

Ausarbeitung
zum Experimentalvortrag

Halogenverbindungen im Alltag

im WS 05/06
Leitung: Dr. P. Reiß

vorgelegt von:
Julia Böcher
Steinweg 4
35096 Weimar
e-mail: julia.boecher@gmx.de

Inhaltsverzeichnis

<u>Thema</u>	<u>Seite</u>
Einleitung	3
Eigenschaften der Halogene	3
Die Verbindungen des Fluors und deren Verwendung	4
Die Verbindungen des Chlors und deren Verwendung	9
Die Verbindungen des Broms und deren Verwendung	18
Die Verbindungen des Iods und deren Verwendung	25
Schulische Relevanz	29
Literatur	31

Einleitung

Kaum eine Elementgruppe hat einen so schlechten Ruf in der Bevölkerung wie die siebte Hauptgruppe, die Halogene. Diese Einstellung gegenüber den Halogenen und deren Verbindungen dürften wohl auf die vielen negativen Ereignisse in der Halogenchemie zurückzuführen sein, wie Chlorgasunfälle in Schwimmbädern, die atmosphärenscheidende Wirkung von FCKWs und die Freisetzung von Dioxinen, die bei der Verbrennung von chlorhaltigen Substanzen entstehen.

Dabei ist den meisten Menschen jedoch die Fülle der Halogenverbindungen, die uns täglich im Alltag begegnen und deren Unersetzlichkeit nicht bewusst. Denn Halogenverbindungen sind in unserem Alltag allgegenwärtig, sei es in Form der fluoridierten Zahncreme, des iodierten und fluoridierten Speisesalzes (NaCl), oder in Form der teflonbeschichteten Bratpfanne.

Im Rahmen dieses Vortrags möchte ich einerseits die Allgegenwärtigkeit und den großen Nutzen der Halogenverbindungen verdeutlichen, aber auch auf Risiken und schädliche Wirkung einiger spezieller Verbindungen hinweisen. Aufgrund der Fülle der Halogenverbindungen kann ich keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, sondern werde lediglich einen Ausschnitt aus der großen Palette dieser Verbindungen bearbeiten.

Eigenschaften der Halogene

Der Begriff Halogen leitet sich aus dem griechischen Wort *Halos* für Salz ab. Frei übersetzt bedeutet das Wort Halogen soviel wie Salzbildner.

Die Halogene gehören zur Stoffklasse der Nichtmetalle und zählen zu den reaktionsfähigsten Elementen des Periodensystems überhaupt. Der Grund hierfür ist ihre Elektronenkonfiguration. Sie besitzen 2 s- und 5 p- Elektronen. Ihnen fehlt somit nur ein Elektron zum Erreichen der Edelgaskonfiguration. Sie liegen aufgrund dessen nie atomar vor, sondern elementar immer als zweiatomige Moleküle. Fluor ist bei Raumtemperatur ein hellgelbes Gas. Auch Chlor liegt als Gas (grün) vor. Brom ist bei Raumtemperatur eine leicht verdampfende, braune Flüssigkeit und Iod ein leicht zu sublimierender, violetter Feststoff. Dieses Verhalten ist auf den hohen Dampfdruck der Elemente zurückzuführen.

Mit anderen Elementen können die Halogene aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration kovalente Bindungen eingehen und so die Edelgaskonfiguration erreichen. Ebenfalls Edelgaskonfiguration erreichen die Halogene durch die Bildung einfach geladener Anionen. Aufgrund dessen sind die Halogene starke Oxidationsmittel. Dabei nimmt die Oxidationskraft, die natürlich mit der

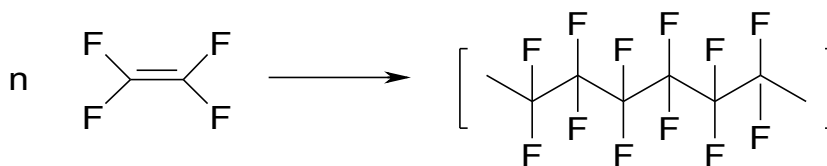
Elektronegativität korreliert, von Fluor über Chlor und Brom zu Iod ab.

Hierbei ist zu erwähnen, dass Fluor die höchste Elektronegativität aller Elemente des PSE besitzt. Daher kommt Fluor auch nur mit der Oxidationsstufe -1 in Verbindungen vor. Es reagiert direkt mit allen Elementen außer Helium, Neon, Argon und Stickstoff. Chlor, Brom und Iod kommen in den Oxidationsstufen 0 , -1 , $+3$, $+5$ und $+7$ vor. Aufgrund ihrer großen Reaktivität kommen die Halogene in der Natur nur in gebundener Form und nie elementar vor.

Auch das Element Astat zählt zu den Halogenen. Da jedoch sämtliche Isotope des Astats dem radioaktiven Zerfall unterliegen und das stabilste Isotop eine Halbwertszeit von nur 8,3 Stunden besitzt, spielt die Chemie des Astats hier keine Rolle.

Die Verbindungen des Fluors und deren Verwendung

Eine der in unserem Alltag weit verbreitetsten Fluorverbindungen ist wohl das **Polytetrafluorethen (PTFE)**, besser bekannt unter dem Markennamen Teflon® der Firma DuPont, die 1941 das Patent hierauf erhielt. Teflon® ist ein besonders widerstandsfähiger Kunststoff, der entgegen einer weitläufigen Meinung kein Nebenprodukt der Raumfahrt, die erst 1957 begann, ist. PTFE wurde nämlich bereits 1938 von dem Chemiker Roy Plunkett durch Zufall entdeckt. Plunkett war auf der Suche nach Kältemittel für Kühlschränke und experimentierte im Rahmen dessen mit Tetrafluorethylen. Er vergaß nun eines Abends die Flasche mit dem Gas kühl zu lagern, und so hatte sich das Gas bis zum nächsten Tag in PTFE umgewandelt. Die Polymerisationsreaktion, die auch heute noch gebräuchlich ist, wird daher nach ihrem Entdecker Plunkett-Verfahren genannt. Jedoch wird die Polymerisation heute mit Peroxiden bei hohem Druck gestartet.



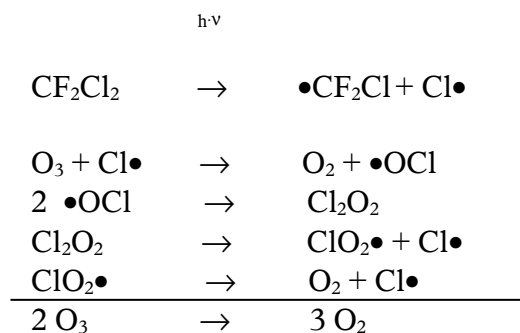
PTFE ist ein Thermoplast, der allerdings erst bei einer Temperatur von 325°C schmilzt, weshalb man ihn durchaus auch bei höheren Temperaturen als Werkstoff verwenden kann. Außerdem weist PTFE eine hohe Chemikalienbeständigkeit auf (selbst Königswasser greift PTFE nicht an) und auch sein geringer Reibungskoeffizient zeichnet ihn aus. All diese Eigenschaften machen PTFE zu einem Hochleistungskunststoff. Überall, wo Gegenstände und Bauteile großen Belastungen

ausgesetzt sind, ist PTFE ein ausgezeichnete Werkstoff.

In unserem Alltag finden wir PTFE als Anti-Haft-Beschichtung in Bratpfannen und in atmungsaktiven Spezialtextilien für den Out-Door-Bereich (Gore-Tex®). Aber auch in der Elektro- und Luftfahrt-Industrie ist PTFE von großer Bedeutung¹.

Eine weitere Verbindungsklasse des Fluors sind die **FCKW** (Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe). Ein Beispiel hierfür wäre das Dichlodifluormethan (Frigen®) oder das 1,1,1,2-Tetrafluorethan. Diese Verbindungen wurden in der Vergangenheit als Kühl- und Treibmittel in Kühlschränken und Spraydosen eingesetzt. Aufgrund ihrer atmosphärenscheidenden Wirkung werden heute jedoch andere Substanzen zu diesen Zwecken eingesetzt. Am 29. Juni wurde aufgrund dessen 1990 in London durch die internationale Konferenz zum Schutz der Ozonschicht beschlossen, die Herstellung und Anwendung von CFK und FCKW ab dem Jahr 2000 zu verbieten oder zumindest stark einzuschränken. Man einigte sich, der FCKW-Einsatz bis 1995 um 50%, bis 1997 um 85% zu reduzieren.²

FCKWs sind sehr stabil und können über Jahre (44-180 Jahre) hinweg in der Atmosphäre bestehen. Sie steigen im Laufe dieser Zeit in immer höher gelegene Schichten der Atmosphäre auf, bis sie schließlich in der Stratosphäre von energiereicher UV-Strahlung homolytisch gespalten werden. Es entstehen Chlorradikale, die in einer radikalischen Kettenreaktion zur Zersetzung der Ozonmoleküle unter Bildung von Sauerstoff führen:



Somit sind die FCKWs für das Dünnerwerden der für uns lebensnotwendigen Ozonschicht, die uns vor der zellschädigenden UV-Strahlung schützt, verantwortlich.

