

### 3. Allgemeine Kennzeichen chemischer Reaktionen

#### 3.1 Der stoffliche und energetische Aspekt

##### 2. Halbtage

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



#### 1. Verbrennung von Magnesium

##### Geräte:

Tiegelzange, Gasbrenner, Porzellanschale, Reagenzglas

##### Chemikalien:

Magnesiumband, Indikatorpapier, entmin. Wasser

##### Durchführung:

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

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

##### Entsorgungsratschläge für die Schule:

Reste verwerfen.

##### Informatives über Magnesium [4]:

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

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

#### Fragen und Aufgaben:

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

## 2. Lösen von Kalk mit Salzsäure

#### Geräte:

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

#### Chemikalien:

Calciumcarbonat (gepulvert), verd. Salzsäure, Baryt- oder Kalkwasser ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

#### Durchführung:

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

#### Entsorgungsratschläge für die Schule:

Mit viel Wasser in den Abguss spülen.

#### Fragen und Aufgaben:

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

## 3. Eine endotherme Reaktion: die Silberfotografie

#### Geräte:

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

#### Chemikalien:

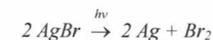
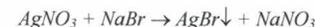
Silbernitrat-Lösung ( $c = 1$  mol/l), Natriumbromid-Lösung ( $c = 1$  mol/l)

#### Durchführung:

Das Filterpapier wird durch Eintauchen in die Vorratsflasche mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung getränkt. Man lässt überschüssige  $\text{AgNO}_3$ -Lösung abtropfen und taucht das getränkte Papier in die andere Vorratsflasche mit  $\text{NaBr}$ . Es bildet sich  $\text{AgBr}$ , das zum größten Teil in den Filterporen hängen bleibt. Etwas  $\text{AgBr}$  wird auch ausgespült, was zu einer Trübung im Vorratsgefäß führt. Diese stört bei Folgeversuchen allerdings nicht. Das mit  $\text{AgBr}$  gesättigte Papier wird auf ein Uhrglas gelegt und im Trockenschrank bei 50-60 °C kurz getrocknet. In der Zwischenzeit werden in ein Stück Alufolie verschiedene kleine Motive geschnitten. Diese Maske wird auf das trockene  $\text{AgBr}$ -haltige Filterpapier fixiert und schließlich das Uhrglas mit „Fotopapier“ und Maske an einen hellen Ort gelegt. Nach etwa einer Stunde sind die Motive sichtbar. [5]

#### Erläuterung:

Die belichteten Stellen färben sich durch elementares Silber dunkel.



Das „Foto“ wird in das Protokollheft geklebt.

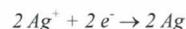
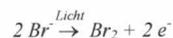
### Exkurs

#### Fotografie

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

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

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



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

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

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

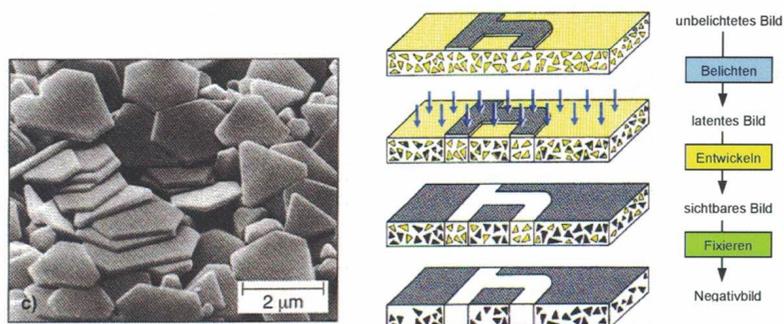


Abb. 3.1 Silberbromid-Kristalle und die Entstehung eines Schwarzweiß-Negativs.

#### 4. Lösen von Natriumhydroxid

##### Geräte:

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

##### Chemikalien:

Natriumhydroxid-Plätzchen, Indikatorpapier, entmin. Wasser

##### Durchführung:

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

##### Entsorgung:

Die Natronlauge wird für einen späteren Versuch zurückgestellt

##### Erläuterungen:

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

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

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

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

##### Informatives über Natriumhydroxid [4]:

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

An der Luft geht NaOH unter Bindung von Kohlendioxid allmählich in Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) über. Zur Aufbewahrung sowie zum Transport eignen sich Gefäße aus Eisen, Stahl, Nickel-Legierungen oder Polyethylen. Aluminium, Zink und Zinn werden dagegen durch NaOH stark angegriffen.

##### Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für den Lösungsprozess von Natriumhydroxid auf.
2. Wie erklärt sich die alkalische Reaktion? Wie heißt das entstehende Produkt?
3. Übertragen Sie die Temperaturwerte in ein Diagramm? Was beobachten Sie?
4. Warum könnte der Temperaturanstieg so groß sein?
5. Was lässt sich daraus für die Handhabung größerer Mengen Natriumhydroxid folgern?
6. Berechnen Sie die Stoffmenge an NaOH und somit an  $\text{OH}^-$  in der Lösung.
7. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von NaOH mit  $\text{CO}_2$  auf. Was ergibt sich demnach, wenn man Natronlauge genauer Konzentration an der Luft stehen lässt.

