



# Demonstrationspraktikum

## Anorganische Chemie

### für Lehramtsstudierende

WS 2012/2013

---

Thorsten Beiser  
Peter Schlenker  
Susanne Bläser

---

## Anmerkungen, Organisatorisches zum Praktikum

### • **Bearbeitung der Versuche**

- Es werden sechs Gruppen mit je zwei Personen gebildet.
- 1. Tag
  - \* Gruppe 1 führt Versuchsgruppe 1 durch.
  - \* Gruppe 2 führt Versuchsgruppe 2 durch.
  - \* ...
  - \* Gruppe 6 führt Versuchsgruppe 6 durch.
- 2. Tag
  - \* Gruppe 1 führt Versuchsgruppe 2 durch.
  - \* Gruppe 2 führt Versuchsgruppe 3 durch.
  - \* ...
  - \* Gruppe 6 führt Versuchsgruppe 1 durch.
- 3. bis 10. Tag
  - \* analog

### • **Laborprotokolle**

Mit den handschriftlichen Aufzeichnungen aus dem Labor wird ein Protokoll erstellt. Das Protokoll soll später für Sie im Unterricht eine Hilfe und Gedächtnisstütze sein. Sie sollten deshalb besonders die speziellen Dinge, Tricks und Auffälligkeiten in das Protokoll aufnehmen. Das Protokoll wird bei mir abgegeben.

### • **Kolloquium**

Das Skript ist im Theorieteil auf einen Umfang beschränkt, der zum schnellen Durchführen der Experimente unabdingbar ist. Die mündliche Überprüfung am Schluss erfordert, dass Sie noch etwas mehr Theorie zu den Versuchen anhang der einschlägigen Literatur erarbeiten, mindestens auf Oberstufenniveau des allgemeinbildenden Gymnasiums.

S. Bläser

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Elektrochemie 1</b>	<b>7</b>
1.1 Bestimmung der Ionenbeweglichkeit . . . . .	7
1.2 Hofmann-Apparatur: Faradaysche Gesetze und Elementarladung . . . . .	9
1.3 Zersetzungs- und Überspannung . . . . .	11
1.4 Bleiakku . . . . .	13
1.5 Zink-Luft-Batterie . . . . .	14
1.6 Brennstoffzelle . . . . .	15
<b>2 Elektrochemie 2</b>	<b>17</b>
2.1 Fällungsreihe der Metalle . . . . .	17
2.2 Spannungsreihe der Metalle . . . . .	19
2.3 Normalpotential, Halogene in der Spannungsreihe . . . . .	20
2.4 Ionenprodukt des Wassers . . . . .	22
2.5 Nernst-Gleichung: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ // $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{7+}$ . . . . .	24
2.6 Löslichkeitsprodukt von AgCl . . . . .	26
2.7 $\lambda$ -Sonde . . . . .	27
2.8 Korrosion . . . . .	28
<b>3 Komplexchemie</b>	<b>29</b>
3.1 Koordinationszahl eines Nickelkomplexes (Jobsche Methode) . . . . .	29
3.2 Komplex-Gleichgewichte . . . . .	30
3.3 Chelatliganden und Chelateffekt . . . . .	32
3.4 Farbenvielfalt des Vanadiums . . . . .	35
3.5 Reduktion von $\text{KMnO}_4$ . . . . .	36

<b>4</b>	<b>Stickstoffchemie</b>	<b>37</b>
4.1	Analyse von Ammoniak . . . . .	37
4.2	Verbrennung von Ammoniak im Sauerstoffstrom . . . . .	39
4.3	Bildung von Stickoxiden bei hohen Temperaturen . . . . .	40
4.4	Herstellung von Stickstoffmonoxid und Umsetzung mit Sauerstoff . . . . .	42
4.5	Dimerisationsgleichgewicht von $\text{NO}_2$ . . . . .	43
4.6	Kohlenstoffmonoxid und dessen Brennbarkeit . . . . .	44
4.7	Springbrunnenversuch . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Titrationen und computergestützte Messwerterfassung</b>	<b>47</b>
5.1	Einführung in die Messwerterfassung und Bedienung der Programme . . . . .	47
5.2	Titration von Kohlensäure in Sprudel . . . . .	49
5.3	Konduktometrische Titration von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{HCl}$ . . . . .	50
5.4	Redox Titration: Schweflige Säure in Weißwein . . . . .	51
5.5	Komplexometrische Titration von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Mg}^{2+}$ . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Großtechnische Verfahren</b>	<b>55</b>
6.1	Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren . . . . .	55
6.2	Haber-Bosch-Verfahren . . . . .	57
6.3	Ostwald-Verfahren . . . . .	59
<b>7</b>	<b>Thermochemie</b>	<b>61</b>
7.1	Eine Entropie-gesteuerte endotherme Reaktion . . . . .	61
7.2	Schnelle Wärme aus Kristallen . . . . .	62
7.3	Schnelle Wärme mit Hilfe einer Redox-Reaktion . . . . .	63
7.4	Entropieänderung eines Redox-Prozesses . . . . .	64
7.5	Bestimmung der Verbrennungswärme von Zwieback . . . . .	67
7.6	Thermit-Verfahren . . . . .	69
<b>8</b>	<b>Alkalimetalle und Halogene</b>	<b>71</b>
8.1	Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid . . . . .	71
8.2	Darstellung von Chlor und Reaktion mit Natrium . . . . .	72

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	5
8.3 Reaktion von Lithium mit Luftstickstoff . . . . .	73
8.4 Reaktion von Natrium mit Kohlenstoffdioxid . . . . .	74
8.5 Verhalten der Alkalimetalle in Wasser . . . . .	75
8.6 Modellversuch zur Verwitterung von Kalkstein . . . . .	77
<b>9 Sauerstoff und Schwefel</b>	<b>79</b>
9.1 Singulett-Sauerstoff: Mallet-Reaktion . . . . .	79
9.2 Ozon . . . . .	81
9.3 Polymorphie von Schwefel . . . . .	83
9.4 Ausfällen von kolloidalem Schwefel . . . . .	84
9.5 Modellversuch zur Abgasentschwefelung . . . . .	85
<b>10 Der Wasserstoff</b>	<b>87</b>
10.1 Knallgasprobe . . . . .	87
10.2 Brennbarkeit von Wasserstoff . . . . .	88
10.3 Wasserstoff als Füllgas von Luftballons . . . . .	89
10.4 Darstellen von Wasserstoff durch Reaktion von Wasser mit Magnesium . . . . .	90
10.5 Hitzespaltung des Wassers . . . . .	91
10.6 Die Donnerbüchse . . . . .	93



# Kapitel 1

## Elektrochemie 1

### 1.1 Bestimmung der Ionenbeweglichkeit

#### Geräte

- Gleichspannungsquelle (0...15 V)
- Glasplatte (ca. 10 cm x 5 cm)
- 2 dünne Kupferbleche (ca. 3 cm x 3 cm)
- 2 Krokodilklemmen
- 2 Tropfpipetten
- Verbindungskabel

#### Chemikalien

- Universalindikatorpapier
- Kaliumnitrat-Lösung,  $c(\text{KNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

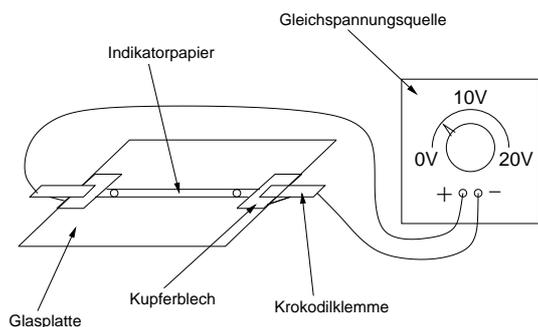


Abb. 1.1: Ionenbeweglichkeit

#### Durchführung

Der Indikatorpapierstreifen wird in der Länge der Glasplatte abgerissen, mit Kaliumnitrat-

Lösung getränkt und mittels der Kupferbleche sowie der Krokodilklemmen auf der Glasplatte befestigt. Die als Elektroden dienenden Kupferbleche werden mit Hilfe der Krokodilklemmen an die Gleichspannungsquelle angeschlossen (vgl. Abb. 1.1). Falls sich auf dem Indikatorpapierstreifen Flüssigkeitstropfen befinden, sind diese mit einem saugfähigen Papier vorsichtig zu entfernen. Abschließend wird im Abstand von 2 cm zur negativen Elektrode ein kleiner Tropfen Natronlauge und im selben Abstand zur positiven Elektrode ein kleiner Tropfen Salzsäure aufgebracht (der Durchmesser der Flecken sollte 3...5 mm betragen). Hierbei ist es sinnvoll die Tropfpipetten nur jeweils geringfügig an den Spitzen mit den Lösungen zu benetzen. Die Gleichspannungsquelle wird auf etwa 15 V eingeregelt. Gegebenenfalls ist es notwendig, verdampftes Wasser durch vorsichtiges Auftropfen destillierten Wassers oder von Kaliumnitrat-Lösung zu ersetzen.

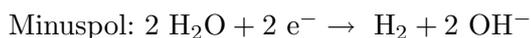
#### Auswertung

1. Notieren Sie die zurückgelegten Wegstrecken der beiden Punkte.
2. Um welche Ionen handelt es sich? Wie ist das Verhältnis der Wegstrecken? Welches Verhältnis hätten Sie laut Literatur erwartet?
3. Nach einiger Zeit färbt sich das Indikatorpapier im Bereich des Kupferblechs, das mit dem Minuspol verbunden ist, blau. Wie ist diese Beobachtung zu erklären?

## Theorie

Die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld wird hier anhand eines sehr einfachen Versuchsaufbaus gezeigt. Die Hydroxonium-Ionen wandern zum Minuspol, die Hydroxid-Ionen zum Pluspol. Dabei ist das Verhältnis der Ionenleitfähigkeiten erkennbar, die der Hydroxonium-Ionen beträgt  $\lambda = 349,8 \frac{\text{cm}^2}{\Omega\text{mol}}$ , die der Hydroxid-Ionen  $\lambda = 198 \frac{\text{cm}^2}{\Omega\text{mol}}$ . Die Hydroxonium-Ionen wandern somit in der gleichen Zeit erheblich weiter.

Als Nebenerscheinung tritt an den Elektroden Wasserelektrolyse auf. Im Bereich des Kupferblechs, das mit dem Minuspol verbunden ist, erhält man daher eine Blaufärbung des Universalindikatorpapiers.



## Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.143, s. [2]

## 1.2 Hofmann-Apparatur: Faradaysche Gesetze und Elementarladung

### Geräte

- Gleichspannungsquelle (0...15 V)
- Stoppuhr
- Amperemeter (0...0,3 A)
- Hofmannscher Zersetzungsapparat mit Platinelektroden
- Verbindungskabel
- Holzspan
- Reagenzglas
- Bunsenbrenner

### Chemikalien

- Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

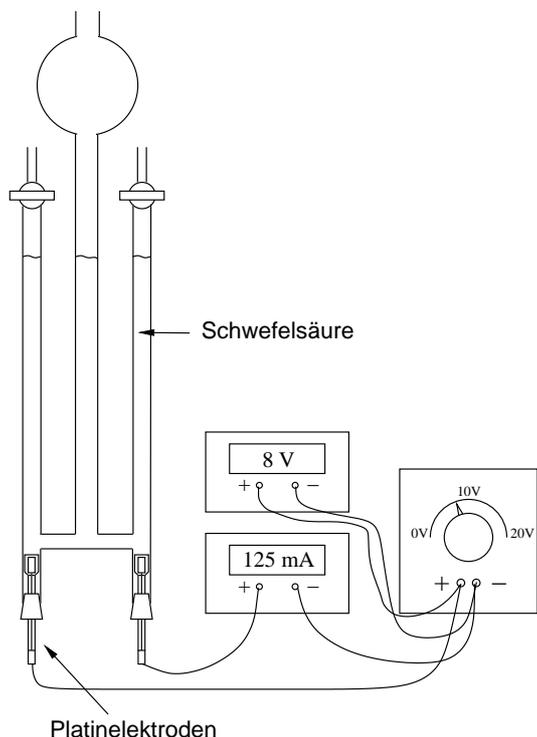


Abb. 1.2: Hofmannscher Zersetzungsapparat

### Durchführung

Der Hofmannsche Zersetzungsapparat wird so mit Schwefelsäure gefüllt, dass der Flüssig-

keitsspiegel die Hähne nicht ganz erreicht, und die Elektroden werden über das Amperemeter mit der Gleichspannungsquelle verbunden. Es wird zunächst bei etwa 125 mA 5 min lang bei geöffneten Hähnen elektrolysiert, da Sauerstoff merklich in Wasser löslich ist und die Lösung im Anodenraum vor der Messung mit Sauerstoff gesättigt sein muss. Nach Beendigung der Vorelektrolyse werden die Hähne geschlossen. Bei der folgenden eigentlichen Elektrolyse wird die genaue Stromstärke notiert und mit Beginn der Elektrolyse die Zeit gestoppt. Nach einer min liest man die im Kathodenraum entstandene Gasmenge ab, nach einer weiteren min die im Anodenraum entstandene Gasmenge usw.; jede min wird abwechselnd über 10-15 min lang abgelesen. Man notiert die Werte in Form einer Wertetabelle. Nach Beendigung der Elektrolyse werden in beiden Räumen die Endvolumina abgelesen.

Durch die Probe mit dem glimmenden Holzspan wird das im Anodenraum entstandene Gas als Sauerstoff, durch die Knallgasprobe das im Kathodenraum entstandene Gas als Wasserstoff identifiziert.

### Auswertung

1. In welchem Verhältnis sind die beiden Gase entstanden?
2. Tragen Sie in einem Diagramm die Volumina der beiden Gase gegen die durchflossene Ladungsmenge auf und bestätigen Sie damit das erste Faradaysche Gesetz.
3. Bestätigen Sie aus dem Versuchsergebnis ebenfalls die Faradaysche Konstante. ( $F = 96490 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ )
4. Bestimmen Sie bei bekannter Loschmidt-Konstante, auch Avogadro-Konstante genannt, die Elementarladung nach  $e = \frac{F}{N_L}$ . ( $N_L = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ )

## Theorie

Die *Hofmann-Apparatur* eignet sich zur Klärung mehrerer Sachverhalte. Zum einen lässt sich mit ihrer Hilfe die Zusammensetzung des Wassers bestimmen, zum anderen lassen sich die *Faradayschen* Gesetze bestätigen. Die Elektrolyse der Schwefelsäure führt zu den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff, die sich herkömmlich nachweisen lassen. Zur Bestätigung der *Faradayschen* Gesetze werden die während des Versuchs notierten Messwerte herangezogen.

Das erste *Faradaysche* Gesetz sagt aus, dass die elektrochemisch abgeschiedene Masse  $m$  eines Stoffes proportional ist zu der durch den Elektrolyten geflossenen Ladungsmenge  $Q$ .

$$m \sim Q$$

Statt der Masse kann auch das Volumen des Gases verwendet werden, da dies über die Dichte ebenso proportional mit der Masse zusammenhängt ( $m \sim V$ ) und damit die obige Proportionalität gewahrt bleibt.

$$V \sim Q$$

(Die Ladung lässt sich nach  $Q = I \cdot t$  berechnen.)

Aufgrund der genannten Proportionalität muss eine Auftragung der Masse gegen die Ladungsmenge folglich eine Gerade ergeben.

Das zweite *Faradaysche* Gesetz sagt aus, dass durch die Ladungsmenge von einem Mol Elektronen genau ein Mol eines einwertigen Ions (z.B.  $\text{Ag}^+$ ) abgeschieden wird. Bei Abscheidung eines höher geladenen Ions erniedrigt sich die abgeschiedene Stoffmenge entsprechend (z.B. 1 mol  $e^-$  scheiden 0,5 mol  $\text{Cu}^{2+}$  ab).

$$n = \frac{Q}{F \cdot z}$$

Die Ladungsmenge, die einem Mol Elektronen entspricht, bezeichnet man als *Faradaysche* Konstante  $F = 96490 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ . Diese lässt sich mit Hilfe des eben erwähnten Gesetzes experimentell bestimmen. Die benötigte Stoffmenge  $n$  lässt sich mit der allgemeinen Gasgleichung

aus dem Gasvolumen berechnen. Da zur Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus Wasser zwei Elektronen notwendig sind, ergibt sich für die Variable  $z$  der Wert 2. Die Ladung berechnet sich nach  $Q = I \cdot t$ .

## Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.146, s. [2]

## 1.3 Zersetzungs- und Überspannung

### Geräte

- Regelbare Gleichspannungsquelle
- (0...3 V)
- Amperemeter (0...1 A)
- Platinelektroden
- Bleistiftminen ( $\varnothing$  0,9 mm)
- Verbindungskabel
- 250-ml-Becherglas
- Krokodilklemmen
- Stativmaterial

### Chemikalien

- Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

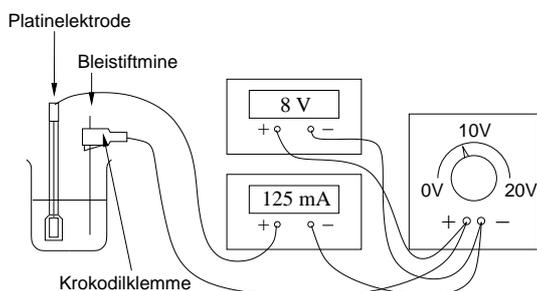


Abb. 1.3: Bestimmung der Überspannung an Platin- bzw. Graphitelektroden

### Durchführung

Man befestigt die Elektroden so, dass sie in das Becherglas mit Salz- bzw. Schwefelsäure eintauchen. Die Elektroden werden mit der regelbaren Spannungsquelle verbunden. In den Stromkreis schaltet man ein Amperemeter. Die an den Elektroden anliegende Spannung wird mit einem Voltmeter gemessen.

Es werden 4 Elektrolysen durchgeführt:

1. Salzsäure:

(a) Pluspol: Platinelektrode - Minuspol: Platinelektrode

(b) Pluspol: Graphitmine - Minuspol: Platinelektrode

2. Schwefelsäure:

(a) Pluspol: Platinelektrode - Minuspol: Platinelektrode

(b) Pluspol: Graphitmine - Minuspol: Platinelektrode

Im folgenden werden die Strom/Spannungswertepaare in eine Wertetabelle eingetragen. Zunächst bleibt der Drehknopf der Spannungsquelle in Nullstellung. Man notiert die möglicherweise schon vorhandenen Strom/Spannungswerte. Nun erhöht man die Spannung in Schritten von 0,1 V und notiert die Wertepaare bis die Stromstärke ca. 50 mA erreicht hat.

### Auswertung

1. Tragen Sie für jede Elektrolyse in einem Diagramm die Strom- gegen die Spannungswerte auf. Ermitteln Sie hieraus die jeweiligen experimentellen Zersetzungsspannungen.
2. Formulieren Sie für jede Elektrolyse die Gleichungen für die Teilprozesse an Anode und Kathode.
3. Berechnen Sie die jeweiligen theoretischen Zersetzungsspannungen aus den Redoxpotentialen der Redoxpaare und bestimmen Sie mit Hilfe der Versuchsergebnisse die Überspannung von Sauerstoff.

### Theorie

Die Elektrolysereaktionen sind die Umkehrung der entsprechenden spannungsliefernden Reaktionen eines galvanischen Elements. Um eine

Elektrolyse in Gang zu setzen, muss mindestens die Spannung aufgebracht werden, die das zugehörige galvanische Element liefern würde. Dieser Wert kann theoretisch berechnet werden. In der Praxis findet eine Elektrolyse meist aber erst bei höherer Spannung statt. Dieser tatsächlich notwendige Wert wird als Zersetzungsspannung bezeichnet, und die Differenz zum theoretisch berechneten Wert ergibt die Überspannung. Letztlich läuft immer der Gesamtvorgang ab, der die geringste Zersetzungsspannung erfordert. Das Phänomen der Überspannung bereitet in großtechnischen Verfahren auf der einen Seite oft Schwierigkeiten, auf der anderen Seite wird es aber auch bewusst ausgenutzt, um bestimmte Elektrodenreaktionen zu bevorzugen. Die Chlor-Alkali-Elektrolyse wäre ohne die Überspannung des Sauerstoffs an der Titananode beispielsweise nicht denkbar. Die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von den Elektrodenmaterialien lässt sich mit Platin- und Graphitelektroden sehr schön zeigen. Bei der Verwendung von Salz- und Schwefelsäure müsste bei der Elektrolyse theoretisch Wasser zersetzt werden. Salzsäure setzt jedoch Chlor und Wasserstoff frei, da Sauerstoff eine zu hohe Überspannung besitzt, sowohl an Platin- wie auch an Graphitelektroden.

## Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.258, s. [2]  
Chemie heute, SII, S.177, s. [3]

## 1.4 Bleiakku

### Geräte

- Gleichspannungsquelle (0...15 V)
- Voltmeter (0...3 V)
- 2 Bleibleche
- Verbindungskabel
- 250-ml-Becherglas
- Krokodilklemmen
- Glühlampe

### Chemikalien

- Schwefelsäure,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 20\%$ ,  
(ätzend, C)

### Durchführung

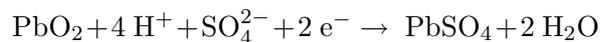
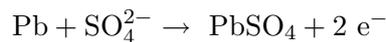
Man füllt zunächst das Becherglas mit der Schwefelsäure und stellt die beiden Bleiplatten so hinein, dass sie sich nicht berühren. Man verbindet die Bleiplatten mittels Krokodilklemmen mit den Polen der Gleichspannungsquelle. Nun elektrolysiert man bei 4,5...6 V etwa 2...3 min lang und beobachtet die Veränderungen an den Elektroden. Anschließend entfernt man das Netzgerät und schaltet das Voltmeter zwischen die Elektroden. Anstelle des Voltmeters setzt man dann noch die Glühlampe in den Stromkreis.

### Auswertung

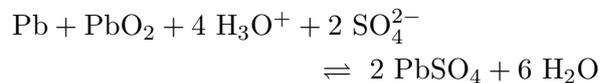
1. Beobachten Sie bei der Elektrolyse (erster Ladevorgang) genau die Vorgänge an den Elektroden, auch eventuelle Farbänderungen.
2. Welche Reaktionen laufen beim ersten Laden und Entladen ab, wenn von blanken Bleiblechen ausgegangen wird, welche bei weiteren Entladungs- und Ladungsvorgängen?

### Theorie

Der Bleiakku findet sich heute noch in jedem Auto. Es handelt sich um ein Sekundärelement, d.h. es ist wiederaufladbar. Die Redox-Vorgänge basieren auf unterschiedlichen Oxidationsstufen des Bleis. Beim Entladevorgang spielen sich folgende Reaktionen ab.