Eine andere Verbindungsklasse, die uns täglich mindestens zweimal begegnen sollte, ist die der **Fluorsalze** (hauptsächlich NaF und NH₄F). Fluorsalze werden Zahnpaste, Trinkwasser und Speisesalz beigemischt und dienen der Kariesprophylaxe.

¹ vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Teflon>

² vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/FCKW>

Fluorid-Ionen kann man mittels eines einfachen Versuches in Zahnpasta nachweisen:

Versuch 1:

Fluorid-Nachweis aus Zahnpasta³

Geräte:

- 3 Demoreagenzgläser
- 3 Pipetten
- Gummistopfen
- Reagenzglasständer

Chemikalien:

- Eisen(III)-chlorid-Lösung (w = 1 %) (Xn)
- Kaliumthiocyanat-Lösung (c = 1 mol/l) (Xn)
- Natriumfluorid (w = 1 %) (Reinsubstanz (T))
- entionisiertes Wasser.

Durchführung:

Durch Umsetzung einiger Tropfen einer Eisen(III)-chloridlösung mit einigen Tropfen einer Kaliumthiocyanat-Lösung erhält man eine blutrote Lösung. Diese Lösung wird mit Wasser 1:10 verdünnt.

- a) Zu einem Teil dieses Gemisches gibt man einige Tropfen der Natriumfluorid-Lösung.
- b) Zum anderen Teil des Gemisches gibt man einige Tropfen einer wässrigen Aufschlämmung von 1 cm handelsüblicher Zahncreme (keine gefärbten, wie z. B. Signal®!) in etwa 5 ml destilliertem Wasser.

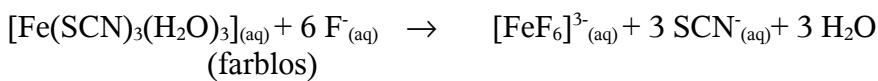
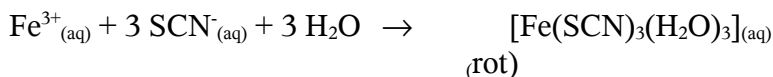
³ <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haus/v096.htm>

Beobachtung:

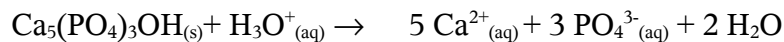
Die zunächst blutrote Lösung entfärbte sich bei Zugabe der Fluorid-Lösung und bei Zugabe der Zahnpasta-Suspension.

Auswertung:

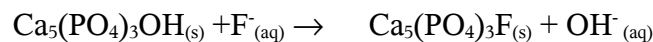
Bei Anwesenheit von Fluorid-Ionen werden die Thiocyanat-Liganden im blutroten Eisen(III)-thiocyanato-Komplex durch Fluorid-Ionen ersetzt. Es bildet sich das farblose Hexafluoroferrat(III)-Ion:



Fluorid-Ionen aus Zahnpasta und Trinkwasser reagieren unter Ionenaustausch mit dem Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) des Zahnschmelzes. Der Zahnschmelz besteht zu rund 97% aus diesem äußerst harten und widerstandsfähigen Mineral. Jedoch ist der Hydroxylapatit nicht stabil gegen Säure. Und Säure wird in unserem Mund ständig von Kariesbakterien (Streptokokken und Milchsäurebakterien) unter Zersetzung von Zuckern und Polysacchariden produziert. Durch diese Säure kann es im Extremfall zur Zersetzung des Kristallgitters kommen:



Nun ist es aber möglich die Hydroxid-Ionen aus dem Kristallgitter gegen Fluorid-Ionen auszutauschen:



Der neu entstandene Fluorapatit zeichnet sich durch eine hohe Säurestabilität aus. Aufgrund dessen stellt diese Reaktion einen wirksamen Säureschutz für die Zähne dar, und die Fluorierung ist als wichtiger Bestandteil der Kariesprophylaxe anzusehen.

Eine andere Verbindung mit der wir in unserem Alltag nicht direkt in Kontakt treten, ist die **Flusssäure** (40%ige wässrige Hydrogenfluorid-Lösung). Lediglich Gläser, die mit Flusssäure behandelt wurden, sind in unserem Alltag von Bedeutung.

Flusssäure wird von der Glasindustrie, von Restaurateuren und Künstlern zum Mattieren und Polieren von Glas eingesetzt.

Flusssäure wird industriell durch Erhitzen von Calciumfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Dabei entsteht gasförmiges Fluorwasserstoff, welches in Wasser eingeleitet wird. Diese Reaktion kann auch im kleinen Maßstab durchgeführt werden:

Versuch 2:
Glasätzen mit Flusssäure⁴

Geräte:

- Bleitiegel
- Glasplatte
- Sandbad
- Porzellanschale
- Tondreieck
- Dreifuß
- Bunsenbrenner

Chemikalien:

- Calciumfluorid
- konz. Schwefelsäure (C)

Durchführung:

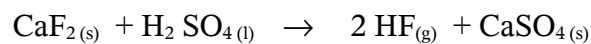
Die Analysensubstanz wird im Bleitiegel mit konzentrierter H₂SO₄ übergossen, der Tiegel mit einer Glasplatte abgedeckt und erwärmt.

Beobachtung:

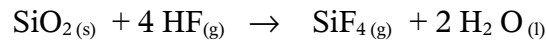
Auf der Glasplatte ist eine Ätzung zu sehen und zu fühlen.

Auswertung:

Bei Anwesenheit von Fluorid entsteht gasförmiges Hydrogenfluorid (HF), dieses vermag Glas unter Bildung von Siliciumtetrafluorid aufzulösen:



⁴ E. Gerstner. Versuche zur Chemie der Nichtmetalle. Marburg 1987



Bei Flusssäure handelt es sich um eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die Glas stark angreift. Außerdem wirkt Flusssäure stark ätzend auf die Haut, die Schleimhäute und die Bindehaut der Augen. Flusssäure ist die einzige Säure, die Quarz unter Bildung von Siliciumtetrafluorid beziehungsweise Hexafluorokieselsäure aufzulösen vermag. Die Flusssäure ist eine mittelstarke Säure (pKs=3,14) und stellt ein starkes Kontaktgift dar. Die Gefährlichkeit wird dadurch noch erhöht, dass es sofort von der Haut resorbiert wird. Dadurch ist eine Verätzung tieferer Gewebeschichten und sogar der Knochen möglich, ohne dass die Haut äußerlich sichtbar verletzt ist. Dabei wird das körpereigene Calcium unter Zersetzung der Knochen-Substanz ausgefällt. Bei Kontakt mit der Haut ist die Haut gründlichst mit Wasser abzuspülen und dann mit Calciumglukonat oder einem anderen Präparat mit hohem Calciumanteil eingerieben bzw. unterspritzt werden. Im Anschluss an diese Sofortmaßnahmen ist eine permanente Kontrolle des Calcium-Spiegels im Blut unerlässlich. Besonders gefährlich hierbei ist, dass eine Schmerzwirkung (die warnend wirken würde) oft erst mit einer Verzögerung von mehreren Stunden auftritt. Flusssäure schädigt das Nervensystem. Schmerzstillende Mittel, selbst BTM wie Morphin und Fentanyl sind hierbei fast wirkungslos.⁵

Aufgrund dieser Gefahren sollten beim Gebrauch von Flusssäure Nutzen und Risiken gegeneinander abgewogen werden. Denn auch mit dem Sandstrahler kann man effektvolle Glas-Mattierungen erzielen. Allerdings sind Ätzmattierungen leider deutlich feiner als ein sandgestrahltes Matt.

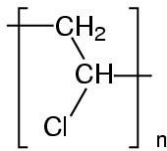
Die Verbindungen des Chlors und deren Verwendung

Elementares Chlor gehört neben Fluor zu den reaktionsfreudigsten Elementen des Periodensystems. Es reagiert außer mit den Edelgasen, Sauerstoff und Stickstoff und Kohlenstoff mit allen Elementen. Wie schon erwähnt handelt es sich bei diesem Gas um ein starkes Oxidationsmittel. Es ist ein giftiges Gas, das die Schleimhäute angreift und zur Bildung von Lungenödemem führt. Des weiteren ist seine stark umweltgefährdende Wirkung zu erwähnen. Aufgrund dieser Gefahrenpotentiale finden wir elementare Chlor kaum in unserem Alltag. In gebundener Form ist es jedoch allgegenwärtig und von großer Bedeutung, auch in Bereichen, wo wir Chlor nicht vermuten würden.

⁵ vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/Flusss%C3%A4ure>

Ein für uns alltägliches Endprodukt der Chlorchemie ist beispielsweise das **Polyvinylchlorid**, besser bekannt unter der Abkürzung PVC. Polyvinylchlorid ist ein amorpher, thermoplastischer Kunststoff.

