

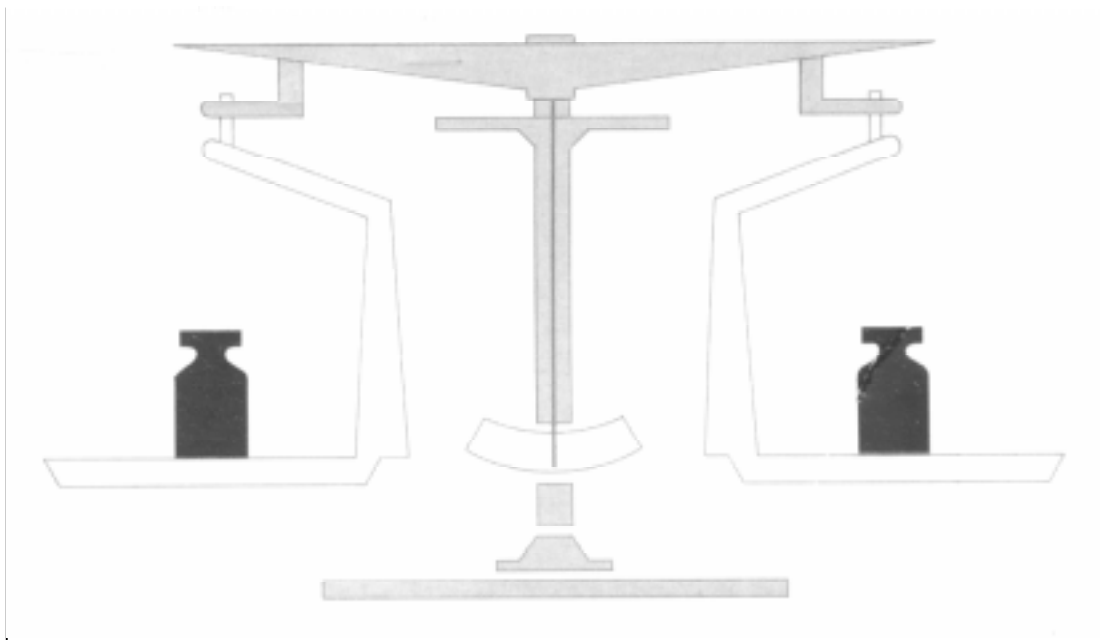
Übungen im Experimentalvortrag

Gunnar Geißler

SS 1998

Vortragsthema:

Das chemische Gleichgewicht



Inhalt:

Teil I: Einleitende Aspekte

1. Zur Bedeutung des chemischen Gleichgewichts.....S. 1 – 2
2. Zur Geschichte des chemischen Gleichgewichts.....S. 2 – 4

Teil II: Qualitative und quantitative Aspekte zum chemischen Gleichgewicht

1. Die kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes.....S. 5 – 14
 - Versuch 1: Ent- und Rückfärbung einer Phenolphthaleinlösung.....S. 8 – 9
 - Versuch 2: Photometrische Verfolgung der Entfärbung einer.....S. 10 - 14
Phenolphthaleinlösung
2. Das Prinzip von Le Châtelier.....S. 15 – 21
 - Versuch 3: Das Gleichgewicht Anthracen / Pikrinsäure //S. 16 - 18
Anthracenpikrat
 - Versuch 4: Die Druckabhängigkeit von Gleichgewichten.....S. 19 – 21
3. Kalksinterbildung und chemisches Gleichgewicht.....S. 22 – 29
 - Versuch 5: Modellversuch zur Kalksinterbildung am Beispiel.....S. 27 – 29
der Stalagtitenbildung

Schlußwort.....S. 30

Literatur.....S. 31

Teil I : Einleitende Aspekte

1. Zur Bedeutung des chemischen Gleichgewichts

Beschäftigt man sich eingehend mit dem chemischen Gleichgewicht oder auch mit Gleichgewichtszuständen im allgemeinen, so wird einem sehr schnell bewußt, wie wichtig das Verständnis dieser Thematik ist. So ist das Verständnis des chemischen Gleichgewichts Grundvoraussetzung, um chemische Reaktionen in der Natur und in der Technik richtig verstehen zu können. Wie ließe sich z.B. ohne das Wissen über das chemische Gleichgewicht erklären, warum es Reaktionen gibt, die nicht vollständig ablaufen, d.h. bei denen die Edukte nicht quantitativ in die Produkte überführt werden.

Über das Verständnis von Gleichgewichtszuständen wird einem auch sehr schnell die Bedeutung dieser Gleichgewichte für die Existenz der Natur vor Augen geführt. Ein Beispiel hierfür ist z.B. die Nahrungskette. Auch innerhalb dieser Nahrungskette besteht ein Gleichgewicht (in diesem Fall nicht chemischer Art). Welche verheerende Folgen die Störung dieses Gleichgewichts z.B. auf die Artenvielfalt haben kann, ist sicherlich schon jedem einmal über die Medien bewußt gemacht worden.

Nicht selten beeinflußt der Mensch bestimmte Gleichgewichtszustände. Der Mensch sollte sich immer bewußt sein, daß er Gleichgewichte zu beeinflussen aber auch über sein zunehmendes Wissen zu steuern vermag. Greift der Mensch noch häufig unbewußt in bestimmte Gleichgewichte der Natur ein, so ist es ihm in der Technik gelungen, Gleichgewichte so zu steuern, daß Produktionsprozesse v.a. aus ökonomischer aber durchaus auch häufig aus ökologischer Sicht immer wieder optimiert werden konnten. Gerade vom ökologischen Standpunkt aus scheint es von großer Wichtigkeit zu sein, daß das Wissen über Gleichgewichte ständig erweitert wird. Dabei sollte mit dem erzielten Wissen stets verantwortungsvoll umgegangen werden.