### 5. Wärmetönung beim Verdünnen konzentrierter Schwefelsäure

#### Geräte:

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

#### Chemikalien:

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

#### Durchführung:

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

#### Vorsicht!

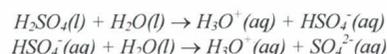
Die Reihenfolge ist unbedingt zu beachten („*Erst das Wasser, dann die Säure, sonst geschieht das Ungeheure...*“). Der Temperaturanstieg ist trotz der relativ geringen Menge an Schwefelsäure sehr hoch. Man kann sich daher gut vorstellen, was erst passiert, wenn man mit größeren Flüssigkeitsmengen arbeitet.

#### Entsorgung:

Die Lösung wird für einen späteren Versuch aufbewahrt.

#### Informatives über Schwefelsäure [4]:

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



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

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

#### Fragen und Aufgaben:

1. Welche Temperaturerhöhung beobachten Sie?
2. Was ist im Umgang mit konz. Schwefelsäure zu beachten?
3. Berechnen Sie die Stoffmenge an  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$  in der Lösung. Sie können davon ausgehen, dass Schwefelsäure beide  $\text{H}^+$ -Ionen abspaltet.

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

### 6. Hygroskopische Wirkung von konzentrierter Schwefelsäure

#### Geräte:

Abdampfschale, kleines Stück Baumwollstoff

#### Chemikalien:

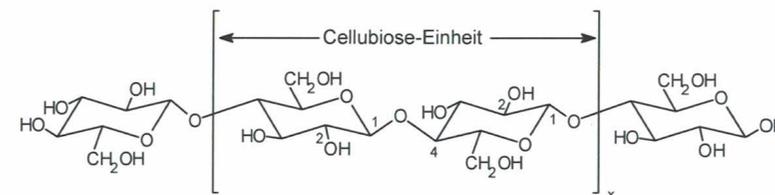
konz. Schwefelsäure ( $c = 18 \text{ mol/l}$ )

#### Durchführung:

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

#### Erläuterung:

Cellulose (Baumwolle) ist ein Kohlenhydrat mit folgender Strukturformel:



Vereinfacht kann man für Cellulose, wie auch für jedes andere Kohlenhydrat,  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$  schreiben. Demnach lässt sich die Reaktion mit Schwefelsäure folgendermaßen beschreiben:



Zusätzlich wird ein Teil des Kohlenstoffs von der Schwefelsäure oxidiert:



woraus der Geruch nach Schwefeldioxid resultiert.

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

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

Becherglas (50 ml), Glasstab, Löffelspatel, Thermometer

**Chemikalien:**

Ammoniumnitrat, Wasser

**Durchführung:**

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

**Informatives über Kältepackungen [7]:**

Wenn man sich einen Knöchel verstaucht, sollte man sofort mit Eis kühlen, damit sich die geplatzten Blutgefäße um die Verstauchung herum zusammenziehen und so der Bluterguss möglichst gering ausfällt. Da man aber nicht immer Eis zur Verfügung hat, greifen Athleten häufig zu sogenannten Kältepackungen. Sie bestehen aus einem unterteilten Plastikbeutel, der in der einen Abteilung einen weißen Feststoff und getrennt davon in der anderen Abteilung blau gefärbtes Wasser enthält. Der weiße Feststoff ist Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , dessen Lösungsenthalpie positiv ist. Benötigt man die Kältepackung, dann zerreißt man die Trennwand zwischen dem Ammoniumnitrat und dem Wasser, indem man den Beutel quetscht. Beim Vermischen der beiden Komponenten löst sich das Salz. Die endotherme Reaktion entzieht der Umgebung (dem verstauchten Knöchel) Energie. Dadurch wird der Knöchel gekühlt.

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

**Fragen und Aufgaben:**

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



Abb. 3.2 Kältepackung.

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

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

**Chemikalien:**

Natriumacetat (wasserfrei)

**Durchführung:**

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

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

**Hinweis:**

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

**Informatives über Wärmepackungen:**

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

Wärmepackungen können aber auch aus einem festen Salz und Wasser bestehen. Sie funktionieren dann ähnlich wie die Kältepackungen, nur mit dem Unterschied, dass die gewählten Salze eine negative Lösungsenthalpie aufweisen. Diese sind beispielsweise wasserfreies Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , oder wasserfreies Magnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4$ .

**Fragen und Aufgaben:**

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

**9. Die Neutralisation****Geräte:**

Thermometer

**Chemikalien:**

Natronlauge, Schwefelsäure (beide aus vorherigen Versuchen), Indikatorpapier

**Durchführung:**

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

**Fragen und Aufgaben:**

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

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

Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Tropfpipette, Gasbrenner, Löffelspatel, Thermometer

**Chemikalien:**

wasserfreies Kupfer(II)-sulfat, Wasser

**Durchführung:**

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

**Entsorgung:**

Das Kupfersulfat wird im nächsten Versuch weiterverwendet.