Als Gesamtreaktion für Lade- (von rechts nach links) und Entladevorgang (von links nach rechts) erhält man:



Diese Gesamtreaktion wirft noch die Frage auf, welche Reaktionen bei der ersten Elektrolyse ablaufen, ausgehend von den blanken Bleiblechen. Auch stellt sich die Frage, weshalb sich die Bleibleche bei einem Standardpotential von  $E^\circ = -0,13 \text{ V}$  nicht in der 20%igen Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung auflösen. Dass dies nicht der Fall ist, liegt einmal mehr an der Überspannung von Wasserstoff, hier an Bleielektroden. Die Reaktionen des ersten Ladevorgangs erschließen sich aus den Beobachtungen. So ist am Minuspol Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Bereits oxidiertes Blei in Form von Blei(II und IV)oxid oder Bleisulfat, das die Oberfläche bedeckt, wird zu elementarem Blei reduziert. Am Pluspol ist nur geringe Sauerstoffentwicklung zu beobachten. Hier wird das Blei überwiegend zu braunem Bleidioxid oxidiert.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.178, s. [2]  
Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 5, S.382, s. [4]

## 1.5 Zink-Luft-Batterie

### Geräte

- 2 100-ml-Bechergläser
- Zinkelektrode (Zinkblech)
- poröse Kohlelektrode
- Voltmeter (0...3 V)
- Verbindungskabel
- Krokodilklemmen
- Glühlampe
- Filterpapierstreifen

### Chemikalien

- Natron- oder Kalilauge,  $c(\text{MOH}) = 3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  (ätzend, C)
- ges. Kaliumnitrat-Lösung

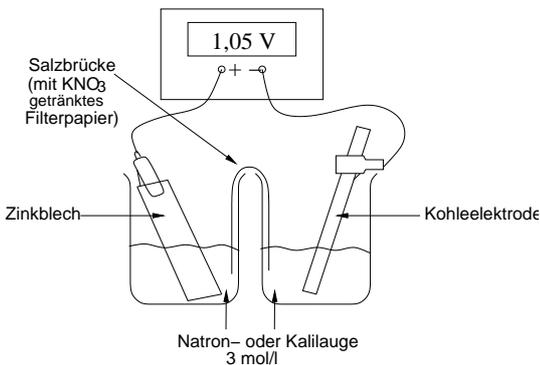


Abb. 1.4: Modell einer Zink-Luft-Batterie

### Durchführung

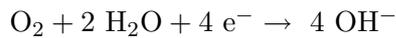
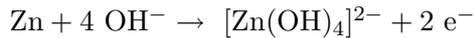
Man füllt in beide Bechergläser Natron- oder Kalilauge und verbindet sie mit einem in Kaliumnitrat-Lösung getränktem Filterpapierstreifen. In das eine Reagenzglas taucht man die Zinkelektrode, in das andere die Kohlelektrode. Man misst die Spannung.

### Auswertung

Welche Elektrodenreaktionen laufen ab?

### Theorie

Betrachtet man den Versuchsaufbau, so ist es im ersten Augenblick nicht offensichtlich, welche Teilreaktion an der Kohlelektrode abläuft. Nach kurzer Überlegung bleibt jedoch nur der Sauerstoff als Reaktionspartner. Es ergeben sich damit folgende Teilgleichungen.



Die Zink-Luft-Batterie wird als Großbatterie für Langzeitanwendungen eingesetzt, wie z.B. für Weidezaungeräte und Baustellenbeleuchtungen. Als Knopfzelle findet sie in Hörgeräten Verwendung.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.168, s. [2]  
 Chemie heute, SII, S.160, s. [3]

## 1.6 Brennstoffzelle

### Geräte

- Gleichspannungsquelle (0...15 V)
- Voltmeter (0...3 V)
- Amperemeter (0...0,5 A)
- U-Rohr mit Fritte, seitlichen Ansätzen und Befestigungsplatte
- 2 palladierte Nickeldrahtnetze
- Verbindungskabel
- Kleinmotor

### Chemikalien

- Kalilauge,  $c(\text{NaOH}) = 5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , (ätzend, C)

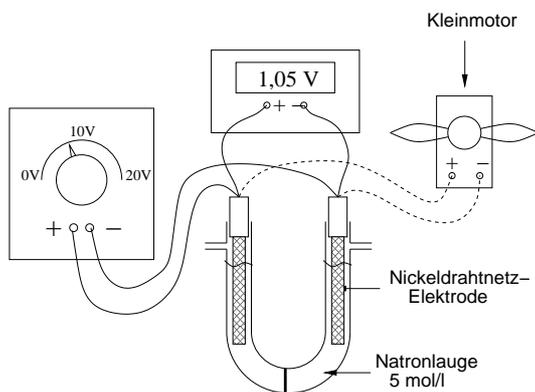


Abb. 1.5: Alkalische Brennstoffzelle mit palladierten Nickeldrahtnetzen

### Durchführung

Die beiden Schenkel des U-Rohrs werden mit Kalilauge bis unter die seitlichen Ansätze gefüllt. Die palladierte Nickeldrahtnetz-Elektroden werden eingesetzt und es wird etwa 2 min mit ca. 5 V Gleichspannung elektrolysiert. Anschließend entfernt man das Netzgerät und schaltet das Voltmeter und Amperemeter zwischen die Elektroden und misst Spannung und Stromstärke. Zuletzt setzt man dann den Kleinmotor in den Stromkreis.

### Auswertung

Welche Elektrodenreaktionen laufen ab?

### Theorie

Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen sind wohl die sauberste Art Energie zu gewinnen. Wenn man den Wasserstoff und den Sauerstoff mit Hilfe der Sonnenenergie in Photovoltaikanlagen gewinnt, kann in Zukunft nichts mehr an diesem Weg der Energiebereitstellung vorbeigehen. Heute ist die Rentabilität noch nicht gewährleistet, da es noch einige technische Probleme gibt, gerade in Sachen Vorratstanks oder Infrastruktur.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.178, s. [2]



# Kapitel 2

## Elektrochemie 2

### 2.1 Fällungsreihe der Metalle Durchführung

#### Geräte

- 19 Reagenzgläser
- Reagenzglasständer
- Pipetten
- Pinzette

#### Chemikalien

- Zinksalz-Lösung,  $c(\text{ZnX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kupfersalzlösung,  $c(\text{CuX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Bleisalz-Lösung,  $c(\text{PbX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Silbernitrat-Lösung,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kupferblech
- Zinkblech
- Bleiblech
- Silberblech
- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Zinkspäne
- Eisenspäne
- Kupferspäne

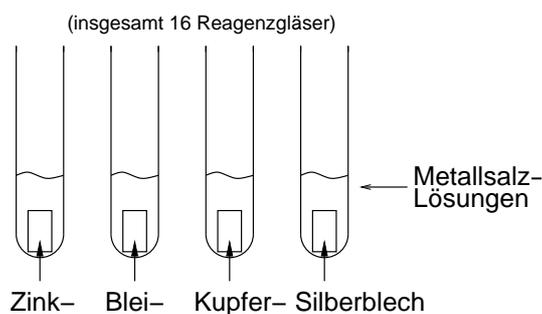


Abb. 2.1: Fällungsreihe der Metalle

Geben Sie jeweils ein Metallblech in die Lösungen des Kupfer-, Zink-, Blei- und Silbersalzes. Tropfen Sie in Reagenzgläser zu kleinen Portionen von Kupfer-, Zink- und Eisenspänen verdünnte Salzsäure.

#### Auswertung

1. Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und tragen Sie Ihre Ergebnisse in eine geeignete Tabelle ein.
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.
3. Vergleichen Sie die Ergebnisse der beiden Versuche.
4. Finden Sie ausgehend von den Ergebnissen ein Ordnungsschema für die Metalle. Stellen Sie eine Metallreihe auf.

#### Theorie

Als erste Einführung in den Bereich der Elektrochemie soll hier qualitativ aufgezeigt werden, dass verschiedene Metalle unterschiedliche Oxidations- bzw. Reduktionskraft besitzen und sich anhand derer in eine Reihenfolge bringen lassen. Aus einer Zink-Lösung scheidet sich auf keinem der vorgelegten Metallstücke ein Niederschlag ab, in einer Silber-Lösung hingegen ist auf allen anderen Metallstücken ein Niederschlag zu beobachten.

**Literatur**

Berufsorientierte Chemielehrerausbildung;  
<http://www.uni-giessen.de/ge1016/>, s. [5]

## 2.2 Spannungsreihe der Metalle

### Geräte

- 4 50-ml-Bechergläser
- Krokodilklemmen
- Filterpapier
- Uhrglas
- Pinzette
- Kabel
- Spannungsmessgerät  
(Innenwiderstand  $>1\text{ M}\Omega$ )

### Chemikalien

- Zinksalz-Lösung,  $c(\text{ZnX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kupfersalzlösung,  $c(\text{CuX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Bleisalz-Lösung,  $c(\text{PbX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Silbernitrat-Lösung,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kupferelektrode
- Zinkelektrode
- Bleielektrode
- Silberelektrode

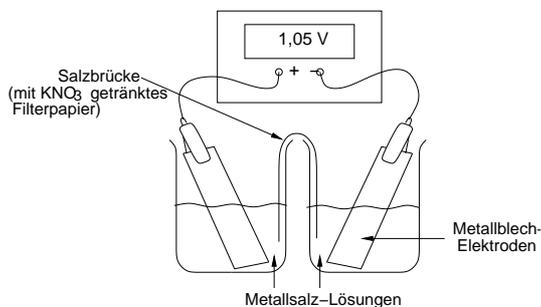


Abb. 2.2: Aufbau eines galvanischen Elements zur Spannungsmessung

### Durchführung

Vier Bechergläser werden zur Hälfte mit Metallsalz-Lösungen gefüllt und die entsprechenden Metallelektroden eingetaucht. Die zur Messung verwendeten Bechergläser werden mit einem in Kaliumnitrat-Lösung getränktem Filterpapierstreifen verbunden. Mit dem Spannungsmessgerät wird die Zellspannung der sechs möglichen Varianten gemessen.

### Auswertung

1. Tragen Sie die Potentialdifferenzen aller Halbzellen-Kombinationen in eine Tabelle ein und stellen Sie die Spannungsreihe auf.
2. Vergleichen Sie die Versuchsergebnisse mit der Stellung der Redoxpaare in der Spannungsreihe.

### Theorie

Die Beobachtungen der Fällungsreihe des vorangegangenen Versuchs werden nun quantitativ erfasst, indem man die Spannung zwischen den einzelnen Halbzellen misst. Die Standard-Potentiale für die Halbzellen liegen bei

$$E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,13\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0,80\text{V}.$$

Sie gelten für einmolare Metallsalz-Lösungen.

### Literatur

Berufsorientierte Chemielehrerausbildung; <http://www.uni-giessen.de/ge1016/>, s. [5], funktioniert seit Mai 2007 nicht mehr

## 2.3 Normalpotential, Halogene in der Spannungsreihe

### Geräte

- 4 50-ml-Bechergläser
- 3 (möglichst poröse) Kohleelektroden
- platinisierte Platinelektrode
- Krokodilklemmen
- Filterpapier
- Uhrglas
- Pinzette
- Kabel
- Spannungsmessgerät  
(Innenwiderstand  $>1 \text{ M}\Omega$ )

### Chemikalien

- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kaliumchlorid-Lösung,  $c(\text{KCl}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kaliumbromid-Lösung,  $c(\text{KBr}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kaliumiodid-Lösung,  $c(\text{KI}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

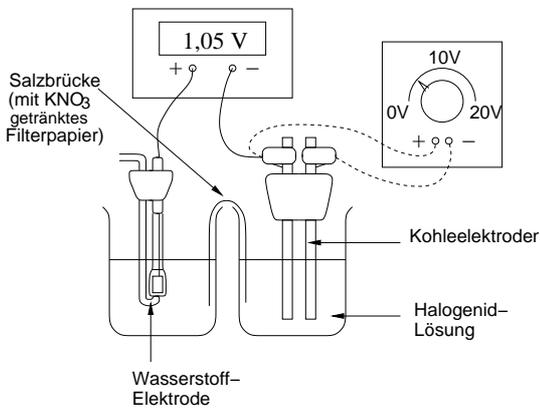


Abb. 2.3: Normalwasserstoffelektrode und Elektrodenpotentiale der Halogene

### Durchführung

Ein Becherglas wird zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt und die Platinelektrode eingetaucht. Diese wird von Wasserstoff aus der Gasflasche umspült. In den folgenden drei Messungen dient diese Halbzelle als Normal-Wasserstoffelektrode. In

die anderen Bechergläser gibt man die Kaliumhalogenid-Lösungen. Diese werden vor der Spannungsmessung gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode mit zwei Kohleelektroden elektrolysiert. Die Elektrode, an der sich das elementare Halogen abgeschieden hat, wird dann für 1-2 s mit der Normal-Wasserstoffelektrode kurzgeschlossen und dann ein Voltmeter zwischengeschaltet. Die beiden Bechergläser müssen zuvor noch mit einem in Kaliumnitrat-Lösung getränkten Filterpapierstreifen verbunden werden. Mit dem Spannungsmessgerät wird die Zellspannung gemessen.

### Auswertung

1. Vergleichen Sie die von Ihnen gemessenen Potentialdifferenzen mit den Literaturwerten.
2. Bestätigen Ihre Ergebnisse die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit über das Oxidationsvermögen der Halogene?

### Theorie

Die bisher aufgestellte Spannungsreihe beinhaltet lediglich Metalle. Natürlich lässt sich Elektrochemie auch mit Nichtmetallen betreiben. Als ein Beispiel eignet sich die Potentialabstufung der Halogene. Da es keine Absolutwerte für die aufgestellte Spannungsreihe gibt, muss einem Halbzellenpotential willkürlich ein Wert zugewiesen werden, um alle anderen relativ dazu aufzulisten. Der Wasserstoffhalbzelle wurde das Potential mit dem Wert Null zugewiesen. Erfolgt die Messung in einmolaren Lösungen, ergeben sich direkt die in den Tabellen aufgelisteten Standardpotentiale. Der Wert Null der Wasserstoffelektrode gilt folglich nur bei einmolarer Hydroxonium-Ionen-Konzentration. Die Standardpotentiale der Halogen-Halbzellen lauten

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,07\text{V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54\text{V}.$$

### Literatur

Berufsorientierte Chemielehrerausbildung;  
<http://www.uni-giessen.de/ge1016/>, s. [5]

## 2.4 Ionenprodukt des Wassers

### Geräte

- 2 100-ml-Bechergläser
- Filterpapier
- 2 platierte Platin-Elektroden mit Gaszuleitungsrohr
- Kabel
- Spannungsmessgerät (Innenwiderstand  $>1 \text{ M}\Omega$ )

### Chemikalien

- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kaliumhydroxid-Lösung,  $c(\text{KOH}) = 0,001/0,01/0,1/1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- ges. Kaliumnitrat-Lösung

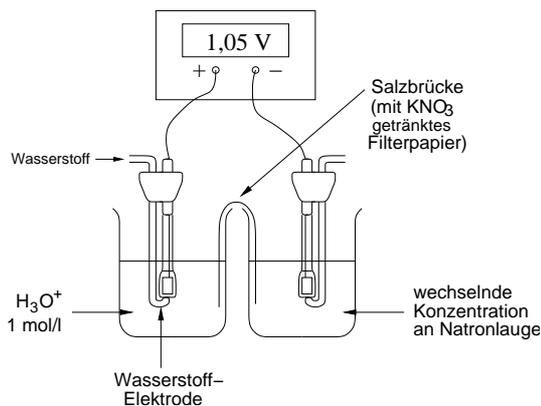


Abb. 2.4: Ionenprodukt des Wassers

### Durchführung

Ein Becherglas wird zur Hälfte mit Salzsäure gefüllt und eine platierte Platin-Elektrode mit Gaszuleitungsrohr eingetaucht. Diese Halbzelle dient als Normal-Wasserstoffelektrode. In das andere Becherglas taucht ebenfalls eine platierte Platin-Elektrode mit Gaszuleitungsrohr. Den Wasserstoff bezieht man aus einer Gasflasche, an die ein Verteilerstück (Dreiweghahn) angeschlossen ist, um beide Elektroden gleichzeitig mit Wasserstoff zu versorgen.

Es werden vier Spannungswerte gemessen. Dazu füllt man das Becherglas für die einzelnen Spannungsmessungen mit Natronlauge verschiedener Konzentration. Die zur Messung verwendeten Bechergläser werden mit einem in Kaliumnitrat-Lösung getränkten Filterpapierstreifen verbunden.

### Auswertung

Berechnen Sie aus den erhaltenen Spannungswerten das Ionenprodukt des Wassers.

### Theorie

In den Versuchen 2.2 und 2.3 werden die Spannungen stets zwischen zwei Halbzellen unterschiedlicher Elemente gemessen. Jedoch liefern auch Halbzellen des gleichen Elements Spannungen, sofern sich die Lösungen in den Halbzellen in ihrer Konzentration unterscheiden, z.B. eine Kupfer-Halbzelle mit 0,5 molarer Kupfersulfat-Lösung, die andere mit 0,1 molarer Kupfersulfat-Lösung. Diese Form der Halbzellenanordnung bezeichnet man als Konzentrationselement. Mit solch einem Konzentrationselement lässt sich das Ionenprodukt des Wassers bestimmen. Dabei verwendet man zwei Wasserstoff-Halbzellen. Die eine Halbzelle enthält stets eine einmolare Hydroxonium-Ionen-Lösung. In die andere Halbzelle gibt man eine Hydroxid-Ionen-Lösung bekannter Konzentration. Die darin vorliegende Hydroxonium-Ionen-Konzentration bestimmt man durch Spannungsmessung zwischen den beiden Halbzellen. Das Ionenprodukt errechnet sich dann aus bekannter Hydroxid-Ionen-Konzentration und aus der Spannungsmessung errechneter Hydroxonium-Ionen-Konzentration. Berechnet wird diese mit Hilfe einer abgeleiteten Form der Nernst-Gleichung.

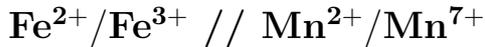
$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \log \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 0,059 \text{ V} \log \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1}$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{\frac{\Delta E}{0,059 \text{ V}}}$$

**Literatur**

Chemie heute, SII, s.146, s. [3]

## 2.5 Nernst-Gleichung:



### Geräte

- 2 100-ml-Bechergläser
- Filtrierpapier
- 2 blanke Platin-Elektroden
- Kabel
- heizbarer Magnetrührer
- Stativ-Material
- Spannungsmessgerät  
(Innenwiderstand  $>1 \text{ M}\Omega$ )

### Chemikalien

- Kaliumpermanganat-Lösung,  
 $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- frisch angesetzte Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung,  $c((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- konz. Ammoniumeisen(III)sulfat-Lösung
- konz. Schwefelsäure
- Natriumfluorid,  $\text{NaF}(\text{s})$

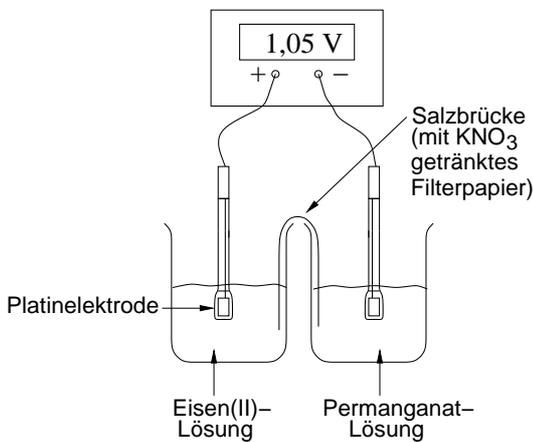


Abb. 2.5: Beeinflussung des Elektrodenpotentials nach *Nernst*

### Durchführung

Das eine Becherglas wird zur Hälfte mit Kaliumpermanganat-Lösung, das andere mit Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung gefüllt. Beide werden mit einem in Kaliumnitrat-Lösung getränkten Filterpapierstreifen verbunden. Die

Zellspannung wird gemessen, wie auch nachfolgend bei jeder Veränderung einer Halbzelle.

Nun werden wenige ml konzentrierte Schwefelsäure zur Kaliumpermanganat-Halbzelle gegeben, anschließend wenige ml konzentrierte Ammoniumeisen(III)sulfat-Lösung zur Eisen-Halbzelle. Zur Eisen-Halbzelle wird noch eine gute Spatelspitze festes Natriumfluorid gegeben.

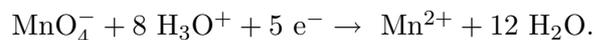
Der Versuch wird mit den Ausgangslösungen an Kaliumpermanganat und Ammoniumeisen(II)sulfat wiederholt, wobei dieses Mal eine der beiden Lösungen kurz mit dem Brenner erhitzt wird. Die erneute Zugabe der vorherigen Lösungen und Stoffe ist nicht mehr notwendig.

### Theorie

Zur Berechnung der von den Standardpotentialen verschiedenen Elektrodenpotentiale steht eine wichtige Gleichung zur Verfügung, die *Nernst-Gleichung*:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

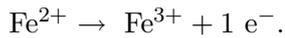
Diese Gleichung ist abhängig von den Konzentrationen des Redox-Paares und der Temperatur. Um diese Abhängigkeit zu zeigen wurde hier als Beispiel eine Permanganat- und eine Eisen-Halbzelle gewählt, die zusätzlich noch Beispiele für Ionenumladungsreaktionen sein sollen, nachdem bisher nur Halbzellen vorgestellt wurden, die aus dem Element und dem zugehörigem Ion bestanden. Das Redox-Paar der Permanganat-Halbzelle lautet



Gegenüber der Eisen-Halbzelle entspricht diese Teilgleichung dem Reduktionsvorgang. Zur Berechnung des Elektrodenpotentials der Permanganat-Halbzelle mit Hilfe obiger Formel taucht die linke Seite, oxidierte Form, der Teilgleichung entsprechend der Form des Massenwirkungsgesetzes im Nenner auf, die rechte Seite im Zähler.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Eine Veränderung des Elektrodenpotentials auf Seiten der Permanganat-Halbzelle ist somit durch Konzentrationsänderungen der Permanganat-, der Mangan(II)- und der Hydroxonium-Ionen, d.h. des pH-Werts, zu erzielen. Die Teilgleichung des Oxidationsvorgangs wird durch die Eisen-Ionen beschrieben



Das Elektrodenpotential der Eisen-Halbzelle berechnet sich nach

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{1F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Eine Beeinflussung des Elektrodenpotentials in diesem Fall wird durch Ändern der Eisen(II)- bzw. der Eisen(III)-Ionenkonzentration erreicht. Dies geschieht z.B. durch Versetzen mit konzentrierter Eisen(III)-Lösung oder durch Maskierung der Eisen-Ionen mit Fluorid.

## Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

## 2.6 Löslichkeitsprodukt von AgCl

### Geräte

- 2 100-ml-Bechergläser
- Filterpapier
- Silberbleche
- Krokodilklemmen
- Kabel
- Spannungsmessgerät  
(Innenwiderstand  $>1 \text{ M}\Omega$ )

### Chemikalien

- Silbernitrat-Lösung,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kaliumchlorid-Lösung,  $c(\text{KCl}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kaliumnitrat-Lösung,  $c(\text{KNO}_3) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

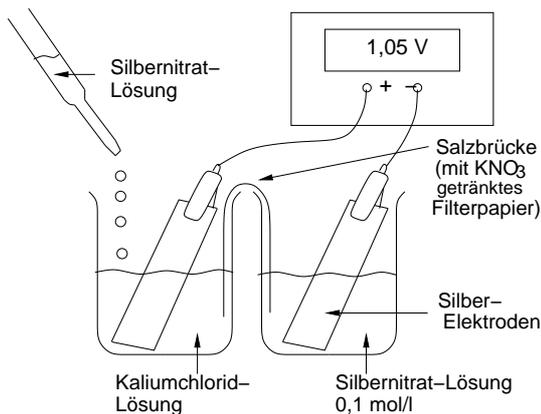


Abb. 2.6: Bestimmung des Löslichkeitsprodukts von AgCl

### Durchführung

Ein Becherglas wird mit 80 ml Silbernitrat-Lösung, das andere mit 80 ml Kaliumchlorid-Lösung gefüllt. Geben Sie in die Kaliumchlorid-Lösung einige Tropfen Silbernitrat-Lösung und rühren Sie gut um. Tauchen Sie in die Lösungen zwei gleichartige Silberbleche als Elektroden ein. Die beiden Halbzellen werden mit einem in Kaliumnitrat-Lösung getränktem Filterpapierstreifen verbunden. Messen Sie die Zellspannung.

Berechnen Sie aus dem erhaltenen Spannungswert das Löslichkeitsprodukt von AgCl.