Das Polymer hat die folgende Struktur:



Synthetisiert wird es durch eine radikalische oder ionische Polymerisationsreaktion von Vinylchlorid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$).

Entdecker dieses weit verbreiteten Kunststoffs war der französische Chemiker Henri Victor Regnault. Im Laboratorium des Giessner Chemikers Justus von Liebig experimentierte er 1835 mit Vinylchlorid. Er beobachtete, dass bei längerer Einwirkung von Sonnenlicht, aus dem Vinylchlorid ein weißes Pulver entstand. Allerdings konnte er zu diesem Zeitpunkt noch keine Schlüsse über diese Reaktion ziehen.

Erst 1912 wurde im Rahmen einer Forschungsreihe über Ethin und neue Umsetzungsprodukte vom deutschen Chemiker Fritz Klatte der Grundstein für die großtechnische Darstellung von PVC gelegt. Klatte stellte aus Ethin und Chlorwasserstoff Vinylchlorid her. Wie auch sein Regnault entdeckte er die Bildung eines weißen Pulvers bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf Vinylchlorid. Jedoch verfolgte er die Reaktion und die Eigenschaften des neu entstandenen Produkts weiter und erhielt 1913 das Patent auf die „Polymerisation von Vinylchlorid und Verwendung als Hornersatz, als Filme, Kunstfäden und für Lacke“

Heute wird PVC in *PVC-weich* und *PVC-hart* unterteilt. Ein bekannter Vertreter des *PVC-weich* ist das Kunstleder. *PVC-hart* wird für die Produktion von Fensterrahmen, Tablettenverpackungen, Pralinenverpackungen und Lebensmittelverpackungen, usw. eingesetzt. Hartes PVC enthält keine Weichmacher, wo hingegen in weichem PVC ca. 40 % Weichmacher (hauptsächlich Phthalsäureester) enthalten sind.

PVC lässt sich bei 120 – 150°C verformen und wird daher in diesem Temperaturbereich verarbeitet. Eine weitere Eigenschaft des PVCs ist seine schwere Entflammbarkeit. PVC brennt mit einer gelben, stark rußenden Flamme. Es erlischt jedoch schnell ohne externe Beflammung, weshalb diesem Kunststoff in der Produktion keine Flammschutzmittel zugefügt werden müssen. Allerdings wird PVC trotz diesen Eigenschaften in Gebäuden als schwer entflammbarer Werkstoff nur eingeschränkt zugelassen, da PVC bei der Verbrennung giftiges Chlorwasserstoffgas freisetzt.

Außerdem entstehen Dioxine und Furane, sowie am Ruß fixierte, hochgiftige und teilweise cancerogene polykondensierte Aromaten.

Problematisch ist ebenfalls der Einsatz von weich-PVC in Spielzeugen für Kinder und als Lebensmittelverpackung. Aus dem Kunststoff können sich die Weichmacher lösen und über den Speichel und die Haut in den Körper gelangen, wo sie zu Schädigungen von Leber und Nieren führen⁶.

Dieser besonders stabile und langlebige Kunststoff birgt also nicht nur Vorteile. Die Entsorgung und der Einsatz von *PVC-weich* bringen eine Reihe von Risiken und Problemen mit sich, weshalb beim Einsatz dieses Kunststoffs Risiken und Nutzen kritisch gegeneinander abgewogen werden sollten.

Eine weitere Verbindungsklasse sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe. **Dichlormethan** dient als Extraktionsmittel für Öle, Coffein, Harze und Wachse. Früher wurde es beispielsweise zum entcaffeinieren von Kaffee verwendet. Auch werden sich seine Eigenschaften bei der Textilreinigung zu Nutzen gemacht (in Fleckenreinigungsmitteln enthalten). Eine weitere Eigenschaft des Stoffes ist sein Vermögen Plexiglas anzulösen, weshalb Dichlormethan als Kleber für Plexiglas eingesetzt wird.

Ein weiteres Extraktionsmittel dieser Stoffklasse ist das **Trichlormethan**, welches wohl besser unter dem Trivialnamen Chloroform bekannt sein dürfte. Chloroform wurde früher als Anästhetikum eingesetzt. Aufgrund seiner leberschädigenden Wirkung ist jedoch als solches aus dem Verkehr gezogen. Und auch **Tetrachlorethen** ist hierbei zu nennen. Tetrachlorethen, auch bekannt unter dem Trivialnamen Per, wird in der chemischen Reinigung eingesetzt. Der Vorteil all dieser Lösungs- und Extraktionsmittel ist ihre schwere Entflammbarkeit, weshalb sie oft unchlorierten Kohlenwasserstoffen (Waschbenzin, etc.) vorgezogen wurden.⁷

Jedoch stehen all diese Stoffe unter dem Verdacht krebserzeugend zu sein und sollten daher nur mit Bedacht gehandhabt werden.

Ein weiterer Vertreter der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist das Insektengift **Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)**:

DDT gehört zu den persistentesten chlorierten Kohlenwasserstoffen überhaupt. Es wurde erstmals 1874 von dem österreichischen Chemiker Othmar Zeidler synthetisiert. Allerdings wurde die insektizide Wirkung der Substanz erst 1939 von dem Schweizer Paul Hermann Müller entdeckt,

⁶ vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/PVC>

⁷ vgl.: [chemienet.info.de](http://chemienet.info/de)

der 1948 den Medizinnobelpreis für diese Entdeckung erhielt. Grund für diese Ehrung war der, dass Müller DDT im Zuge der Malaria-Bekämpfung einsetzte und hervorragende Ergebnisse bei der Eindämmung der Seuche erzielte. DDT ist ein hoch effektives Fraß- und Kontaktgift, das äußerst persistent ist. Die industrielle Produktion der Substanz begann 1940 und von dort an wurde DDT zunächst nur gegen die Malaria-Mücke und später als Allzweckmittel gegen Insekten eingesetzt. In der US-Armee setzte man DDT sogar als Körperpuder ein, was die Typhus übertragenden Läuse fernhalten sollte. Auch in Deutschland wurde DDT ab Mitte der vierziger Jahre für diese Zwecke eingesetzt. Seitdem wurde DDT überall verwendet, sei es zur Insektenbekämpfung auch Obstplantagen, auf Gemüsefeldern oder sogar in Form von Insektensprays für den Haushalt.

Erst zehn Jahre nach Einsetzen der industriellen Großproduktion wurde man auf die schädigende Wirkung von aufmerksam. Anzeichen für eine solche Wirkung war ein akutes Vogelsterben. Die Biologin Rachel Carson berichtete 1962 in ihrem Buch „Silent Spring“ (der stumme Frühling) über die schädigende Wirkung von DDT auf die heimischen Vogelpopulationen. Doch es vergingen noch acht weitere Jahre, bis das amerikanische Umweltministerium die Dringlichkeit wahrnahm und erstmals eine Anhörung zum Thema DDT abhielt. 1972 kam es schließlich in Amerika und der BRD zum Verbot DDT auszubringen. (In Ausnahmefällen zur Seuchenbekämpfung jedoch noch erlaubt). 1978 wurde ein Produktionsverbot in der BRD erwirkt und 2001 in die Liste Aufnahme in die Liste des „dirty dozen“ (dreckiges Dutzend) der Stockholmer Konvention aufgenommen, welche am 17. Mai 2004 in Kraft trat.

DDT darf auch heute noch zur Bekämpfung der Malaria-Mücke eingesetzt werden, da bisher kein effektiveres und günstigeres Insektengift für diese Zwecke bekannt ist. Im Zuge der Malaria-Bekämpfung macht man sich das Verhalten von Mücken zu Nutze, sich nach dem Stich auf der nächsten Wand auszuruhen. Die Innenwände werden daher mit einer DDT-Lösung besprüht, und sobald sich eine Mücke auf der Wand ausruht nimmt sie eine tödliche Menge des Insektengiftes auf und geht zu Grunde (Kontaktgift). Auf diese Art und Weise wurde die Malaria auch aus Südeuropa verdrängt. Ein Problem der Gegenwart stellt jedoch die zunehmende Resistenz der Malaria-Mücke gegen DDT dar⁸.

Die hohe Persistenz (Lebensdauer) der Substanz macht sie so gefährlich, denn DDT lagert sich überall dort ab, wo sie verwendet wird. Hauptsächlich über die Böden gelangt es dann wieder in die Nahrungskette, weshalb sich fast in allen höheren Organismen Spuren von DDT nachweisen lassen. Besonders schaden diese DDT Spuren Vögeln und Alligatoren, da durch die Aufnahme von DDT wurde die Calciumverarbeitung dieser Tiere gestört, was dazu führte, dass Vögel und Alligatoren zu

⁸ vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/DDT>

dünnwandige Eier legten, die brutuntauglich waren, was wiederum zu einem Aussterben ganzer Vogelpopulationen führte.