**Fragen und Aufgaben:**

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

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

Becherglas (100 ml), Glasstab

**Chemikalien:**

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

**Durchführung:**

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

**Informatives über Kupfersulfat [9,10]:**

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

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

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

**Fragen und Aufgaben:**

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

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

Erlenmeyerkolben (100 ml), Schnappdeckelgläschen, Gummistopfen, Waage

**Chemikalien:**

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

**Durchführung:**

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

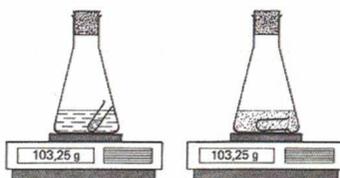


Abb. 3.3 Gesetz von der Erhaltung der Masse.

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

Mit viel Wasser in den Abguss geben.

**Fragen und Aufgaben:**

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

**3.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen**3. Halbtage

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt nun:

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

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

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

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

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

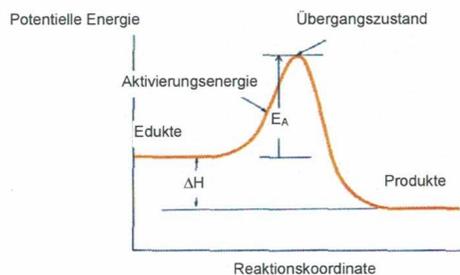


Abb. 3.4 Energieverlauf einer chemischen (exothermen) Reaktion.

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

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

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

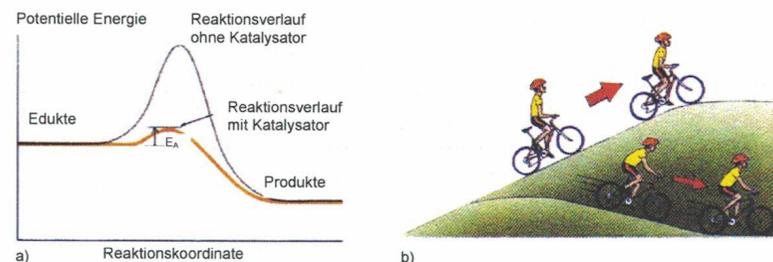


Abb. 3.5 a) Reaktionsverlauf mit und ohne Katalysator. b) Analogon beim Fahrradfahren.

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

#### Informatives über Katalysatoren [12]:

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

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

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

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

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

Diese Gesetzmäßigkeiten sollen in den folgenden Versuchen qualitativ nachvollzogen werden.

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

### Der richtige Umgang mit Stahlflaschen

#### Behandlung und Aufstellung der Stahlflaschen:

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

#### Anschluss des Reduzierventils an die Stahlflasche:

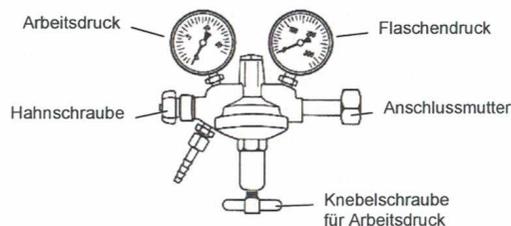


Abb. 3.6 Reduzierventil.

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

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



### 1. Knallgasreaktion (ein Beispiel für eine schnelle Reaktion)

#### Geräte:

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

#### Chemikalien:

Wasserstoff- und Sauerstoffgasflasche, Seifenlösung

#### Durchführung:

##### Variante A:

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

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

##### Variante B:

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

#### Vorsicht!

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

**Erläuterung:**

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

**Informatives über Knallgas [4]:**

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

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

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

**Fragen und Aufgaben:**

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

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

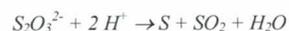
Becherglas (250 ml), Messzylinder (100 ml), weißes Papier, Uhr

**Chemikalien:**

Natriumthiosulfat-pentahydrat, verd. Salzsäure

**Durchführung:**

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

**Erläuterung:**

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

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

**Fragen und Aufgaben:**

1. Was beobachten Sie?

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

2 Reagenzgläser, Reagenzglasklammer, Reagenzglasständer, Tropfpipette, Brenner

**Chemikalien:**

Magnesiumband, verd. Salzsäure

**Durchführung:**

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

**Fragen und Aufgaben:**

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

Die Lösungen können mit viel Wasser verworfen werden.

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

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

**Chemikalien:**

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

**Durchführung:**

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

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

Die Lösungen können mit viel Wasser verworfen werden.

**Fragen und Aufgaben:**

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

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

5 Reagenzgläser, Reagenzglashalter, Pipetten, Spatel, Holzspan

**Chemikalien:**

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

**Durchführung:**

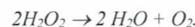
In einem Reagenzglas werden 2 ml Wasserstoffperoxid-Lösung über dem Brenner erhitzt. Das entstehende Gas wird mit einem glimmenden Holzspan überprüft. (**Vorsicht:** Lösungen von Wasserstoffperoxid sollten nicht zu stark eingengt werden, da sonst Explosionsgefahr besteht.)