### Theorie

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung des Silberchlorid-Löslichkeitsprodukts ist ein weiteres Beispiel für ein Konzentrationselement bestehend aus zwei Silber-Silberchlorid-Halbzellen. Hierbei kann wiederum anhand der gemessenen Spannung auf die unbekanntes Silber-Ionen-Konzentration der einen Halbzelle geschlossen werden.

$$\Delta E = 0,059V \log \frac{c_{\text{Ag}^+}(1)}{c_{\text{Ag}^+}(2)}$$

### Literatur

Chemie heute, SII, S.146, s. [3]

## 2.7 $\lambda$ -Sonde

### Geräte

- $\lambda$ -Sonde
- Gasbrenner
- Voltmeter (0...1 V, Innenwiderstand mind. 40 k $\Omega$ )
- Verbindungskabel
- Stativmaterial

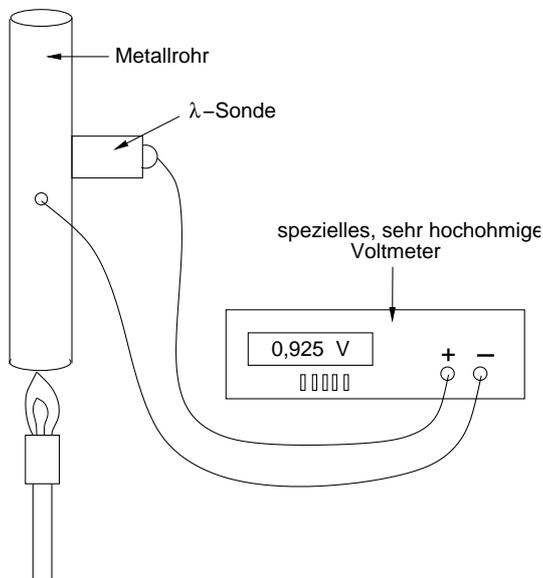


Abb. 2.7: Lambda-Sonde

### Durchführung

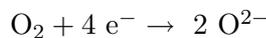
Ein Gasbrenner wird mit nichtleuchtender Flamme eingestellt (mittelgroße Flamme und etwas Sekundärluft). Etwa 0,5 cm über dem Brennerkopf wird die Flamme in das Rohr eingeleitet. Bereits nach ca. 20 s, sobald die Betriebstemperatur von 350°C bis 850°C erreicht ist, zeigt das hochohmige Voltmeter eine Spannung von ca. 0,9 V an. Nun kann man das Kraftstoff-Luftverhältnis ändern und die angezeigte Spannung für die jeweilige Einstellung notieren.

### Auswertung

Notieren Sie, bei welcher Stellung des Gasbrenners sich die Spannungswerte deutlich unterscheiden und suchen Sie eine Erklärungsmöglichkeit.

### Theorie

Als letztes Beispiel eines Konzentrationselements wird noch die  $\lambda$ -Sonde behandelt. Allerdings unterscheidet sich diese etwas im Aufbau von den bisher angesprochenen. Wie bei den Wasserstoff-Halbzellen zur Bestimmung des Ionenprodukts von Wasser ist der Reaktionspartner ein Gas, nämlich Sauerstoff. Jedoch sind die beiden Halbzellen nicht über einen flüssigen Elektrolyten leitend verbunden, sondern über Zirkoniumdioxid, einem Feststoffelektrolyten. Im Gegensatz zum Flüssigelektrolyten wird dieser aber erst ab Temperaturen oberhalb von 400°C funktionsfähig. Bei der Betrachtung der Halbgleichung



wird klar, dass dieses spezielle  $\text{ZrO}_2$  (kubische Form) ein  $\text{O}^{2-}$ -Ionenleiter sein muss.

### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

## 2.8 Korrosion

### Geräte

- Petrischale
- 3 Eisennägel
- 250-ml-Becherglas
- beheizbarer Magnetrührer
- Waage

### Chemikalien

- Zinkblech, Zn(s), (2 x 2 cm)
- Kupferblech, Cu(s), (2 x 2 cm)
- Agar-Agar
- Kaliumhexacyanoferrat(III), (rotes Blutlaugensalz),  $K_3[Fe(CN)_6](s)$
- Phenolphthalein-Lösung
- Kaliumnitrat,  $KNO_3(s)$ , (brandfördernd, O)

### Durchführung

Zunächst reinigt man die Nägel. Sie können hierzu gegebenenfalls in eine Ascorbinsäure-Lösung gestellt werden. Ein Nagel wird gebogen. Der zweite wird durch das Zinkblech gesteckt, so dass er auf beiden Seiten des Blechs übersteht. Ebenso steckt man den dritten durch das Kupferblech.

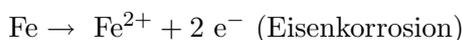
In dem Becherglas löst man 1 g Kaliumnitrat, 2 ml Phenolphthalein-Lösung und eine Spatelspitze rotes Blutlaugensalz in etwa 100 ml Wasser. Anschließend fügt man 2 g Agar-Agar hinzu und erhitzt solange unter ständigem Rühren, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die noch warme Lösung wird vorsichtig in die Petrischale gegossen, so dass die Nägel vollständig bedeckt sind. Nachdem eine geleeähnliche Masse entstanden ist, kann die Schale umgedreht und der Versuch ausgewertet werden.

### Auswertung

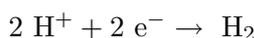
Erklären Sie Ihre Beobachtungen an den einzelnen Eisennägeln durch Aufstellen der passenden Reaktionsgleichungen.

### Theorie

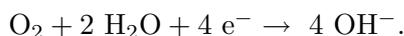
Lokalelemente und dadurch hervorgerufene Korrosion sind täglich und überall anzutreffen. Dieser Versuch soll die zugrundeliegenden Reaktionsvorgänge sowie das Prinzip der Opferanode aufzeigen. Opferanoden werden zum Schutz vor Korrosion eingesetzt. Bei der Korrosion lassen sich zwei Formen unterscheiden, zum einen die weniger häufige Säurekorrosion und zum anderen die meist auftretende Sauerstoffkorrosion. Beide führen zu einer Auflösung der Metalle.



Der entsprechende Reduktionsvorgang läuft bei der Säurekorrosion nach



ab, bei der Sauerstoffkorrosion nach



Eisenkorrosion führt letztendlich zu einem Eisen(II)hydroxid-Niederschlag, der jedoch sofort unter Einfluss von weiterem Luftsauerstoff in wasserhaltiges Eisen(III)oxid übergeht. Teilweise können in manchen Bereiche des sich bildenden Rosts auch noch Eisen(II)-Ionen erhalten bleiben. Rost wird meist als eine Kombination aus den folgenden Summenformeln beschrieben:  $Fe(OH)_2, FeO, FeOOH, Fe_2O_3 \cdot H_2O, Fe_3O_4$ . Letztlich handelt es sich jedoch einheitlich um Festkörper mit dichtesten  $O^{2-}$ - bzw.  $OH^{-}$ -Ionenpackungen, in die zum Ladungsausgleich  $Fe^{II}$ - und/oder  $Fe^{III}$ -Ionen eingelagert sind.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.282, s. [2]  
HoWi, 101.Auflage, S. 1513ff, S. 1521ff, s. [7]

# Kapitel 3

## Komplexchemie

### 3.1 Koordinationszahl eines Nickelkomplexes (Jobsche Methode)

#### Geräte

- 5 große Reagenzgläser
- Pipetten

#### Chemikalien

- Nickelsalz-Lösung,  $c(\text{NiX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , (giftig, T)
- Ethylendiamin(en)-Lösung,  $c(\text{en}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , (reizend, Xi)
- destilliertes Wasser

#### Durchführung

Man gibt in fünf Reagenzgläser jeweils 10 ml der Nickelsalz-Lösung. Dann versetzt man Reagenzglas 2 mit 1 ml, Reagenzglas 3 mit 2 ml, Reagenzglas 4 mit 3 ml und Reagenzglas 5 mit 4 ml Ethylendiamin-Lösung, Reagenzglas 1 bleibt ohne Ethylendiamin-Lösung. Abschließend füllt man alle Reagenzgläser auf etwa 20 ml auf.

#### Auswertung

Ordnen Sie jeder Farbe die Struktur- oder Summenformel des entsprechenden Komplexes zu.

#### Theorie

Die Farbe der Ni-Komplexe hängt davon ab, wieviele Ethylendiamin-Liganden an das Nickel-Zentralion koordiniert sind. Die Anzahl der koordinierten Ethylendiamin-Moleküle lässt sich über verschiedene Konzentrationen des Liganden in der Lösung erreichen. In der verdünntesten Lösung ist nur ein Ethylendiamin-Molekül an das Nickel koordiniert, bei der nächst höheren Verdünnung sind es zwei und in der konzentriertesten Lösung sind drei Ethylendiamin-Moleküle an das Nickel-Ion koordiniert. Die nicht durch den zweizähligen Ethylendiamin-Liganden besetzten Koordinationsstellen werden dabei jeweils von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen als Ligand eingenommen.

#### Literatur

Webseiten des AK Blume, Universität Bielefeld, s. [8]

## 3.2 Komplex-Gleichgewichte 3.2.3 pH-Abhängigkeit

### 3.2.1 Konzentrationsabhängigkeit

#### Geräte

- 3 Reagenzgläser
- Pipette

#### Chemikalien

- Kupfer(II)chlorid-Lösung,  $w(\text{CuCl}_2) = 10\%$
- konz. Salzsäure
- destilliertes Wasser

#### Vorbereitende Arbeiten

Man stellt zwei Referenzproben her. In das eine Reagenzglas füllt man reine Kupfer(II)chlorid-Lösung als Referenz, in das andere Kupfer(II)chlorid-Lösung mit konzentrierter Salzsäure.

#### Durchführung

Man gibt zu einer Kupfer(II)chlorid-Lösung etwas konzentrierte Salzsäure. Anschließend wird die erhaltene Lösung nur mit so viel destilliertem Wasser verdünnt bis die Farbe wieder zu blau wechselt. Lösung in Versuch 3.2.2 wiederverwenden.

### 3.2.2 Temperaturabhängigkeit

#### Geräte und Chemikalien:

- s. 3.2.1

#### Durchführung

Die Lösung aus Versuch 3.2.1 wird erhitzt und im Wasserstrahl wieder abgekühlt.

#### Geräte

- Reagenzglas
- Pipette

#### Chemikalien

- Kupfer(II)sulfat-Lösung,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , (gesundheitsschädlich, Xn)
- Ammoniak-Lösung,  $c(\text{NH}_3) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- konzentrierte Schwefelsäure

#### Durchführung

Man gibt zu der Kupfer(II)sulfat-Lösung in einem Reagenzglas tropfenweise Ammoniak-Lösung, bis ein hellblauer Niederschlag ausfällt. Dann füge man weitere Ammoniak-Lösung hinzu, bis sich wieder eine klare Lösung bildet.

Nun tropft man konzentrierte Schwefelsäure hinzu.

Zuletzt gibt man erneut Ammoniak-Lösung hinzu.

#### Auswertung

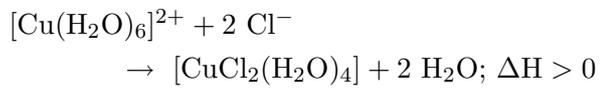
Formulieren Sie für jeden der Teilschritte in 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3 die entsprechenden Reaktionsgleichungen und geben Sie eine kurze Begründung für die Richtung des Reaktionsverlaufes.

#### Theorie

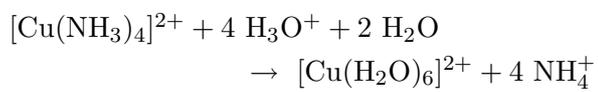
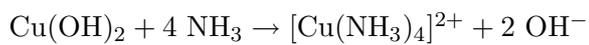
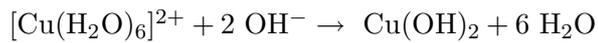
Diese drei Varianten von Versuchen zum Gleichgewicht einer Komplexbildungsreaktion lassen sich sehr einfach durchführen und können den Effekt, den die drei Größen Konzentration, Temperatur und pH-Wert auf das Gleichgewicht ausüben, durch Farbwechsel sehr gut aufzeigen. Stets werden unterschiedliche Liganden nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs gegeneinander ausgetauscht.

Zur Auswertung können die folgenden Gleichungen verwendet werden.

zu 3.2.1 und 3.2.2



zu 3.2.3



### Literatur

Webseiten des AK Blume, Universität Bielefeld, s. [8]

### 3.3 Chelatliganden und Chelateffekt

#### 3.3.1 Zitronensäure als Komplexbildner

##### Geräte

- 6 Reagenzgläser
- Pipetten

##### Chemikalien

- Zitronensäure-Lösung,  $c(\text{Zitronens.}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kupfer(II)sulfat-Lösung,  $c(\text{CuSO}_4) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Eisen(III)chlorid-Lösung,  $c(\text{FeCl}_3) = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- konzentrierte Natronlauge
- destilliertes Wasser

##### Durchführung

Man gibt in drei Reagenzgläser jeweils 5 ml der Kupfer(II)sulfat-Lösung. Dann versetzt man Reagenzglas 1 noch mit 2 ml Zitronensäure-Lösung, Reagenzglas 2 und 3 mit 2 ml destilliertem Wasser. Die Lösungen werden kurz durchgeschüttelt und zu Reagenzglas 1 und 2 wird abwechselnd und tropfenweise soviel konzentrierte Natronlauge gegeben bis in Reagenzglas 2 ein Niederschlag zu sehen ist, Reagenzglas 1 jedoch klar bleibt. Reagenzglas 3 bleibt ohne Natronlauge-Zusatz; es dient nur zum Farbvergleich.

Wiederholen Sie den Versuch mit Eisen(III)chlorid-Lösung.

##### Auswertung

1. Wieso bleibt Reagenzglas 1 beide Male klar im Gegensatz zu Reagenzglas 2?
2. Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

##### Theorie

Citrat, das Salz der Zitronensäure, ist ein Chelat-Komplexbildner, der sehr oft auch in der Natur anzutreffen ist. So werden z.B. im Wurzelbereich von Pflanzen Metall-Ionen mit Hilfe von Citrat komplexiert, um sie für eine Aufnahme in den Pflanzenkörper verfügbar zu machen. Das Komplexierungsvermögen lässt sich dadurch zeigen, dass in den mit Zitronensäure versetzten Kupfer- und Eisensalzlösungen bei Zugabe von Natronlauge keine Hydroxidfällung zu erkennen ist. Die Citrat-Komplexe besitzen eine höhere Bildungskonstante als die Hydroxide.

##### Literatur

Webseiten des AK Blume, Universität Bielefeld, s. [8]

#### 3.3.2 Chelateffekt im Vergleich

##### Geräte

- 2 Reagenzgläser
- Pipetten

##### Chemikalien

- Nickelsalz-Lösung,  $c(\text{NiX}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Ammoniak-Lösung,  $c(\text{NH}_3) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Ethylendiamin(en)-Lösung,  $c(\text{en}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

##### Durchführung

Man versetzt in einem Reagenzglas 20 ml der Nickelsalz-Lösung mit Ammoniak-Lösung bis zur charakteristischen Färbung des Ammin-Nickelkomplexes. Entsprechend stellt man im anderen Reagenzglas den Ethylendiamin-Nickelkomplex her. Anschließend wird das jeweils andere Reagenz hinzugegeben.

**Auswertung**

1. Was können Sie laut Versuchsergebnis über die Komplexstabilität sagen.
2. Worauf beruht diese und welche Begründung(en) gibt es dafür?

**Theorie**

Die Koordinationsstelle der Liganden Ethylendiamin und Ammoniak ist bei beiden das Stickstoffatom. Chemisch gesehen sind sie damit sehr ähnliche Liganden und ihre Komplexe sollten nur geringe Stabilitätsunterschiede zeigen. In Wirklichkeit sind die Komplexe mit Ethylendiamin jedoch sehr viel stabiler. Dies beruht auf dem sogenannten Chelateffekt. Hervorgerufen wird er durch Chelatliganden, deren Name sich vom griechischen Wort für Krepsschere ableitet. Es sind also Liganden mit zwei oder mehreren Koordinationsstellen pro Molekül, die das Zentralatom wie eine Krepsschere in die Zange nehmen. Um eine Erklärung für den Chelateffekt zu finden, kann man sich hier nicht auf Enthalpieunterschiede berufen, da diese im Fall Ethylendiamin-Ammoniak aufgrund der Ähnlichkeit der Liganden nur sehr gering ausfallen. Betrachtet man den Ablauf der Komplexbildung genauer, stellt man fest, dass durch ein Ammoniak-Molekül ein Aqua-Ligand durch Ethylendiamin allerdings zwei Aqua-Liganden verdrängt werden. Bei der Komplexbildung mit Ethylendiamin erhöht sich also die Gesamtzahl der Teilchen, was den Schluss nahelegt, dass der Chelateffekt durch Entropieänderungen stark begünstigt wird.

**Literatur**

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

**3.3.3 Chelateffekt und Ringgröße****Geräte**

- 2 Reagenzgläser
- Pipetten

**Chemikalien**

- Eisen(III)nitrat-Lösung,  
 $c(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Ammoniumoxalat-Lösung,  
 $c((\text{NH}_4)_2\text{O}_2\text{CCO}_2) = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Ammoniummalonat-Lösung,  
 $c((\text{NH}_4)_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2) = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
oder Dinatriummalonat gleicher Konzentration

**Durchführung**

Man versetzt in einem Reagenzglas 20 ml der Eisen(III)nitrat-Lösung mit 20 ml der Ammoniumoxalat-Lösung. Entsprechend stellt man im anderen Reagenzglas den Malonat-Eisenkomplex her. Anschließend wird das jeweils andere Reagenz hinzugegeben.

**Auswertung**

1. Was können Sie laut Versuchsergebnis über die Komplexstabilität sagen.
2. Worauf beruht diese und welche Begründung(en) gibt es dafür?

**Theorie**

Eine Abstufung der Komplexstabilität lässt sich nicht nur beim Vergleich eines einfach koordinierenden Moleküls mit einem mehrfach koordinierenden Molekül (Chelatligand) zeigen. Auch innerhalb der Chelatliganden zeigt sich eine Abstufung, die nun von der Anzahl der Ringglieder im ausgebildeten Komplex abhängt. Die Ausbildung eines Fünfrings ist die stabilste Anordnung von Zentralatom

und Chelatligand. Sie tritt z.B. bei der Koordination mit Oxalat auf und ist stabiler als die Koordination mit Malonat, die einen sechsgliedrigen Ring ergeben würde.

### Literatur

Webseiten des AK Blume, Universität Bielefeld, s. [8]

### 3.4 Farbenvielfalt des Vanadiums

#### Geräte

- 4 Reagenzgläser
- Pipetten
- Gasbrenner

#### Chemikalien

- Natriumvanadat(V)-Lösung,  $c(\text{VO}_4^{3-}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$   
Natriumvanadat-Lösung ist nicht käuflich.  
Herstellung:  $\text{V}_2\text{O}_5$  in stark alkalischer NaOH-Lsg. lösen. Evtl. weißer Niederschlag (NaOH) löst sich bei Verdünnung wieder.
- Salzsäure,  $w(\text{HCl}) = 20\%$
- Oxalsäure-Lösung,  $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Zinnpulver, Sn
- Zinkpulver, Zn

#### Durchführung

Man füllt alle vier Reagenzgläser mit 5 ml Natriumvanadat(V)-Lösung und versetzt diese mit 5 ml Salzsäure. Danach gibt man zu Reagenzglas 2 mindestens 6 ml Oxalsäure-Lösung, zu Reagenzglas 3 einen Spatel Zinnpulver und zu Reagenzglas 4 einen Spatel Zinkpulver. Zuletzt wird mit dem Brenner ordentlich erhitzt. Zugabe der jeweiligen Reagenzien bis mögl. Gasentwicklung aufhört.

#### Auswertung

1. Formulieren Sie für die einzelnen Reaktionen die zugehörigen Reaktionsgleichungen.
2. Ordnen Sie jeder Farbe das entsprechende Ion zu.

#### Theorie

Anhand geeigneter Reduktionsmittel lassen sich die einzelnen Oxidationsstufen des Vanadiums ausgehend von einer angesäuerten, **gelben** Vanadat(V)-Lösung erreichen. Das **blaue** Vanadium(IV)-oxid ( $\text{VO}^{2+}$ ) wird durch Reduktion mit Oxalsäure-Lösung erhalten. Zinn reduziert bis zur Stufe des **grünen** Vanadium(III) ( $\text{V}^{3+}$ ) und Zink bis zum **violetten** Vanadium(II).

diums ausgehend von einer angesäuerten, **gelben** Vanadat(V)-Lösung erreichen. Das **blaue** Vanadium(IV)-oxid ( $\text{VO}^{2+}$ ) wird durch Reduktion mit Oxalsäure-Lösung erhalten. Zinn reduziert bis zur Stufe des **grünen** Vanadium(III) ( $\text{V}^{3+}$ ) und Zink bis zum **violetten** Vanadium(II).

#### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 5, S.61, [4]

## 3.5 Reduktion von $\text{KMnO}_4$ Theorie

### Geräte

- 500-ml-Standzylinder
- lange Mess- oder Vollpipetten

### Chemikalien

- Kaliumpermanganat-Lösung,  $w(\text{KMnO}_4) = 0,35\%$
- Natriumformiat-Lösung,  $w(\text{NaHCOO}) = 1\%$
- Natriumsulfit-Lösung,  $w(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1\%$
- konzentrierte Natronlauge,  $w(\text{NaOH}) = 50\%$
- halbkonzentrierte Schwefelsäure,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$
- destilliertes Wasser

### Durchführung

In den Standzylinder gibt man 5 ml Kaliumpermanganat-Lösung, füllt mit destilliertem Wasser auf 400 ml auf und rührt um. Im weiteren Verlauf des Versuchs wird dann nicht mehr gerührt. Nun wird ein Gemisch aus 10 ml Natronlauge und 10 ml Formiat-Lösung zugefügt und nach Eintreten einer Farbänderung, die von unten nach oben fortschreitet, die Flüssigkeit mittels einer Pipette mit 10 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Nach dem Auftreten einer weiteren Farbänderung im unteren Bereich des Standzylinders wird nochmal mit 10 ml Natriumsulfit-Lösung unterschichtet.

### Auswertung

1. Formulieren Sie für die einzelnen Reaktionen die zugehörigen Reaktionsgleichungen.
2. Ordnen Sie jeder Farbe das entsprechende Ion zu.