Die oben gemachten Ausführungen sprechen für eine verstärkte Behandlung von Gleichgewichten im Schulunterricht. Dafür eignet sich der Chemieunterricht besonders gut, gerade wenn man bedenkt, wie häufig die Schüler in den unterschiedlichsten Themenbereichen mit dem chemischen Gleichgewicht konfrontiert werden. So spielt das chemische Gleichgewicht u.a. in folgenden Themenbereichen eine große Rolle:

- ① Säure- Base- Reaktionen (z.B. pH- Wert- Berechnung, Ansetzten von Pufferlösungen)
- ② Löslichkeit von Salzen (Berechnung des Löslichkeitsprodukts)
- ③ Elektrochemie (z.B. Berechnung von Redoxpotentialen, Behandlung von Akkumulatoren)
- ④ Chromatographieverfahren (z.B. Behandlung von Verteilungsgleichgewichten)
- ⑤ Komplexchemie (z.B. Berechnung von Komplexbildungskonstanten)

Bei der Behandlung dieser und anderer Themenbereiche im Unterricht sollte stets der Anwendungsbezug zu ökologischen und technischen Fragestellungen hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird dem in Teil II (nach der Behandlung der Grundlagen des chemischen Gleichgewichts) unter 3. (Kalksinterbildung und chemisches Gleichgewicht) Rechnung getragen.

2. Zur Geschichte des chemischen Gleichgewichts¹

Bereits 1779 wies C. – L. Graf von Bertholet (1748 – 1822) auf den Einfluß der Masse der reagierenden Stoffe hin. Von Bertholet prägte in diesem Zusammenhang den Begriff der Wirkungssphäre, in der eine Reaktion stattfinden muß. Er hatte beobachtet, daß bestimmte Produkte nur dann nachweisbar waren, wenn die eingesetzten Massen der Edukte hoch genug gewählt wurden. Anscheinend handelte es sich um Reaktionen, bei denen das Gleichgewicht stark auf der Eduktseite lag, so daß auf der Grundlage der damals existierenden Nachweismöglichkeiten die entsprechenden Produkte erst bei hohem Edukteinsatz nachweisbar waren. Die Beobachtungen von von Bertholet zeigten jedoch bereits, daß bei Reaktionen die Produkte nicht immer unter vollständigem Eduktverbrauch entstehen. Erklärt werden konnte dieses Phänomen jedoch erst von C.M. Guldberg (1836 – 1902) und P. Waage (1833 – 1900) über die kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes (MWG), welches 1867 von ihnen veröffentlicht wurde. Das MWG besagt folgendes:

Für ein im Gleichgewicht befindliches System ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Endprodukte und dem der Ausgangsstoffe bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck eine Konstante (bezeichnet als K).

Auf die kinetische Ableitung des MWG wird im Zusammenhang mit Versuch 1 eingegangen werden.

Im Zeitraum zwischen 1875 und 1878 beschäftigte sich dann J.W. Gibbs (1839 – 1903) mit der Anwendung der Thermodynamik auf chemische (Gleichgewichts-) Reaktionen. Er setzte die Freie Reaktionsenthalpie und das chemische Potential, die als Triebkraft chemischer Reaktionen zu verstehen sind, in Beziehung mit der aus dem MWG bekannten Konstanten K (siehe Gleichungen 1 und 2). Somit konnte die Gleichgewichtskonstante K nicht nur kinetisch, sondern auch thermodynamisch abgeleitet und bestimmt werden.

¹ Ralle, B.; Jansen, W. (1986), S. 220 – 221.

Gleichung 1: Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 und der Temperatur T
(R = Gaskonstante)

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}}$$

Gleichung 2: Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K vom chemischen Potential ΔE^0 und der Temperatur T
(R = Gaskonstante)

$$K = e^{\frac{-\Delta E^0}{R \cdot T}}$$

Außerdem untersuchte J.W. Gibbs Gleichgewichte zwischen unterschiedlichen Phasen. Aus den Zustandsdiagrammen abgeleitet formulierte er in diesem Zusammenhang die Gibbs'sche Phasenregel (siehe Gleichung 3).

Gleichung 3: Gibbs Phasenregel

$$P + F = B + 2$$

Die Gibbs'sche Phasenregel besagt, daß die Summe aus der Zahl der Phasen (P) und der Zahl der Freiheitsgrade² (F) gleichzusetzen ist mit der Zahl der Bestandteile³ (B), wenn man zu dieser die Zahl 2 addiert (vgl. diverse Zustandsdiagramme in Chemiebüchern).

1885 leitete J.H. van't Hoff die sogenannte van't Hoff- Isochore (siehe Gleichung 4) ab, mit deren Hilfe man die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K von der Temperatur beschreiben kann.

² = Anzahl an frei wählbaren Größen (Temperatur und Druck)

³ = Anzahl an phasenbildenden Molekülsorten im System

Gleichung 4: Die van't Hoff- Isochore

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2}$$

K = Gleichgewichtskonstante

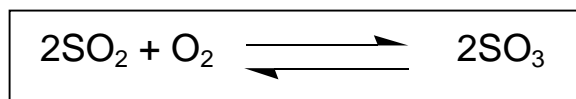
T = Temperatur

ΔH^0 = Standard- Reaktionsenthalpie

R = Gaskonstante

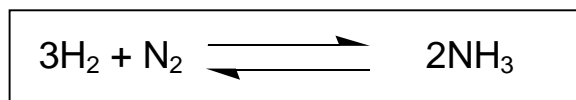
Zwei Jahre später (1887) wurde von H.L. Le Châtelier (1850–1936) und K.F. Braun (1850–1918) das sogenannte Prinzip von Le Châtelier veröffentlicht. Es beschreibt die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Auf die genaue Formulierung wird im Zusammenhang mit Versuch 3 und 4 im Teil II unter 2. eingegangen.