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

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

**Erläuterung:**

Nach Erhitzen von Wasserstoffperoxid zerfällt dieses in Sauerstoff und Wasser:

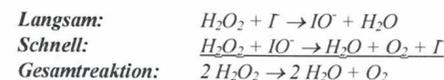


Allerdings verläuft die Glimmspanprobe negativ, da die Glut durch das verdampfende Wasser gelöscht wird. Eine Stoffumwandlung kann daher so nicht demonstriert werden. Durch Zugabe eines Katalysator, wie beispielsweise Mangandioxid, wird die Aktivierungsenergie für die Zersetzung gesenkt. Somit kann auf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

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

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

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



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

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

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



Der Katalysator wird im Säuren demnach verbraucht.

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

**Bei Interesse: Herstellung von Braunsteintabletten**

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

**Geräte:**

Becherglas, Löffelspatel, Tablettenpackungen, Trockenschrank

**Chemikalien:**

Zement, Braunstein

**Durchführung:**

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

**Fragen und Aufgaben:**

1. Wie muss Wasserstoffperoxid gelagert werden und warum?

## 6. Enzymatische Katalyse bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid

### Geräte:

Pipette

### Chemikalien:

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

### Durchführung:

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

### Entsorgungsratschläge für die Schule:

Reste verwerfen.

## 7. Reaktionsweg der Katalyse

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

### Geräte:

2 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, 2 Pipetten, Becherglas

### Chemikalien:

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

### Durchführung:

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

### Erläuterung:

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

### Herstellung der ammoniakalischen Kupfersulfat-Lösung:

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

### Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Katalysatorlösung kann gesammelt und für spätere Versuche wiederverwendet werden.

## 8. Reaktionsgeschwindigkeit und Autokatalyse bei der Reaktion von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat

### Geräte:

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

### Chemikalien:

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

### Durchführung:

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

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

### Entsorgungsratschläge für die Schule:

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

**Fragen und Aufgaben:**

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

### 9. Mehlstaubexplosion (Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberflächengröße der Reaktanden)

**Geräte:**

Porzellanschale, Staub-Explosions-Silo, Kerze, Brenner

**Chemikalien:**

Mehl

**Durchführung:**

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

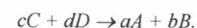
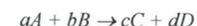
**Erläuterung:**

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

## 3.3 Das chemische Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

### 3.3.1 Einführung

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



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



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

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

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

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

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

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

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



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

Natürlich lässt sich auch hier das Gleichgewicht quantitativ beschreiben:

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

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

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

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

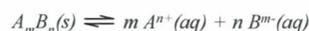
$$K_L = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = [AgCl]^2$$

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

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

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

Allgemein erhält man für ein Salz  $A_m B_n$  mit



das Löslichkeitsprodukt

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

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

$$K_L = m^m \cdot [A_m B_n]^m \cdot n^n \cdot [A_m B_n]^n,$$

gilt für die Löslichkeit

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

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

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

### 3.3.2 Gruppenpuzzle „Chemisches Gleichgewicht“

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

Die Themen lauten:

#### Gruppe 1: Simulation des chemischen Gleichgewichts und das Massenwirkungsgesetz

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

#### Gruppe 2: Die Konzentration beeinflusst das chemische Gleichgewicht

Die Lage eines chemischen Gleichgewichts kann durch die Änderung der Konzentrationen der Reaktionspartner gestört werden. Nach der Behandlung dieses Themas werden Sie in der Lage sein vorauszusagen, in welche Richtung das Gleichgewicht durch Konzentrationsänderung verschoben wird.

#### Gruppe 3: Unter Druck bewegt sich einiges

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

#### Gruppe 4: Die Temperatur beeinflusst das chemische Gleichgewicht

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

### Arbeitsanleitung

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

Ein Gruppenpuzzle besteht für die Lernenden aus vier Arbeitsphasen:

#### 1) Wissenserwerb

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

2) *Expertenrunde*

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

3) *Didaktische Vorbereitung*

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

4) *Unterrichtsrunde*

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

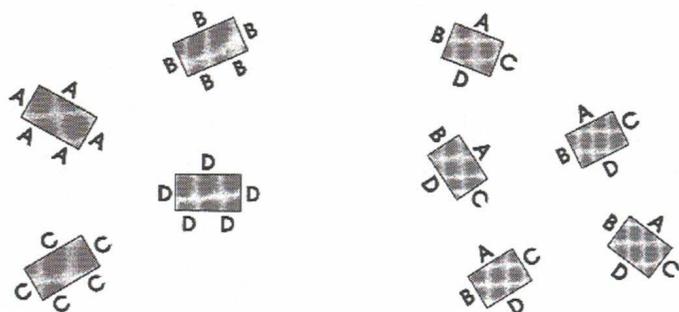


Abb. 3.8 Expertenrunde.

Abb. 3.9 Unterrichtsrunde.

*Zeitbedarf*

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

**Studienmaterialien**

Es folgen die Studienmaterialien für die einzelnen Gruppen.