Ähnlich dem Vanadium besitzt auch jede Oxidationsstufe des Mangans ihre eigene Farbe. Zusätzlich lassen sich die einzelnen Oxidationsstufen nebeneinander in nur einem Gefäß zeigen. Möglich wird dies durch Lösungen unterschiedlicher Dichte, geeignete Reduktionsmittel und der unterschiedlichen Redox-Aktivität des Mangans im Sauren bzw. Basischen. Das **violette** Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) wird durch die nach unten sinkende alkalische Formiat-Lösung zunächst zum **blauen** Manganat(V) ( $\text{MnO}_4^{3-}$ ) reduziert, das mit weiterem Permanganat zum **grünen** Manganat(VI) ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) komproportioniert. Das durch die Unterschichtung mit Schwefelsäure entstehende saure Milieu führt zur Disproportionierung des zuletzt gebildeten Manganat(VI). Es entsteht violette Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) und braunes Manganat(IV) ( $\text{MnO}_4^{4-}$ ), deren Mischfarbe **rotbraun** ergibt. Schließlich werden Permanganat und Manganat(IV) durch Sulfit in saurer Lösung zum **farblosen** Manganat(II) reduziert.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 5, S.107, s. [4]

# Kapitel 4

## Stickstoffchemie

### 4.1 Analyse von Ammoniak

#### Geräte

- 2 100-ml-Kolbenprober
- 2 Kolbenprober-Halter
- dünnes Quarzrohr mit Nickel als Katalysator
- dünnes Quarzrohr mit CuO
- 2 Dreiwegehähne
- 250-ml-Mehrhalbskolben
- Tropftrichter
- Schläuche
- Stativmaterial

#### Chemikalien

- konz. Ammoniak-Lösung
- Natriumhydroxid-Plätzchen, NaOH(s)

#### Durchführung

Durch Zutropfen von konzentrierter Ammoniak-Lösung aus dem Tropftrichter auf Natriumhydroxid-Plätzchen im Mehrhalbskolben wird Ammoniak-Gas entwickelt. Dieses wird über einen Dreiwegehahn, der sich zwischen dem einen Kolbenprober und dem Reaktionsrohr befindet, in die Apparatur eingeleitet (vgl. Abb. 4.1). Der andere Dreiwegehahn befindet sich zwischen dem zweiten Kolbenprober und dem Reaktionsrohr. Mit ihm kann die Apparatur geschlossen bzw. Gase aus ihr verblasen werden. Dieser Hahn bleibt anfänglich geöffnet und beide Kolbenprober bleiben zunächst in Nullstellung, so dass die Apparatur mit Ammoniakgas gespült werden

kann. Ist dies geschehen, wird ein Kolbenprober nun mit 40 ml Ammoniak-Gas gefüllt. Anschließend erhitzt man das Quarzrohr mit der Nickelfüllung bis zur Rotglut des Metalls. Das Ammoniak-Gas wird mehrmals von einem Kolbenprober zum anderen gedrückt bis sich Volumenkonstanz einstellt. Das Volumen wird notiert. Man lässt das Quarzrohr abkühlen. Im zweiten Teil des Versuchs wird das Quarzrohr mit der Nickelfüllung durch das Quarzrohr mit Kupferoxidfüllung ersetzt. (Es ist darauf zu achten, dass schwarzes CuO vorliegt. Ansonsten muss zuerst im Luftstrom zur Rotglut erhitzt werden). Es wird mit mäßiger Flamme erhitzt und das noch vorhandene Gasgemisch wieder mehrmals bis zur Volumenkonstanz durchgeleitet. Das Volumen wird wiederum notiert.

#### Auswertung

Wie lassen sich die unterschiedlichen Volumina erklären?

#### Theorie

Dieser Versuch ist die Umkehrung der Ammoniak-Synthese aus den Elementen. Mit Hilfe von Nickel als Katalysator wird Ammoniak in der Hitze in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Dieser Reaktionsverlauf lässt sich durch die entsprechende Volumenzunahme zeigen. Aus zwei Teilen Ammoniak-Gas entstehen ein Teil Stickstoff und drei Teile Wasserstoff. Insgesamt verdoppelt sich das Volumen.

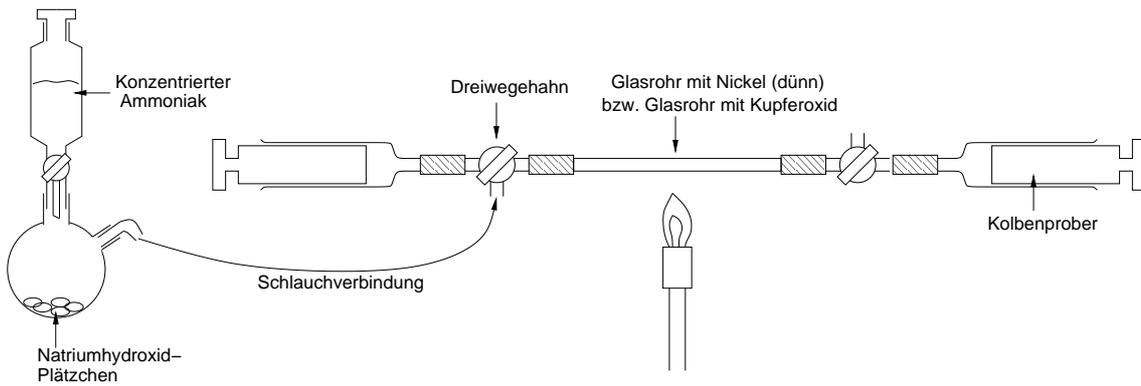
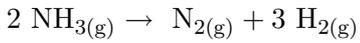
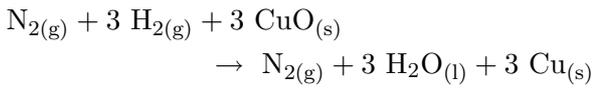


Abb. 4.1: Bestimmung der Zusammensetzung des Ammoniaks



Der gebildete Wasserstoff kann anschließend mit dem Kupferoxid zu Wasser oxidiert werden. Das Volumen reduziert sich dabei auf ein Viertel.



## Literatur

Experimentelle Schulchemie, Bukatsch, Glöckner, Band 2, S.122, s. [9]

## 4.2 Verbrennung von Ammoniak im Sauerstoffstrom

### Geräte

- 1-l-Weithalsstandkolben
- Eisenrohr (2-3 mm  $\varnothing$ )
- Siedesteine
- Brenner
- Dreifuß mit Platte

### Chemikalien

- konzentrierte Ammoniak-Lösung,  $w(\text{NH}_3) = 35\%$ , (ätzend, C)
- Sauerstoff (Stahlflasche),  $\text{O}_2(\text{g})$

### Durchführung

Man gibt ca. 300 ml konzentrierte Ammoniak-Lösung zusammen mit einigen Siedesteinchen in den 1-l-Weithalsstandkolben und erhitzt diese auf einem Dreifuß im Abzug zum Sieden. Etwa 3 cm über dem Kolben lässt man aus dem an die Sauerstoff-Druckflasche angeschlossenen Eisenrohr einen mäßig starken Sauerstoffstrom austreten. Das sich dabei bildende Gemisch aus Sauerstoff und Ammoniak entzündet man sofort mit einem Brenner (Ansonsten entsteht ein explosives Gemisch!) (vgl. Abb: 4.2). Brennt das Gasgemisch, so taucht man das Eisenrohr weiter in den Kolben ein, so dass sich dessen Mündung etwa 8-10 cm über der Flüssigkeitsoberfläche jedoch nicht mehr im Kolbenhals befindet. Je nach Stärke der Sauerstoffzufuhr lässt sich das Rauschen variieren.

### Auswertung

Können Sie bei den Verbrennungsgasen eine Farbe beobachten? Schließen Sie daraus auf die Reaktionsgleichung.

Bei der Verbrennung eines Stoffes erwartet man normalerweise die Umsetzung der enthaltenen Elemente in ihre Oxide. Nicht so bei der Verbrennung von Ammoniak im Sauerstoffstrom. Hier bildet sich kein Stickoxid, sondern lediglich elementarer Stickstoff und Wasser.

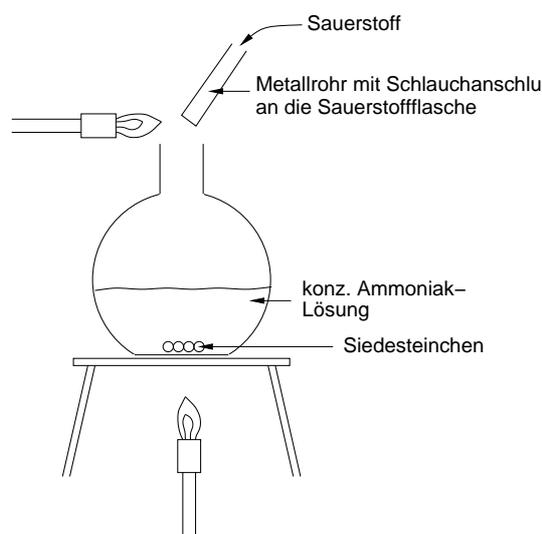
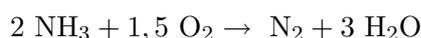


Abb. 4.2: Verbrennung von Ammoniak

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.135, s.[10]

### 4.3 Bildung von Stickoxiden bei hohen Temperaturen

2. Welche Reaktion führt zur Veränderung der Farbe des Universalindikators?

#### Geräte

- *Scheidtsche* Kugel vierfach tubuliert
- Hochspannungselektroden aus ca. 3 mm Kupferdraht
- durchbohrte Stopfen
- Glasrohr
- Regeltrafo und Hochspannungstrafo (Primärspule 500 Windungen, Sekundärspule 23000 Windungen)
- Waschflasche
- Wasserstrahlpumpe

#### Chemikalien

- Universalindikator-Lösung

#### Sicherheitsvorschriften

VORSICHT Hochspannung! Stets den Stromkreis trennen, bevor Abänderungen an der Apparatur vorgenommen werden. Aufgrund der entstehenden Stickoxide im Abzug durchführen.

#### Durchführung

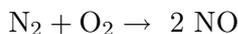
Mit Hilfe eines Trafos und der Spulen wird Hochspannung erzeugt. Die Elektroden werden auf einen Abstand von etwa 1-2 mm eingestellt und Hochspannung wird angelegt. Die Luft wird mit einer Wasserstrahlpumpe in sehr langsamem Strom am Lichtbogen vorbei durch eine mit Wasser und Indikator beschickte Gaswaschflasche hindurchgesogen (vgl. Abb. 4.3). Da die Sekundärspule sehr stark belastet wird, sollte der Versuch nicht länger als etwa 1 min dauern.

#### Auswertung

1. Welches Gas entsteht durch Verbrennung im Lichtbogen?

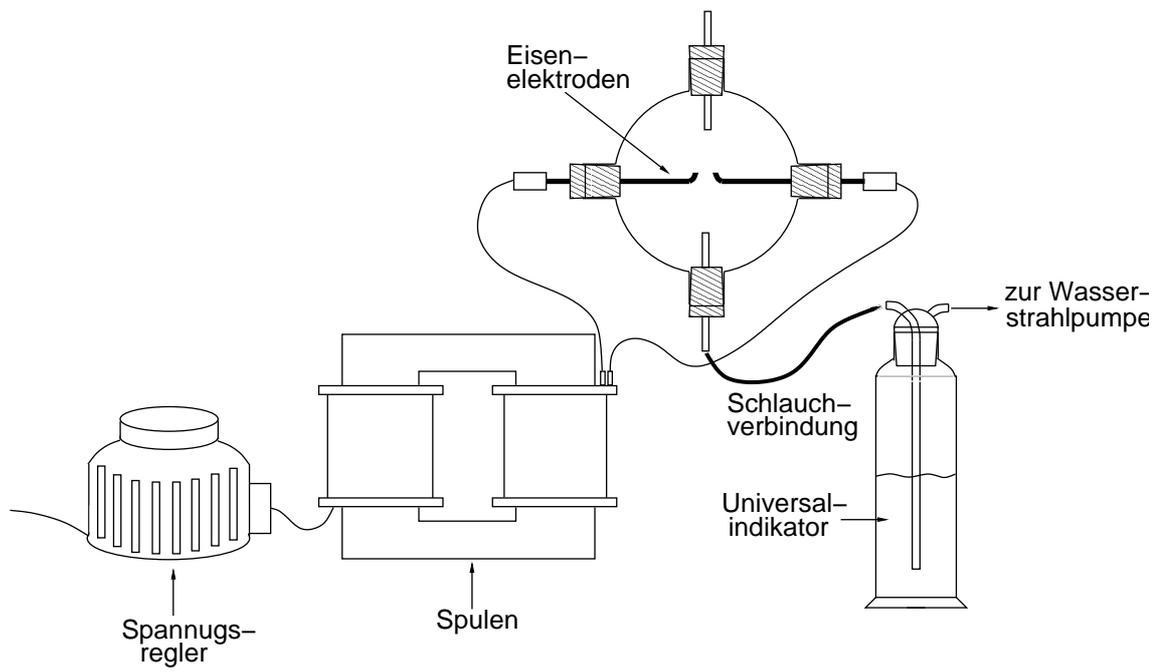
#### Theorie

Die Notwendigkeit eines Lichtbogens, um Stickstoff zur Reaktion zu bringen, zeigt einmal mehr dessen hohe Stabilität. Weiterhin zeigt dieser Versuch das Prinzip der früheren Salpetersäureherstellung nach dem *Birkeland-Eyde*-Verfahren. Im Lichtbogen verbrennt Stickstoff zu Stickstoffmonoxid, das mit weiterem Luftsauerstoff zu Stickstoffdioxid umgesetzt wird.



#### Literatur

Experimentelle Schulchemie, Bukatsch, Glöckner, Band 2, S.133, s.[9]

Abb. 4.3: Erzeugung von  $\text{NO}_2$  im Lichtbogen

## 4.4 Herstellung von Stickstoffmonoxid und Umsetzung mit Sauerstoff

### Geräte

- 250-ml-Mehrhalskolben
- 100-ml-Tropftrichter mit Stopfen
- Schlauchverbindung
- gebogenes Glasrohr
- pneumatische Wanne
- 2 Standzylinder mit Abdeckplatten

### Chemikalien

- Kupferspäne, Cu(s)
- halbkonzentrierte Salpetersäure,  $w(\text{HNO}_3) = 30\%$ , (ätzend, C)
- Wasser (Spritzenflasche)
- Universalindikator-Lösung
- Sauerstoff,  $\text{O}_2(\text{g})$  (Gasflasche)

### Durchführung

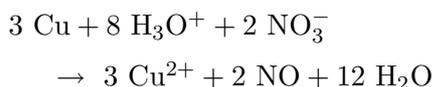
Man lässt aus dem Tropftrichter halbkonzentrierte Salpetersäure langsam auf ausreichend Kupferspäne (an Kupfer nicht sparen) im 250-ml-Mehrhalskolben tropfen und fängt das entstehende Gas in einem der beiden Standzylinder auf. Der zweite Standzylinder wird mit Sauerstoff gefüllt. Die beiden gefüllten verschlossenen Standzylinder werden mit den Abdeckplatten gegeneinander gestellt und diese seitlich herausgezogen, so dass sich die beiden Gasvolumina vermischen können. Nach einigen min werden sie wieder getrennt und verschlossen. In einen Standzylinder gibt man etwas Wasser und einen Tropfen Universalindikator-Lösung. Der zweite Zylinder wird für Versuch 4.5 aufbewahrt.

### Auswertung

Stellen Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen auf.

### Theorie

Im Gegensatz zu konzentrierter Salpetersäure, die Stickstoffdioxid entwickelt, erhält man mit halbkonzentrierter Salpetersäure und Kupfer Stickstoffmonoxid.



Dieses farblose Gas setzt sich mit Sauerstoff eindrucksvoll zu tief braunen Wolken von Stickstoffdioxid um.

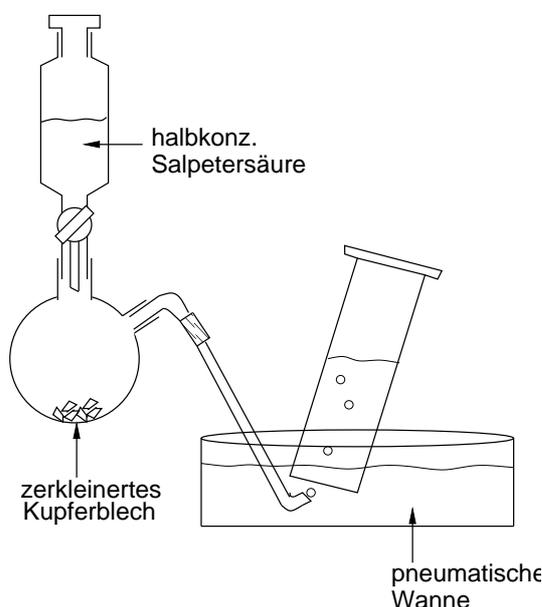


Abb. 4.4: Gasentwickler zur NO-Darstellung

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.151, s.[10]

## 4.5 Dimerisationsgleichgewicht von NO<sub>2</sub>

### Geräte

- mit Abdeckplatte verschlossener Standzylinder mit NO<sub>2</sub> (aus Versuch 4.4)
- Eis-Kochsalz-Kältemischung ( $w/w= 3:1$ ) in einer Plastikschale
- Schale mit heißem Wasser (50-60°C)
- evtl. flüssiger Stickstoff, N<sub>2</sub>(l)

### Durchführung

Der mit NO<sub>2</sub> gefüllte Zylinder wird zu etwa 1/3 in die Kälte-Mischung gestellt und abgekühlt. Nach etwa 10 min wird der Zylinder entnommen und in das heiße Wasser gestellt.

### Auswertung

1. Wie lautet die Reaktionsgleichung?
2. Was lässt sich über die Reaktionsenthalpie sagen?

### Theorie

Stickstoffdioxid zeigt beim Erwärmen bzw. Abkühlen eine deutliche Farbveränderung. Dies hängt damit zusammen, dass es bei tiefen Temperaturen in sein Dimeres Distickstofftetraoxid übergeht. Die Bildung des Dimeren muss folglich exotherm verlaufen, wenn man das Prinzip des kleinsten Zwangs zur Interpretation der Beobachtung heranzieht.



### Literatur

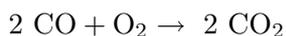
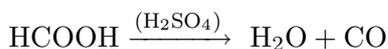
Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.155, s.[10]

## 4.6 Kohlenstoffmonoxid und dessen Brennbarkeit

Sauerstoff ausreichend stabil und reagiert mit diesem erst nach Entzünden an einer Brennerflamme. Die Verbrennungszone leuchtet dabei blau, das Verbrennungsprodukt Kohlenstoffdioxid ist jedoch wiederum farblos.

### Geräte

- 250-ml-Mehrhalskolben
- Schliffolive
- 100-ml-Tropftrichter
- pneumatische Wanne
- 2 Standzylinder mit Deckplatten



### Chemikalien

- Ameisensäure,  $w(\text{HCOOH}) = 85\%$
- konzentrierte Schwefelsäure,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$

### Literatur

Chemische Schulexperimente, Keune Boeck, Band 1, S.78,81, s. [11]

### Durchführung

In den Mehrhalskolben werden etwa 20 ml Schwefelsäure und in den Tropftrichter etwa 5 ml Ameisensäure gegeben. Mit fächelnder Flamme wird die Schwefelsäure auf ca. 40°C erwärmt. Nach Entfernen des Brenners wird etwa 1 ml Ameisensäure zugeben. Nach Beginn der Reaktion wird die Ameisensäure nur noch tropfenweise zugesetzt. Die Gasentwicklung wird über die Tropfgeschwindigkeit geregelt. Der Inhalt des ersten Standzylinders ist zu verwerfen.

Die Öffnung eines mit Kohlenstoffmonoxid gefüllten und mit einer Deckplatte verschlossenen Standzylinders wird horizontal etwa 3 cm vor eine Brennerflamme gehalten. Anschließend wird die Deckplatte weggezogen.

### Auswertung

Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf.

### Theorie

Im vorigen Versuch wurde das farblose Gas durch Umsatz mit Sauerstoff bei Raumtemperatur sichtbar gemacht. Farbloses Kohlenstoffmonoxid ist bei Raumtemperatur gegenüber

## 4.7 Springbrunnenversuch

### Geräte

- 500-ml-Rundkolben
- durchbohrtem Stopfen mit Glasrohr
- Wanne
- Stativmaterial
- Brenner

### Chemikalien

- Ammoniak,  $\text{NH}_3(\text{g})$
- Phenolphthalein-Lösung,  $w = 0,1\%$  in Ethanol
- Wasser

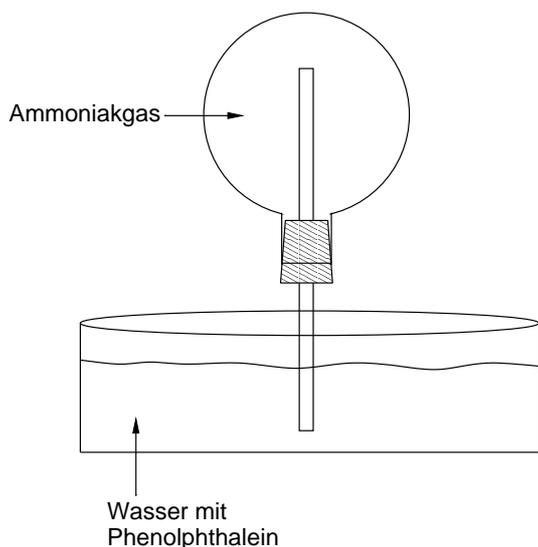


Abb. 4.5: Ammoniak-Springbrunnen

### Durchführung

Vor dem Versuch wird der trockene Rundkolben umgekehrt in den Stativring eingesetzt und im Abzug mit Ammoniak gefüllt (Ammoniakflasche oder üblicher Ammoniakherzeuger), worauf der Gummistopfen mit Glasrohr fest in den Kolben eingesetzt wird. Das Glasrohr nicht zu kurz wählen. Danach wird ein mit Wasser gefülltes 2-Liter-Becherglas (möglichst hohe Form) so unter dem Kolben angebracht, dass das Glasrohr tief in das mit Phenolphthalein versetzte Wasser eintaucht (vgl. Abb. 4.5).

Zusätzliche Abkühlung des Kolbens ist nicht korrekt.

### Theorie

Dieser Versuch beweist die sehr gute Löslichkeit von Ammoniakgas in Wasser. Als Folge entsteht im luftdicht abgeschlossenen Kolben ein Unterdruck, der dazu führt, dass das Wasser im Becherglas durch den äußeren Luftdruck in den Kolben hineingedrückt wird. Der gleiche Versuch lässt sich auch mit  $\text{HCl}$ -Gas durchführen, das eine ebenso gute Löslichkeit in Wasser besitzt.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.134, s. [10]  
 Feuer und Flamme, Schall und Rauch, S.254, s. [12]



## Kapitel 5

# Titrationen und computergestützte Messwerterfassung

Zahlreiche Analysenmethoden machen unser Leben heute fortschrittlicher. Gerade die vielen Varianten der Spektroskopie sind in der Forschung nicht mehr wegzudenken. Sie benötigen aber meist einen großen apparativen Aufbau. Mit eher geringem Aufwand lassen sich volumetrische Analysen (Titrationen) in wässrigen Lösungen durchführen, die sich damit auch als breit anwendbares Demonstrationsexperiment eignen. Anwendung finden sie hauptsächlich in der Gewässer-, Wasser- und Abwasserbestimmung. Gemeint sind Verfahren wie Säure-Base-Titration, Redox-Titration, Leitfähigkeitstitration und komplexometrische Titration. Alle vier Titrationsformen sind auch Bestandteil des Schulunterrichts und dienen zur Festigung der Theorie verschiedener Lehrplaninhalte. Je eine Titration aus den genannten Bereichen wird durchgeführt. Als weitere einfache Analysemethoden steht zusätzlich die potentiometrische Titration zur Verfügung, deren Prinzip im Teil Elektrochemie bei der Bestimmung des Ionenprodukts von Wasser (s. Versuch 2.4) verdeutlicht wird. Die einzelnen Versuchsansätze für die verschiedenen Titrationsformen sind sehr vielfältig. Zum einen kann die zu analysierende Lösung selbst angesetzt werden, zum anderen kann ein Alltagsbezug hergestellt werden, indem z.B. Abwasserproben auf organische Bestandteile untersucht werden. Als Beispiel für eine pH-Titration könnte man hier Speiseessig oder Haushaltsreiniger titrieren; als zweiprotonige Säure die Kohlensäure in Mineralwasser. Durch Rücktitration lässt sich der

Kalk-Gehalt in Eierschalen bestimmen. Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Wasser nach *Winkler* oder die Bestimmung organischer Bestandteile in verschmutztem Wasser wären Beispiele für Redox-Titrationen. Die Redox-Titrationen lassen sich nach zwei hauptsächlich angewendeten Verfahren einteilen, zum einen die Iodometrie und zum anderen die Permanganometrie, deren Funktionsprinzipien später bei der Bestimmung erläutert werden. Diese beiden Verfahren werden häufig herangezogen, da der Endpunkt der Titration anhand eines Farbumschlags erkannt werden kann (Endpunktsindikation). Zusätzlich dient dieser Praktikumstag dazu, sich mit der Messwerterfassung durch den Computer vertraut zu machen. Grundlegendes und spezielle Bedienung der hier verwendeten Programme erhält man in den folgenden Abschnitten.

