegriffen und zu einem Projekt entwickelt werden soll oder nicht.

Wird die Projektinitiative weiterverfolgt, fixieren die Teilnehmer ihr Vorhaben in der Regel schriftlich als Projektskizze. Der weitere Verlauf des Projektes baut auf der Projektskizze auf. In der Projektskizze wird kurz festgehalten, was getan werden soll. Sie beschreibt jedoch noch keine Details, eine genaue Schrittfolge und das genaue Endprodukt.

Nun ist es aber entscheidend, wie die Projektskizze zustandekommt. Es ist nicht im Sinne der Projektmethode, wenn das Mitglied mit der größten institutionellen Autorität, der Stärkste der Klasse oder die Clique mit den meisten Mitgliedern einfach bestimmen, was getan werden soll. Die Projektinitiative soll vielmehr von allen übernommen werden. Die späteren Projektmitglieder sollen ihre Bildungswünsche einbringen. Sie sollen ihre Vorbehalte anmelden und Bedenken ausräumen können. Sie sollen aber auch hinhören und zunächst nachvollziehen, was der Projektinitiator mit seinem Vorstoß meint.

Um einen solchen Prozess einzuleiten, empfiehlt es sich, dass die Anwesenden zunächst Spielregeln festlegen, an die sie sich bei der Auseinandersetzung mit der Projektinitiative halten wollen.

Diese können beispielsweise lauten:

- *Es darf immer nur einer reden.*
- *Keine Aussage darf von vornherein ausgeschlossen werden, sondern sollte gleichberechtigt neben den anderen stehen.*
- *Argumente müssen begründet werden.*

An dieser Stelle dürfen aber auch Handlungsregeln für die folgende Projektdurchführung aufgestellt werden. Zum Beispiel:

- *Jeder trägt zum Gelingen des Projekts bei und sollte entsprechend verantwortungsbewusst handeln.*

3. Entwicklung der Projektinitiative zum Betätigungsgebiet (Ergebnis = Projektplan)

Durch diese Komponente erhält die Projektinitiative ihre Konturen. Die Teilnehmer/innen machen aus der Initiative ihr eigenes Projekt. Sie entwickeln aus den ersten Phantasien ein realisierbares Vorhaben. Sie machen sich klare Vorstellungen vom möglichen Endpunkt, äußern ihre Wünsche für die eine oder andere Tätigkeit, entwerfen Ablaufpläne, klären Realisierungsbedingungen ab und verteilen untereinander die Aufgaben. Falls nötig, üben sie fehlende Fertigkeiten, die später benötigt werden. Am Ende steht fest,

*wer im weiteren Verlauf des Projektes
welche Art von Tätigkeiten
intensiv
für eine längere Zeit
ausführen wird.*

Bei dieser Komponente besteht die Möglichkeit, den Projektteilnehmern Materialien zur Verfügung zu stellen, in denen sie bei Bedarf recherchieren können.

4. (Verstärkte) Aktivität im Betätigungsgebiet/Projektdurchführung

Diese Komponente braucht nicht lange erläutert zu werden. Wenn das Betätigungsgebiet entwickelt ist, folgt in der Regel die Durchführung des vorher verfassten Projektplans. Die Mitglieder des Projektes befassen sich nun vertieft mit einem Teilgebiet, das sie vorbereitet haben.

Der Projektplan muss aber nicht als endgültig angesehen werden. Oft kommt es vor, dass sich im Verlauf der Tätigkeiten die Blickrichtung und Kompetenzen der Teilnehmer verändern, so dass das Ziel und der Weg des Projektes korrigiert werden müssen.

5. Beendigung des Projektes

Die Teilnehmer/innen schließen ihre Aktivitäten nach einer von drei Varianten ab:

Nach der ersten Variante setzen sie einen *bewussten Abschluss*. Er findet seinen Ausdruck in einer Veröffentlichung des Ergebnisses. Ein Produkt wird in Gebrauch genommen. Eine Vorführung krönt die langen Vorbereitungen. Diese Art von Abschlüssen beendet oft ein *produktzentriertes Projekt*.