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

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

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

**Expertenrunde**

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

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

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

**Unterrichtsrunde**

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

**Studienmaterial****Versuch: Modellexperiment zu einem chemischen Gleichgewicht**

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

**Geräte und Chemikalien:**

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

**Durchführung:**

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

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

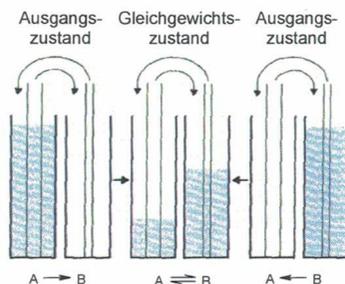


Abb. 3.10 Modellexperiment zum chemischen Gleichgewicht.

**Auswertung:**

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

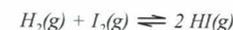
**Das Massenwirkungsgesetz**

Obwohl Guldberg und Waage das Konzept des Massenwirkungsgesetzes

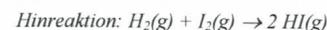
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

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

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



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



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



$$v_{\text{Rück}} = k_{\text{Rück}} [HI]^2$$

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

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

Diesen Ausdruck kann man umformen zu:

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

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

**Konzentration und Aktivität**

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

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

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

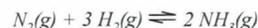
### Lernkontrolle

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

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

### Aufgaben:

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



Gehen Sie bei der Bearbeitung der Aufgabe systematisch vor:

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

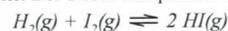
*Schritt 2:* Schreiben Sie die Ausgangskonzentrationen in mol/l auf.

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

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

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

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



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

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

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

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

### Lösungen:

1.



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



$$v_{\text{Rück}} = k_{\text{Rück}} [B]$$

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

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

Diesen Ausdruck kann man umformen zu:

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

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

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

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

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

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

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

**Expertenrunde**

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

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

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

**Unterrichtsrunde**

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

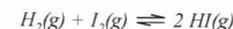
**Studienmaterial****Die Konzentration beeinflusst das chemische Gleichgewicht**

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

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

Ein Beispiel:

Für die Reaktion



erhält man das Massenwirkungsgesetz

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

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

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

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

Sinngemäß zitiert:

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

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

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

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

*Fall 2:* Wir entfernen HI aus dem Reaktionssystem. Aus HI entstehen jetzt weniger H<sub>2</sub> und I<sub>2</sub>. Oder: Nun wird aus H<sub>2</sub> und I<sub>2</sub> wieder HI nachgebildet. Das Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionspartner wird wieder den Wert der Gleichgewichtskonstante einnehmen.

**Entziehen eines Produktes verschiebt das Gleichgewicht ebenfalls zugunsten der Produkte.**

Führen Sie nun das folgende Experiment durch!

### Versuch: Gleichgewichtsbeeinflussung durch Konzentrationsänderungen

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



Fe(SCN)<sub>3</sub> (Eisen(III)thiocyanat) ist ein löslicher Komplex.

#### Geräte:

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

#### Chemikalien:

Eisen(III)nitrat-nonahydrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O), Kaliumthiocyanat (KSCN), Natriumdihydrogenphosphat (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O)

#### Durchführung:

- Lösen Sie je eine (sehr kleine) Spatelspitze des Eisennitrats und Kaliumthiocyanats in jeweils 15 ml Wasser. Vereinigen Sie anschließend die beiden Lösungen in einem Messzylinder. Welche Farbe stellt sich ein?
- Geben Sie in sechs Reagenzgläser je etwa 1 ml der in (1) erhaltenen Lösung und verdünnen Sie jeweils mit etwas Wasser. Das **erste** Reagenzglas dient als Referenz (damit Sie die Farbe der unveränderten Lösung vor Augen haben). In den anderen fünf Reagenzgläsern werden Sie in den folgenden Schritten das Gleichgewicht verändern.
- Geben Sie in das **zweite** Reagenzglas eine kleine Spatelspitze Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und schütteln Sie zur Durchmischung. Was beobachten Sie?
- Welche Veränderung erwarten Sie bei SCN<sup>-</sup>-Zugabe? Geben Sie nun in das **dritte** Reagenzglas eine kleine Spatelspitze KSCN und schütteln Sie. Hat sich Ihre Erwartung bestätigt?
- NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bildet mit Fe<sup>3+</sup> eine Fällung von schwerlöslichem Eisenphosphat (FePO<sub>4</sub>). Was erwarten Sie demnach bei NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Zugabe? Überprüfen Sie im **vierten** Reagenzglas Ihre Vermutung.
- Verdünnen Sie nun den Inhalt des **fünften** Reagenzglases mit entmin. Wasser auf etwa das vierfache Volumen. Was beobachten Sie und wie erklären Sie sich diese Beobachtung?

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

#### Entsorgungsratschläge für die Schule:

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

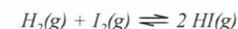
#### Lernkontrolle

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

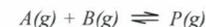
Sinn dieser Lernkontrolle ist, dass Sie als angehende Experten Ihren Stoff beherrschen und die Kommilitonen kompetent unterrichten können.

