

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007



Protokoll zum Experimentalvortrag

Gase im Mikromaßstab

von Stefan Purkl

Ziel des Vortrags ist es, experimentelle Alternativen im Umgang mit Gasen aufzuzeigen, damit im Hinblick auf Stundenreduktion und Mittelkürzung, apparativ aufwendige und chemikalienintensive Versuche nicht ersatzlos gestrichen werden.

Zu fordern sind deshalb, Geräte und Praktiken, die Vor- und Nachbereitungszeit sowie den Chemikalienverbrauch minimieren und die Durchführung von Experimenten mit Gasen erleichtern.

Durch Miniaturisierung laborüblicher Gasentwickler und Verwendung von Einweg-Injektionspritzen aus Kunststoff soll gezeigt werden, wie kleine Gasportionen, rational und einfach erzeugt, gehandhabt und zur Reaktion gebracht werden können.

Experimentell ist der Vortrag in zwei Teile gegliedert:

Teil 1

Hier sollen die Techniken bei der Gaserzeugung in miniaturisierten Gasentwicklern [1] vorgestellt und, im Vergleich mit laborüblichen Standardmethoden, die Vorteile, die sich unter Ausnutzung dieser experimentellen Alternative ergeben, demonstriert werden.

V1 Darstellung von Chlorgas

- a) laborübliche Methode
- b) miniaturisierte Variante

V2 Darstellung von Sauerstoff

V3 Knallgasexplosion

V4 Kochsalzsynthese

- a) laborübliche Methode
- b) miniaturisierte Variante

Teil 2

Hier wird ein Ausschnitt aus dem breiten Anwendungsspektrum miniaturisierter Experimente mit Gasen gezeigt.

V5 Reaktion von Natrium in Wasser

V6 Darstellung von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren

V7 Darstellung von Singulett-Sauerstoff

1. Teil

Verwendet man keine Stahlflaschen zur Entnahme von Gasen, so ist man gezwungen, diese in sog. Gasentwicklern unter hohem Zeitaufwand selbst herzustellen.

Darstellung von Chlorgas

Am Beispiel der Chlordarstellung sollen Aufbau und Funktionsweise von laborüblichen und anschließend von miniaturisierten Gasentwicklern erläutert werden.

Reaktionsgleichung:



a) Darstellung in laborüblichem Gasentwickler:

Versuchsdurchführung (V1 a):

In einem Stickstoffkolben werden 15 g KMnO_4 vorgelegt. Durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich wird konzentrierte Salzsäure zugetropft. Das entstandene Chlorgas kann in einer pneumatischen Auffangvorrichtung aufgefangen oder direkt der Reaktion zugeführt werden.

Waschflaschen als Rückschlagsicherung sind dabei unerlässlich, vor allem, wenn zur Trocknung des entwickelten Gases Schwefelsäure verwendet wurde. (Denn: Wird Schwefelsäure ins Reaktionsgefäß zurückgezogen kann es zu heftigen Explosionen kommen.)