Aber auch auf den menschlichen Organismus hat DDT schädigende Wirkung. Wie viele andere chlorierte Kohlenwasserstoffe steht auch DDT unter dem Verdacht krebserzeugend zu sein⁹.

Wie auch Fluor ist Chlor wie schon erwähnt ein starkes Oxidationsmittel, so liegt es nahe, dass elementares Chlor, **Hypochlorit**-Lösungen, **Chlorite** und **Chlordioxid** zum Bleichen und Desinfizieren eingesetzt wird. Die bleichende Wirkung dieser Verbindungen beruht dabei auf der Oxidation von organischen Farbstoffmolekülen. So setzt man bspw. Chlordioxid zum Bleichen von Zellstoff ein und Hypochlorite in Haushaltsreinigern zum Desinfizieren und Bleichen von Verfärbungen, weshalb diese Reiniger auch als Chlorbleiche bezeichnet werden. Neben diesen nützlichen Eigenschaften bergen diese Verbindungen im alltäglichen Gebrauch jedoch erhebliche Risiken. Versetzt man beispielsweise einen solchen hypochlorithaltigen Haushaltsreiniger versehentlich mit einem Essigreiniger, so kommt es zu einer folgenschweren Reaktion. Dieser „Unfall“ lässt sich in einem Versuch veranschaulichen. Für die Schüler sollen so die Gefahren bezüglich solcher Haushaltsreiniger bewußt werden.

Versuch 3

Chlorgasentwicklung aus Haushaltsreiniger¹⁰

Geräte:

- unskalierter Standzylinder
- Uhrglas
- Filterpapier
- Petrischale

Chemikalien:

- Hypochlorit-haltiger Haushaltsreiniger
- Essigessenz
- Kaliumiodid-Lösung

⁹ vgl.: <http://www.quarks.de/dyn/19468.phtml>

¹⁰ www.nat-working.uni-jena.de/Content/Thema_Haushaltsreiniger.

Durchführung:

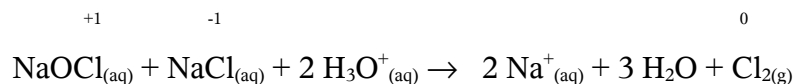
Zu Beginn des Versuchs übergießt man ein Filterpapier mit etwas Kaliumiodid-Lösung und legt es auf ein Uhrglas. Nun gibt man etwa 100 mL des hypochlorithaltigen Haushaltsreinigers in den Standzylinder und versetzt mit etwas Essigessenz. Der Zylinder wird daraufhin mit dem präparierten Uhrglas verschlossen.

Beobachtung:

Es ist eine Gasentwicklung zu beobachten, und das entstehende Gas führt dazu, dass sich das Filterpapier braun färbt.

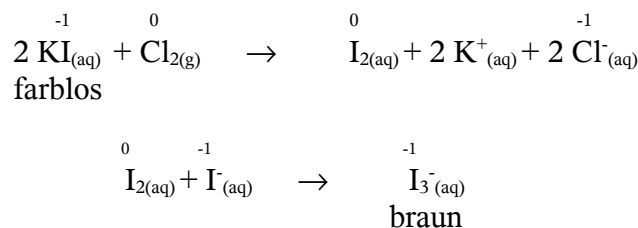
Auswertung:

Versetzt man den Hypochlorit-Reiniger mit Säure, so setzt eine Komproportionierung ein, die zum Entstehen von elementarem Chlor führt:

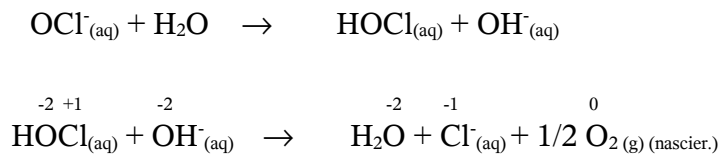


(Komproportionierung)

Das entstehende Chlorgas wurde dabei mittels einer Kaliumiodid-Lösung nachgewiesen. Das Iodid wurde dabei vom entstandenen Chlor-Gas oxidiert. Dabei bildeten sich I_3^- -Ionen (Charge-Transfer-Komplex), die das Papier braun färbten:



Für die bleichende Wirkung solcher Reiniger ist allerdings nicht das Chlor verantwortlich. In wässriger Lösung bildet sich aus dem Hypochlorit Hypochlorige Säure. Diese wiederum reagiert mit Hydroxid-Ionen zu Wasser Chlorid-Ionen und naszierendem Sauerstoff. Dieser ist für die bleichende Wirkung verantwortlich, da er wie auch das elementare Chlor eine hohe Oxidationskraft besitzt.



Aufgrund dieses enormen Gefahrenpotentials sollte auf solche Reiniger im Haushalt verzichtet werden, denn auch schon gewöhnliche Essigreiniger besitzen eine ausreichende desinfizierende Wirkung, was die Chlorreiniger im Haushalt daher ersetzbar macht. Lediglich für die Entfernung von Schimmelpilzen existiert kein besseres Reinigungsmittel.

Auch die Industrie hat auf die sich mit Chlorreinigern ereigneten Haushaltsunfälle reagiert. So wird auf den Einsatz von Hypochloriten immer mehr verzichtet. Beispielsweise wurden sie im bekannten Reinigungsmittel Domestos vor einigen Jahren durch Wasserstoffperoxid ersetzt.¹¹

Eine Chlorverbindung, die für uns wohl am bekanntesten und essentiellsten ist, ist das **Natriumchlorid**. Für den Menschen ist Natriumchlorid mit das wichtigste Mineral. Unser Körper besteht zu 0,9% aus Natriumchlorid und verliert täglich 3-20 g. Speisesalz ist als Quelle von positiv geladenen Natrium- und negativ geladenen Chloridionen der mengenmäßig wichtigste Mineralstoff in der menschlichen Ernährung. Sie spielen eine lebenswichtige Rolle für den Wasserhaushalt, das Nervensystem, die Verdauung und den Knochenaufbau.

Natriumchlorid wird als Speisesalz verwendet, zum Haltbarmachen von Lebensmitteln (Pökeln), als Streusalz zur Gefrierpunktniedrigung von Wasser (Eis taut auf), als 0,9 molare wässrige Lösung in der Medizin (isotonische Kochsalzlösung) zum Auffüllen des Blutvolumens (isoosmotisch mit Blutplasma) und auch in Spülmaschinen wird NaCl als Regeneriersalz verwendet¹².

Ein weiteres Chlorsalz ist das **Kaliumchlorat**. Das Salz der Chlorsäure wird als Oxidationsmittel schon seit langer Zeit in Feuerzeugen und Streichhölzern verwendet. Im Jahre 1805 lösten die ersten chlorathaltigen Zündhölzer die sogenannten Phosphorbüchsen ab. Die Phosphorbüchsen waren ein Stück weißer Phosphor der mit Wachs umhüllt war. Man steckte nun in dieses Phosphorstück ein Schwefelhölchen und sobald der feinverteilte weiße Phosphor mit dem Luftsauerstoff in Kontakt trat entzündete sich dieser. Diese Art Feuer zu machen war jedoch alles andere als sicher, da es wohl öfter vorkam, dass sich eine solche Phosphorbüchse in der Hosentasche entzündete. Auch ist zu sagen, dass weißer Phosphor eine höchst giftige Substanz ist, und es auch des öfteren zu Vergiftungen kam.

Jean Louis Chancel erfand dann 1805 die ersten Zündhölzer. Und zwar handelte es sich hierbei um

¹¹ vgl.: www.nat-working.uni-jena.de/Content/Thema_Haushaltsreiniger

¹² vgl.: <http://de.wikipedia.org/wiki/NaCl>

sogenannte Tunkhölzer. Chancel brachte auf ein Schwefelhölzchen etwas Kaliumchlorat mit einem Bindemittel (Gummi arabicum) auf. Dieses Köpfchen wurde dann in konzentrierte Schwefelsäure getunkt. Die starke Redoxreaktion führte dann zum entzünden des Hölzchens. Aber auch hier war die mangelnde Sicherheit und die Unhandlichkeit der Grund dafür, dass sich diese Art des Feuermachens sich nicht durchsetzte.