Anfang des 20. Jahrhunderts wurde verstärkt das Gleichgewichtsverhalten einzelner Gleichgewichtsreaktionen untersucht. So führte 1905 M. Bodenstein (1871 – 1942) die ersten Messungen und Rechnungen zu folgender Gleichgewichtsreaktion durch:



Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten später bei der technischen Darstellung von Schwefelsäure über das Kontaktverfahren eine praxisnahe Anwendung finden.

Durch die 1907 / 1908 von F. Haber (1868 – 1934) durchgeführten Messungen und Rechnungen zur Gleichgewichts- Reaktion



konnte die Ammoniak- Ausbeute bei der technischen Darstellung von Ammoniak über das sogenannte Haber- Bosch- Verfahren beträchtlich gesteigert werden.

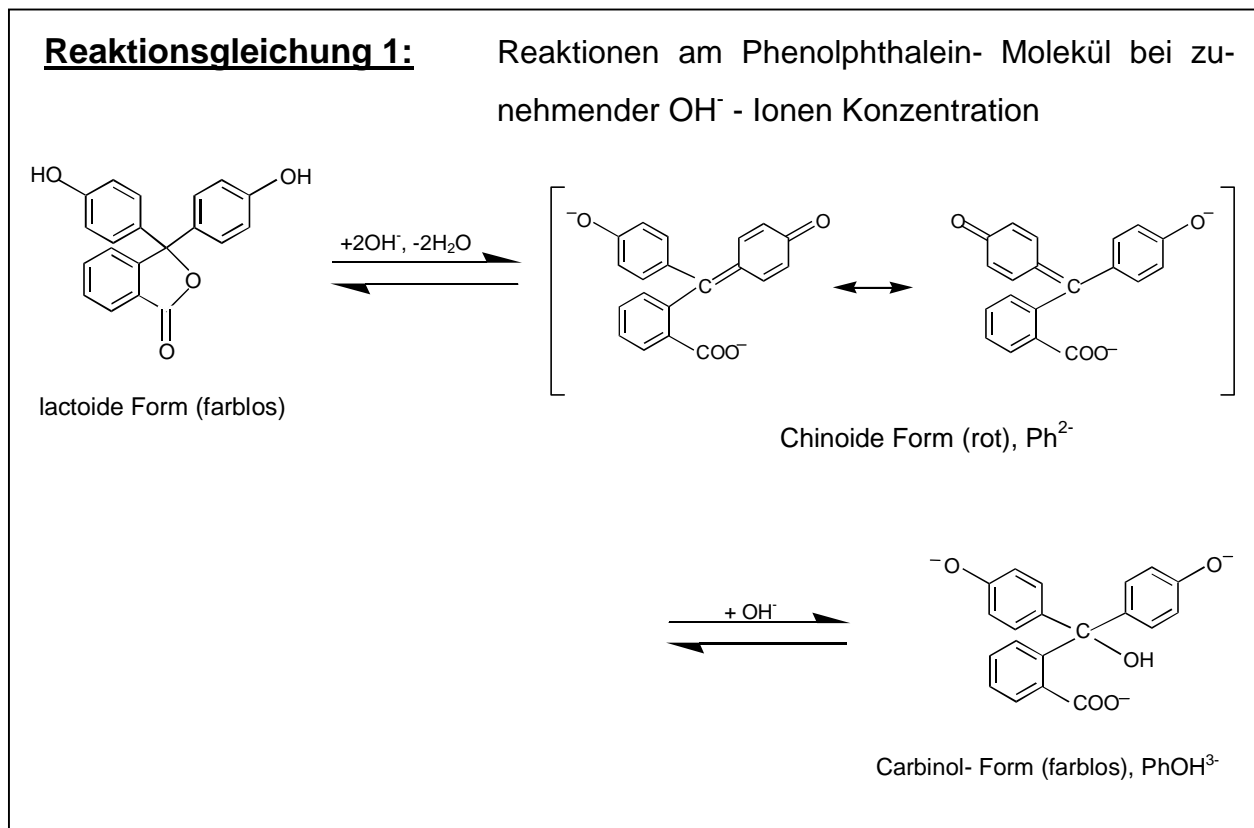
Teil II : Qualitative und quantitative Aspekte zum chemischen Gleichgewicht

1. Die kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes (MWG)⁴

Zur kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes soll im folgenden exemplarisch die Reaktion einer Phenolphthalein- Lösung bei verschiedenen pH- Werten näher betrachtet werden (siehe Reaktionsgleichung 1).

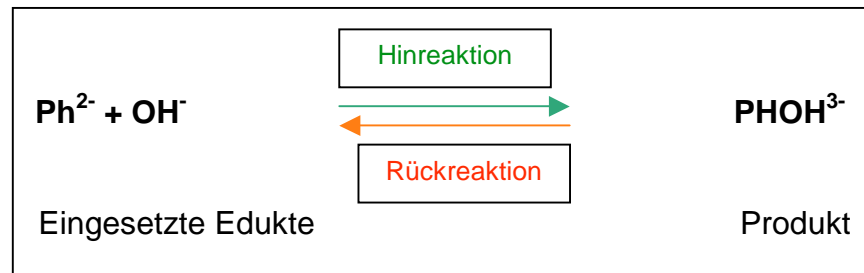
Das Phenolphthalein- Molekül liegt im sauren und neutralen pH- Bereich in der lactoiden Form vor. Bei zunehmender OH⁻- Ionen- Konzentration geht die lactoide Form des Phenolphthalein- Moleküls verstärkt in die rote chinoide Form über (Umschlagbereich bei pH 8,2 – 9,8). Die stabilste Maximalfärbung zeigt die Lösung bei pH 10,7. Bei weiter steigendem pH- Wert ist wiederum eine Entfärbung der Phenolphthalein- Lösung zu beobachten. Es entsteht zunehmend die sogenannte Carbinol- Form des Phenolphthalein- Moleküls.