#### Aufgaben:

- Bei der Reaktion



- wird dem System zusätzlich HI(g) zugeführt. Auf welche Seite verschiebt sich das Gleichgewicht? Was wird zusätzlich mehr gebildet?
- Sie haben einen teuren industriellen Prozess:



- Die Ausbeute an P ist sehr schlecht. Das Gleichgewicht liegt weit auf der linken Seite. Welche Maßnahmen treffen Sie, um mehr P zu erhalten?
- Die Ursache für die Wasserhärte sind vor allem Ca<sup>2+</sup>-Ionen. Neben SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Cl<sup>-</sup> reagieren sie im Wasser vor allem mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dabei lässt sich folgendes Gleichgewicht formulieren:



- CaCO<sub>3</sub> ist Kalk, ein schwerlösliches Salz. Wird die Temperatur des Leitungswassers erhöht, entweicht CO<sub>2</sub> aus dem System. Wie verschiebt sich das Gleichgewicht?
- Bei der Reaktion aus der ersten Aufgabe lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = K_c$$

Wir erhöhen nun die Konzentration von H<sub>2</sub>(g). Wird K<sub>c</sub> größer oder kleiner?

**Lösungen:**

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

**Gruppe 3:****Unter Druck bewegt sich einiges****Wissenserwerb**

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

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

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

**Expertenrunde**

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

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

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

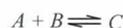
**Unterrichtsrunde**

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

**Studienmaterial****Unter Druck bewegt sich einiges**

Chemische Reaktionen verlaufen umkehrbar. Dies führt zu einem Gleichgewicht.

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



Im Gleichgewicht liegen alle drei Reaktionspartner in konstanten Konzentrationen vor.

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

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

$K_c$  wird Gleichgewichtskonstante genannt.

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

Bei solchen Gasphasenreaktionen kann daher auch mit Partialdrücken gerechnet werden:

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

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

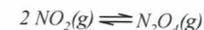
Sie können jetzt schon absehen, dass äußere Druckeinflüsse ein chemisches Gleichgewicht verschieben können: Bei einer Druckerhöhung im System verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite mit der geringeren Molanzahl Gas.

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

Sinngemäß zitiert:

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

Ein Beispiel:



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

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

Für Reaktionen mit Volumenänderung gilt:

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

Führen Sie nun das folgende Experiment durch:

**Versuch: Herstellung von Limonade**

Ein alltägliches Beispiel für die Gleichgewichtsverschiebung durch Druck ist die Herstellung von Limonade. Hier wird das Getränk in einen großen Druckbehälter gefüllt und abgekühlt. Dann wird mit Druck  $\text{CO}_2$  in den Tank gepresst. Es stellt sich folgende Gleichgewichtsreaktion ein:



Das  $\text{CO}_2$  entweicht erst wieder, wenn die Flasche geöffnet wird. Der Druck sinkt schlagartig. Die Reaktion verschiebt sich unter sprudelnder  $\text{CO}_2$ -Abgabe nach links.

**Geräte:**

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

**Chemikalien:**

Mineralwasser mit Kohlensäure, Bromthymolblau

**Durchführung:**

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

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

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

#### Entsorgungsratschläge für die Schule:

Die Lösung wird verworfen.

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

#### Theorie



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

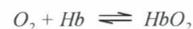
Versucht man dagegen, das Spritzenvolumen zu vergrößern, kann sich das Gleichgewicht auf die linke Seite der ersten Gleichung verschieben, da es nun mehr Raum zur Verfügung hat. Die Folge ist, dass  $\text{CO}_2$  entweicht und die Lösung grün wird.

#### Exkurs

#### Höhenakklimatisierung

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

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



Je geringer der Sauerstoff-Partialdruck ist, umso weniger an  $\text{HbO}_2$  kann gebildet werden und umso schlechter werden Muskeln und Organe mit Sauerstoff versorgt.

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

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

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

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

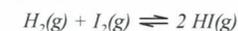
#### Lernkontrolle

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

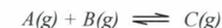
Sinn dieser Lernkontrolle ist, dass Sie als angehende Experten Ihren Stoff beherrschen und die Kommilitonen kompetent unterrichten können.

#### Aufgaben:

1. Es liegt folgendes Gleichgewicht vor:



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



5. Nun erhöhen wir den Druck durch Kompression. Die Bildung welches Stoffes oder welcher Stoffe wird durch die Druckerhöhung begünstigt?
6. Warum sprudelt und schäumt eine Mineralflasche beim ersten Öffnen? Formulieren Sie die entsprechende Gleichung.
7. Auf welche Seite wird das Gleichgewicht



bei einer Druckerhöhung verschoben?

**Lösungen:**

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

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

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



Kohlendioxid und Wasser stehen im Gleichgewicht mit Kohlensäure. Ist die Flasche geschlossen, besteht ein Druck und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Kohlensäure. Öffnet man die Flasche, lässt der Druck nach und das Gleichgewicht kann sich auf die linke Seite der ersten Gleichung verschieben: CO<sub>2</sub> wird gebildet und entweicht als Gasblasen.