1832 erfand dann der deutsche Jakob Friedrich Kammerer die ersten Reibezündhölzer. Hierbei bestand das Zündköpfchen aus einer Mischung aus Kaliumchlorat, Schwefel, weißem Phosphor und Gummi arabicum. Diese Zündhölzer konnte man an jeder beliebigen Oberfläche entzünden. Allerdings war auch bei diesen Streichhölzern eine Gefahr noch nicht gebannt: die Zündhölzer enthielten immer noch den weißen Phosphor, weshalb die Zündköpfen des öfteren als „Erbschaftspulver“ eingesetzt wurden. Aber auch für die Arbeiter, die mit dem weißen Phosphor in Kontakt kamen, stellte dieser ein hohes Gesundheitsrisiko dar. Viele Arbeiter starben an sogenannten Phosphornekrosen (Veränderung und Auflösen der Knochensubstanz, ausgelöst durch den weißen Phosphor). Erst mit der Erfindung der Sicherheitsstreichhölzer war auch diese Gefahr gebannt. Mitte des 19. Jahrhunderts erfanden der deutsche Böttger und der schwedische Chemiker Pasch parallel die Sicherheitsstreichhölzer. Sie brachten den Phosphor, allerdings nun den ungiftigen roten Phosphor, zusammen mit etwas Glasmehl und Bindemittel auf die Streichholzschachtel auf. In die Köpfen der Streichhölzer gaben sie Kaliumchlorat, Schwefel und Gummi arabicum. Strich man nun das Streichholz über die Fläche mit dem roten Phosphor, so gelangten Spuren des Phosphors aufs Zündköpfchen und die Reaktion wurde durch die Reibungswärme gestartet. Somit waren nun zwei Gefahrenquellen eliminiert: (1.) es wurde kein giftiger weißer Phosphor mehr verwendet und (2.) das starke Oxidationsmittel Kaliumchlorat wurde räumlich getrennt vom hochentzündlichen Phosphor aufgebracht¹³. Auch heute funktionieren unsere Streichhölzer noch nach diesem Prinzip. Es ist daher auch ohne weiteres möglich sich selbst solche Sicherheitsstreichhölzer herzustellen. Hierzu eine mögliche Rezeptur:

Streichhölzer herstellen¹⁴

Geräte

- Porzellanschale
- Becherglas

¹³ vgl.: www.chf.de/eduthek/projektarbeit-lindenahnyilmaz.html

¹⁴ <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haus/v090.htm>

- Reagenzglas
- Bunsenbrenner.

Chemikalien:

- Holzstäbchen
- Paraffin (Kerzenreste)
- Schwefel
- Dextrin
- Saccharose
- Kaliumchlorat (O; Xn)
- Glasmehl
- Braunstein (Xn)
- Wasser
- Roter Phosphor (F, N)

Durchführung:

Die Holzstäbchen werden mit einem Ende kurz in ein Reagenzglas mit geschmolzenem Paraffin getaucht.

In einer Porzellanschale mischt man 1 g Schwefelpulver, 1 g Dextrin und 0,5 g Saccharose mit 1,5 ml Wasser zu einem Brei. Umgerührt wird mit einem Holzstäbchen. Nach und nach rührt man in kleinen Portionen 5 g Kaliumchlorat, 1,5 g Braunstein und 1 g Glasmehl (z. B. pulverisiertes Glas einer ausgebrannten Glühbirne) in diesen Brei und taucht anschließend die Holzstäbchen mit ihrem paraffinierten Ende ein. Zum Trocknen stellt man dann die Stäbchen mehrere Tage senkrecht in ein Glas.

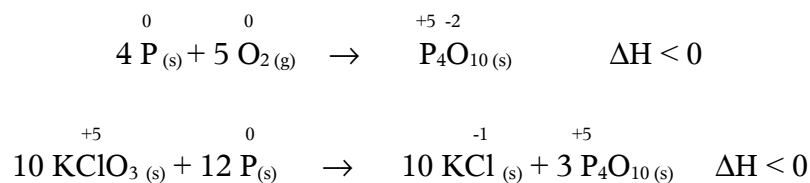
Für die Reibfläche bestreicht man ein Stück Papier mit einer wässrigen Suspension von rotem Phosphor.

Demo 1

Die Reaktion im Streichholzkopf

Streicht man ein so hergestelltes Zündholz über die Reibfläche, entzündet sich das Streichholz. Durch die Reibung entsteht Wärme und Phosphorspuren gelangen ans Zündköpfchen. Der Phosphor reagiert mit dem Luftsauerstoff und dem Kaliumchlorat stark exotherm unter der

folgenden Reaktion:



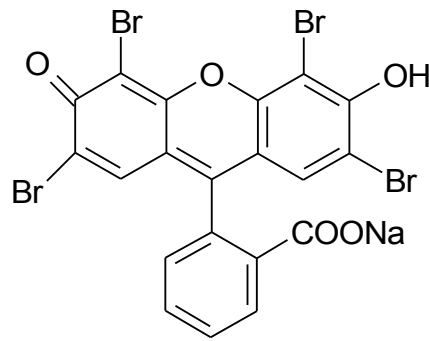
Die frei werdenden Energie startet dann die Reaktion von Kaliumchlorat und Schwefel:



Diese ebenfalls stark exotherme Reaktion führt dazu, dass sich das Zündköpfchen und daraufhin das Paraffin entzündet, was für ein gleichmäßiges Abbrennen des Zündhölzchens sorgt. Das entstehende Schwefeldioxid-Gas sorgt für den charakteristischen Geruch beim Entzünden eines Zündhölzchens.

Die Verbindungen des Broms und deren Verwendung

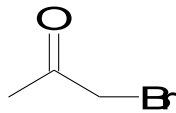
Der Name Brom leitet sich vom griechischen Begriff *Bromos* ab, was soviel wie Gestank bedeutet. Der Name lässt also schon deutlich auf eine unangenehme Eigenschaft dieses Elements schließen. Jedoch ist diese bei weitem nicht die einzige unangenehme Eigenschaft dieses Elements: die Dämpfe der leicht verdampfenden Flüssigkeit sind stark Schleimhaut reizend. Gelangt flüssiges Brom auf die Haut, so entstehen schwer heilende Wunden, die mit starken Schmerzen einher gehen. Auch ist die umweltgefährliche Wirkung und die starke Toxizität des Elements zu erwähnen. Aus diesen Gründen ist es nicht verwunderlich, dass wir in unserem Alltag niemals direkt mit elementarem Brom in Kontakt treten werden (nur selten wird elementares Brom zum Bleichen und Desinfizieren eingesetzt), jedoch existiert eine lange Reihe von Bromverbindungen, die uns in unserem Alltag sehr oft begegnen und die von großem Nutzen sind. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist der Farbstoff **Eosin**. Das Wort Eosin leitet sich vom griechischen Begriff *eos* (Morgenröte) ab. Dieser treffende Name lässt auf die Farbigkeit dieser organischen Bromverbindung schließen. Der rote Triphenylmethanfarbstoff ist das Tetrabromderivat des Fluoresceins und entsteht aus ihm durch Bromierung. Großtechnisch wird Eosin jedoch aus Steinkohleteer gewonnen.



Eosin

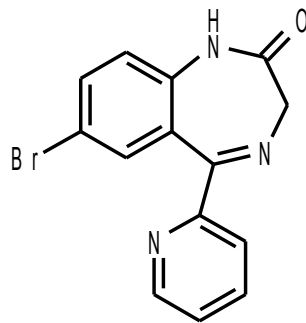
Das Natriumsalz von Eosin ist rot gefärbt. Es dient hauptsächlich zur Herstellung roter Tinten. Von großer Bedeutung ist es auch in der Medizin und Biologie zum Anfärben histologischer Präparate. Auch wird es zum Färben von Textilien und zur Herstellung von Kosmetikprodukten, wie bspw. Nagellack, verwendet.

Weitere bromierte Kohlenwasserstoffe die ebenfalls große Bedeutung besitzen sind die Brom-Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffe. Ein bekannter Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das **Bromaceton**, welches als Tränengas Verwendung findet:



Es lässt sich sehr leicht aus elementarem Brom oder Bromwasserstoff und Aceton herstellen. Schon in geringen Dosen wirkt dieses Gas stark reizend auf die Schleimhäute und die Augen. Die **Halone**, die zur Verbindungsklasse der Brom-Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffe zählen, dienten in der Vergangenheit als Flammenschutzmittel in Feuerlöschern und in der Gegenwart werden solche bromorganischen Verbindungen noch immer als Flammenschutzmittel für Kunststoffe eingesetzt. Diese Verbindungen eignen sich aufgrund ihrer hohen Dichte und Stabilität für den Einsatz in Feuerlöschern, vor allem machte man sich jedoch die Eigenschaft zu Nutze, dass die Halone nicht brennbar sind. Der Einsatz in Form von den sogenannten Halonlöschern ist heute jedoch verboten, da diesen Substanzen atmosphärenscheidende Wirkung nachgewiesen wurden. Nur dort, wo keine anderen Löschsubstanzen verwendet werden können, darf noch immer von diesen Löschern Gebrauch gemacht werden, so zum Beispiel im Flugverkehr. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von Brom ist die Synthese vieler Arzneistoffe. Hauptsächlich Beruhigungsmittel, sog. Tranquilizer und Schlafmittel enthalten Bromide, so zum

Beispiel das Bromazepam. Dieses Beruhigungsmittel wird Patienten mit Angstzuständen sowie zur Beruhigung und als Schlafmittel verordnet. Die Wirkung dieses Benzodiazepin-Derivats beruht auf einer Bindung an GABA-Rezeptoren (GABA = Neurotransmitter) im Gehirn. Allerdings ist der Einsatz solcher Beruhigungsmittel nur eingeschränkt zu empfehlen, da diese Stoffe ein erhöhtes Suchtpotential besitzen. Die Strukturformel des Moleküls sieht folgendermaßen aus:



Früher wurden anorganische Bromsalze als Beruhigungsmittel eingesetzt, wie bspw. das Kaliumbromid.