Für die folgenden Betrachtungen zum MWG soll auf das Gleichgewicht zwischen der chinoiden Form und der Carbinol- Form näher eingegangen werden. Die chinoiden Form und die Carbinol- Form werden dabei zur Vereinfachung abgekürzt (Ph²⁻ = chinoiden Form; PhOH³⁻ = Carbinol- Form).



Bei der kinetische Ableitung des MWG wird folgendes vorausgesetzt:

- 1.) Chemische Gleichgewichtsreaktionen laufen in beide Richtungen ab (siehe auch Versuch 1), d.h. das sowohl die eingesetzten Edukte zu den Produkten reagieren (Hinreaktion), als auch die gebildeten Produkte wieder zu den eingesetzten Edukten zurückreagieren (Rückreaktion). Dieses Phänomen wird in den Reaktionsgleichungen mit dem doppelten Reaktionspfeil angedeutet. In Bezug auf Reaktionsgleichung 1 ist dies vereinfacht wie folgt darzustellen:



- 2.) Sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion lassen sich die entsprechenden Geschwindigkeitsgesetze formulieren. Für die betrachtete Reaktion (siehe Reaktionsgleichung 1) sind diese wie folgt zu formulieren:

$$V_{\text{hin}} = \frac{-dc}{dt} = k_1 \cdot c(\text{Ph}^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-)$$

$$V_{\text{rück}} = \frac{-dc}{dt} = k_2 \cdot c(\text{PHOH}^{3-})$$

Aus diesen Geschwindigkeitsgesetzen geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt / steigt mit der Abnahme / Zunahme der Konzentrationen (siehe auch Versuch 2).

- 3.) Für ein im Gleichgewicht befindliches System ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion, so daß, obwohl weiterhin Hin- und Rückreaktion stattfinden, die Konzentrationen der eingesetzten Edukte und der daraus resultierenden Produkte konstant bleiben. Setzt man daraus folgend also V_{hin} und $V_{\text{rück}}$ gleich und faßt den Quotienten aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zu einer neuen Konstanten (Gleichgewichtskonstanten) K zusammen, so erhält man eine Gleichung, die das

⁴ vgl. Ralle, B.; Jansen, W. (1986), S. 220 – 227 und Ralle, B. (1987), S. 2 – 6.

Massenwirkungsgesetz in seiner Formulierung wiedergibt. Wiederum am Beispiel der betrachteten Reaktion (siehe Reaktionsgleichung 1) sehen die oben angesprochenen Gleichungen wie folgt aus:

$$k_1 \cdot c(\text{Ph}^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-) = k_2 \cdot c(\text{PhOH}^{2-})$$

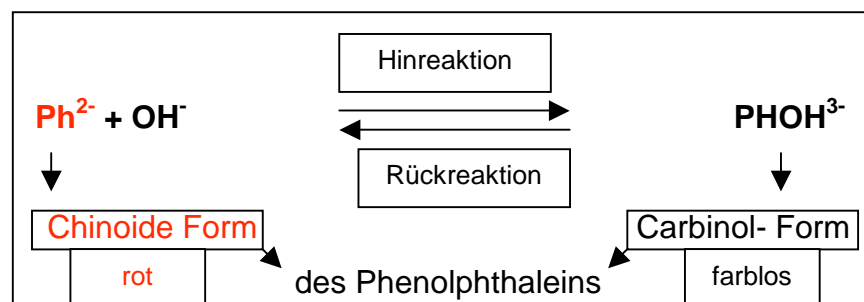
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c(\text{PhOH}^{3-})}{c(\text{Ph}^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-)}$$

Die Gleichgewichtskonstante für die hier betrachtete Reaktion soll ebenfalls im Rahmen des Versuchs 2 experimentell ermittelt werden.

<u>Versuch 1:</u> Ent- und Rückfärbung einer Phenolphthaleinlösung ⁵
--

Im Rahmen dieses Versuchs soll anhand der bereits betrachteten Reaktion von Phenolphthalein mit OH^- - Ionen (siehe Reaktionsgleichungen 1 und 2) anschaulich vor Augen geführt werden, daß Gleichgewichtsreaktionen - wie unter 1. (Teil II) beschrieben - in zwei Richtungen verlaufen können (Hin- und Rückreaktion).

Reaktionsgleichung 2: Ent- und Rückfärbung einer Phenolphthalein- Lösung (vgl. auch Reaktionsgleichung 1)



Versuchsbeschreibung:

Durchführung und Erläuterung des Versuchs:

In den Rundkolben A (siehe Versuchsaufbau) gibt man 0,5 ml der ethanolischen Phenolphthaleinlösung (0,008 mol / l), 94,5 ml destilliertes Wasser und 1 Tropfen Natronlauge (2 mol / l). Aufgrund des schwach alkalischen Milieus (relativ geringe OH^- - Konzentration) liegt das Gleichgewicht der unter Reaktionsgleichung 2 beschriebenen Gleichgewichtsreaktion sehr stark auf der Seite der roten chinoiden Form des Phenolphthaleins. Die Lösung zeigt eine intensiv rote Farbe.

In den Meßzylinder B (siehe Versuchsaufbau) gibt man ebenfalls 0,5 ml der Phenolphthalein- Lösung (0,008 mol / l), versetzt diese jedoch nur mit 5 ml der Natronlauge (2 mol / l). In diesem Fall verschwindet die zunächst auftretende Rotfärbung aufgrund des stark alkalischen Milieus nach einiger Zeit. Die Lösung wird fast farblos. Hier liegt also das Gleichgewicht entgegen dem Rundkolben A auf der Seite der Carbinol- Form, womit die nahezu farblose Lösung zu erklären ist.