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

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

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

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

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

**Expertenrunde**

Besprechen Sie mit den anderen Experten das Thema.

Dabei sollten Sie sich fragen:

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

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

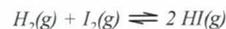
**Unterrichtsrunde**

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

**Studienmaterial****Die Temperatur beeinflusst das chemische Gleichgewicht**

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

Beispiel:



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

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

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

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

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

Sinngemäß zitiert:

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

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

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

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

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

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

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

Führen Sie nun den folgenden Versuch durch.

**Versuch: Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts  $NO_2/N_2O_4$** **Geräte:**

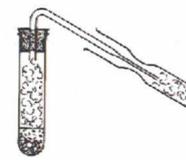
3 Reagenzgläser, durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Tropfpipette, großes Becherglas, Brenner

**Chemikalien:**

Kupferspäne, konz. Salpetersäure, Eis

**Durchführung:***Vorbereitende Arbeiten:*

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

Abfüllung mit  $NO_2/N_2O_4$ Cu + konz. HNO<sub>3</sub>

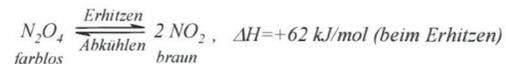
Zuschmelzen der Ampulle

Abb. 3.11 Herstellung einer  $NO_2/N_2O_4$ -Ampulle.

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

**Erläuterung:**

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



Bei -10°C sind 0%  
 27°C sind 20%  
 50°C sind 40%  
 135°C sind 99% des N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in NO<sub>2</sub> gespalten.

**Hinweis:**

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

**Informatives über Stickoxide [10]:**

Das im Versuch hergestellte NO<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gehört zur Gruppe der *Stickoxide* NO<sub>x</sub> (auch *Nitrosegase* genannt). Diese Gase haben einen stechenden Geruch und üben in höheren Konzentrationen eine starke Reizwirkung auf die Atemwege aus mit der Gefahr des Entstehens eines toxischen Lungenödems. Stickoxide entstehen einerseits durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Metalle oder organische Substanzen, andererseits bei Verbrennungsvorgängen unter höherer Temperatur, bei denen die in der atmosphärischen Luft enthaltenen Gase Stickstoff und Sauerstoff miteinander reagieren. Sie werden überwiegend als Stickstoffmonoxid emittiert und anschließend atmosphärisch zu Stickstoffdioxid oxidiert. Die höchsten Emissionen je Einheit verbrauchter Energie weist der Verkehrsbereich auf, gefolgt von den Kraftwerken und Industriefeuerungen, während die niedrigsten spezifischen Emissionen aus den Kleinfeuerungen der Haushalte stammen.

**Entsorgungsratschläge für die Schule:**

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

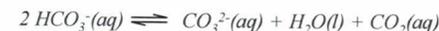
## Exkurs

**Kesselstein**

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

Man könnte sich denken, dass die geringere Löslichkeit von Calciumcarbonat in heißem Wasser die Ursache für die Kesselsteinbildung ist. Insgesamt handelt es sich aber um einen recht komplexen Vorgang, bei dem mehrere Reaktionen miteinander gekoppelt sind: In Wasser sind verschiedene Salze gelöst. Bei den Kationen überwiegen meist Ca<sup>2+</sup>-Ionen, sie sind die Ursache für die Wasserhärte. Bei den Anionen handelt es sich neben SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen und Cl<sup>-</sup>-Ionen vor allem um HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen und nicht um CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen.

Kesselstein bildet sich immer dann, wenn in hartem Wasser ein höherer Anteil an HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen vorliegt. Wesentliche Ursache ist eine Störung des folgenden Gleichgewichts:



Bei höherer Temperatur ist die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid geringer, es entweicht daher gasförmig aus der Lösung. Gleichzeitig bilden sich weitere CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen. Da Calciumcarbonat wesentlich schwerer löslich ist als Calciumhydrogencarbonat, kommt es zur Ablagerung von Calciumcarbonat [6].

**Lernkontrolle**

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

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

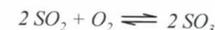
**Aufgaben:**

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



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

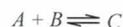
3. Die folgende reversible Reaktion wird bei einer Temperaturerhöhung nach links verschoben.



- Handelt es sich hier um eine exotherme oder endotherme Reaktion? Bitte begründen Sie Ihre Meinung. Welche Konsequenz hat dies für die industrielle Schwefelsäureherstellung?
4. Wieso ist *K* von der Temperatur abhängig? Bitte begründen Sie Ihre Meinung.