### 5.1 Einführung in die Messwerterfassung und Bedienung der Programme

Bei der Messwerterfassung mit dem PC sollen Messwerte mit dessen Hilfe erfasst, dargestellt, ausgewertet und gespeichert werden. Eine notwendige Bedingung hierfür ist, dass der PC mit Messwerten versorgt wird. Dazu müssen diese in digitaler Form an ihn gesendet werden. Verfügt ein Messgerät, welches in der Datenkette gewöhnlich an erster Stelle nach der zu messenden Probe steht, über einen Digitalaus-

gang, so kann es direkt mit dem PC verbunden werden. Als PC-Eingangsschnittstelle dient entweder der COM- oder USB-Port. Verfügt das Messgerät nicht über einen Digital- sondern über einen Analogausgang, so muss ein Analog-Digital-Wandler (A/D-Wandler) dem PC vorgeschaltet werden. Der A/D-Wandler sorgt dafür, dass die zu Beginn vorhandenen analogen Signale in für den Rechner lesbare digitale umgewandelt werden. Zur weiteren Verarbeitung der im PC eingehenden digitalen Messdaten stehen eine Reihe von Programmen zur Verfügung.

Im nun folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die einzelnen Dialogfenster des Programms gegeben. Dabei wird gleichzeitig auf die verschiedenen Voreinstellungen für die pH- bzw. Leitfähigkeitstitation eingegangen. Bevor jedoch die Voreinstellungen durchgeführt werden können, muss die Apparatur zur jeweiligen Titration korrekt aufgebaut und angeschlossen sein. Dabei steht an erster Stelle das pH-Messgerät (Firma STEIBER) mit Analogausgang bzw. das Amperemeter (Firma STEIBER, Typ UMP2000) mit Analogausgang. An zweiter Stelle steht beide Male der A/D-Wandler (Firma STEIBER, Typ ADW-16), der mit dem COM-Port des PCs verbunden ist. Der  $\oplus$  und  $\ominus$  Pol des Analogausgangs der Messgeräte wird über einfache Experimentierkabel mit dem  $\oplus$  und  $\ominus$  Pol des A/D-Wandlers verbunden.

Die pH-Elektrode wird am Messgerät auf der Rückseite eingesteckt (vgl. Abb. 5.1).

Zur Leitfähigkeitsmessung muss ein Stromkreis aufgebaut werden, in den ein Amperemeter und die Leitfähigkeitsselektrode eingebunden sind (vgl. Abb. 5.2)

Die folgenden Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen den Aufbau. Zur Messwerterfassung s. *Kurs zur Computermessung*.

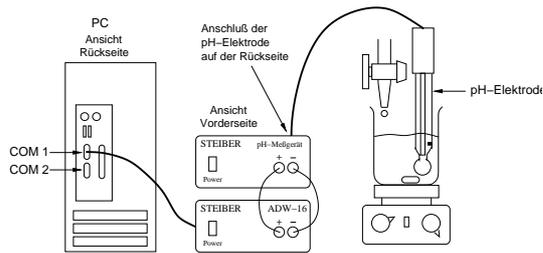


Abb. 5.1: Aufbau zur pH-Titration

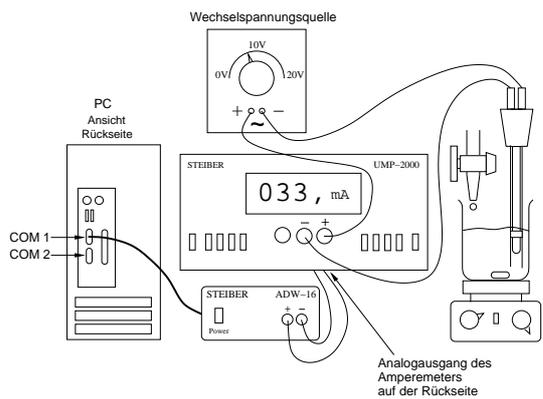


Abb. 5.2: Aufbau zur Leitfähigkeitstimation

## 5.2 Titration von Kohlen- säure in Sprudel Auswertung

### Hinweise zur pH-Elektrode:

An der Spitze der pH-Elektrode befindet sich eine äußerst empfindliche Glasmembran. Es ist deshalb stets darauf zu achten, dass diese nirgendwo aufliegt, nie angestoßen oder durch den Rührfisch angeschlagen wird. Am besten während des Versuchs immer in eine Stativklammer eingespannt lassen. Nach Versuchsende wird sie wieder in die mit 3 molarer KCl-Lösung gefüllte Schutzhülle gesteckt. Zwischen den Versuchen sollte man sie mit destilliertem Wasser sauber spülen.

### Geräte

- pH-Elektrode
- Magnetrührer
- Rührfisch
- 50-ml-Bürette
- 400-ml-Becherglas
- Messzylinder
- Steiber pH-Messplatz
- Steiber ADW16 (A/D-Wandler)
- PC

### Chemikalien

- Sprudelwasser
- Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

### Durchführung

Im Becherglas werden 30 ml Natronlauge vorgelegt und 100 ml eiskalter Sprudel so zugegeben, dass möglichst wenig Kohlendioxid entweicht. Die pH-Elektrode wird eingetaucht und dann mit der Salzsäure bekannter Konzentration titriert.

Ermitteln Sie anhand der Titrationskurve die beiden  $\text{pK}_s$ -Werte der Kohlendioxid.

### Theorie

Die Aufnahme einer pH-Titrationskurve soll dazu dienen, deren markante Punkte zu diskutieren. Es handelt sich stets um Wendepunkte. Titriert man eine starke Säure mit einer starken Base, so ergibt sich ein Wendepunkt. Diesen bezeichnet man als Äquivalenzpunkt, an dem der pH-Sprung eintritt, und somit die gesamte vorgelegte Säure neutralisiert wurde.

Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base ergeben sich zwei Wendepunkte. Der eine ist der eben erwähnte Äquivalenzpunkt, der andere liegt in der Mitte des flach ansteigenden Kurvenbereichs (Pufferbereich) der schwachen Säuren. Anhand der *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

lässt sich zeigen, dass der pH-Wert, bei dem dieser Wendepunkt auftritt, dem  $\text{pK}_s$ -Wert der in diesem Bereich vorliegenden Säurespezies entspricht.

Aus einer Titrationskurve lassen sich somit die Konzentration der Probelösung und der  $\text{pK}_s$ -Wert der titrierten Säure bestimmen.

Das eben Geschilderte lässt sich analog auf die Titration einer Base mit einer Säure übertragen, sowie auf die Titration mehrprotoniger Säuren bzw. ihrer Basen.

### Literatur

Chemiedidaktik Uni Erlangen, s. [14]

### 5.3 Konduktometrische Titration von Ba(OH)<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl

#### Geräte

- PC
- Amperemeter mit Analog-Ausgang (hier: Steiber Universalmessplatz, UMP2000)
- Kabel
- Magnetrührer
- Rührfisch
- 50-ml-Bürette,
- 20-ml-Vollpipette
- Leitfähigkeits-Elektrode
- 100-ml-Becherglas
- Stativmaterial

#### Chemikalien

- ges. Bariumhydroxid-Lösung
- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- destilliertes Wasser

#### Durchführung

An die Leitfähigkeitselektrode wird 5-10 V Wechselspannung angelegt und das Amperemeter (UMP2000) in den Stromkreis eingebaut. Man verbindet ein Kabel mit einem Pol der Wechselspannungsquelle und mit dem Pluspol des Amperemeters. Ein zweites Kabel führt vom Minuspol des Amperemeters zur Leitfähigkeitselektrode und ein drittes vom noch freien Anschluss der Leitfähigkeitselektrode zum anderen Pol der Wechselspannungsquelle. Das UMP2000 wird über den Analogausgang an der Rückseite mit dem A/D-Wandler verbunden (vgl. Abb. 5.2).

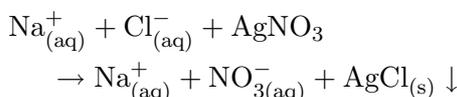
Man gibt nun genau 20 ml gesättigte Bariumhydroxid-Lösung ohne Bodensatz in das Becherglas mit Rührfisch. Die Leitfähigkeitselektrode wird eingetaucht und zuerst mit Salzsäure und nach neuem Versuchsansatz mit Schwefelsäure titriert.

#### Auswertung

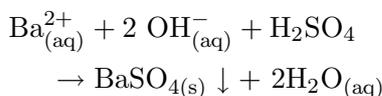
Bestimmen Sie aus dem Titrationsergebnis das Löslichkeitsprodukt von Ba(OH)<sub>2</sub>?

#### Theorie

Die Leitfähigkeit einer Probe hängt zum einen von der Anzahl elektrisch geladener Teilchen (Ionen) ab, zum anderen von den Ionenbeweglichkeiten (Ionenäquivalentleitfähigkeit). Als Erklärung des Kurvenverlaufs muss somit berücksichtigt werden, ob sich die Gesamtzahl an Ionen in der Lösung während des Titrationsverlaufs ändert oder ob diese konstant gehalten wird. Bleibt die Ionenkonzentration konstant, so hängt der Kurvenverlauf lediglich von den Ionenbeweglichkeiten ab. Ein Beispiel hierfür ist die Fällungstitration einer Natriumchlorid-Lösung mit Silbernitrat-Lösung.



Ein Beispiel für einen Kurvenverlauf, der sowohl von den unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten aber hauptsächlich auch von der Abnahme der Ionenkonzentration abhängt, ist die Titration einer Bariumhydroxid-Lösung mit Schwefelsäure.



Anhand der Steigung der einzelnen Kurvenäste lassen sich Aussagen über die Ionenbeweglichkeiten machen. Je steiler der Kurvenverlauf, desto größer die Ionenbeweglichkeit des Ions, das in diesem Abschnitt aus der Lösung entfernt wird bzw. hinzukommt.

#### Literatur

AK Kappenberg, s. [13]

## 5.4 Redox titration: Schweflige Säure in Weißwein

### Geräte

- 300-ml-Erlenmeyerkolben
- 50-ml-Messzylinder
- 100-ml oder 50-ml-Vollpipette
- 10-ml-Vollpipette
- 50-ml-Bürette

### Chemikalien

- Weißwein
- Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Schwefelsäure,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- KI/KIO<sub>3</sub>-Lösung,  $c(\text{I}_2) = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Natriumthiosulfat-Lösung,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Stärkelösung

### Durchführung

100 ml Wein werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Um die Disulfitverbindungen zu hydrolysieren, gibt man etwa 25 ml Natronlauge zu und wartet 15 min. Danach säuert man mit 50 ml Schwefelsäure an. Nun pipettiert man 10 ml KI/KIO<sub>3</sub>-Maßlösung zu. Es entsteht eine braune Lösung. Im ersten Titrationsschritt wird das sichtbare Iod mit Thiosulfat-Lösung bis zur einsetzenden Gelbfärbung titriert. Danach etwas Stärkelösung zugeben bis zur Blaufärbung. Im zweiten Titrationsschritt wird mit Thiosulfat-Lösung bis zur Farblosigkeit weiter titriert.

### Auswertung

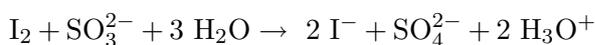
Welchen Gehalt an SO<sub>2</sub> (in mg/l) besitzt der untersuchte Weißwein? Die erlaubte Höchstmenge beträgt 224 mg/l.

Zur Aufrechterhaltung der Lebensmittelqualität wird eine große Anzahl an Analyseverfahren benötigt. Lebensmittel umgeben uns täglich und es bietet sich an, ein Beispiel aus diesem Gebiet herauszugreifen, um das Prinzip der Iodometrie als Redox titration zu verdeutlichen. Auch sollte das Beispiel aus dem täglichen Leben, hier die Titration der Schwefligen Säure in Weißwein, das Interesse für diese Art von Analyseverfahren wecken, wie es auch bei der Titration des Mineralwassers beabsichtigt war.

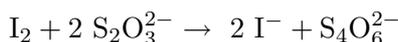
Grundlage des Versuchs ist die Reduktion von Iod zu Iodid. Die Ausgangslösung an Iod wird durch Komproportionierung von Iodat- und Iodid-Ionen hergestellt. Dabei wiegt man die Iodatmenge genau ein, die der späteren Molarität der Lösung entspricht. Das zur Komproportionierung benötigte Iodid kann hingegen im Überschuss zugegeben werden.  $M(\text{I}_2) = 126,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$



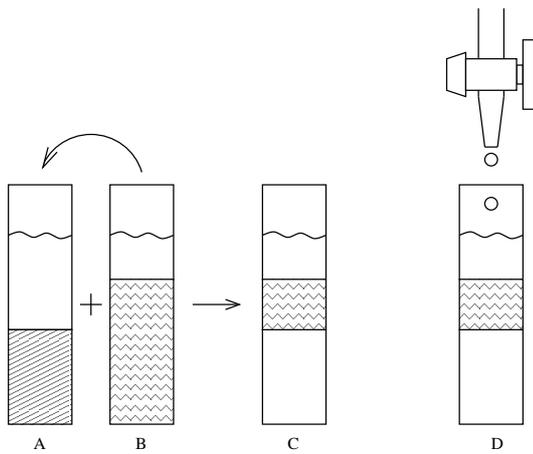
Der erste Teil des zugegebenen Iods wird durch die Sulfid-Ionen des Weins reduziert.



Der übrig bleibende Teil des Iods wird in Form einer Rücktitration mit Thiosulfat-Lösung reduziert.



Die in der Probe vorhandene Menge an Sulfid-Ionen berechnet sich somit aus der Differenz der anfänglich eingesetzten bekannten Menge an Iod und der Menge an letztendlich noch titriertem Iod. Bei der Berechnung ist natürlich stets auf die stöchiometrischen Verhältnisse der betroffenen Redox-Reaktionen zu achten sowie auf die von einem Liter abweichenden Volumina.



- A Anteil der Sulfit-Ionen in der Probe   
 B Anteil der Iod-Moleküle in der Lösung   
 C Anteil der Iod-Moleküle nach teilweiser Reduktion  
 D Titration der restlichen Iod-Moleküle

Abb. 5.3: Schema zum Ablauf der iodometrischen Titration

## Literatur

Berufsorientierte Chemielehrausbildung;  
<http://www.uni-giessen.de/ge1016/>, s. [5]

## 5.5 Komplexometrische Titration von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Mg}^{2+}$

### Geräte

- 300-ml-Erlenmeyerkolben
- 100-ml oder 50-ml-Vollpipette
- Brenner
- Dreifuß
- Ceranplatte
- Magnetrührer
- Rührfisch
- 50-ml-Bürette

### Chemikalien

- Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Indikator-Puffertablette
- konz. Ammoniak,  $w(\text{NH}_3) = 25\%$
- EDTA-Lösung,  $c(\text{EDTA}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Mineralwasser

### Durchführung

100 ml Mineralwasser werden in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben pipettiert. Um zunächst  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{HCO}_3^-$  zu entfernen, wird das Wasser mit 2-3 Tropfen verd. Salzsäure versetzt und dann eine min gekocht. Nach dem Abkühlen (Eiswasser) wird die Lösung zuerst mit einer Indikatortablette und anschließend mit 10 ml konz. Ammoniak versetzt. Danach wird mit EDTA-Lösung bis zum scharfen Umschlag von rotorange nach grün titriert.

### Auswertung

Überprüfen Sie das Titrationsergebnis, indem Sie es mit den Angaben auf der Mineralwasserflasche vergleichen.

### Theorie

Die Härte des Wassers rührt von den gelösten Erdalkalimetallsalzen

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  her.

Die Wasserhärte spielt eine große Rolle bei der Bildung von Kesselstein ( $\text{CaCO}_3$ ), der vielen Haushalts- und Industriegegeräten schadet. Der Ausfall von Calciumcarbonat kommt dadurch zustande, dass dieses nach folgender Gleichung mit den im Wasser gelösten Calcium- und Hydrogencarbonat-Ionen im Gleichgewicht steht.



Wird nun durch Erhitzen des Wassers Kohlenstoffdioxid verdrängt, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des ausgefallenen Carbonats. Nach längerem Erhitzen sind fast die gesamten Hydrogencarbonat-Ionen in Form des Calciumcarbonats ausgefällt. Diesen Anteil bezeichnet man als Carbonathärte bzw. temporäre Härte, da sie wie eben beschrieben durch Kochen beseitigt werden kann. Die verbleibenden Calcium-Ionen, deren Gegenanionen meist Sulfat sind, verursachen die permanente Härte. Die Wasserhärte wird in mmol/l Erdalkali-Ionen angegeben. Der ältere Begriff ein Grad deutscher Härte (1d) entspricht 10mg CaO/l.

Komplexometrisch lässt sich heute sehr einfach die Gesamthärte des Wassers (Summe der Calcium- und Magnesium-Ionen) bestimmen. Dazu benötigt man einen Metallindikator, der unterschiedliche Farbe zeigt, je nachdem, ob er an das Metall-Ion koordiniert ist oder nicht. Titriert wird mit einer Maßlösung, die ein chelatbildendes Reagenz enthält, das den anfänglich koordinierten Metall-Indikator verdrängt und dieser dann in der freien Form für den Farbumschlag sorgt.

### Literatur

Berufsorientierte Chemielehrerausbildung; <http://www.uni-giessen.de/ge1016/>, s. [5]  
Binnewies, Allg. und Anorg. Chemie, S.280, s. [15]

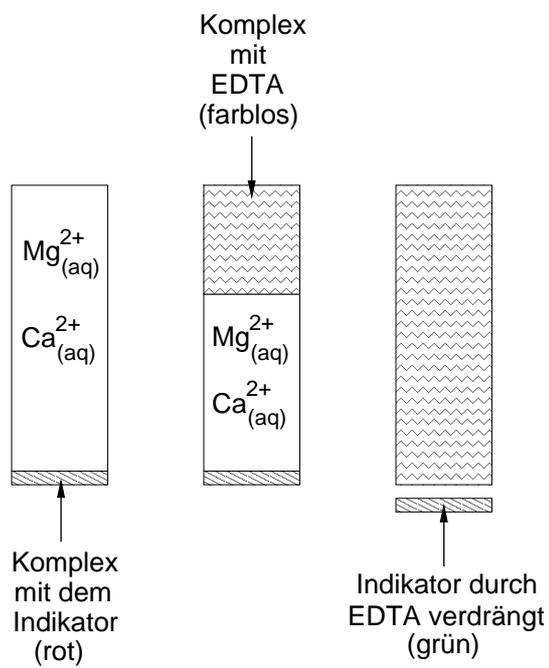


Abb. 5.4: Schema zum Ablauf der komplexometrischen Titration

# Kapitel 6

## Großtechnische Verfahren

### 6.1 Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren

#### Durchführung

Die Apparatur wird entsprechend Abb. 6.1 im Abzug aufgebaut. Das Verbrennungsrohr wird mit den Katalysatorpellets gefüllt und beidseitig mit Glaswollepfropfen sowie den mit Glasröhrchen versehenen Gummistopfen verschlossen. Die erste Waschflasche bleibt leer, die zweite wird mit destilliertem Wasser + Universalindikator und die dritte mit Schwefelsäure gefüllt. In der Porzellanschale hält man etwa 5 g Schwefel durch dauerndes Erhitzen mit der Brennerflamme am Brennen und setzt die Wasserstrahlpumpe in Gang. Nun wird der Katalysator mit rauschender Brennerflamme bis zum Ende des Versuchs erhitzt (etwa 5 - 10 min).

Die in der zweiten Waschflasche durch Reaktion mit destilliertem Wasser entstandene Lösung wird dann mit Bariumchlorid-Lösung geprüft. Zur Prüfung der Schwefelsäure (bzw. des entstandenen Oleums) in der dritten Waschflasche kann unter größter Vorsicht eine geringe Menge mit der Tropfpipette entnommen und in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkolben getropft werden (Schutzbrille und säurefeste Handschuhe verwenden! Vorkehrungen gegen entweichende Säurespritzer treffen!)

#### Geräte

- Porzellanschale
- Glastrichter (ca. 12 cm Ø)
- Verbrennungsrohr
- 2 passende durchbohrte Stopfen mit Glasrohr
- 3 Waschflaschen
- Wasserstrahlpumpe
- Brenner
- 100-ml-Enghals-Erlenmeyerkolben
- Tropfpipette
- Glaswolle
- Schlauchmaterial,
- Stativmaterial

#### Chemikalien

- Schwefel,  $S_8(s)$
- Vanadiumpentoxid (Pellets),  $V_2O_5(s)$ , (gesundheitsschädlich, Xn)
- Universalindikator
- Bariumchlorid-Lösung,  $w(\text{BaCl}_2) = \text{ca. } 1\%$ , (gesundheitsschädlich, Xn)
- konzentrierte Schwefelsäure,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 98\%$ , (ätzend, C)
- dest. Wasser

#### Sicherheitsvorschriften

Schwefeldioxid ist giftig. Abzug benutzen. Vorsicht beim Umgang mit konzentrierter Schwefelsäure. Schutzbrille und Schutzhandschuhe verwenden.

#### Auswertung

1. Formulieren Sie für sämtliche Reaktionen die Reaktionsgleichungen und versehen Sie diese mit Enthalpiewerten.
2. Wie stark ist die Gasblasenbildung in de-

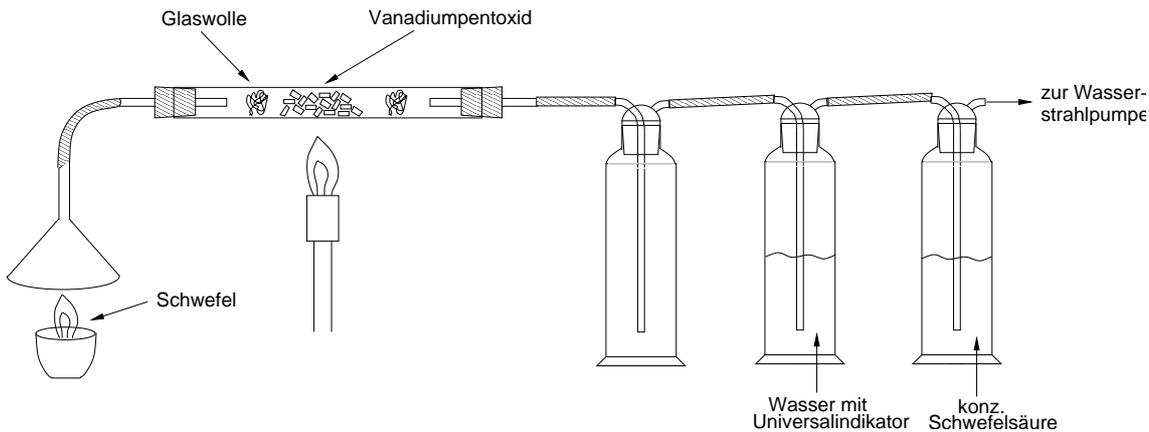


Abb. 6.1: Versuch zum Schwefelsäure-Kontaktverfahren

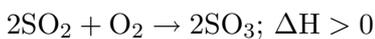
stilliertem Wasser verglichen mit der in konzentrierter Schwefelsäure? Was sagt dies aus über die Löslichkeit des Schwefeltrioxids?