Nun befüllt man den Meßzylinder A mit 5 ml Natronlauge (2 mol / l) und den Rundkolben B mit 94,5 ml destilliertem Wasser und einem Tropfen Natronlauge (2 mol / l).

Gibt man gleichzeitig den Inhalt des Meßzylinders A in den Rundkolben A und den Inhalt des Meßzylinders B in den Rundkolben B, so liegen in beiden Rundkolben

⁵ vgl. Ralle, B.; Jansen, W. (1986), S. 220 – 227.

gleiche Mengen an Natronlauge (2 mol / l) und Phenolphthalein- Lösung (0,008 mol / l) neben dem gleichen Volumen an destilliertem Wasser vor. Die Rundkolben läßt man nun in das 80°C warme Wasserbad eintauchen. Durch die Erwärmung wird die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt. Nach Gleichgewichtseinstellung zeigen die Lösungen in den Rundkolben aufgrund der gleichen Einsatzmengen (siehe oben) die gleiche rot- violette Farbintensität. Für den Rundkolben A bedeutet dies eine Farbabschwächung der Lösung im Laufe der Gleichgewichtseinstellung, für Rundkolben B hingegen eine Farbintensivierung der Lösung. In Rundkolben A hat also verstärkt die Hinreaktion (vgl. Reaktionsgleichung 2) und in Rundkolben B verstärkt die Rückreaktion stattgefunden. Hin- bzw. Rückreaktion verursachen nur solange eine Änderung der Farbintensität, bis die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion gleich der der Rückreaktion ist (vgl. 1., Teil II).

Der Versuch macht somit deutlich, daß Gleichgewichtsreaktionen in zwei Richtungen verlaufen können.

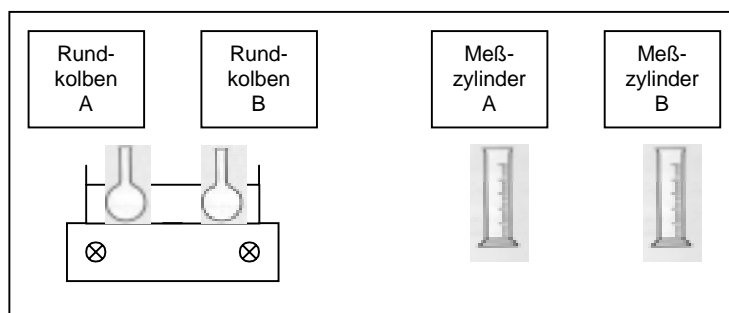
Chemikalien:

1.	ethanolische Phenolphthalein- Lösung	$C_{20}H_{14}O_4$	0,008 mol / l
2.	Natronlauge	NaOH	2 mol / l
3.	destilliertes Wasser	H_2O	

Materialien:

- 2 Rundkolben (100 ml) mit Schliffstopfen
- 2 Meßzylinder (10 ml)
- Magnetrührer mit Heizplatte
- 1 großen Rührfisch (4 cm) und 2 kleine Rührfische (1 cm)
- 1 große Kristallisierschale
- diverses Stativmaterial

Versuchsaufbau:



Versuch 2: Photometrische Verfolgung der Entfärbung einer Phenolphthalein-Lösung⁶

Im Rahmen dieses Versuchs soll wiederum anhand der Reaktion der Phenolphthalein-Lösung (siehe Reaktionsgleichung 1 und 2) nachgewiesen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Entfärbungsreaktion (Hinreaktion) mit der Annäherung an das Gleichgewicht abnimmt. Damit wird gezeigt, daß das bereits formulierte Geschwindigkeitsgesetz für die Hinreaktion (siehe 1., Teil II) halbquantitativ betrachtet seine Gültigkeit hat, daß also mit der Abnahme der Konzentrationen der Edukte (bzgl. der Hinreaktion) die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion abnimmt. Im zweiten Teil des Versuchs wird dann noch die Gleichgewichtskonstante K für die betrachtete Gleichgewichtsreaktion (siehe Reaktionsgleichung 1 und 2) experimentell bestimmt.

Versuchsbeschreibung:

Durchführung, Erläuterung und Auswertung:

In vier Erlenmeyerkolben werden jeweils 0,5 ml Phenolphthalein-Lösung (0,008 mol / l), 94,5 ml destilliertes Wasser und ein Tropfen Natronlauge (2 mol / l) gegeben. Wie bereits in Versuch 1 erläutert, liegt das Gleichgewicht dieser Lösung stark auf der Seite der roten chinoiden Form. Jetzt werden dem 2. Erlenmeyerkolben 5 ml Natronlauge (2 mol / l) zugesetzt (Rühren mit einem Glasstab!). Direkt nach Zusatz wird eine Stopuhr in Gang gesetzt. Nach frühestens 5 Minuten werden nun dem 3. Erlenmeyerkolben ebenfalls 5 ml Natronlauge zugesetzt (Rühren mit einem Glasstab!). Auch hier wird mittels einer zweiten Stopuhr die Reaktionszeit nach der Natronlaugen-Zugabe verfolgt. Schließlich erfolgt zu einer nicht definierten Zeit die Zugabe von 5 ml Natronlauge in den vierten Erlenmeyerkolben (Rühren mit einem Glasstab!).