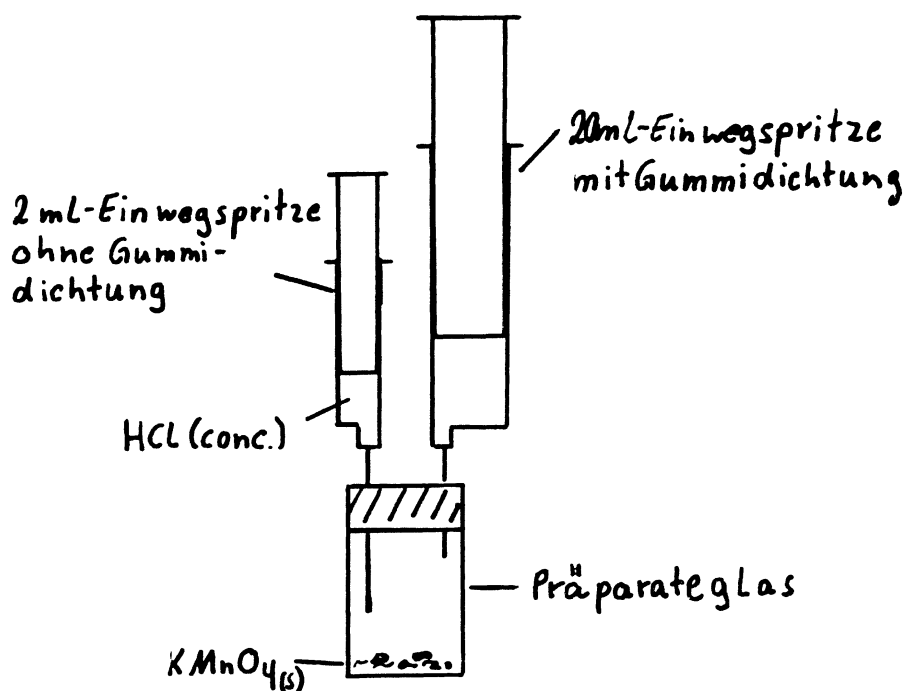
Oft ist es jedoch möglich, den apparativen Aufwand für die Erzeugung von Gasen zu minimieren und damit Chemiekalienverbrauch (→Umweltschutz) sowie Vor-und Nachbereitungszeit zu minimieren.

b) Darstellung in miniaturisiertem Gasenwickler:

Versuchsdurchführung (V1 b):

Vorgelegt werden 0,4 g KMnO_4 in einem Präparateglas. Aus einer 2 ml Einwegspritze wird konzentrierte Salzsäure zugetropft. In einer leichtgängigen 20 ml Kunststoffspritze wird das entstandene Chlorgas aufgefangen und kann in dieser Form leicht gehandhabt werden, um es schließlich in vorgesehenen Versuchen einzusetzen.

Verwendeter Aufbau:



Die klassischen Gerätschaften eines Gasentwicklers werden wie folgt ersetzt:

Tropftrichter (mit Druckausgleich) → 2 ml Spritze (ohne Gummidichtung)

Stickstoff- od. Zueihalskolben → Präparateglas mit Gummistopfen

Magnetrührer und Rührfisch → entfällt, da maximale Diffusionswege kurz

Pneumatische Wanne → 20ml Spritze (mit Gummidichtung)

Analog zur Darstellungsweise von Chlorgas, können so folgende Gase in miniaturisierten Gasentwicklern leicht erzeugt werden:

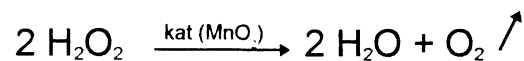
Tabelle:

gewünschtes Gas	Fester Reaktant im Gasentw. vorgelegt	Reaktant in flüssiger Phase tropfenweise hinzugeben	Stoppen der Reaktion
Wasserstoff	Zink (granuliert)	Salzsäure (conc.)	Reaktionsgemisch mit Wasser verd.
Kohlendioxid	$\text{NaCO}_3(\text{s})$	Salzsäure (halbconc.)	analog Wasserstoff
Chlorwasserstoff	$\text{NaCl}(\text{s})$	Schwefelsäure (conc.)	analog Wasserstoff
Schwefelwasserstoff	$\text{FeS}(\text{s})$	Salzsäure (halbconc.)	NaOH -Lösung ($c = 2 \text{ mol/l}$)
Ammoniak	$\text{NaOH}(\text{s})$	Ammoniak-Lösung ($w = 25\%$)	analog Wasserstoff
Ethin	$\text{CaC}_2(\text{s})$	Wasser	Aktivkohleröhrchen aufsetzen
[Sauerstoff]	Braunstein-tabletten	Wasserstoffperoxid ($w = 30\%$)	analog Wasserstoff

Problem: Sauerstoffdarstellung

Eine Standardmethode zur Herstellung von Sauerstoff ist die katalytische Zersetzung einer H_2O_2 -Lösung mittels Braunstein (pulverisiert).