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.353, s. [10]

### Theorie

Eines der wichtigsten großtechnischen Verfahren der chemischen Industrie ist die Herstellung von Schwefelsäure. Sie wird heute ausschließlich nach dem Doppelkontaktverfahren hergestellt, bei dem es einen ersten Katalysator und für das nicht reagierte Schwefeltrioxid noch einen zweiten Katalysator gibt. Der Katalysator, Vanadiumpentoxid, begünstigt folgende Reaktion:



Das Schwefeldioxid wird technisch hauptsächlich aus der Verbrennung elementaren Schwefels, sowie aus Röstprozessen verschiedener Erze erhalten. Um nun Schwefelsäure zu erhalten, kann das Schwefeltrioxid als ihr Anhydrid in Wasser gelöst werden. Die Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure ist jedoch bedeutend besser, wobei sich hier zunächst Dischwefelsäure bildet, die mit Wasser zu Schwefelsäure umgesetzt wird.

## 6.2 Haber-Bosch-Verfahren

### Geräte

- Verbrennungsrohr (8-10mmØ)
- Reagenzglas
- Mörser mit Pistill
- Hammer
- 4 Waschflaschen
- Y-Schlauchverbinder
- Glaswolle
- Brenner
- Lötrohr oder Glasrohr mit Rückschlagsicherung
- Schlauchmaterial
- Stativmaterial

### Chemikalien

- Wasserstoff,  $H_2(g)$ , (leicht entzündlich, F)
- Stickstoff,  $N_2(g)$
- Phenolphthalein-Lösung
- Cereisen (Feuersteine)
- Paraffin (dünnflüssig)

### Sicherheitsvorschriften

Aufgrund der Explosionsgefahr sollte eine Schutzscheibe verwendet werden. Da die Apparatur durch die Waschflaschen ein großes Totvolumen aufweist, sollte lange genug mit den Gasen gespült werden und die Knallgasprobe –auch wenn sie negativ verläuft– mehrmals wiederholt werden.

### Durchführung

Die Feuersteine werden in das Verbrennungsrohr gefüllt und dieses beidseitig mit Glaswollepfropfen verschlossen. Nachdem die Apparatur entsprechend Abb. 6.2 aufgebaut worden ist, werden die beiden Waschflaschen, die als Blasenähler dienen, zu einem Drittel mit Paraffin und die endständige Waschflasche

mit destilliertem Wasser und Phenolphthalein-Lösung gefüllt. Die Gase Stickstoff und Wasserstoff werden so durch die sorgsam auf Gasdichtigkeit geprüfte Apparatur geleitet, dass an den Blasenählern das stöchiometrische Verhältnis von etwa 1:3 erreicht wird. Nach einiger Zeit wird das am Lötrohr entweichende Gasgemisch mit dem Reagenzglas aufgefangen und eine Knallgasprobe durchgeführt. Verläuft diese negativ, wird das Gas am Lötrohr entzündet und der Katalysator im Reaktionsrohr erhitzt. Der Versuch wird beendet, wenn der Indikator in der Waschflasche eine deutliche Färbung aufweist.

**ACHTUNG:** Die Gaszufuhr wird erst nach dem Erkalten der Apparatur unterbrochen.

### Theorie

Das eigentliche *Haber-Bosch*-Verfahren ist als einfacher Modellversuch nicht durchführbar, da er Drücke von mehr als 200 bar erfordert. Es lässt sich jedoch zeigen, dass die Elemente Stickstoff und Wasserstoff mit einem Cereisenhaltigen Katalysator zur Reaktion gebracht werden können und dabei Ammoniak entsteht.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.334, s. [10]

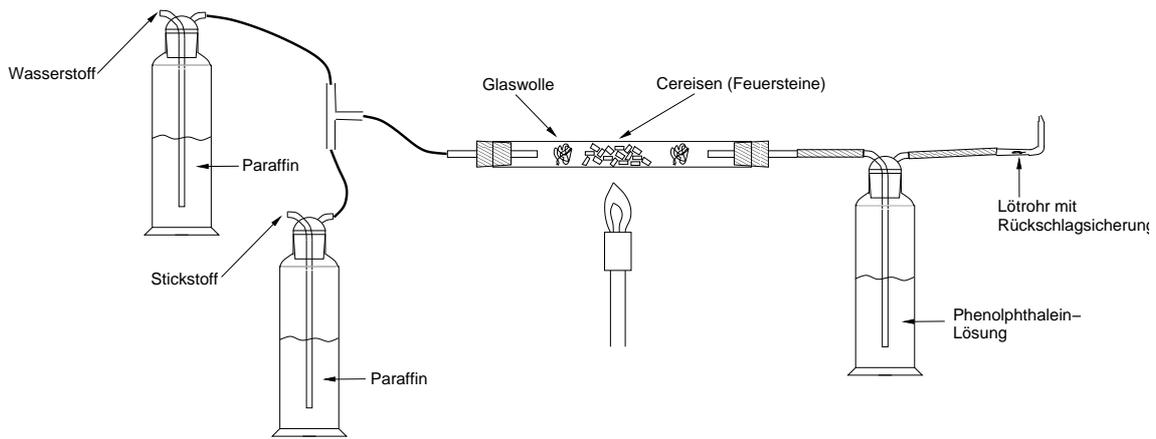


Abb. 6.2: Versuch zur Ammoniak-Synthese

## 6.3 Ostwald-Verfahren

### Geräte

- Verbrennungsrohr (Quarz, 8-10mmØ)
- 3 Waschflaschen
- Wasserstrahlpumpe
- weißer Hintergrund
- Gebläsebrenner (Temperatur muss hoch genug sein)
- Schlauchmaterial
- Stativmaterial

### Chemikalien

- konz. Ammoniak-Lösung,  $w(\text{NH}_3) = 26\%$ , (reizend, Xi)
- Universalindikator-Lösung
- Katalysator: Platin-Rhodium-Drahtnetz oder Platinquarzwolle (z.B. PHYWE 31762.01)
- dest. Wasser

### Durchführung

Die Apparatur wird entsprechend Abb. 6.3 im Abzug aufgebaut. Das Quarzrohr wird mit dem Katalysator versehen. Die erste Waschflasche füllt man zu einem Drittel mit der Sösung, die endständige Waschflasche mit Universalindikator-Lösung. Hinter die leere Waschflasche stellt man den weißen Hintergrund. Die Wasserstrahlpumpe wird in Gang gesetzt. Der Katalysator wird mit dem Brenner erhitzt und die Pumpe wird so eingestellt, dass die Reaktion selbstständig weiterläuft, was durch die Rotglut des Katalysators bei leicht abgedunkeltem Raum bzw. Abzug erkennbar ist.

### Auswertung

1. Formulieren Sie für jeden Reaktionsschritt vom Ammoniak bis zur Salpetersäure die entsprechende Reaktionsgleichung.

2. Welche außer der von Ihnen angegebenen Reaktion sind am Katalysator noch denkbar?

### Theorie

Das *Birkeland-Eyde*-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure wird im Zusammenhang mit der Bildung von Stickoxiden im Lichtbogen (s. Versuch 4.3) erwähnt. Das heute hauptsächlich angewendete *Ostwald*-Verfahren arbeitet mit Platin-Rhodium-Netzen als Katalysatoren, an denen Stickstoff zu Stickstoffmonoxid umgesetzt wird, welches weiter zu Stickstoffdioxid reagiert. Dieses löst sich in Wasser und bildet Salpetersäure sowie erneut Stickstoffmonoxid, das wieder in den Kreislauf eingeht.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.336, s. [10]

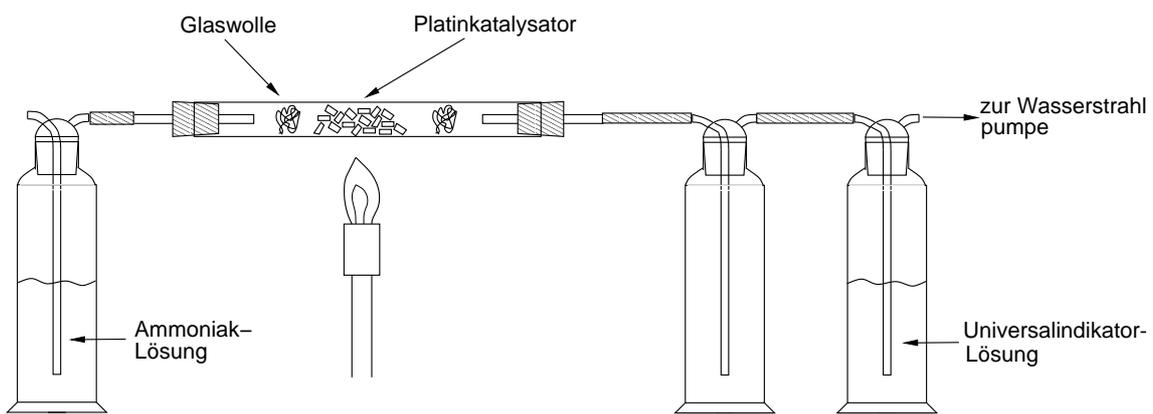


Abb. 6.3: Versuch zum *Ostwald*-Verfahren

# Kapitel 7

## Thermochemie

### 7.1 Eine Entropie-gesteuerte endotherme Reaktion

se Reaktion an und erklären Sie, weshalb diese Reaktion spontan abläuft.

#### Geräte

- 50ml-Erlenmeyerkolben
- digitales Thermometer
- Schwamm

#### Chemikalien

- Bariumhydroxid,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , ätzend, C, gesundheitsschädlich, Xn
- Ammoniumthiocyanat,  $\text{NH}_4\text{SCN}(\text{s})$ , gesundheitsschädlich, Xn

#### Durchführung

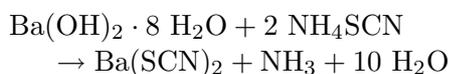
Die abgewogenen Portionen von Bariumhydroxid und Ammoniumthiocyanat (etwa je 3 g) werden gemeinsam in den Erlenmeyerkolben eingebracht und der Kolbeninhalt durch kreisende Drehbewegungen vermischt. Dann wird der Kolben für 1 min sanft auf einen feuchten Schwamm gedrückt, so dass dieser schließlich am Kolben haften bleibt. Während dieser Zeit wird die Temperatur des Kolbeninhalts gemessen, sowie eine Geruchsprobe an der Kolbenöffnung durchgeführt.

#### Auswertung

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
2. Wenden sie die Begriffe Freie Enthalpie, Reaktionsenthalpie und Entropie auf die-

#### Theorie

Diese endotherme Reaktion ist etwas außergewöhnlich. Nicht weil wie bei allen endothermen Reaktionen die Entropie die Triebfeder der Reaktion ist, sondern weil bei Raumtemperatur zwei Feststoffe langsam eine flüssige Lösung bilden, die zusätzlich stark abkühlt und ein Gas freisetzt.



In dieser Reaktionsgleichung ist zu beachten, dass nicht genau klar ist, wie das Kristallwasser des Bariumhydroxids in die Produkte geht. Es steht jedoch fest, dass es wichtig für die Gesamtreaktion ist.

#### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, S.199, s [9]

## 7.2 Schnelle Wärme aus Kristallen

### Literatur

Webseiten des AK Blume, Universität Bielefeld, s. [8]

### Geräte

- 200-ml-Weithals-Erlenmeyerkolben mit passendem Stopfen (evtl. auch dicker Wattebausch)
- digitales Thermometer
- Brenner
- Glasstab

### Chemikalien

- Natriumacetat-Trihydrat,  
 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

### Durchführung

In den Erlenmeyerkolben werden 10 ml Wasser und anschließend 100 g Natriumacetat gegeben. (Im Praktikum ist der Kolben schon angesetzt und wird ständig wiederverwendet.) Der Kolben wird mit einem Stopfen (evtl. auch dicker Wattebausch) nicht ganz luftdicht verschlossen. Zum Lösen wird die Salz-Wasser-Mischung kurz erhitzt. Wenn alles Salz gelöst ist, wird auf etwa 20°C abgekühlt.

Nun wird die übersättigte Lösung durch Kratzen an der Glaswand oder Hinzufügen eines Natriumacetat-Kristalls zur Kristallisation gebracht.

### Auswertung

Wie ist der Temperaturanstieg zu erklären?

### Theorie

Die meisten käuflichen Wärmekissen beruhen genau auf dieser Reaktion. Durch Erwärmen wird eine übersättigte Lösung des Hydrats hergestellt. Dieser Zustand ist metastabil. Kristallisationskeime, z.B. kleinere Verunreinigungen oder Impfkristalle, bewirken das Auskristallisieren und führen zum gewünschten Temperaturanstieg.

## 7.3 Schnelle Wärme mit Hilfe einer Redox-Reaktion

### Geräte

- 50ml-Becherglas
- digitales Thermometer

### Chemikalien

- Eisenpulver, Fe(s)
- Aktivkohle (fein), C(s)
- Natriumchlorid, NaCl(s)
- Wasser

### Durchführung

In dem Becherglas werden 16 g Eisenpulver, 3 g Aktivkohle und 3 g Natriumchlorid gut vermischt. Anschließend werden nur so viele Tropfen Wasser zugegeben, dass das Gemisch nicht feucht erscheint. Die so entstandene Masse sollte nicht platt gedrückt sein sondern aufgelockert im Becherglas vorliegen.

### Auswertung

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
2. Welche Aufgabe kommt den einzelnen Edukten zu?

### Theorie

Nicht nur Kristallisationswärme findet alltägliche Anwendung. Die Wärmefreisetzung einer Redox-Reaktion, hier das Rosten von Eisen, kann sogar für die Zubereitung heißer Speisen benutzt werden, da hier Temperaturen von etwa 80°C entstehen.

### Literatur

Webseiten des AK Blume, Universität Bielefeld, s. [8]

## 7.4 Entropieänderung eines Redox-Prozesses

### 7.4.1 Wasserwert-Bestimmung des Kalorimeters

#### Geräte

- Dewar-Gefäß (ca. 200ml, hohe Form) und Abdeckung mit Durchführung für Thermometer und Rührer
- Thermometer mit Ablesegenauigkeit von  $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$
- 100ml-Pipette
- Netzgerät mit Möglichkeit zur Strom- und Spannungskonstanthaltung
- spiralförmig gewundener Draht als elektrischer Widerstand zur Wärmeproduktion
- Stoppuhr
- 2 Krokodilklemmen
- Verbindungskabel

#### Chemikalien

- dest. Wasser

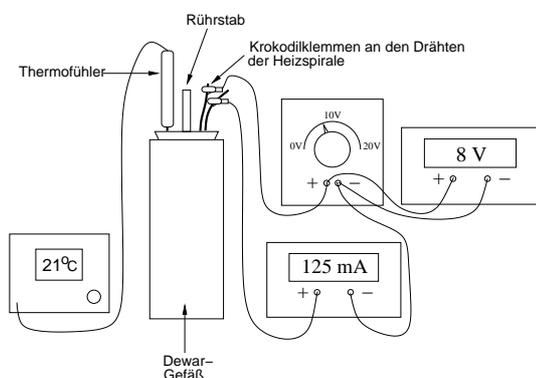


Abb. 7.1: Kalorimetraufbau

#### Durchführung

Das Dewar-Gefäß wird mit 100 ml Wasser gefüllt und mit der Abdeckung verschlossen, in die das Thermometer, der Rührer und der gewundene Heizdraht eingelassen sind. An den Enden des Drahts werden die Krokodilklemmen befestigt und diese über Kabel mit dem Netzgerät verbunden, das eine Ende mit dem

Pluspol, das andere mit dem Minuspol. Nun stellt man am Netzgerät rasch eine konstante Stromstärke von ca. 2 A ein, notiert den zugehörigen Spannungswert und beginnt gleichzeitig die Zeitnahme. Während der Aufheizphase wird immer wieder gerührt.

Der Stromfluss wird solange aufrecht erhalten bis sich das Wasser im Dewar-Gefäß um etwa  $1^{\circ}\text{C}$  erwärmt hat. Beim Ausschalten des Netzgerätes wird die Zeit genommen. Da der Heizdraht jedoch noch warm ist, wird die Temperatur erst etwas später abgelesen, so dass die Restwärme noch abgegeben werden kann.

#### Auswertung

Berechnen Sie den Wasserwert des Kalorimeters.

#### Theorie

Der Wasserwert eines Kalorimeters ermöglicht es anhand der Temperaturänderung im wassergefüllten Kalorimeter auf die Reaktionsenthalpie zu schließen. Um dies vorher abzugleichen, wird dem Kalorimeter eine definierte Energiemenge zugeführt und die dadurch hervorgerufene Temperaturänderung gemessen. Die Energiemenge wird hier in Form elektrischer Arbeit zugeführt. Beide Größen besitzen die Einheit Joule.

$$\Delta H = W_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t$$

Der Wasserwert  $C$  des Kalorimeters ist dann der Quotient aus eben dieser elektrischen Arbeit und dem Temperaturanstieg  $\Delta T$ .

$$C = \frac{W_{\text{el}}}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

#### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

## 7.4.2 Bestimmung von Enthalpien Literatur

### Geräte

- Dewar-Gefäß (ca. 200 ml, hohe Form) und Abdeckung mit Thermometer und Rührer
- Thermometer mit Ablesegenauigkeit von  $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$
- 100ml-Pipette
- 250ml-Becherglas

### Chemikalien

- Silbernitrat-Lösung,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kupferpulver, Cu(s)
- verdünnte Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- dest. Wasser

### Durchführung

In das Dewar-Gefäß werden 100 ml 0,1 molare Silbernitrat-Lösung gegeben. Danach werden ca. 2 g Kupferpulver (knapp 10-facher Überschuss) hinzugefügt und das Dewargefäß mit der Abdeckung (Thermometer, Rührer) verschlossen. Der Temperaturanstieg wird unter ständigem Rühren beobachtet. Ändert sich die Temperatur nicht mehr, wird der Endwert notiert.

Zum Schluss kann die Reaktionslösung noch mittels verdünnter Salzsäure auf evtl. vorhandene Silber-Ionen geprüft werden.

### Auswertung

Berechnen Sie anhand des zuvor bestimmten Wasserwertes die Reaktionsenthalpie dieses Redox-Prozesses.

### Theorie

Die hier verwendete Formel wurde schon im vorigen Abschnitt gegeben. Allerdings ist sie noch nach  $\Delta H$  aufzulösen.

$$\Delta H = C \cdot \Delta T$$

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

## 7.4.3 Bestimmung von Freien Enthalpien

### Geräte

- 2 50-ml-Bechergläser
- Krokodilklemmen
- Filterpapier
- Kabel
- Spannungsmessgerät (Innenwiderstand  $> 1 \text{ M}\Omega$ )

### Chemikalien

- Kupfersalzlösung,  $c(\text{CuX}) = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Silbernitrat-Lösung,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
- Kupferelektrode
- Silberelektrode

### Durchführung

Die Bechergläser werden zur Hälfte mit den Metallsalz-Lösungen gefüllt und die entsprechenden Metallelektroden eingetaucht. Zur Messung werden die Bechergläser mit einem in Kaliumnitrat-Lösung getränkten Filterpapierstreifen verbunden. Mit dem Spannungsmessgerät wird die Zellspannung gemessen und notiert.

### Auswertung

1. Berechnen Sie aus der gemessenen Zellspannung die Freie Enthalpie des Redox-Prozesses.
2. Berechnen Sie schließlich aus dem erhaltenen Wert der Freien Enthalpie und dem Wert der Reaktionsenthalpie die Entropie dieses Redox-Prozesses.

**Theorie**

Die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elements ist nach folgender Formel mit der Freien Enthalpie verknüpft.

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

Die Entropie wird letztlich mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ermittelt.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

**Literatur**

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version,  
s. [6]

## 7.5 Bestimmung der Verbrennungswärme von Zwieback

### 7.5.1 Wasserwerte-Bestimmung des Kalorimeters

#### Geräte

- spezielles Kalorimeter mit Rührer, Thermometer, Verbrennungskammer und Möglichkeit zur Erzeugung eines Gasstroms
- Thermometer mit Ablesegenauigkeit von  $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$
- Stativmaterial
- Schlauchmaterial
- Wasserstrahlpumpe

#### Chemikalien

- Ethanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$ , (entzündlich, F)
- Sauerstoff,  $\text{O}_2(\text{g})$

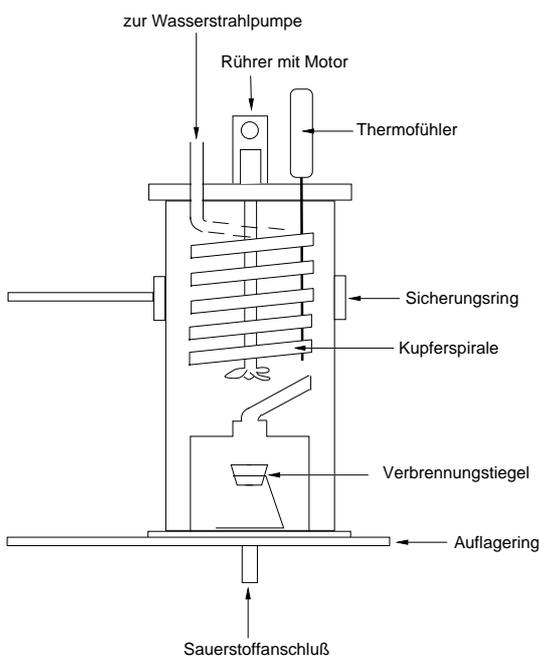


Abb. 7.2: Kalorimeternaufbau zur Bestimmung von Verbrennungsenthalpien

#### Durchführung

Das Kalorimeter wird mit Wasser gefüllt und an die Wasserstrahlpumpe sowie an die Sauerstoffzufuhr angeschlossen. In den Verbrennungstiegel wird Ethanol genau eingewogen, so dass dieser fast gefüllt ist. Nach Entzünden des Ethanols wird es rasch in die Verbrennungskammer hineingestellt und bei schwacher Einstellung des Sauerstoffstroms und der Wasserstrahlpumpe wird die Verbrennung unterhalten bis sich das Wasser um ca.  $5^{\circ}\text{C}$  erwärmt hat. Der restliche Inhalt an Ethanol wird zurückgewogen.

#### Auswertung

Berechnen Sie den Wasserwert des Kalorimeters.

#### Theorie

Das Prinzip der Wasserwert-Bestimmung ist identisch dem des vorhergehenden Versuchs (s. Versuch 7.4.1). Lediglich die definierte Energiemenge wird auf andere Art und Weise zugeführt. Dazu wird eine bekannte Masse und somit auch Stoffmenge an Ethanol verbrannt und über die molare Verbrennungsenthalpie des Ethanols auf die zugeführte Enthalpiemenge geschlossen.

$$\Delta H = n \cdot \Delta H_{\text{m,Verbr.}}$$

Der Wasserwert  $C$  des Kalorimeters ist dann der Quotient aus eben dieser Verbrennungsenthalpie und dem Temperaturanstieg  $\Delta T$ .

$$C = \frac{\Delta H_{\text{m,Verbr.}}}{\Delta T}$$

#### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

### 7.5.2 Bestimmung der Verbrennungswärme von Zwieback Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version,  
s. [6]

#### Geräte

- spezielles Kalorimeter mit Rührer, Thermometer, Verbrennungskammer und Möglichkeit zur Erzeugung eines Gasstroms
- Thermometer mit Ablesegenauigkeit von  $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$
- Stativmaterial
- Schlauchmaterial
- Wasserstrahlpumpe

#### Chemikalien

- Zwieback
- Sauerstoff,  $\text{O}_2(\text{g})$

#### Durchführung

Das Kalorimeter wird komplett mit Wasser gefüllt und an die Wasserstrahlpumpe sowie an die Sauerstoffzufuhr angeschlossen. In den Verbrennungstiegel wird ein kleines Stück Zwieback (ca. 0,8 g) genau eingewogen. Nach Entzünden des Zwiebacks wird dieser rasch in die Verbrennungskammer hineingestellt und bei schwacher Einstellung des Sauerstoffstroms und der Wasserstrahlpumpe wird die Verbrennung unterhalten bis der Zwieback restlos verbrannt ist.