Wo Aktivitäten im Mittelpunkt stehen, markiert eine besondere Ausprägung das Ende. Die Teilnehmer haben eine bestimmte Perfektion angestrebt und zum Abschluss auch erreicht. Vielleicht genießen sie den Abschluss nach einer besonders gelungenen Leistung, die bei allen Wohlbefinden erzeugt hat; vielleicht endet das Projekt mit der bedrückenden Einsicht, dass gewisse Ziele nicht zu erreichen waren; vielleicht endet das Projekt – wie schon im voraus geplant – in der letzten Stunde des Semesters.

Nach der zweiten Variante greifen die Teilnehmer die Projektinitiative wieder auf. Sie *koppeln zur Projektinitiative zurück*. Sie vergleichen den Endstand mit den Anfängen. Auch verlaufsbestimmende Metainteraktionen, Fixpunkte oder Planungen bieten interessante Anlässe, um mit einer Retrospektive abzuschließen. Hier und da beendet eine zünftige Manöverkritik das Projekt.

Nach der dritten Variante *läuft das Projekt aus*. Es mündet bereichernd in den Alltag. Die Teilnehmer haben im Projekt eine Tätigkeit gelernt, die sie nun ausüben. Die Bildungsphase des Projektes geht nahtlos in einen gebildeten Alltag über.

Vielleicht löst sich die Projektgruppe ohne besondere Förmlichkeiten auf, nachdem das Projekt seinen Höhepunkt schon vor einiger Zeit überschritten hat. Das Auslaufenlassen eines Projektes muss man nicht als Nachlässigkeit deuten. Ganz im Gegenteil: Diese Schlussvariante kann die Effizienz von Projekten steigern.

Wenn ein Projekt so angelegt ist, dass es nach einiger Zeit z.B. in Berufspraxis, Normalunterricht oder Freizeit eingreift, steigen Transfer und externe Relevanz von Bildungsmaßnahmen erheblich. Das Projekt läuft nicht Gefahr, ein isoliertes Wissensstück ohne Gebrauchswert zu ergeben.

6. Fixpunkte

Die Fixpunkte sind die organisatorischen Schaltstellen des Projektes. An den Fixpunkten halten die Teilnehmer inne. Sie geben für einige Minuten oder auch für eine längere Zeit ihre Aktivität auf und nutzen diese unter anderem für folgende Zwecke:

- Die Teilnehmer informieren sich gegenseitig über die letzten Tätigkeiten.
- Sie fertigen Notizen über die letzte Phase an und formulieren Anregungen für die nächste.
- Sie organisieren die nächsten Schritte.
- Sie vergegenwärtigen sich den Stand der Arbeiten angesichts des Gesamtvorhabens.

Fixpunkte haben somit vor allem organisatorische Bedeutung. Sie helfen, das Projekt am Laufen zu halten. Sie können flexibel eingesetzt oder vorher festgelegt werden.

7. Metainteraktionen/Zwischengespräche

Die Projektmethode sieht vor, Fragen der Zusammenarbeit in der Gruppe in gleicher Weise zu thematisieren wie die Klärung von sachlich-inhaltlichen Fragen. In der Metainteraktion beschäftigen sich die Projektteilnehmer/innen mit dem Normalgeschehen in der Gruppe, mit aufgetretenen und mit vorhersehbaren Problemen des Umgangs miteinander. Sie setzen sich aus einer gewissen Distanz mit ihrem eigenen Tun auseinander. Die Metainteraktion trägt dazu bei, dass aus einfachem Tun bildendes Tun wird. Metainteraktionen können jederzeit eingelegt werden.