Reaktionsgleichung:



Die Zersetzungsreaktion verläuft unter stürmischer Gasentwicklung, und ist schlecht zu kontrollieren.

Die Ausbildung einer Schaumkrone verhindert den Gebrauch dieser Standardmethode in miniaturisierten Gasentwicklern.

Ausweg:

Unter Verwendung von Braunsteinkatalysatortabletten ist die oben geschilderte Zersetzungsreaktion auch in miniaturisierten Gasentwicklern durchführbar [2]. Die Gasentwicklung verläuft gleichmäßig und kontrolliert.

Versuchsdurchführung (V2):

In einem Präparateglas wird eine Braunsteinkatalysatortablette vorgelegt und aus einer 2 ml Spritze Wasserstoffperoxidlösung (30%) hinzuge tropft.

Aufgefangen wird der entstandene Sauerstoff in einer 20 ml Spritze mit Gummidichtung.

Herstellung von Braunsteinkatalysatortabletten:

Zu einem Massenanteil Braunstein werden zwei Massenanteile Zement gegeben und mit Wasser angerührt
Anschließend läßt man die Masse in leeren Tablettenhüllen aushärten.

Ein Vorteil, der sich zusätzlich durch die Verwendung von Katalysatortabletten ergibt, ist, daß die Tabletten nach der Reaktion nur abgewaschen und getrocknet werden müssen, um anschließend bequem Wiederverwendung zu finden.

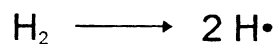
Wie leicht nicht nur reine Gase sondern auch Gasgemische in stöchiometrischen Verhältnis hergestellt werden können, soll am Beispiel der Knallgasexplosion demonstriert werden.

Die Knallgasexplosion

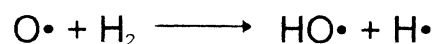
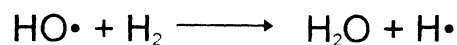
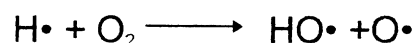
Ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff reagiert in Gegenwart von Katalysatoren (Pt) oder erhöhter Temperatur explosionsartig [3].

Es findet dabei folgende Kettenreaktion statt:

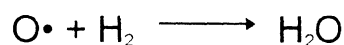
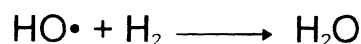
Startreaktion:



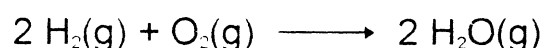
Kettenreaktion:



Kettenabbruchreaktion:



Die Reaktionsgleichung kann wie folgt formuliert werden:



Optimale Ergebnisse erhält man demnach, wenn die Gase Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis **2 : 1** zur Reaktion gebracht werden.

Versuchsdurchführung (V3):

In einem miniaturisierten Gasentwickler wird zu einer Zinkgranalie conc. Salzsäure gegeben. Die erste Fraktion des entstandenen Wasserstoffs wird verworfen und anschließend können 10 ml reines Gas entnommen werden. In einem zweiten Gasentwickler wird analog Sauerstoff entwickelt und 5 ml davon in der mit Wasserstoff gefüllten Spritze gesammelt. Das so entstandene Knallgasgemisch zündet man in einem mit Seifenlösung gefüllten Stahlriegel. (Achtung: Schutzscheibe!)

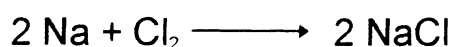
Anmerkung:

Als Kontrast sollte man auch die Reaktion eines nicht stöchiometrischen Gasgemisches zeigen.