#### Auswertung

Berechnen Sie die Verbrennungsenthalpie von Zwieback bezogen auf 100 g. (Packungsaufschrift:  $1667 \frac{\text{kJ}}{100\text{g}}$ )

#### Theorie

Die Verbrennungsenthalpie von Zwieback ist das Produkt aus Wasserwert  $C$  und Temperaturanstieg  $\Delta T$ .

$$\Delta H_{\text{Verbr.}} = C \cdot \Delta T$$

## 7.6 Thermit-Verfahren

### Geräte

- Reaktionstiegel mit Verschlussplatte und Deckel
- Auffangtiegel
- Tiegelständer
- Sand
- feuerfeste Unterlage
- Schale mit Sand

### Chemikalien

- Eisen(III)oxid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
- Aluminiumgrieß,  $\text{Al}(\text{s})$
- Zündstäbchen

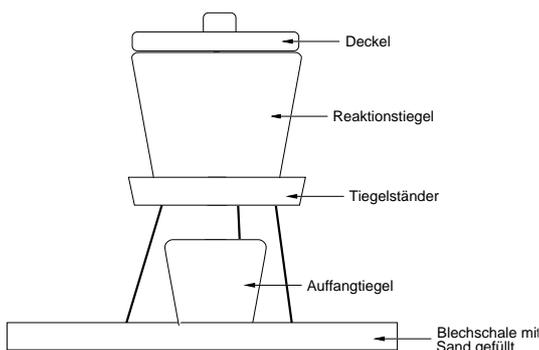


Abb. 7.3: Thermit-Verfahren

### Durchführung

Der Reaktions- sowie Auffangtiegel und Deckel werden mit dem Bunsenbrenner erwärmt bis keine Feuchtigkeit mehr vorhanden ist. Der Tiegelständer mit dem getrockneten Reaktionstiegel wird in das mit Sand gefüllte Blech gestellt. Die Verschlussplatte wird mittig in den Reaktionstiegel gelegt und eine Thermit-Portion eingefüllt (nur trockene verwenden). Zum Schluss wird noch der Deckel auf den Reaktionstiegel gelegt und der Auffangtiegel mittig darunter gestellt. Er sollte auf möglichst viel Sand stehen.

Um die Reaktion in Gang zu setzen, wird das Zündstäbchen am Brenner entzündet und rasch durch das Loch im Deckel in die Thermit-Portion gesteckt.

### Auswertung

Wie ist die hohe Reaktionsenthalpie zu erklären?

### Theorie

Jeder Zugfahrer vertraut auf diese Reaktion, die beim Schweißen der Eisenbahnschienen abläuft. Dass die dafür notwendigen hohen Temperaturen überhaupt erreicht werden, liegt an der äußerst hohen Bildungsenthalpie von Aluminiumoxid.

### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 5, S.350, s. [4]



# Kapitel 8

## Alkalimetalle und Halogene

### 8.1 Schmelzflusselektrolyse von Natriumchlorid

#### Geräte

- Magnesiumwanne
- dünne Eisenstäbchen als Elektroden
- Krokodilklemmen
- Verbindungskabel
- Gleichspannungsquelle
- Amperemeter
- 2 Bunsenbrenner
- Dreifuß
- Keramikdrahtnetz
- Stativmaterial

#### Chemikalien

- Natriumchlorid, NaCl
- Kaliumchlorid, KCl

#### Durchführung

In die Magnesiumwanne wird ein Gemisch aus Natrium- und Kaliumchlorid im Verhältnis 1:1 gegeben (Kaliumchlorid dient zur Schmelzpunktniedrigung). Die Eisenelektroden tauchen in das Gemisch ein und sind über die Krokodilklemmen und Verbindungskabel mit der Gleichspannungsquelle verbunden. Zusätzlich ist noch ein Amperemeter zwischenschalten. Das Gemisch wird von oben und unten mit Bunsenbrennern erhitzt bis Stromfluss einsetzt. Danach reicht die entstehende Stromwärme zur Aufrechterhaltung der Schmelztemperatur aus.

#### Theorie

Die Elektrolyse setzt an der Kathode (Ort der Reduktion) Natrium frei, das aufgrund der hohen Temperatur des Reaktionsgemisches unter Aufglühen verbrennt. An der Anode (Ort der Oxidation) steigen grüne Chlordämpfe auf.

#### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]  
Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 6, S.325ff, s. [2]

## 8.2 Darstellung von Chlor und Reaktion mit Natrium

### 8.2.1 Darstellung von Chlor

#### Geräte

- 250-ml-Mehralskolben
- 100-ml-Tropftrichter mit Stopfen
- Schliffolive
- Schlauch
- 500-ml-Standzylinder mit Abdeckplatte

#### Chemikalien

- Natriumhypochlorit-Lösung,  $w(\text{NaOCl}) = 6-14\%$
- konzentrierte Salzsäure,  $w(\text{HCl}) = 36\%$

#### Durchführung

Im Mehralskolben werden ca. 100 ml Natriumhypochlorit-Lösung vorgelegt. Dazu wird vorsichtig konzentrierte Salzsäure getropft. Das sich entwickelnde Chlor wird mit dem Standzylinder pneumatisch aufgefangen.

#### Auswertung

Formulieren Sie die zugehörige Reaktionsgleichung.

#### Theorie

Im Gegensatz zu basischen Lösungen komproportioniert ein Gemisch aus Chlorid- und Hypohalogenit-Ionen im Sauren und entwickelt Chlor.

### 8.2.2 Reaktion mit Natrium

#### Geräte

- Reagenzglas mit seitlichem Loch (durch Ausblasen des schmelzenden Glases selbst herstellen)
- Gummistopfen mit eingesetztem Glasrohr zum Ausblasen des Reagenzglases
- mit Chlor gefüllter Standzylinder
- Reagenzglasklammer
- Messer
- Pasteurpipette

#### Chemikalien

- Natrium, Na(s)
- Wasser

#### Durchführung

Ein linsengroßes, frisch abgeschnittenes Stück Natrium wird in das Reagenzglas mit seitlichem Loch gebracht. Das Reagenzglas wird ganz oben mit der Klammer gehalten. Mit Hilfe einer Pasteurpipette wird etwas Wasser auf das Natrium getropft und das Reagenzglas mit Klammer rasch in den mit Chlor gefüllten Standzylinder gehängt.

#### Theorie

Die Heftigkeit der Reaktion zeigt, dass Natrium und Chlor in stark exothermer Reaktion reagieren.

#### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]  
Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, S.270, s. [9]

## 8.3 Reaktion von Lithium mit Theorie Luftstickstoff

### Geräte

- 2 Eisenschalen
- 2 Porzellanschalen
- 250-ml-Becherglas
- Brenner
- Uhrglas
- Universalindikator-Papier

### Chemikalien

- Lithiumstangen, Li(s), (ätzend, C, leichtentzündlich, F)
- Natrium, Na(s), (ätzend, C; leichtentzündlich, F)
- dest. Wasser

### Durchführung

In die Eisenschale wird ein erbsengroßes Stück Lithium gegeben. Zuerst wird die Schale von unten erhitzt, dann das Lithium von oben mit dem Bunsenbrenner entzündet. Wenn das Metall brennt, wird sofort ein Becherglas darüber gestülpt. Nach Erlöschen der Flamme wird das Becherglas noch einmal kurz angehoben. Anschließend wird der identische Versuch mit einem erbsengroßen Stück Natrium durchgeführt.

Die in den Schalen entstandenen Rückstände werden jeweils in einer Porzellanschale mit Wasser versetzt. Ein Uhrglas mit angefeuchtetem Indikatorpapier wird aufgelegt.

### Auswertung

1. Formulieren Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen.
2. Erklären Sie, wieso Lithium unter dem Becherglas weiterbrennt, Natrium hingegen nicht.

Bei der Verbrennung an Luft und unter Standardbedingungen zeigt Lithium eine Ausnahme. Es bildet als einzigstes Alkalimetall neben Sauerstoffverbindungen (Oxide) das Nitrid  $\text{Li}_3\text{N}$ . Dies lässt sich durch Umsetzen mit Wasser am Ammoniakgeruch nachweisen.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, S.54, s. [9]

## 8.4 Reaktion von Natrium Literatur mit Kohlenstoffdioxid

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, S.54, s. [9]

### Geräte

- Reagenzglas
- Wattebausch oder Bunsenventil
- Reagenzglasklammer
- Brenner

### Chemikalien

- Kohlenstoffdioxid,  $\text{CO}_2(\text{g})$ , (aus Stahlflasche)
- Natrium,  $\text{Na}(\text{s})$ , (ätzend, C; leichtentzündlich, F)

### Durchführung

Kohlenstoffdioxid wird in ein Reagenzglas gefüllt und ein sorgfältig entrindetes, pfefferkorngroßes Stück Natrium hineingegeben. Es wird sofort mit dem Wattebausch oder dem Bunsenventil verschlossen. Jetzt wird das Natriumstückchen kräftig erhitzt, wobei das Reagenzglas waagrecht gehalten und geschüttelt wird bis eine Reaktion eintritt. Der Brenner wird dann entfernt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt mit Wasser aufgenommen (Zersetzen von Natriumresten) und dann noch ein bis zwei Tropfen halbkonzentrierte Salzsäure hinzugefügt.

### Auswertung

Formulieren Sie die zugehörigen Reaktionsgleichungen.

### Theorie

Dieser Versuch zeigt den sehr unedlen Charakter der Alkalimetalle, die sich nicht mit Kohlenstoff reduzieren lassen, wie es zur Gewinnung einiger anderer Metalle üblich ist. Stattdessen reduzieren sie Kohlenstoffdioxid zu elementarem Kohlenstoff. Als weiteres Reaktionsprodukt fällt Natriumcarbonat an.

## 8.5 Verhalten der Alkalimetalle in Wasser

### 8.5.1 Reaktion von Lithium, Natrium und Kalium mit Wasser

#### Geräte

- große Glaswanne
- Pinzette
- Messer

#### Chemikalien

- Lithiumstangen, Li(s), (ätzend, C; leichtentzündlich, F)
- Natrium, Na(s), (ätzend, C; leichtentzündlich, F)
- Kalium, K(s), (ätzend, C; leichtentzündlich, F)
- Spülmittel
- Phenolphthalein-Lösung

#### Durchführung

Kleine, etwa pfefferkorngroße, gut entrindete Stückchen von Lithium, Natrium bzw. Kalium werden vorsichtig mit der Pinzette in die mit Wasser halbgefüllte Glaswanne geworfen. Der Zusatz von Spülmittel kann das Festhaften der Metallkügelchen am Glasrand verhindern. Phenolphthalein zeigt die Stellen alkalischer Reaktion auf.

#### Auswertung

1. Wie ist die Heftigkeit der Reaktion abgestuft?
2. Steht dies mit den Reaktionsenthalpien im Einklang?

#### Theorie

Die Alkalimetalle reagieren mit Wasser zu dem jeweiligen Hydroxid und Wasserstoff. Eigentlich müsste Lithium die heftigste Reaktion mit

Wasser zeigen, da es als Element mit dem negativsten Redoxpotential die größte Energie freisetzen müsste. Jedoch scheinen hier eher kinetische Aspekte eine Rolle zu spielen, so dass die Heftigkeit der Reaktion mit Wasser zum Lithium hin abnimmt.

#### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, S.43, s. [9]

### 8.5.2 Reaktion von Lithium und Natrium auf einem Filterpapier

#### Geräte

- s. Versuch 8.5.1
- Rundfilter

#### Chemikalien

- Lithiumstangen, Li(s), (ätzend, C; leichtentzündlich, F)
- Natrium, Na(s), (ätzend, C; leichtentzündlich, F)

#### Durchführung

In der Glaswanne wird auf die Wasseroberfläche ein Rundfilter plaziert und sofort mit der Pinzette das jeweilige pfefferkorngroße Alkalimetallstück daraufgelegt.

#### Auswertung

Wieso entzündet sich das Natrium in diesem Fall?

#### Theorie

Das Filterpapier verhindert die schnelle Abführung der Reaktionswärme, so dass nicht

nur das Metall schmilzt, sondern auch der gebildete Wasserstoff entzündet wird. Die Flamme leuchtet in der charakteristischen Farbe des Metalls, da stets wenige Atome des Metalls in die Flamme mitgezogen werden.

### **Literatur**

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, S.45, s. [9]

## 8.6 Modellversuch zur Verwitterung von Kalkstein

### Geräte

- Hammer
- Amboss
- Mörser mit Pistill
- Waschflasche mit Gaseinleitungsfrötte
- 2 Bechergläser
- 2 Trichter
- 2 Faltenfilter
- Dreifuß
- Keramikdrahtnetz
- Brenner

### Chemikalien

- Marmorstückchen,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$
- Kohlenstoffdioxid,  $\text{CO}_2(\text{g})$  (aus Stahlflasche)
- dest. Wasser

### Durchführung

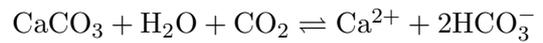
Einige Marmorstücke werden mit einem Hammer auf dem Amboss möglichst stark zerkleinert und dann im Mörser pulverisiert. Das Pulver wird in einer Waschflasche mit dest. Wasser aufgeschlämmt. Dann wird 10 min lang Kohlenstoffdioxid durch die Aufschlammung geleitet. Anschließend wird filtriert. Das klare Filtrat wird auf dem Dreifuß über der Brennerflamme erhitzt.

Zum Vergleich gibt man etwa die gleiche Menge Marmorpulver in ein Becherglas und schlämmt mit dest. Wasser auf ohne Kohlenstoffdioxid durchzuleiten. Nach 10 min wird ebenfalls filtriert und das klare Filtrat erhitzt.

### Auswertung

Formulieren Sie die Gleichgewichtsreaktion, die diesem Versuch zu Grunde liegt.

Dieser Versuch lässt sich auf die Bildung von Kesselstein bzw. die Bildung von Tropfsteingebilden übertragen. Er beruht auf folgender Gleichung.



In Kalksteingebieten bzw. in kalkreichen Böden ist ausreichend Calciumcarbonat vorhanden. Zusätzlich herrscht im Boden stets ein hoher Partialdruck an Kohlenstoffdioxid aufgrund zahlreicher biologischer Atmungsvorgänge. Dieser bewirkt, dass nach obiger Gleichung Kalkstein zu Calciumhydrogencarbonat aufgelöst wird. Gelangt dieses angereicherte Wasser in eine Höhle mit niederem Kohlenstoffdioxidpartialdruck, so läuft die Reaktion rückwärts ab und es bilden sich Tropfsteingebilde aus Calciumcarbonat.

Ebenso verschiebt sich das Gleichgewicht in der Hitze auf die Seite des Calciumcarbonats, da Kohlenstoffdioxid entweicht. Kalkablagerungen an Heizgeräten oder in Töpfen sind die Folge davon.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, S.175, s. [9]



# Kapitel 9

## Sauerstoff und Schwefel

### 9.1 Singulett-Sauerstoff: Mallet-Reaktion

#### Geräte

- 250-ml-Gaswaschflasche mit Glasfritte
- Mehrhalskolben
- Tropftrichter
- PVC-Schlauch
- Stativmaterial

#### Chemikalien

- konzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösung (Perhydrol),  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ , ätzend, C
- Natronlauge,  $w(\text{NaOH}) = 10\%$ , ätzend, C
- Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4(\text{s})$ , gesundheitsschädlich, Xn, brandfördernd, O
- konzentrierte Salzsäure,  $w(\text{HCl}) = 36\%$ , ätzend, C

#### Durchführung

Die Apparatur wird gemäß Abb. 9.1 aufgebaut. Die Gaswaschflasche wird zuerst mit 100 ml Natronlauge gefüllt und dann 25 ml Perhydrol zugesetzt. Durch Zutropfen von Salzsäure auf festes Kaliumpermanganat wird ein kontinuierlicher Strom von Chlorgas erzeugt, der über die Fritte in die Reaktionslösung geleitet wird.

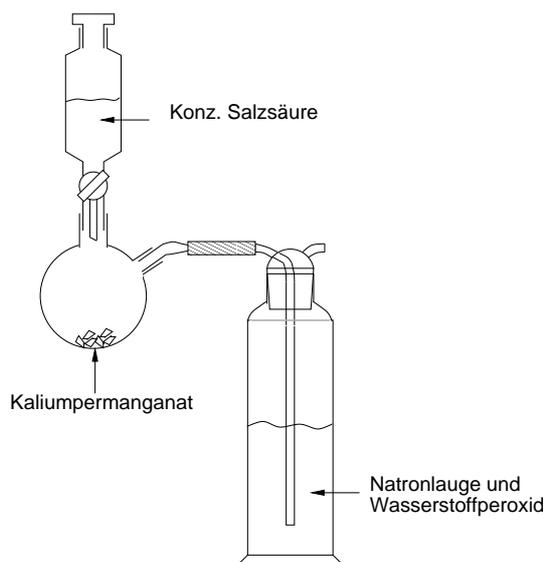


Abb. 9.1: Singulett-Sauerstoff

#### Auswertung

Formulieren Sie für die einzelnen Schritte die zugehörigen Reaktionsgleichungen.

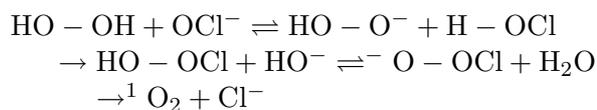
#### Theorie

Das Sauerstoffmolekül kann drei Spinzustände annehmen. Der normale Triplett-Sauerstoff ( $^3\text{O}_2$ ) besitzt jeweils ein Elektron mit gleichem Spin in den beiden antibindenden  $\Pi^*$ -Molekülorbitalen. Der energetisch höher liegende Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) hat beide Elektronen mit entgegengesetztem Spin im selben antibindenden  $\Pi^*$ -Molekülorbital, das andere bleibt leer. Die energiereichere seltenere Form des Singulett-Sauerstoffs ( $^1\text{O}_2$ ) hat wiederum jeweils nur ein Elektron in den bei-

den antibindenden  $\Pi^*$ -Molekülorbitalen. Diese besitzen aber nun entgegengesetzten Spin. Die Bezeichnung als Triplett- bzw. Singulett-Sauerstoff rührt von deren Spinmultiplizität her. Der normale Sauerstoff hat zwei ungepaarte Elektronen mit gleichem Spin. Daraus ergibt sich ein Gesamtspin von  $S = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$  und eine Spinmultiplizität von  $2S + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ . Das Ergebnis 3 erhält den Namen Triplett. Beim Singulett-Sauerstoff wird jeder Spin durch einen entgegengesetzten Spin aufgehoben, so dass der Gesamtspin  $S=0$  und die Spinmultiplizität  $= 1$  ist. Daher der Name Singulett. Die Aufteilung der Elektronen in die einzelnen Molekülorbitale zeigt ebenfalls, dass der Triplett-Sauerstoff paramagnetisch, die beiden Singulett-Formen allerdings diamagnetisch sind.

Der Übergang von der Triplett- zur Singulett-Form und zurück erfordert beide Male eine Spinumkehr. Dies ist jedoch quantenchemisch verboten. Eine Spinumkehr kann trotzdem erreicht werden, wenn bei photochemischer Anregung ein Sensibilisator verwendet wird oder wenn Singulett-Sauerstoff nicht durch Anregung des Grundzustands entsteht, sondern mit Hilfe einer chemischen Reaktion erzeugt wird. Ein erneutes Zurückfallen in den Grundzustand wird ermöglicht, indem zwei angeregte Moleküle ihre Spins austauschen oder sie mit einem beliebigen Stoßpartner austauschen können. Tauschen zwei Singulett-Sauerstoff-Moleküle ihre Spins und fallen in den Triplett-Zustand, wird ein Lichtquant der Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$  frei. Dies ist als orangerotes Leuchten zu sehen.

In diesem Versuch wird Singulett-Sauerstoff mit Hilfe einer chemischen Reaktion erzeugt. Dabei wird mit Chlor in alkalischer Lösung Hypochlorit hergestellt, das nach folgender Reaktion aus Wasserstoffperoxid den Singulett-Sauerstoff freisetzt.



## Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

## 9.2 Ozon

### 9.2.1 Bildung und UV-Absorption von Ozon

#### Geräte

- Ozonerzeugende Lampe
- Vorschaltgerät für die ozonerzeugende Lampe
- Reaktionsgefäß aus Duranglas mit 3 Anschlussstutzen (Sauerstoffzufuhr über ein U-Rohr, Silikontseptum, Auslaß über ein Glasrohr)
- UV-Handlampe
- fluoreszierender Schirm
- U-Rohr zur Blasenzeugung bei der Sauerstoffzufuhr

#### Chemikalien

- Sauerstoff, O<sub>2</sub>(g) (aus Stahlflasche)

#### Durchführung

Die Apparatur ist nach Abb. 9.2 aufgebaut. Die Sauerstoffflasche wird über einen Schlauch an das U-Rohr angeschlossen. Die Stärke des Sauerstoff-Stroms wird auf eine Blase pro s eingestellt. Die ozonerzeugende Lampe im Reaktionsrohr kann nun in Betrieb genommen werden. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass das Vorschaltgerät für die ozonerzeugende Lampe angeschlossen ist! Sie sollte nicht länger als 5 min angeschaltet bleiben. Die UV-Lampe wird so ausgerichtet, dass sie den Fluoreszenzschirm anstrahlt. Das ausleitende Glasrohr ist auf den Fluoreszenzschirm gerichtet.

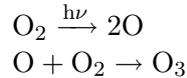
#### Auswertung

Welche Reaktion läuft im Reaktionsrohr mit der Lampe ab?

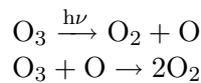
#### Theorie

Molekularer Sauerstoff wird durch UV-Strahlung ( $\lambda < 240$  nm) in Atome gespalten.

Diese reagieren mit weiteren Sauerstoff-Molekülen zu Ozon.



Das Ozonmolekül besitzt eine hohes Absorptionsvermögen für UV-Strahlung (lebensnotwendige Ozonschicht). Der Zerfall erfolgt analog seiner Bildung entweder durch Sauerstoffatome oder durch UV-Strahlung ( $\lambda < 310$  nm).



Zerfall und Bildung des Ozonmoleküls stehen also im Gleichgewicht.

### 9.2.2 Eigenschaften von Ozon

#### Geräte

- s.9.2.1
- Kaliumiodid-Stärke-Papier
- Luftballon

#### Chemikalien

- s.9.2.1

#### Durchführung

Die Apparatur wird wie in Versuch 9.2.1 in Betrieb genommen. Das ausleitende Glasrohr wird nun auf ein angefeuchtetes Kaliumiodid-Stärke-Papier und auf einen aufgeblasenen Luftballon gerichtet.