4.5 Prüfen und Benoten in der Projektmethode

Die Aspekte Prüfen und Benoten in Projekten sind keine Selbstverständlichkeit. Es muss von Fall zu Fall entschieden werden, ob und wie man dies tun will. Dies sollten die Teilnehmer im Vorfeld klären.

Und nun viel Spaß bei Ihrer Projektarbeit!

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1 Atkins, P.W., Beran, J.O., Chemie – einfach alles, VCH, Weinheim 1996, S. 244
- Abb. 2.2 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S I Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1996, S. 43
- Abb. 2.5 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S I Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1996, S. 43
- Abb. 2.7 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 393
- Abb. 2.8 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 389
- Abb. 2.9 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S I Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1996, S. 58
- Abb. 2.12 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 391
- Abb. 2.13 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S I Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1996, S. 103
- Abb. 2.14-15 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 157
- Abb. 2.17 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 278
- Abb. 2.18-19 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 273
- Abb. 2.20 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 276
- Abb. 2.21-22 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 274
- Abb. 2.23 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 271
- Abb. 2.24-25 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 360
- Abb. 2.26 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 361
- Abb. 2.27 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993, S. 362
- Abb. 2.28 Atkins, P.W., Beran, J.O., Chemie – einfach alles, VCH, Weinheim 1996, S. 771
- Abb. 2.34 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 155
- Abb. 2.35 Atkins, P.W., Beran, J.O., Chemie – einfach alles, VCH, Weinheim 1996, S. 41
- Abb. 2.37 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 89
- Abb. 2.38 PHYWE Chemie Systemkatalog, Göttingen 1999, S. 360
- Abb. 2.39 Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S I Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1996, S. 69
- Abb. 2.40 Jäckel, M., Risch, K.T., Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993, S. 71

Literaturverzeichnis

- [1] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.), Römpp Chemie Lexikon auf CD-ROM Version 1.0, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart
- [2] Jander, G., Blasius, E., Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel, Stuttgart 1989
- [3] Gerdes, E., Qualitative Anorganische Analyse, Vieweg, Wiesbaden 1998
- [4] Hahn, F.J., Haubold, G., Analytisches Praktikum – Qualitative Analyse, VCH, Weinheim 1988
- [5] Strubelt, O., Gifte in Natur und Umwelt, Spektrum, Heidelberg 1996
- [6] Probeck, G., Spektakuläre Experimente – Der Nickeltest, PdN-Ch, 2/45. Jg. 1996
- [7] Burton, G., Holman, J., Pilling, G., Waddington, D., Salters Advanced Chemistry, Chemical Storylines, Heinemann, Oxford 1994
- [8] Fischer, H., Praktikum in Allgemeiner Chemie, Helvetica Chimica Acta, Basel 1992
- [9] Wiskamp, V., Umweltfreundliche Versuch im Anorganisch-Analytischen Praktikum, VCH, Weinheim 1995
- [10] Blume, R. et al., Chemie für Gymnasien, Sek. I, Cornelsen, Berlin 1996
- [11] Jäckel, M., Risch, K.T. (Hrsg.), Chemie heute, Sek. I, Schroedel, Hannover 1993
- [12] Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S I Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1996
- [13] Tausch, M. (Hrsg.), Chemie S II Stoff-Formel-Umwelt, Buchner, Bamberg 1993
- [14] Haupt, P., Skript zum Praktikum Experimentelle Schulchemie Sek. I, Universität Oldenburg 1999
- [15] Schriftliche Überlieferung von A. Paschmann, Universität Oldenburg 2000
- [16] Trueb, L. F., Die chemischen Elemente, Hirzel, Stuttgart 1996
- [17] Arnold, K., Franik, R. (Hrsg.), Chemie Plus Gymnasium Klasse 7, Volk und Wissen, Berlin 2000
- [18] Frey, K., Die Projektmethode – Der Weg zum bildenden Tun, 8. Aufl., Beltz, Weinheim 1998