Bei einem Bromid-Mangel treten Belastungen und Störungen im Bereich der Nerven, des Gehirns und endokriner Drüsen auf. Diese Mangelercheinungen kennzeichnen sich durch Ruhelosigkeit, Nervosität und im Extremfall völliger Gleichgültigkeit. Aufgrund dieser Tatsache werden solche Symptome heute mit bromorganischen Verbindungen und früher mit Kaliumbromid therapiert.¹⁵

Eine andere Verbindung mit der wohl jeder von uns schon in Berührung gekommen ist, ist das Silberbromid. Silberbromid dient in Schwarzweiß-Filmen als lichtempfindliche Substanz.

Neben dem Silberbromid wird Silberiodid und Silberchlorid verwendet. Beim fotografischen Prozess macht man sich die durch Licht ausgelösten Zersetzung der Silberhalogenide unter Bildung elementaren Silbers und elementaren Broms zu nutze. Dort, wo Licht auf die lichtempfindlichen Teile aufkommt, entsteht das elementare Silber, was zu einer Dunkelfärbung des bestrahlten Bereichs führt. Diesen Effekt kann man mittels eines einfachen Versuchs veranschaulichen:

¹⁵ vgl. <http://de.wikipedia.org/wiki/Bromazepam>
vgl. www.schuessler-mineralstoffe.at

Versuch 4:

Modellversuch zum Photographischen Prozess¹⁶

Geräte:

- Demo-Reagenzglas
- Gummi-Stopfen
- Stativ-Material
- Dunkle Schutzbrille
- Tiegelzange
- Alufolie

Chemikalien:

- Silbernitrat-Lösung (C, N)
- Kaliumbromid-Lösung
- Calciumcarbonat-Aufschlammung
- Magnesium-Streifen (F)

Durchführung:

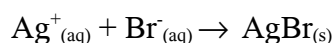
Man gibt etwas Calciumcarbonat-Aufschlammung in das Reagenzglas. Dazu fügt man einige mL der Silbernitrat und der Kaliumbromid-Lösung zu. Man vermischt durch Schütteln des Reagenzglases. Dann umwickelt man das Reagenzglas mit einer Alufolien-Schablone. Die unbedeckte Stelle des Reagenzglases wird nun mittels des brennenden Magnesiumstreifens belichtet (Dunkle Schutzbrille!). Nun nimmt man die Alufolien-Schablone ab.

Beobachtung:

An der unbedeckten Stelle des Reagenzglases hat sich die zuerst weiße Suspension dunkel verfärbt.

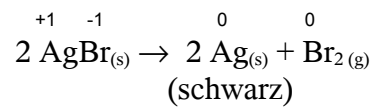
Auswertung:

Aus der Silbernitrat-Lösung und der Kaliumbromid-Lösung entstand ein Silberbromid-Niederschlag, der aufgrund der Calciumcarbonat-Aufschlammung nicht absinkt, sondern gleichmäßig verteilt vorliegt.



¹⁶ http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Pfitzner/demo/demo_ws0304/photo.pdf

In unserem Fall haben wir so lange und intensiv belichtet, dass eine sichtbare Menge elementaren Silbers entstand. Kurz lässt sich der fotografische Prozess auch mit der folgenden vereinfachten Reaktionsgleichung ausdrücken:



Allerdings ist der fotografische Prozess weitaus komplizierter und in mehrere Schritte untergliedert: Die Silberhalogenide kristallisieren im kubischen Steinsalzgitter. Die Bindungsverhältnisse in den Silberhalogenidgittern weisen jedoch einen geringeren Ionencharakter auf, als im Steinsalzgitter. Daher können ein Teil der Silber-Ionen ihren angestammten Platz verlassen und im Gitter umherwandern. Diese beweglichen Silber-Ionen, die sich nicht auf ihrem angestammten Platz befinden, werden Zwischengitter-Ionen genannt. (Frenkel-Fehlordnung)

Dies ist eine wichtige Voraussetzung für den fotografischen Prozess. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist das Vorhandensein sogenannter Reifekeime. Reifekeime sind durch eine chemische Behandlung des Fotopapiers hergestellte Ag_2 -Teilchen. Diese Moleküle sind stabil, alleine in der Entwicklung aber nicht foto-katalytisch wirksam.

Belichtet man nun einen solchen AgBr-Kristall, so absorbiert ein Bromid-Ion ein Photon geeigneter Wellenlänge. Das führt dazu, dass ein Elektron abgespalten wird (siehe Abb.: 1). Dieses Elektron ist im Kristallgitter frei beweglich (Photoelektron) und wandert nun zu einem Empfindlichkeitskeim (siehe Abb.: 2)

Man würde annehmen, dass das Elektron direkt ein Silberkation reduzieren würde, jedoch ist diese Reaktion sehr leicht umkehrbar, weshalb die Bildung von Silberclustern nicht über die Zwischenstufe isolierter Silberatome läuft. Nun wandert ein Silber-Kation zu dem negativierten Reifekeim und wird dort reduziert (siehe Abb.: 3). Dieser Prozess, der sich solange, wie die Belichtung andauert, wiederholt, führt zur Bildung unterschiedlich großer Silbercluster (mind. Ag_4).

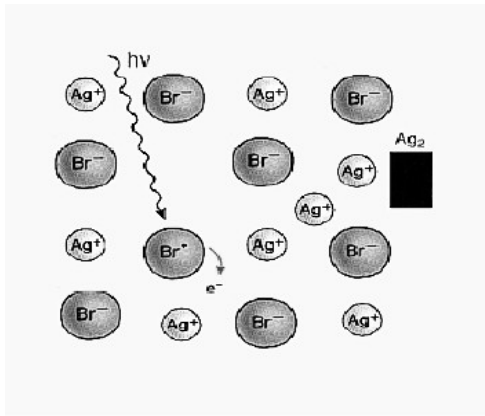


Abb.¹⁷ 1: Aufnahme eines Photons
geeigneter Wellenlänge

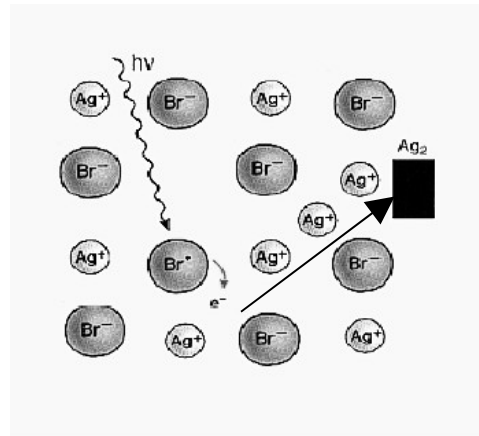


Abb.¹⁸ 2: Wanderung der Photoelektronen

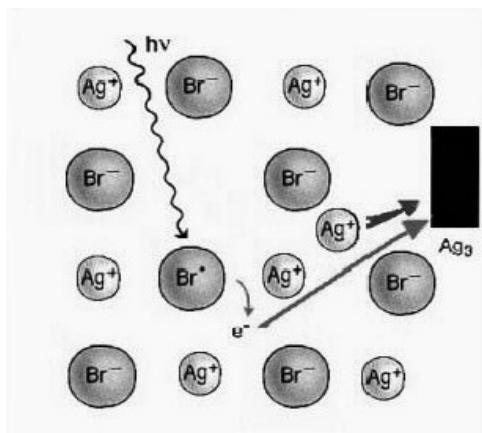
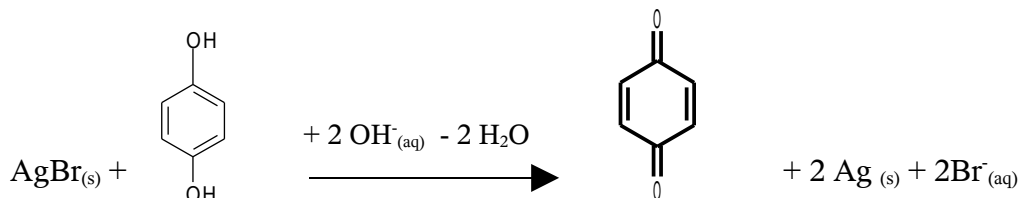


Abb.¹⁹ 3: Reduktion der Silberkationen

Diese Silbercluster sind im normalen fotografischen Prozess nicht sichtbar. Man spricht daher von einem latenten Bild. Die entstandenen Silbercluster dienen in der Entwicklung des Bildes als „Katalysatoren“. Denn in der Entwicklung werden schließlich alle Silberhalogenidkristalle, die einen Latentbildkeim (Ag_n) tragen, durch ein Reduktionsmittel (z.B.: Hydrochinon) im Basischen zu elementarem Silber reduziert:



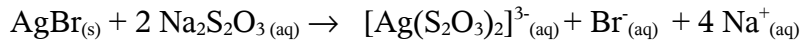
Erst jetzt ist das Bild sichtbar. Um jedoch zu vermeiden, dass das Bild bei Lichtkontakt nachdunkelt, müssen natürlich auch alle Silberhalogenidkörnchen aus der fotografischen Schicht

¹⁷ http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Pfitzner/demo/demo_ws0304/photo.pdf

¹⁸ http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Pfitzner/demo/demo_ws0304/photo.pdf

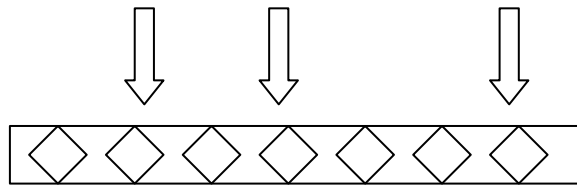
¹⁹ http://www.chemie.uni-regensburg.de/Anorganische_Chemie/Pfitzner/demo/demo_ws0304/photo.pdf

ausgewaschen werden, die keinen Latentbildkeim tragen. Dies geschieht durch die Fixierung. Hierzu gibt man das Bild in eine Natriumthiosulfat-Lösung. Das Silberbromid wird unter Bildung des Dithiosulfato-Argentat-Komplexes und Bromid in eine wasserlösliche Form überführt und kann einfach ausgespült werden²⁰:

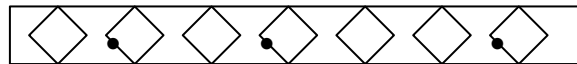


Zur Übersicht über diesen komplexen Vorgang soll die angefügte Grafik dienen:

1.) Belichtung



2.) Latentes Bild



3.) Entwicklung



4.) Fixierung



Abb. 4: Schwarzweiß-
Verarbeitung

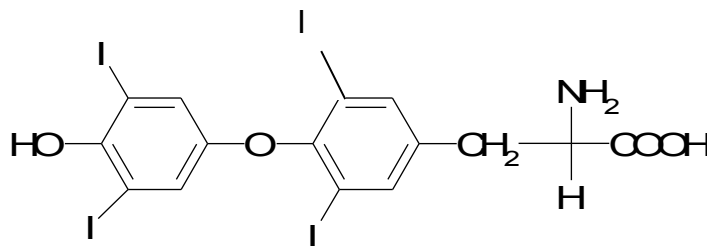
²⁰ vgl.: Fonds der Chemischen Industrie. Folienserie Nr. 26: Fotografie. Frankfurt am Main. 1999

Die Verbindungen des Iods und deren Verwendung

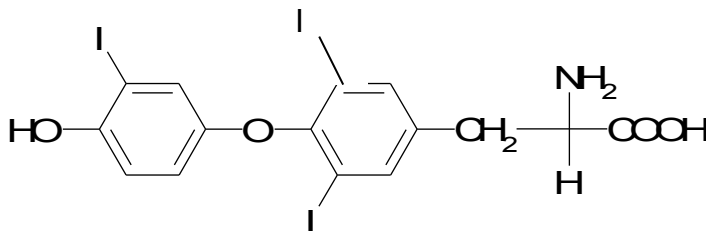
Der Name des Elements Iod stammt auch wie die der übrigen Halogene aus dem Griechischen. Der Begriff *Iodes*, der soviel wie veilchenfarben bedeutet, verweist auf die violetten Dämpfe des leicht zu sublimierenden Elements.

Iod ist das unreaktivste Element der Halogene, es geht aber immer noch direkt Verbindung mit einigen Elementen wie bspw. Phosphor, Schwefel, Eisen und Quecksilber ein. Wie auch die übrigen Halogene besitzt es noch ein relativ hohes Redoxpotential, weshalb es auch zum Desinfizieren (Iodwasser, Iodtinkturen) verwendet wird. Hierbei soll die desinfizierende Wirkung auf der Entstehung naszierenden Sauerstoffs bei der Reaktion von Wasser mit elementarem Iod beruhen.

Iod stellt für den menschlichen Organismus ein essentielles Spurenelement dar. Über dieses Wissen verfügten die Menschen schon 1500 Jahre vor unserer Zeitrechnung. So verordnete man „kropfkranken“ Menschen die Schilddrüsen von Schafen oder die Asche von Meeresschwämmen. Iodverbindungen begegnen uns daher im Alltag auch am häufigsten in der Medizin. Iodid wird vom Körper vor allem für die Produktion der lebensnotwendigen Schilddrüsenhormone Thyroxin und 3,3',5-Triiod-L-Thyronin benötigt.



Thyroxin



3,3',5-Triiod-L-Thyronin

Diese Hormone werden direkt in der Schilddrüse (Syntheseorgan) hergestellt. So ist es nicht verwunderlich, dass 99% des Iodid-Vorrats im Körper (10-30 mg) in der Schilddrüse zu finden

sind. Die Hormone Thyroxin und 3,3',5-Triiod-L-Thyronin sind an der Kommunikation der einzelnen Organe in unserem Körper in großem Maße beteiligt. Hat unser Körper nun aufgrund einer Iodmangelernährung zu wenig Iodid zur Verfügung, hat dies weitreichende Folgen für unseren Organismus. Tritt beispielsweise Iodid-Mangel bei Kindern aus, führt der damit korrelierende Thyroid-Hormon-Mangel (Sammelbegriff für Schilddrüsenhormone) zu einer Hemmung des Wachstums und der geistigen Entwicklung. Bei Erwachsenen manifestiert sich ein Thyroid-Mangel durch ein Aktivitätsverlust und zunehmende Apathie.

Hat die Schilddrüse zu wenig Iodid zur Verfügung, kann sie nicht in ausreichendem Maße Thyroid-Hormone produzieren. Diesen Mangel versucht sie durch einen Größenzuwachs (Kropfbildung) zu kompensieren. Aufgrund dessen muss für eine ausreichende Iodid-Zufuhr gesorgt werden. Vor allem in Iodmangel-Gebieten (Gebirge) wird daher eine Iodierung des Kochsalzes in Form von **Kaliumiodat** vorgenommen. Des weiteren werden Patienten mit akutem Iodmangel mit Iodidtabletten (**Kaliumiodid**) therapiert²¹

Mit einfachen Mitteln kann man den Iodatgehalt in Speisesalz mittels einer Redoxtitration bestimmen:

Versuch 5

Bestimmung des Iodatgehaltes in Speisesalz²²

Geräte:

- Weithalserlenmeyerkolben (300 ml),
- 2 Messpipetten (10 ml)
- Bürette (25 ml)
- Magnetrührer
- Rührfisch.
- Pasteurpipette

²¹ vgl.: CD Römp Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag. Stuttgart

²² E. Gerstner. Versuchsvorschriften zum Hauptpraktikum -Quantitative Analyse-. Marburg. 1987

Chemikalien:

- Kaliumiodid-Lösung (w = 0,1)
- Schwefelsäure (c = 3 mol / L) ©
- Stärkelösung (w = 0,01)
- Natriumthiosulfat-Lösung (Na₂S₂O₃ · 5 H₂O) (c = 0,01 mol /L) (Xn)
- Iodiertes Speisesalz

Durchführung:

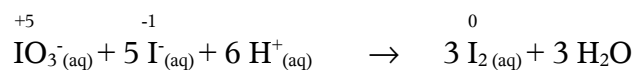
Etwas Speisesalz (ca. 20 g) wird in einem Erlenmeyerkolben eingewogen, aufgeschlämmt und auf etwa 150 ml aufgefüllt. Etwa 10 ml Schwefelsäure werden zugegeben. Dann wird die Lösung klar. Unter Rühren werden 10 ml der Kaliumiodid-Lösung zupipettiert. Mit Thiosulfat-Lösung wird im Anschluss langsam titriert. Ist die Lösung nur noch schwach gelb gibt man etwa 2 ml frisch bereitete Stärkelösung hinzu und die Titration wird bis zum Farbumschlag von blau nach farblos beenden.

Beobachtung:

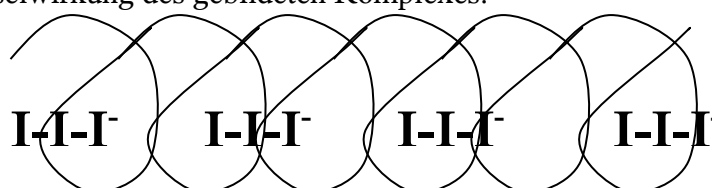
Bei der Titration werden 2,5 mL Thiosulfatlösung verbraucht. Die Einwaage betrug 19,21 g Speisesalz.