Die Kochsalzsynthese

Das Beispiel der Kochsalzsynthese aus den Elementen ist ein geeignetes Beispiel zu zeigen, wie einfach die entwickelten Gase (im Gegensatz zur laborüblichen Methode) gehandhabt und zur Reaktion gebracht werden können

Reaktionsgleichung:



a) Laborübliche Synthese:

Das Chlorgas wird dem Gasentwickler entnommen und entweder in eine pneumatische Auffangvorrichtung eingeleitet oder, wie Versuch 4a zeigt, direkt der Reaktion zugeführt [4].

Das Natrium wird im Verbrennungsrohr bis zur Schmelze erhitzt und im Chlorstrom verbrannt.

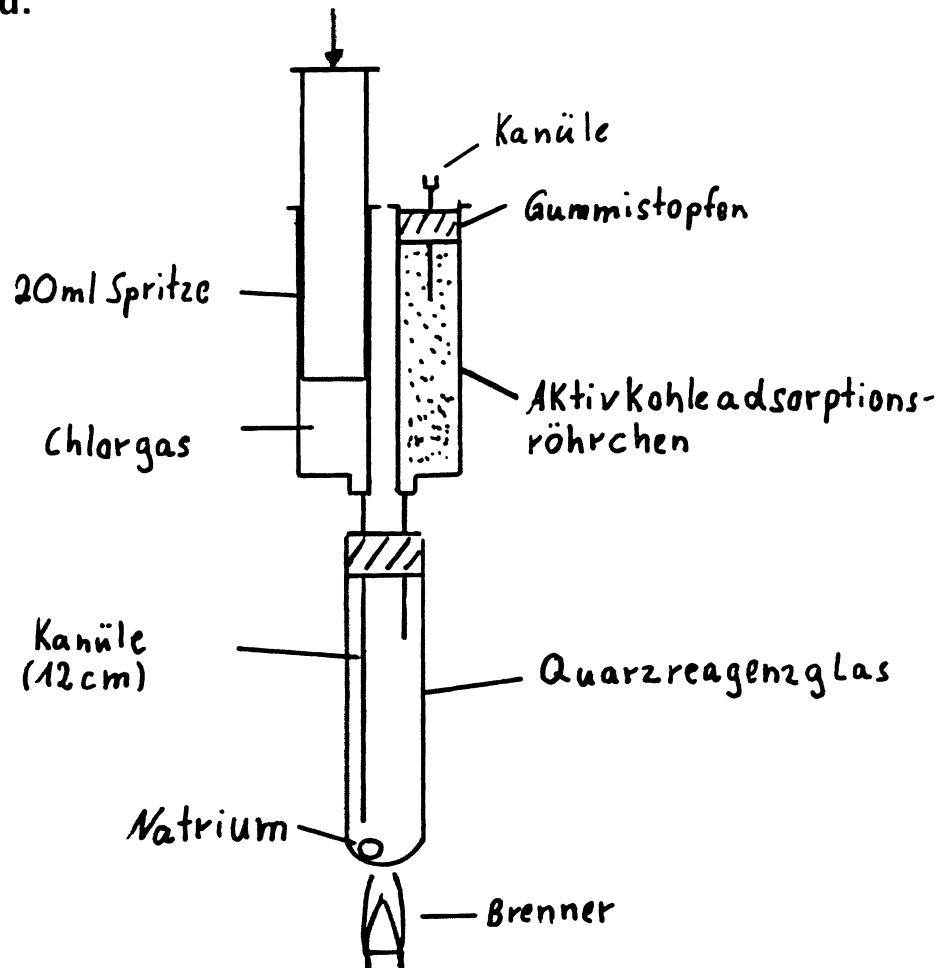
Miniaturisierte Synthese [5] :

Versuchsdurchführung (V4 b):

Eine mit Chlorgas gefüllte Spritze wird dem Gasentwickler entnommen. Das Gas wird durch eine 12 cm lange Kanüle über ein geschmolzenes Stück Natrium geleitet.

Die Verbrennung sollte in einem Quarzreagenzglas stattfinden, da selbst Duranglas unter diesen Bedingungen springt.