Nun werden Proben aus den ersten 3 Erlenmeyerkolben in jeweils eine Photometer-Küvette pipettiert. Nach einiger Zeit ist eine deutliche Farbabstufung bei den Lösungen in den drei Küvetten zu beobachten. Da in den ersten Erlenmeyerkolben keine zusätzliche Natronlauge gegeben wurde, bleibt in der entsprechenden Küvette 1 die Farbintensität der Lösung erhalten. Küvette 2 (Pendant zum Erlenmeyerkolben 2) zeigt hingegen wegen der Natronlaugenzugabe eine Farbabschwächung, die aufgrund der bereits länger andauernden Reaktionszeit schon weiter fortgeschritten ist als in Küvette 3 (Pendant zu Erlenmeyerkolben 3). Man mißt nun zuerst die Extinktion der Lösung in Küvette 1. Da man bei diesem Versuchsansatz davon ausgehen kann, daß das Gleichgewicht in dieser zu messenen Lösung aufgrund der gewählten Konzentrationen nahezu vollständig auf der Seite der chinoiden Form des Phenolphthaleins liegt, ist der gemessenen Extinktion die Konzentration an Phenolphthalein-Molekülen (chinoide Form) von $c_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ mol / l zuzuordnen.

Ab frühestens fünf Minuten nach der Natronlaugen-Zugabe in den 3. Erlenmeyerkolben können dann auch die Extinktionen der Lösungen in Küvette 2 und 3 gemessen werden, wobei der Zeitpunkt der Messung jeweils an der entsprechenden Stopuhr abgelesen und notiert werden muß. Unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (siehe Gleichung 1), der gemessenen Extinktionen und der Konzentration c_0 an

⁶ vgl. Ralle, B.; Jansen, W. (1986), S. 220 – 227.

Phenolphthalein- Molekülen (chinoide Form) können auch die Phenolphthalein-Konzentrationen (bzgl. der chinoiden Form) in den Küvetten 2 und 3 nach den jeweiligen Reaktionszeiten (t_1 bzw. t_2) bestimmt werden (siehe Gleichung 2 und 3). Die Gleichungen 2 und 3 ergeben sich aus der linearen Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration (siehe Gleichung 1). Die Reaktionsgeschwindigkeiten bezogen auf die Zeiträume t_0 bis t_1 und t_1 bis t_2 ergeben sich dann aus den Gleichungen 4 und 5.

Gleichung 1: Das Lambert- Beer'sche Gesetz

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

E = Extinktion

ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

C = Konzentration der Lösung

d = Innendurchmesser der Küvette

Gleichung 2: Konzentration c_1 an Phenolphthalein (chinoide Form) zum Zeitpunkt t_1

$$c_1 = c_0 \cdot E_1 / E_0$$

c_0 = $4 \cdot 10^{-5}$ mol / l

E_1 = Extinktion der Lösung in Küvette 2

E_0 = Extinktion der Lösung in Küvette 1

Gleichung 3: Konzentration c_2 an Phenolphthalein (chinoide Form) zum Zeitpunkt t_2

$$c_2 = c_0 \cdot E_2 / E_0$$

c_0 = $4 \cdot 10^{-5}$ mol / l

E_2 = Extinktion der Lösung in Küvette 3

E_0 = Extinktion der Lösung in Küvette 3

Gleichung 4: Reaktionsgeschwindigkeit v_1 bezogen auf den Zeitraum t_0 bis t_1

$$v_1 = \frac{-dc}{dt} = \frac{c_0 - c_1}{t_1}$$

-dc = Abnahme der Konzentration an Phenolphthalein (chinoide Form)

dt = Zeitraum

Gleichung 5: Reaktionsgeschwindigkeit v_2 bezogen auf den Zeitraum t_1 bis t_2


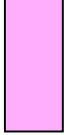
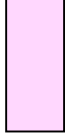
$$v_2 = \frac{-dc}{dt} = \frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1}$$

-dc = Abnahme der Konzentration an Phenolphthalein (chinoide Form)

dt = Zeitraum

Über den Vergleich von v_1 mit v_2 soll schließlich deutlich werden, daß wie erwartet die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Annäherung an das Gleichgewicht abnimmt. Die Tab. 1 gibt die im Rahmen des Experimentvortrages ermittelten Ergebnisse wieder. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit konnte demzufolge gezeigt werden.

**Tab. 1: Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Annäherung an das Gleichgewicht–
Ergebnisse aus dem Experimentalvortrag**

			
<u>Zeitpunkt</u>	$t_0 = 0 \text{ sec}$	$t_1 = 1376 \text{ sec}$	$t_2 = 1730 \text{ sec}$
<u>Extinktion</u>	$E_0 = 0,801$	$E_1 = 0,268$	$E_2 = 0,194$
<u>Konzentration</u> <u>(in mol / l)</u>	$c_0 = 4 \cdot 10^{-5}$	$c_1 = 1,3 \cdot 10^{-5}$	$c_2 = 9,7 \cdot 10^{-6}$
<u>Reaktionsge- schwindigkeit</u> <u>(in mol / l·sec.)</u>		$v_1 = 2 \cdot 10^{-8}$	$v_2 = 9,3 \cdot 10^{-9}$

Zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K für die betrachtete Gleichgewichtsreaktion (siehe Reaktionsgleichung 1 und 2) wird eine Probe aus dem Erlenmeyerkolben 4 ebenfalls in eine Photometer- Küvette pipettiert. Nun wird in gewissen Abständen die Extinktion der Lösung gemessen, bis sich diese nicht mehr ändert. Nun kann man davon ausgehen, daß die vollständige Gleichgewichtseinstellung erfolgt ist. Die Konzentration an Phenolphthalein- Molekülen (chinoide Form) ergibt sich dann aus der Gleichung 6. Nimmt man die Konzentration der OH^- - Ionen näherungsweise als konstant an, was aufgrund des hohen Überschusses zulässig ist, so läßt sich die Gleichgewichtskonstante K nach Gleichung 7 berechnen. Zu erwarten ist laut Literaturangabe⁷ eine Gleichgewichtskonstante von 98, 6 l / mol. Im Rahmen des Experimentalvortrages wurde ein abweichender Wert von 72 l / mol ermittelt. Grundlage der Berechnung war die gemessene Extinktion von 0,099.

⁷ Ralle,B.; Jansen, W. (1986), S. 222.