#### Theorie

Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel mit einem Standardpotential von  $E^\circ = 2,07$  V. Die oxidierende Wirkung zeigt sich durch Blaufärben von Kaliumiodid-Stärke-Papier. Selbst Gummi wird von Ozon angegriffen und

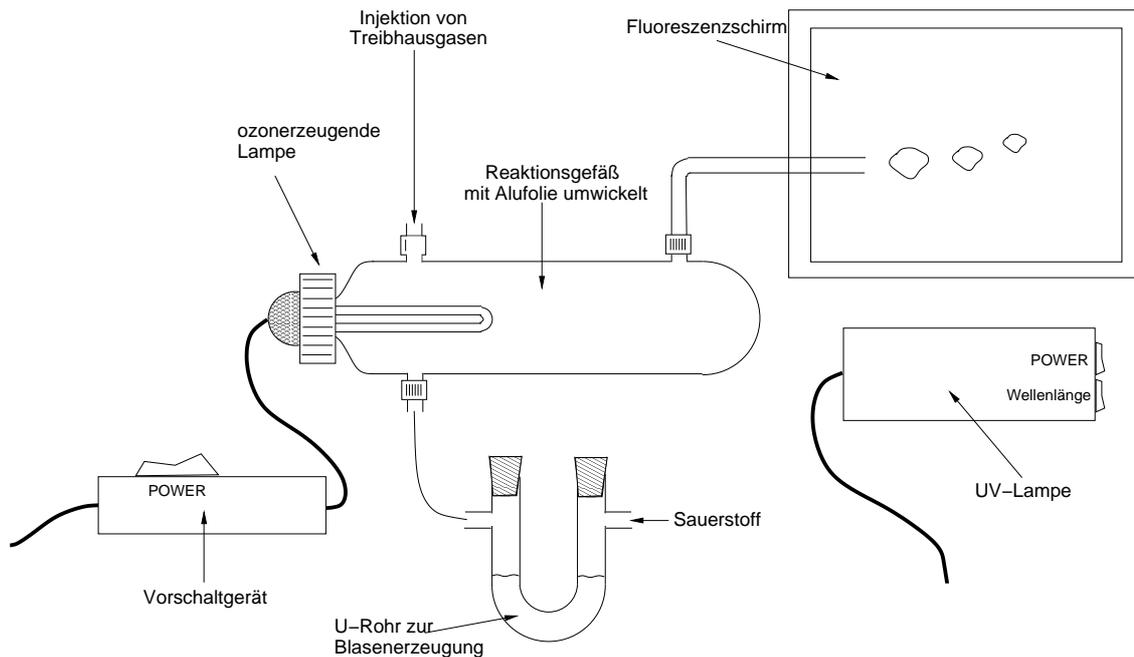


Abb. 9.2: Apparatur zur Herstellung von Ozon

macht diesen porös, was zum Schrumpfen eines aufgeblasenen Luftballons führt. In manchen Fällen platzt dieser sogar.

### 9.2.3 Ozonabbauende Wirkung von Spurengasen

#### Geräte

- s.9.2.1
- 10-ml-Spritze

#### Chemikalien

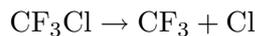
- s.9.2.1
- Halogenkohlenwasserstoffe

#### Durchführung

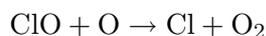
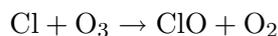
Die Apparatur wird wie in Versuch 9.2.1 in Betrieb genommen. Die Spritze wird mit 5 ml des Halogenkohlenwasserstoffs gefüllt. Nachdem die ersten Ozonwolken auf dem Fluoreszenzschirm zu erkennen sind, wird der Halogenkohlenwasserstoff langsam durch das Septum in die Reaktionsröhre gespritzt.

#### Theorie

Das Ozon wird durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) zerstört. Der erste Schritt ist die Spaltung der FCKWs durch UV-Strahlung ( $\lambda < 220 \text{ nm}$ )



Jedes Chloratom kann im Mittel 10000 Ozon-Moleküle katalytisch spalten, ohne dass UV-Strahlung notwendig ist.



#### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

## 9.3 Polymorphie von Schwefel

bei Raumtemperatur wieder in die kristalline Form umwandelt.

### Geräte

- Reagenzglas
- Reagenzglasklammer
- Becherglas mit Wasser

### Chemikalien

- Schwefelpulver, S(s)

### Durchführung

Ein Reagenzglas wird zu etwa einem Drittel mit Schwefel gefüllt. Unter ständigem Schütteln wird der Schwefel langsam erhitzt. Die Farb- und Viskositätsveränderungen werden beobachtet. Ist der Schwefel rotbraun und dünnflüssig, wird er in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gegossen.

### Theorie

Kristalliner Schwefel besitzt zwei Zustandsformen. Der rhombische Schwefel ( $\alpha$ -S, gelb,  $S_8$ -Ringe) geht bei  $95,6^\circ\text{C}$  in den monoklinen Schwefel ( $\beta$ -S, gelb,  $S_8$ -Ringe) über. Dieser Übergang ist während des Erhitzens nicht zu erkennen, allerdings sublimiert Schwefel ab  $100^\circ\text{C}$ . Bei  $119,6^\circ\text{C}$  schmilzt monokliner Schwefel. Die leichtflüssige Schmelze besteht ebenfalls noch aus  $S_8$ -Ringen ( $\lambda$ -S, gelb). Mit steigender Temperatur wird die Schmelze allmählich dunkelbraun und zähflüssig. Dabei treten zunächst niedermolekulare Schwefelringe ( $\pi$ -S,  $n=6-26$ ) auf. Am zähflüssigsten Punkt liegen hauptsächlich Schwefelketten ( $\mu$ -S, dunkelbraun,  $S_x$ -Ketten mit  $x=10^3 - 10^6$ ) vor. Bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze wieder dünnflüssig und rotbraun, da die Schwefelketten brechen. Bei  $444,6^\circ\text{C}$  ist der Siedepunkt erreicht und der Schwefeldampf schlägt sich am kühlen Reagenzglasrand nieder. Durch Abschrecken des braunen dünnflüssigen Schwefels wird die plastische Form erhalten, die sich

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.257, s. [10]

## 9.4 Ausfällen von kolloidalem Schwefel

### Geräte

- 250-ml-Becherglas
- Pappscheibe mit einem runden Loch vom Durchmesser des Becherglases, zum Abdecken des Projektors
- Overheadprojektor

### Chemikalien

- Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$
- verdünnte Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

### Durchführung

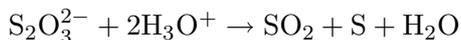
Die Pappscheibe wird auf den Overhead-Projektor gelegt. Im Becherglas werden ca 1 g Natriumthiosulfat in 100 ml Wasser gelöst und in die ausgeschnittene Fläche gestellt. Nun werden wenige ml verdünnter Salzsäure hinzugegeben.

### Auswertung

Formulieren Sie die zugehörige Reaktionsgleichung.

### Theorie

Die Reaktion, die diesem Versuch zugrunde liegt, ist eine Disproportionierungsreaktion.



Der kolloidale Schwefel erscheint im Aufficht schmutzigweiß, im Durchlicht gelbrot, weil der kurzwellige Anteil des Lichtes stärker gestreut wird.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.260, s. [10]

## 9.5 Modellversuch zur Abgasentschwefelung

### Geräte

- Mehrhalskolben
- Tropftrichter
- Schliffolive
- 2 Waschflaschen mit Einsätzen
- Rundkolben mit Waschflascheneinsatz
- Schlauchverbindungen
- Absorptionsrohr mit Aktivkohle

### Chemikalien

- Natriumsulfit  $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{s})$ , (gesundheitsschädlich, Xn; umweltgefährdend, N)  
Vor der Entsorgung die Sulfit-Lösung neutralisieren ( $\text{SO}_2$ -Bildung).
- halbkonzentrierte Schwefelsäure,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 48\%$
- Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$
- Fuchsin-Lösung,  $w = 0,01\%$

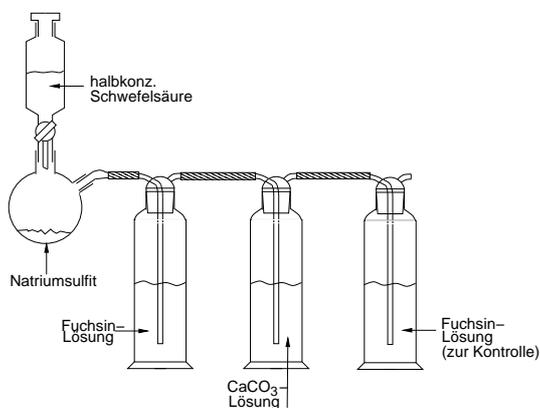


Abb. 9.3: Modell zur Abgasentschwefelung

### Durchführung

Die Apparatur wird nach Abb. 9.3 aufgebaut. Im Rundkolben wird aus festem Natriumsulfit durch Zutropfen von Schwefelsäure Schwefeldioxid entwickelt und durch die Fuchsin-Lösung (erste Waschflasche) in eine Suspension von Calciumcarbonat (zweite Waschflasche) geleitet. Die Suspension wird

derart hergestellt, dass der Kolben zu einem Drittel mit dest. Wasser gefüllt ist und ca. 0,6 g  $\text{CaCO}_3$  zugegeben werden. Die dritte Waschflasche enthält ebenfalls Fuchsin-Lösung.

### Auswertung

1. Welche Reaktion führt zur Entfärbung der Fuchsin-Lösung?
2. Was geschieht mit der trüben Calciumcarbonat-Lösung nach Durchleiten von Schwefeldioxid?
3. Wann wird auch die andere Fuchsin-Lösung entfärbt?

### Theorie

Abgasentschwefelung ist zwingend notwendig, um Umweltschäden, die durch sauren Regen hervorgerufen werden, einzudämmen. Dieser Versuch zeigt das Prinzip des Kalksteinverfahrens, bei dem  $\text{CaCO}_3$  zunächst zu  $\text{CaSO}_3$  und dann durch Oxidation zu  $\text{CaSO}_4$  umgesetzt wird.

Die Fuchsin-Lösung wird durch  $\text{SO}_2$  entfärbt und bildet dadurch Fuchsin-schweflige Säure (*Schiff'sches Reagenz*) zum Nachweis von Aldehyden.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.275, s. [10]



# Kapitel 10

## Der Wasserstoff

### 10.1 Knallgasprobe

#### Geräte

- Reagenzgläser, mit Klebeband umwickelt
- pneumatische Wanne
- Brenner

#### Chemikalien

- Wasserstoff, H<sub>2</sub> (Gasflasche)

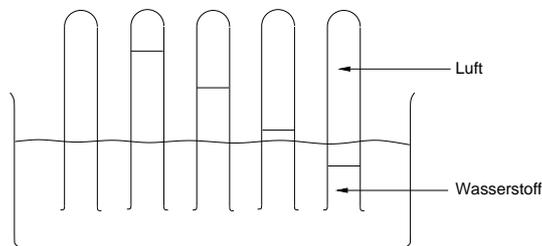


Abb. 10.1: Knallgasprobe mit unterschiedlichen Volumenverhältnissen

#### Durchführung

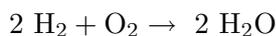
Es werden fünf unterschiedliche Knallgasmischungen hergestellt, indem immer größer werdende Mengen Wasserstoff pneumatisch vorgelegt werden. Der Rest des Reagenzglases wird dann mit Druckluft gefüllt. Das mit dem Daumen verschlossene Reagenzglas wird aus der pneumatischen Wanne entnommen und die Gase durch Drehen des Reagenzglases vermischt. Dann wird der Daumen weggenommen und die Reagenzglasöffnung nahe an die Brennerflamme gehalten.

#### Auswertung

Notieren Sie, bei welchem Mischungsverhältnis die Reaktion am heftigsten verlief?

#### Theorie

Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Knallgasreaktion.



Bei einem exakt eingestellten Sauerstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1:2 kann es zu einer heftigen Explosion kommen.

#### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.73, s. [10]

## 10.2 Brennbarkeit von Wasserstoff

### Geräte

- Standzylinder
- Kerze, an einem Stab befestigt

### Chemikalien

- Wasserstoff,  $H_2$  (Gasflasche)

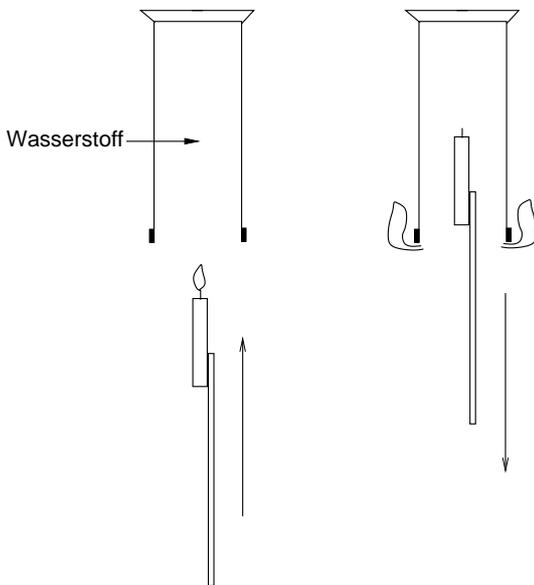


Abb. 10.2: Wasserstoff brennt, unterhält die Verbrennung aber nicht

### Durchführung

Ein Standzylinder wird pneumatisch ganz mit Wasserstoff gefüllt. Der mit einer Glasplatte verschlossene Standzylinder wird aus der pneumatischen Wanne genommen und umgekehrt so eingespannt, dass mit dem Stab und der Kerze von unten hineingefahren werden kann. Die an einem Stab befestigte brennende Kerze wird langsam von unten in den Standzylinder eingeführt und langsam wieder herausgenommen.

### Auswertung

Erklären Sie Ihre Beobachtung?

### Theorie

Beim ersten Einführen der Kerze gibt es an der Öffnung des Standzylinders eine kleine Verpuffung aufgrund des vorhandenen Knallgasgemisches und der Wasserstoff entzündet sich. Die Kerze erlischt im Standzylinder, da Wasserstoff die Verbrennung nicht unterhält. Beim Herausnehmen der Kerze entzündet sich diese wieder am brennenden Wasserstoff.

### Literatur

Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 1, S.76, s. [10]

## 10.3 Wasserstoff als Füllgas Theorie von Luftballons

### Geräte

- Luftballon
- Kerze, an einem Stab befestigt

### Chemikalien

- Wasserstoff,  $H_2$  (Gasflasche)

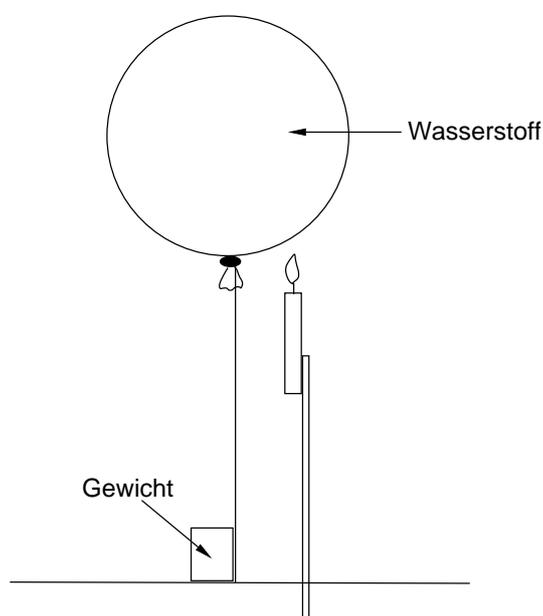


Abb. 10.3: Der Feuerball mit Wasserstoff

### Durchführung

Ein Luftballon wird auf die Größe eines Fußballs mit Wasserstoff gefüllt und mit einem Knoten verschlossen. Der Luftballon wird an einem Bindfaden befestigt und mit einer Beschwerung oder einem Stativ so fixiert, dass er etwa 50 cm über der Tischplatte des Abzugs schwebt. Die Abzugsscheibe wird heruntergelassen und der Luftballon mit einer an einem Stab befestigten Kerze angezündet. Die einzelnen Schritte sollten zügig durchgeführt werden, da sich nach einiger Zeit an der äußeren Gummihaut aufgrund der Wasserstoffdiffusion ein Knallgasgemisch bildet.

Der beim Anzünden auftretende dumpfe Knall ist auf das oben erwähnte Knallgasgemisch zurückzuführen, das durch Diffusion des Wasserstoffs an der äußeren Gummihaut entsteht. Der restliche Wasserstoff verbrennt mit großer Flamme.

### Literatur

Skript zum AzuDuvEx-Kurs 2002: Wasserstoffversuche, s. [16]

## 10.4 Darstellen von Wasserstoff durch Reaktion von Wasser mit Magnesium

### Geräte

- Standzylinder
- pneumatische Wanne
- gewinkeltes Glasrohr
- Stopfen mit Loch
- schwerschmelzbares Reagenzglas
- Magnesiumrinne oder -schiffchen
- Tropfpipette
- Brenner

### Chemikalien

- Sand
- Magnesiumspäne, Mg

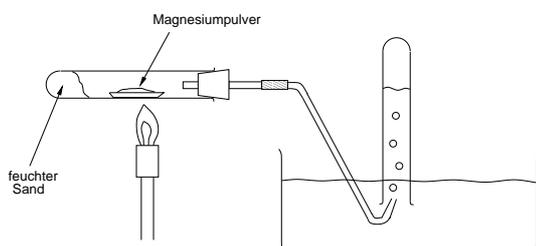


Abb. 10.4: Reduktion von Wasser mit Magnesiumspänen

### Durchführung

Das Reagenzglas wird ca. 3 cm hoch mit Sand gefüllt. Mit einer Pipette wird so viel Wasser auf den Sand gegeben, dass dieser ihn aufsaugt, ohne wegzufließen. Die Seitenwände des Reagenzglases sollten dabei trocken bleiben. In die Mitte des Sandes wird mit einem langen Holzspan ein tiefes Loch gestochen, damit sich später keine Dampfblasen bilden können, die den Sand wegdrücken. Das Reagenzglas wird schwach geneigt eingespannt und die mit zwei vollen Spatellöffeln gefüllte Magnesiumrinne in das Reagenzglas geschoben. Die Magnesiumspäne werden zunächst an der

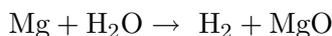
dem Sand abgewandten Seite zum Glühen erhitzt. Dann wird der Sand mit fächernden Bewegungen erhitzt, so dass der entstehende Wasserdampf über das glühende Magnesium strömt und reagiert. Die Heftigkeit der Reaktion kann über die Wasserdampferzeugung gesteuert werden. Das entstehende Gas wird pneumatisch in einem Reagenzglas aufgefangen. Bevor das Heizen beendet wird, muss der Stopfen abgenommen werden (Vorsicht! sehr heiß).

### Auswertung

Formulieren Sie die zugehörige Reaktionsgleichung.

### Theorie

In einer Redoxreaktion reagieren Magnesium und Wasser zu Wasserstoff und Magnesiumoxid.



### Literatur

Skript zum AzuDuvEx-Kurs 2002: Wasserstoffversuche, s. [16]

## 10.5 Hitzespaltung des Wassers

### Geräte

- 500-ml-Erlenmeyerkolben mit dreifach durchbohrtem Stopfen
- 2 Hörnerelektroden, die in die Stopfenöffnung passen
- Gasableitungsrohr
- pneumatische Wanne
- Reagenzglas
- Hochspannungstrafo mit vorgeschaltetem Regeltrafo
- Siedesteinchen
- Brenner

### Chemikalien

- Wasser

### Durchführung

Die Apparatur wird, wie in Abb. 10.5 gezeigt, aufgebaut. Das Wasser im Erlenmeyerkolben wird zum Sieden erhitzt (Siedesteinchen) und sobald alle Luft verdrängt ist, wird die Funkenstrecke zwischen den Elektroden erzeugt. In einer min entstehen so etwa fünf ml Knallgas, das durch Entzünden an einer Flamme nachgewiesen wird.

### Theorie

Diese Reaktion zeigt die Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen. Dafür müssen die entsprechenden äußeren Bedingungen gegeben sein. In diesem Beispiel ist ein Lichtbogen erforderlich, um die Knallgasreaktion umzukehren.

### Literatur

Skript zum Demo-Praktikum AC, alte Version, s. [6]

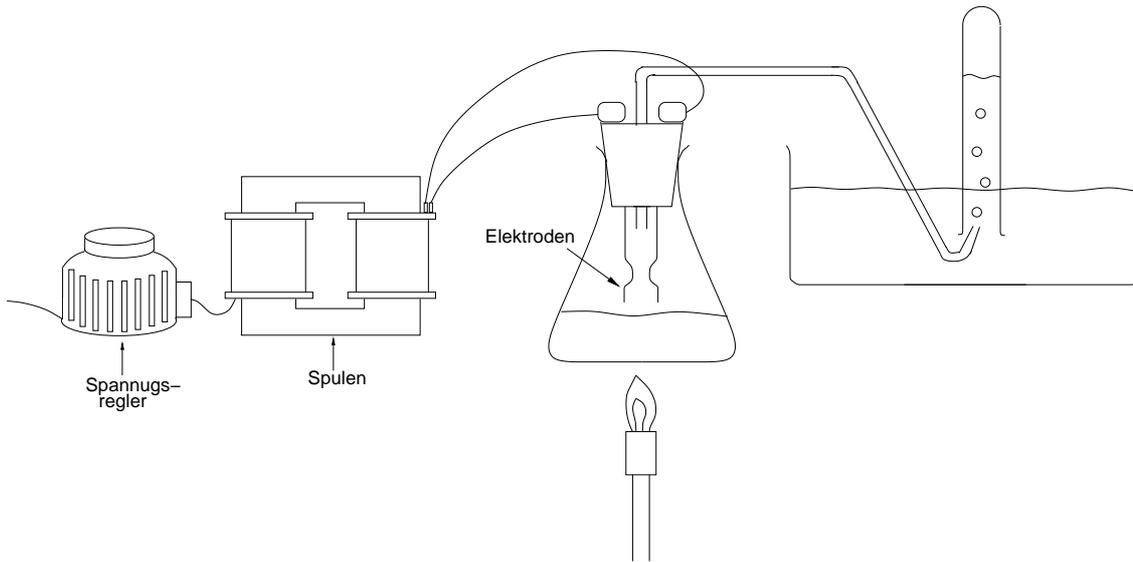


Abb. 10.5: Wasserspaltung mit Hochspannung

## 10.6 Die Donnerbüchse

### Geräte

- Blechbüchse (500-1000 ml) ohne Deckel und mit einem 1-2 mm großen Loch im Boden

### Chemikalien

- Wasserstoff,  $H_2$  (aus der Gasflasche)

Flamme in die Dose und entzündet das Knallgasgemisch. Die Dose wird mit einem lauten Knall nach oben geschleudert.

### Literatur

Chemische Schulexperimente, Keune Boeck, Band 1, S.17, s. [11]

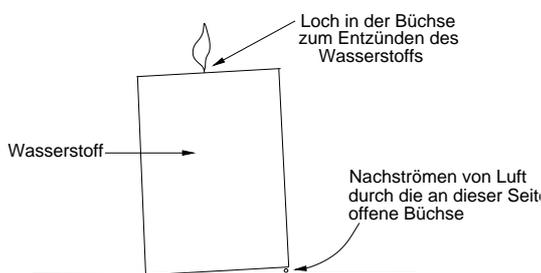


Abb. 10.6: Die Donnerbüchse

### Durchführung

Die Dose wird mit dem Boden nach oben auf den Tisch gestellt und von unten mit mäßigem Wasserstoffstrom gefüllt. Das obere Loch wird während des Füllens verschlossen. Bei zu starkem Wasserstoffstrom kann es zu Verwirbelungen kommen, wobei auch Sauerstoff mit in die Dose gelangt und ein Knallgasgemisch schon zu Beginn vorhanden sein kann. Ist die Dose ganz mit Wasserstoff gefüllt, wird überprüft, ob sie von unten Luft nachziehen kann. Andernfalls wird z.B. ein Streichholz unter den Dosenrand gelegt. Das Loch im Boden wird nun geöffnet und der ausströmende Wasserstoff sofort entzündet. Der Experimentator tritt sofort zur Seite!

### Theorie

Der Wasserstoff brennt zunächst ruhig ab und Luft strömt von unten nach. An der Grenze zum Wasserstoff bildet sich ein Knallgasgemisch. Diese Zone wandert in der Dose langsam nach oben. Nach einiger Zeit schlägt die