Versuchsaufbau:



Vorteile durch Miniaturisierung der Synthese:

Durch die Reduzierung des apparativen Aufwandes wird der Blick des Beobachters auf das eigentliche Reaktionsgeschehen gelenkt.

Es gelingt die methodisch- didaktische Entkopplung der Gaserzeugung von der zu demonstrierenden Reaktion. Dadurch gewinnt die Reaktion an Transparenz.

Für die experimentellen Ergebnisse erweist sich der leicht einzustellende Chlorstrom als vorteilhaft.

Unter Verwendung geringster Chemikalienmengen kann auf einen Abzug verzichtet werden.

(Voraussetzung ist allerdings eine geschlossene Apparatur unter Verwendung von Aktivkohleadsorptionsröhrchen)

Der Zeitaufwand für das Aufbauen, Zerlegen, Belüften und Säubern der Apparatur verringert sich drastisch.

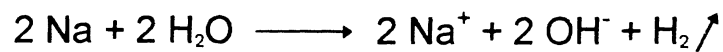
2. Teil

Die Reaktion von Natrium in Wasser ist ein in der Schule oft gezeigtes Standardexperiment. Man verwendet eine pneumatische Wanne und führt ein Stück Natrium (mittels Natriumlöffel) von unten her in einen mit Wasser gefüllten Standzylinder ein. Der entstandene Wasserstoff wird entzündet.

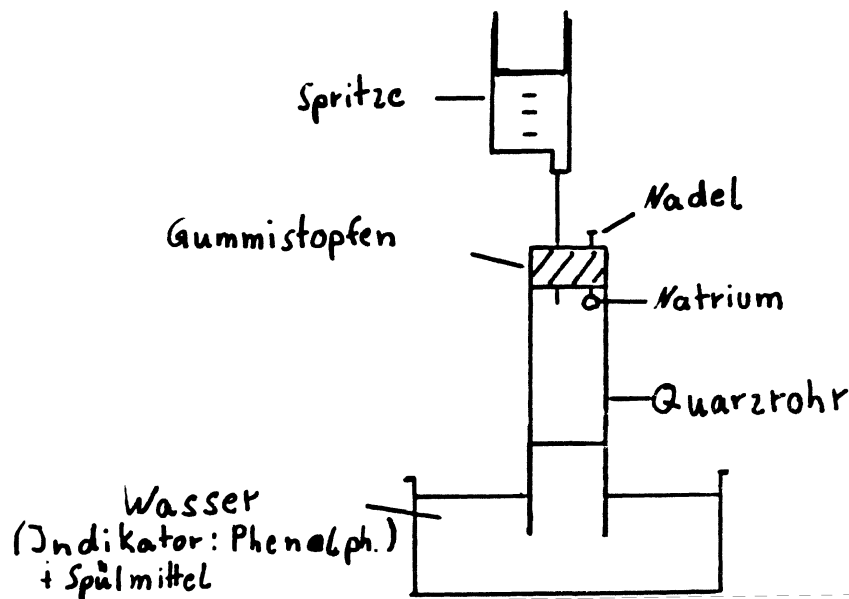
Es soll im folgendem Versuch eine elegante Variante der schulüblichen Standardmethode gezeigt werden.

Reaktion von Natrium in Wasser

Reaktionsgleichung:



Versuchsaufbau:



Versuchsdurchführung (V5):

Eine Kristallisierschale wird mit Wasser, dem etwas Spüli und Indikatorlösung (Phenolphthalein) zugegeben wurde, gefüllt. In das Wasser taucht ein schwerschmelzbares Verbrennungsrohr ein.