Gleichung 6: Konzentration an Phenolphthalein (chinoide Form) nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung ($c(\text{Ph}^{2-})_{\text{Gl.}}$)

$$c(\text{Ph}^{2-})_{\text{Gl.}} = c_0 \cdot E_{\text{Gl.}} / E_0$$

$E_{\text{Gl.}}$ = Extinktion nach Gleichgewichtseinstellung

Gleichung 7: Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K

$$K = \frac{c(\text{PhOH}^{3-})}{c(\text{Ph}^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{c_0(\text{Ph}^{2-}) - c(\text{Ph}^{2-})_{\text{Gl.}}}{c(\text{Ph}^{2-})_{\text{Gl.}} \cdot c(\text{OH}^-)}$$

$$K = \frac{4 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l} - c(\text{Ph}^{2-})_{\text{Gl.}}}{c(\text{Ph}^{2-})_{\text{Gl.}} \cdot 0,1 \text{ mol / l}}$$

Chemikalien:

- | | | | |
|----|--------------------------------------|--|---------------|
| 1. | ethanolische Phenolphthalein- Lösung | $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ | 0,008 mol / l |
| 2. | Natronlauge | NaOH | 2 mol / l |
| 3. | destilliertes Wasser | H_2O | |

Geräte:

1. 4 Erlenmeyerkolben (250 ml)
2. 1 Glasstab
3. 2 Stopuhren
4. Photometer
5. 4 Photometer- Küvetten
6. diverse Pipetten

2. Das Prinzip von Le Châtelier

Das von Henry Louis Le Châtelier und Ferdinand Braun 1887 formulierte Prinzip von Le Châtelier besagt folgendes:

Bei Änderung der Parameter (Zusammensetzung, Temperatur, Druck) eines sich im Gleichgewicht befindlichen Systems verschiebt sich das Gleichgewicht stets in die Richtung, die diese Änderung wieder teilweise kompensiert.

Häufig ist das Prinzip von Le Châtelier auch unter dem Namen „Prinzip des kleinsten Zwangs“ bekannt. Unter diesem Namen findet man dann die folgende Formulierung:

Wird auf ein (chemisches) Gleichgewicht ein Zwang ausgeübt, so verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts so, daß es dem Zwang ausweicht (dem Zwang nachgibt, der Zwang sich verringert).

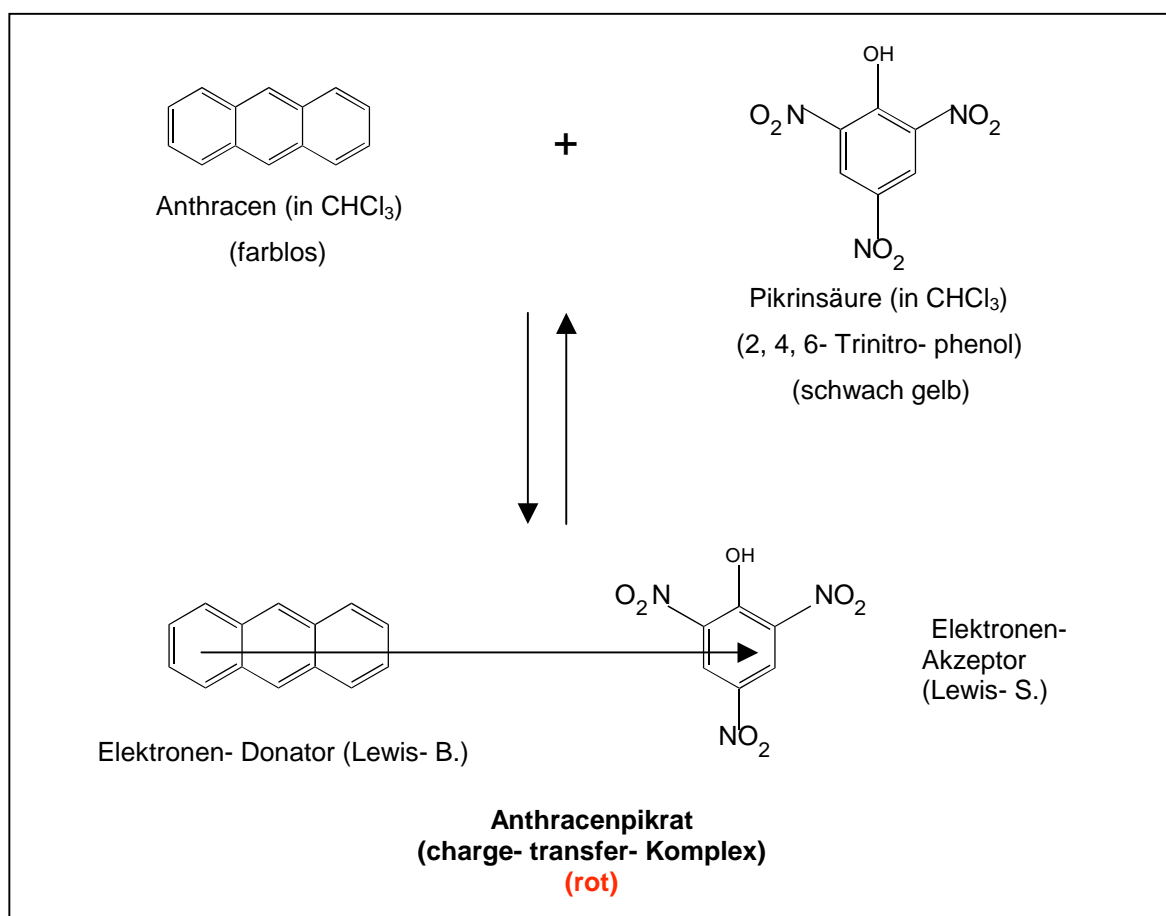
Auch das Prinzip von Le Châtelier ist wie das Massenwirkungsgesetz thermodynamisch quantifizierbar. Darauf soll aber in den nun folgenden Versuchen 3 und 4 nicht eingegangen werden. Im Rahmen dieser Versuche soll das Prinzip von Le Châtelier nur qualitativ veranschaulicht werden.