Auswertung:

Die Bestimmung des Iodat-Gehaltes erfolgt indirekt. Durch Zugabe einer Kaliumiodid-Lösung im Überschuss wird in der angesäuerten Speisesalzlösung eine Komproportionierungsreaktion ausgelöst. Hierbei entsteht aus Iodid und Iodat elementares Iod:

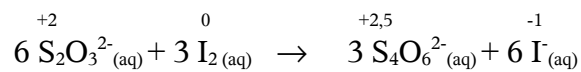


Im Rahmen der Redox Titration wird das freigesetzte Iod mit einer Thiosulfat-Lösung bekannter Konzentration reduziert. Man verwendet als Indikator eine Stärkelösung. In die lineare, helicale Struktur der Amylose lagern sich Polyiodidionen ein. (Elementares Iod hat die Eigenschaft mit Iodid-Ionen Polyiodid-Ionen zu bilden) Die dunkelblaue Farbe dieser Verbindung beruht auf einer Charge-Transfer-Wechselwirkung des gebildeten Komplexes:



Diese Reaktion läuft jedoch nur ab, wenn Iodid-Ionen vorliegen. Ist alles Iod durch das Thiosulfat reduziert, verschwindet die blaue Farbe.

Bei dieser Reaktion entspricht ein Mol Iod zwei Mol Thiosulfat:



Schaut man sich nun die Reaktionsgleichungen an, so wird deutlich, dass man für ein Mol Iodat insgesamt 6 Mol Thiosulfat benötigt. Demnach entspricht 1 ml Thiosulfat ($c = 0,01 \text{ mmol / ml}$) $0,01 / 6 \text{ mmol Iodat}$. 2,5 ml entsprechen $2,5 \cdot 0,01 / 6 = 4,167 \cdot 10^{-3} \text{ mmol Iodat}$.

Die Molmasse von KIO_3 beträgt 214 g / mol oder mg / mmol .

$M(\text{KIO}_3) \text{ mg in der Probe} = 4,167 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot 214 \text{ mg / mmol} = 0,933 \text{ mg Iodat}$

Bezogen auf die Einwaage:

$m(\text{KIO}_3) \% \text{ in der Probe} = (0,933/19210) \cdot 100 = 0,0049 \%$

Dieser Wert liegt auch im Rahmen der Angabe auf der Verpackung unserer Probe (Gehalt mind. $0,0025 \%$).

Nun kann man sich fragen, warum dem Speisesalz kein Kaliumiodid zugegeben wird, da es je Iodid-Ionen sind, die für unseren Organismus essentiell sind. Statt dessen wird dem Speisesalz Kaliumiodat zugegeben. Der Grund hierfür liegt in der Stabilität der beiden Salze. Kaliumiodid würde bei langem Stehen an der Luft durch Licht, Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff zu elementarem Iod oxidiert werden. Wie wir wissen würde das elementare Iod das weiße Speisesalz unansehnlich verfärben. Aus diesem Grund fügt man Iodate zu, da diese viel stabiler sind und nicht mit dem Luftsauerstoff reagieren.

Allerdings werden Iodidtabletten nicht nur bei Iodid-Mangel verordnet. Auch bei nuklearen Vorfällen werden Iodidtabletten eingenommen, wie bspw. bei Unfällen in Kernreaktoren, bei denen es zum Austritt von Radiaktivität kommt. (Menschen, die in unmittelbarer Nähe eines Kernreaktors wohnen, sollten immer Kaliumiodid-Tabletten zu Hause haben.) Bei solchen Vorfällen werden eine Reihe radioaktiver Isotope frei, die sich im Boden anlagern. Um eine Aufnahme von radioaktiven Iod-Isotopen vorzubeugen (über die Nahrung und das Trinkwasser) muss die Schilddrüse mit normalem Iodid abgesättigt werden, damit die Isotope gleich wieder ausgeschieden werden. Die Aufnahme und Verarbeitung radioaktiver Iod-Isotope führt im Körper zu Mutationen des Genoms vor allem in der Schilddrüse, was zur Ausbildung von Schilddrüsentumoren (Schilddrüsenkrebs) führt.

Künstliche radioaktive –Iodisotope werden in der Radiologie eingesetzt. Hierbei wird ^{131}I , was jedoch heute weitgehend durch ^{123}I ersetzt wird, zur Strahlentherapie bei Patienten mit einem

sogenannten „diffusen Kropf“ verwendet. ^{125}I wird bei der Bestimmung des Knochenmineralgehaltes herangezogen.

Wie schon im Kapitel „Die Verbindungen des Broms und deren Verwendung“ angesprochen, findet das **Silberiodid** wie auch das Silberbromid Verwendung in der Fotografie. Ein eher ungewöhnliches Anwendungsfeld dieser Verbindung ist neben der Fotografie der Einsatz in der Hagelabwehr. Hierbei wird eine Silberiodid-Aceton-Suspension hergestellt. Diese Mischung wird mittels Flugzeugen, an denen spezielle Düsen befestigt sind, in Gewitterwolken eingebracht. Das Silberiodid soll als Kristallisationskeim für Wasser dienen. Durch das Überangebot an Kristallisationskeimen soll erreicht werden, dass viele kleine Hagelkörner entstehen, die beim Ausregnen einer Gewitterwolke möglichst schon auf ihrem Weg zur Erde schmelzen. Es soll verhindert werden, dass große Hagelkörner entstehen, die im Extremfall zur Vernichtung ganzer Ernten führen können.²³

Schulische Relevanz

Die Elementklasse der Halogene wird in der Klasse 9.2 unter dem Überthema *Elementfamilien* behandelt. Im Rahmen dieses Themas schreibt der hessische Lehrplan „die eingehende Betrachtung wichtiger Elementfamilien (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Halogene)“²⁴ vor. Es soll eine Einsicht in den Aufbau des Periodensystems gegeben werden sowie „Ordnungsprinzipien der Elementgruppen entwickelt und daraus Eigenschaften abgeleitet und Reaktionen vorhergesagt werden“²⁵.

Als verbindliche Unterrichtsinhalte werden die Eigenschaften der Halogene sowie die Verwendung der Halogene und ihrer Verbindungen im Alltag aufgeführt.

Als Fakultative Unterrichtsinhalte werden Nachweisreaktionen der Halogenide, sowie die Entstehung von Chlorgas aus Haushaltsreiniger neben dem Thema „Schwarz-Weiß-Fotografie“ vorgeschlagen.

Ich denke neben diesen populären Versuchen kann man ohne Bedenken auch die anderen Versuche, welche im Rahmen des Vortrages durchgeführt wurden, anwenden. Alle Versuche stellen einen hohen Alltagsbezug her. Denn jeder verwendet Streichhölzer und Zahnpasta. Können sich die Schüler nun sogar selber etwas herstellen, bspw. Streichhölzer oder Fotopapier, ist auf jeden Fall

²³ vgl.: www.chemienet.info/7-hal.html

²⁴ www.lernarchiv.bildung.hessen.de/archiv/lehrplaene/gymnasium/chemie/1085766094

²⁵ www.lernarchiv.bildung.hessen.de/archiv/lehrplaene/gymnasium/chemie/1085766094

für Motivation gesorgt.

Des Weiteren fällt es Schülern leichter neue Sachverhalte zu erschließen und zu lernen, wenn sie bestimmte Komponenten schon aus ihrem Alltag kennen. Die Chemie wird so auch mit nach Hause (in den Alltag) genommen und bleibt nicht nur ein theoretisches Schulfach ohne Anwendungsbeispiele.

Die Iodatbestimmung eignet sich jedoch noch nicht für diese Altersstufe, da der Redoxbegriff hier noch nicht gefallen ist. Dieser Versuch kann in Klasse 11.1 im Rahmen des Themas *Redoxreaktionen* durchgeführt werden. Auch hier ist der hohe Alltagsbezug sehr gut geeignet, um Schüler zu motivieren. Neben der ablaufenden Reaktion, kann noch auf die physiologischen Eigenschaften des Element Iod eingegangen werden.

Literatur:

- E. Gerstner. Versuchsvorschriften zum Hauptpraktikum -Quantitative Analyse-. Marburg. 1987
- Fonds der Chemischen Industrie. Folienserie Nr.24:Die Chemie des Chlors und seiner Verbindungen. Frankfurt am Main. 1992
- Fonds der Chemischen Industrie. Folienserie Nr. 26: Fotografie. Frankfurt am Main. 1999
- E. Gerstner. Versuche zur Chemie der Nichtmetalle. Marburg 1987
- C. E. Mortimer. Chemie. Thieme-Verlag. Stuttgart 2001
- Riedel. Anorganische Chemie. De Gruyter-Verlag. Berlin 2002
- CD Römp Chemie Lexikon. Georg Thieme Verlag. Stuttgart

- www.uni-regensburg.de
www.lernarchiv.bildung.hessen.de/archiv/lehrplaene/gymnasium/chemie
- www.wikipedia.org
- www.chemienet.info/7-hal.html
- www.schuessler-mineralstoffe.at
- www.chf.de/eduthek/projektarbeit-lindenhahnymaz.html
- www.uni-bielefeld.de
- www.nat-working.uni-jena.de/Content/Thema_Haushaltsreiniger
- www.quarks.de