Ein Gummistopfen wird nun mit einer Stecknadel durchstoßen, so daß ca. 1 cm der Stecknadel auf der anderen Seite hervortritt. Auf die Spitze wird nun ein frisch entzündetes Stück Natrium (reiskorngroß) gespießt und mit dem so präparierten Stopfen die verbleibende obere Öffnung des Rohres verschlossen. Mit einer Spritze zieht man die Luft aus dem Rohr, wobei die Wassersäule ansteigt, bis sie das Natriumstück erreicht.

Infolge der Reaktionswärme schmilzt das Metall und fällt in die Lösung, die sich infolge der alkalischen Reaktion violett färbt. Durch die Wasserstoffentwicklung sinkt auch der Wasserspiegel wieder ab.

Der entwickelte Wasserstoff kann in einer Spritze aufgezogen, und in dieser Form folgende Eigenschaften leicht demonstriert werden:

-Wasserstoff besitzt eine geringere Dichte als Luft

Ein Stück Gummischlauch wird in eine Seifenblasenlösung getaucht und an die Kanüle der mit Wasserstoff gefüllten Spritze gesteckt und so eine Seifenblase erzeugt. Die Blase wird vom Schlauchende geblasen und steigt nun aufgrund des Dichteunterschiedes im Raum auf.

-Wasserstoff ist ein hochentzündliches Gas

Das aufgefangene Gas kann am Schlauchende, mit viel Übung auch die schwebende Blase (eindrucksvoller), entzündet werden.

(Anmerkung: Auch die reduktive Eigenschaft ist an einem oxidierten heißen Kupferblech gut zu zeigen)

Am Beispiel der Ammoniaksynthese soll gezeigt werden, daß unter Verwendung geringer Gasmengen die miniaturisierte Simulation großtechnischer Prozesse möglich ist.

Die miniaturisierte Simulation der großtechnischen Darstellung von Ammoniak nach dem Haber-Bosch-Verfahren

Hintergrund:

Bei der großtechnischen Darstellung von Ammoniak setzt man ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff ein [6].

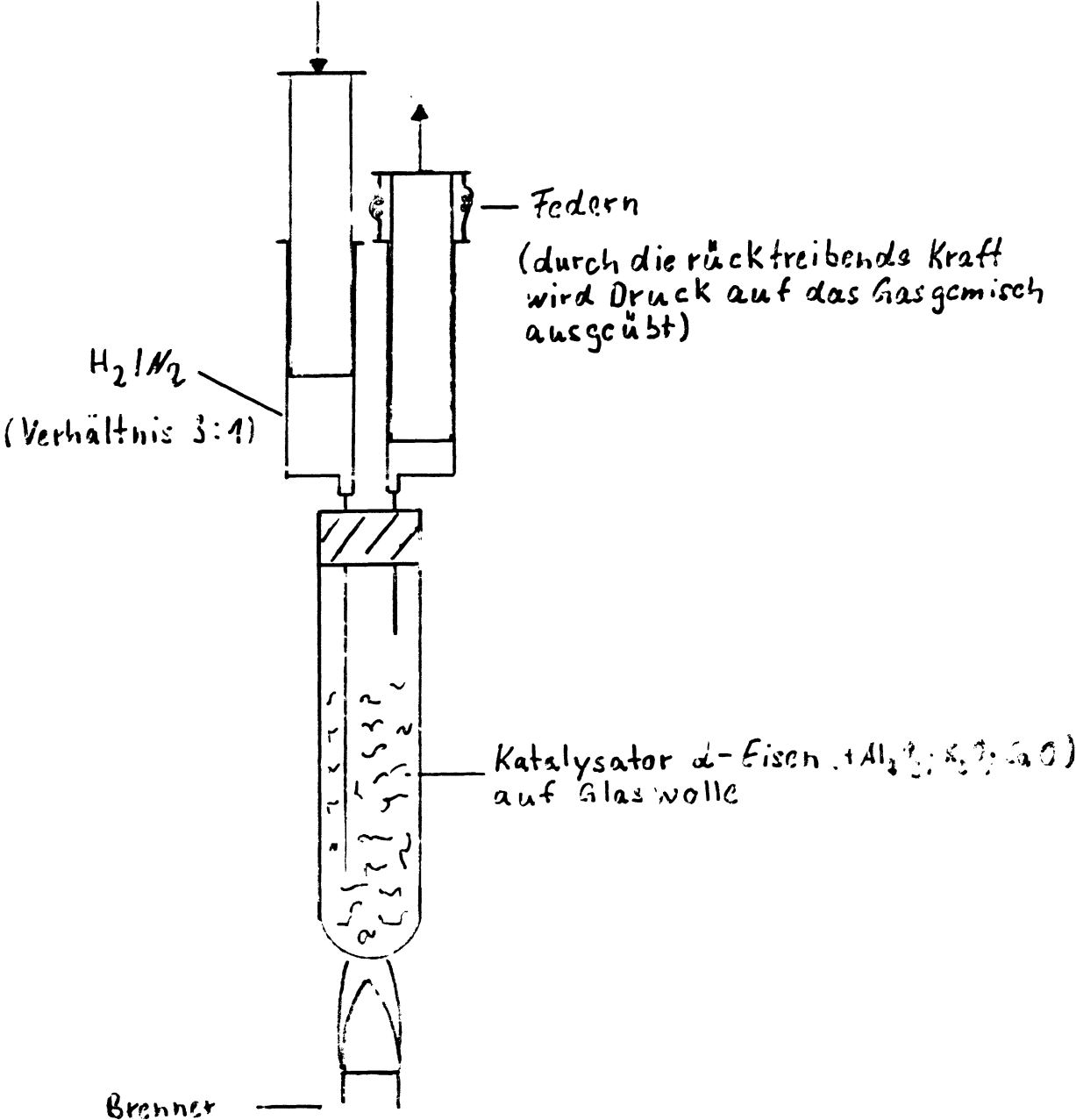
Die Synthese erfolgt nach der Reaktion:



Die Reaktion ist exotherm und läuft unter Volumenabnahme ab. Nach dem Prinzip von Le Chatelier läßt sich das Gleichgewicht durch Temperaturerniedrigung und Druckerhöhung in Richtung NH_3 verschieben.

In der Technik verwendet man daher hohe Drücke (200 bar) und niedrige Temperaturen (500 C^0). Damit die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen genügend groß ist, werden Katalysatoren (α -Eisen; Promotoren: Aluminium-, Calcium-, Kaliumoxid) eingesetzt.

Diese Bedingungen werden in folgendem apparativen Aufbau simuliert:



Vorbereitung:

Herstellen des Gasgemisches

2 Spritzen werden mit jeweils 15 ml Wasserstoff aus einem Gasentwickler gefüllt. Anschließend fügt man noch je 5 ml Stickstoff hinzu.

Der Stickstoff wird aus einer gesättigten Ammoniumchlorid- (5 ml) und Natriumnitritlösung (5 ml) hergestellt [7]. Da das Reaktionsgemisch erwärmt werden muß, ist die Reaktion im Reagenzglas durchzuführen.

Herstellung des Katalysators [8]

2 g Eisenpulver (reinst, reduziert), 0,5 g Aluminiumoxid, 0,25 g Calciumoxid und 0,75 g Kalziumnitrat werden im Mörser verrieben und in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas erhitzt. Nach heftig einsetzender Reaktion wird das Gemenge noch einige Minuten durchgeglüht und anschließend im Mörser zerkleinert. Der Katalysator ist nun einsatzfertig

Versuchsdurchführung (V6):

Die oben skizzierte Apparatur wird zunächst mit 30ml des Gasgemisches kräftig gespült. Ca. 10 ml sollten in der aufgesteckten Injektionsspritze verbleiben. Erst danach wird auch die Spritze mit den Federn aufgesetzt. Man erhitzt nun den Katalysator bis zur Rotglut. Hierbei dehnt sich das Gasgemisch im Reaktionsgefäß aus. Zusätzlich düst man die restlichen 10 ml des Gasgemisches hinzu. An der Auslenkung der am Stempel befestigten Federn kann der sich aufbauende Druck in der Apparatur sichtbar gemacht werden.