**Lösungen:**

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



gilt das Massenwirkungsgesetz:

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

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

**3.3.3 Die gravimetrische Methode**4. Halbtag

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

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

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

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

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

Bestimmung von	Fällungsform	Behandlung	Wägeform
Ba <sup>2+</sup>	BaSO <sub>4</sub>	Trocknen, Glühen	BaSO <sub>4</sub>
Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	Trocknen, Glühen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mg <sup>2+</sup>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Trocknen, Glühen	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

Am Beispiel der Eisenbestimmung soll nun der Gang der Analyse verdeutlicht werden. Eine siedende, saure Eisen(III)-salzlösung wird durch langsames Zutropfen mit einer Ammoniaklösung im Überschuss versetzt. Es fällt ein brauner Niederschlag aus. Durch Filtrieren über einen Porzellanfiltertiegel wird der Niederschlag von der Lösung getrennt. Nach Waschen mit ammoniumnitratthaltigem Wasser wird der Niederschlag in dem Tiegel bei 700 °C unter Sauerstoffeintritt geglüht und somit in die Wägeform überführt. Mit der Analysenwaage wird die Masse der Wägeform, m(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bestimmt. Über die Molmasse des Eisen(III)oxids, M(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wird die Stoffmenge an Eisen(III)oxid berechnet. In Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist genau die doppelte Stoffmenge an Eisen (Fe) enthalten. Aus der Molmasse des Eisens, M(Fe), berechnet sich nun die Masse des im Niederschlag enthaltenen Eisens, m(Fe), nach der Formel:

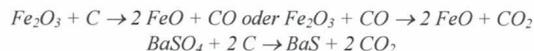
$$m(\text{Fe}) = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

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

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

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

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



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

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

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

der Regel bei organischen Fällungsreaktionen verwendet, wo der Niederschlag nur getrocknet, aber nicht geglüht wird.

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

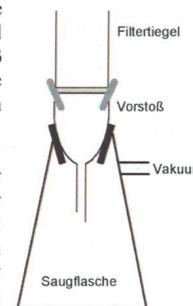


Abb. 3.7 Filtrationsaufbau.

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

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



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

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

## 1. Bestimmung von Eisen

### Hintergrund:

Fällungsform: „ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ “  
 Wägeform:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 $M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g/mol}$   
 $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{ g/mol}$   
 $f = 0,6994$

### Geräte:

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

**Chemikalien:**

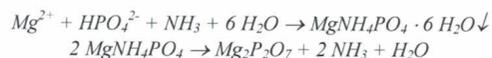
Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), konz. Ammoniaklösung, Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), Indikatorpapier

**Durchführung:**

20 ml der Analysenlösung werden mit entmin. Wasser auf 300 ml aufgefüllt. Zu der Lösung gibt man etwa 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Man erhitzt bis zum Sieden und fällt dann durch tropfenweises Zugeben von konz. Ammoniaklösung im Überschuss. Die Lösung sollte anschließend alkalisch sein, was mit dem Indikatorpapier zu prüfen ist. Man erwärmt noch 1-2 h auf dem Wasserbad, lässt den Niederschlag absitzen und filtriert. Dabei wird so vorgegangen, dass zunächst die überstehende Lösung durch den Schwarzbandfilter gegossen wird. Der verbleibende Niederschlag wird mit der übrigen Lösung abgegossen. Der Niederschlag wird mit der Mutterlauge gewaschen. Der Filter mitsamt Niederschlag wird in einen Porzellantiegel gegeben und zunächst über einem Brenner so lange verascht, bis kein Dampf mehr entweicht. Anschließend wird der Niederschlag im Ofen in einem nicht abgedeckten Tiegel auf 700 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird der Niederschlag 30 Minuten geglüht und nach dem Abkühlen als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ausgewogen.

**2. Bestimmung von Magnesium****Hintergrund:**

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



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

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

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

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

$f = 0,2184$

**Geräte:**

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

**Chemikalien:**

Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), Diammoniumhydrogenphosphat ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), verd. Salzsäure, konz. Ammoniak, Phenolphthalein

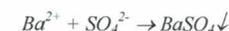
**Durchführung:**

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

sollte, tropfenweise konz. Ammoniaklösung zu, bis gerade eine Trübung erkennbar ist. Jetzt wird ohne weitere Ammoniakzugabe etwa 1 Minute gerührt, bis der Niederschlag kristallin geworden ist. Die Niederschlagsbildung muss in annähernd neutraler Lösung erfolgen, da ein Überschuss von  $\text{OH}^-$  die Bildung des Magnesiumorthophosphats  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  begünstigt. Anschließend wird bis zum Umschlag des Indikators weiter Ammoniak zugetropft. Nach Erkalten wird die Lösung 1 Stunde stehen gelassen und dann durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert. Es wird mit der Mutterlauge und mit schwach ammoniakalischem Wasser, dem etwas  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zugesetzt wurde, gewaschen. Der Niederschlag wird zunächst im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet und dann im Ofen bei 900 °C 30 Minuten geglüht.

**3. Bestimmung von Barium****Hintergrund:**

Barium-Ionen werden mit Schwefelsäure zu weißem Bariumsulfat gefällt:



Fällungsform:  $\text{BaSO}_4$

Wägeform:  $\text{BaSO}_4$

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

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

$f = 0,5884$

**Geräte:**

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

**Chemikalien:**

verd. Schwefelsäure

**Durchführung:**

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

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

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

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

---