Achtung:

Da sich in der Apparatur ein Überdruck aufbaut, ist der Gummistopfen unbedingt mit einer Federsicherung zu versehen.

Nach ca. 1 -2 min kann die Reaktion abgebrochen werden. Entlastet man den Stempel der Injektionsspritze, drücken die Federn das Gasgemisch wieder in diese zurück.

Die in der Injektionsspritze befindliche Menge an synthetisiertem Ammoniak reicht aus, um über seine basische Reaktion in wässriger Lösung mit Hilfe eines Indikators nachgewiesen zu werden.

Anmerkung:

Auch ein angefeuchtetes Stück Indikatorpapier eignet sich zum Nachweis.

Die Verwendung des wesentlich empfindlicheren Nessler-Reagenz ist nicht nötig, zumal bei der Entwicklung des Stickstoffs auch Spuren von Ammoniak entstehen und eine Blindprobe des eingesetzten Gasgemisches somit positiv ausfallen könnte.

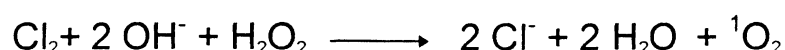
Als Anregung:

Die Übertragung des Versuchs „Darstellung von Singulett-Sauerstoff“ aus dem Anorganischen-Grundpraktikum in den Miniaturmaßstab

Darstellung von Singulett-Sauerstoff

Bei der Reaktion von Chlor mit einer alkalischen Wasserstoffperoxid Lösung entsteht elektronisch angeregter Sauerstoffs, sog. Singulett-Sauerstoff.

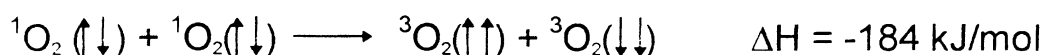
Reaktionsgleichung:



Das, bei dunkel adaptiertem Auge, sichtbare rote Lumineszenzlicht entsteht dabei im wesentlichen durch folgenden Vorgang:

Zwei ${}^1\text{O}_2$ Moleküle fallen durch Elektronenaustausch ohne Spinumkehr in den Grundzustand zurück.

Reaktionsgleichung:



Die bei diesem Prozeß freiwerdende Energie wird in Form eines Lichtquants der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ abgegeben.

Versuchsdurchführung (V7):

In ein Reagenzglas wird eine alkalische Wasserstoffperoxidlösung [9] gegeben. Durch eine 12 cm lange Kanüle wird 20 ml Chlorgas in die Lösung gedüst. In einem abgedunkelten Raum ist rotes Chemolumineszenzlicht zu sehen

Literatur

- [1] V. K. Obendrauf, Chem. unserer Zeit 1996, 30, 118-125
- [2] A. Neuhäuser, Naturwiss.- Unterricht Chem. 1992, 3, Heft 14, 46
- [3] A. F. Holleman und E Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie.
- Verlag Walter de Gruyter, Berlin - New York 1985
- [4] R. Flügel, Phywe- Schriftenreihe, Die Chemie in Versuchen,
Anorganische Chemie Industrie-Druck GmbH Verlag, Göttingen **1971**.
- [5] V. K. Obendrauf, Chem. unserer Zeit 1996, 30, 122
- [6] A. F. Holleman und E Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie.
- Verlag Walter de Gruyter, Berlin - New York 1985
- [7] H. Boeck, J. Elsner, R. Kuhnert und V. Mirches, Chemische
Schulexperimente - Verlag Harri Deutsch Thun, Frankfurt/M. 1978,
Band 3, 120-121
- [8] A. Reimann, Prax. Naturwiss. - Chem. 1993, 42, Heft 8, 24-25