Versuch 3: Das Gleichgewicht Anthracen / Pikrinsäure // Anthracenpikrat ⁸

Das Gleichgewicht Anthracen / Pikrinsäure // Anthracenpikrat (siehe Reaktionsgleichung 3) eignet sich besonders gut, die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu veranschaulichen (vgl. Prinzip von . Le Châtelier).

Gibt man in Chloroform gelöste Pikrinsäure (schwach gelbe Lösung) in eine Lösung von Anthracen in Chloroform (farblose Lösung), so bildet sich in einer Gleichgewichtsreaktion ein roter charge- transfer- Komplex. Charge- Transfer- Komplexe unter Beteiligung der Pikrinsäure werden Pikrate genannt. Im Fall des hier entstehenden Anthracenpikrats tritt das aromatische π - Elektronensystem des Anthracens in Wechselwirkung mit dem ebenfalls aromatischen π - Elektronensystem der Pikrinsäure. Aufgrund der elektronenziehenden Nitrogruppen am Benzolring der Pikrinsäure (- M- Effekt) fungiert das Anthracen- Molekül innerhalb dieses Komplexes als Elektronen- Donator (Lewis- Base) und das Pikrinsäure- Molekül als Elektronenakzeptor (Lewis- Säure).

Reaktionsgleichung 3: Das Gleichgewicht Anthracen / Pikrinsäure // Anthracenpikrat



⁸ Vgl. Hennies, C.; Neibecker, N.; Wegener, Ch. (1987), S. 11 – 12.

Versuchsbeschreibung:

Durchführung und Erläuterung:

In die drei Demonstrations- Reagenzgläser werden jeweils 20 ml der chloroformigen Anthracen- Lösung (ca. 0,02 mol / l) und 20 ml der chloroformigen Pikrinsäure- Lösung (ca. 0,02 mol / l) pipettiert. Alle drei Lösungen in den Reagenzgläsern zeigen somit die gleiche rote Farbintensität. Nun wird eines der Reagenzgläser in ein Wärmebad gestellt, ein zweites wird zusätzlich mit einer Spatelspitze des festen Anthracens versetzt und bis zur vollständigen Lösung des Anthracens geschüttelt. Das dritte Reagenzglas dient zum Vergleich. In dem Reagenzglas mit dem zusätzlichen Anthracen zeigt die Lösung sehr bald eine deutlich sichtbare Intensivierung der roten Farbe. Das System ist dem äußeren Zwang der Erhöhung der Eduktkonzentration ausgewichen, indem verstärkt das Produkt (Anthracenpikrat) gebildet wurde.

Die erwärmte Lösung in dem anderen Reagenzglas zeigt hingegen nach einiger Zeit eine Abschwächung der Farbintensität. Daraus läßt sich schließen, daß es sich bei der Bildung des Anthracen- Pikrats um eine exotherme Reaktion handeln muß. Das System weicht hier dem äußeren Zwang der Erwärmung aus, indem verstärkt die endotherme Rückreaktion zu Anthracen und Pikrinsäure stattfindet.


Mittels des Tageslicht- Projektors läßt sich nun noch eindrucksvoll zeigen, das das Gleichgewichtssystem auch auf eine Erniedrigung der Eduktkonzentration reagiert. Man stellt dazu vier hohe Wägegläschen (100 ml) ohne Deckel auf den angeschalteten Tageslicht- Projektor. In zwei dieser Wägegläschen gibt man wiederum 20 ml der Anthracen- Lösung und 20 ml der Pikrinsäure- Lösung. Die anderen beiden Wägegläschen werden mit jeweils 40 ml einer kräftig blau gefärbten Kupfer- Sulfat- Lösung befüllt. Zu jeweils einem der unterschiedlich befüllten Wägegläschen gibt man nun zusätzlich 40 ml destilliertes Wasser. Die Projektion zeigt eine Abschwächung der Farbintensität in dem Wägegläschen mit der verdünnten Gleichgewichtslösung aus Anthracen, Pikrinsäure und Anthracenpikrat. Dem Zwang der Erniedrigung der Eduktkonzentration (durch Verdünnung) weicht das System aus, indem verstärkt die Edukte nachgebildet werden. Dadurch kommt es zur Abschwächung der Farbintensität. Das es sich bei diesem beobachteten Phänomen nicht um einen Verdünnungseffekt handelt, macht der Vergleichsversuch mit der Kupfer- Sulfat- Lösung deutlich. Hier zeigt die Projektion des Wägegläschens mit der verdünnten Lösung gegenüber der des Wägegläschens mit der unverdünnten Lösung keine Abschwächung der Farbintensität, da in diesem Fall keine Gleichgewichtslösungen vorliegen. Durch die Verdünnung der Lösung sinkt zwar die Konzentration der Lösung, dafür verlängert sich jedoch anschaulich gesagt die Länge des Weges der Lichtstrahlen durch die Lösung, so daß bei der Projektion unterm Strich genausoviele Kupfer- Komplexe (farbgebende Komponente in der Lösung) in Wechselwirkung mit den Lichtstrahlen treten wie bei Nichtverdünnung der Lösung.

Chemikalien:

1.	Chloroformige Anthracen- Lösung	$C_{14}H_{10}$	ca. 0,02 mol / l
2.	Chloroformige Pikrinsäure- Lösung	$C_6H_3N_3O_7$	ca. 0.02 mol / l
3.	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	

- | | | |
|----|---------------------------------|---|
| 4. | Kupfer(II)- Sulfat- Pentahydrat | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 5. | Destilliertes Wasser | H_2O |

Materialien:

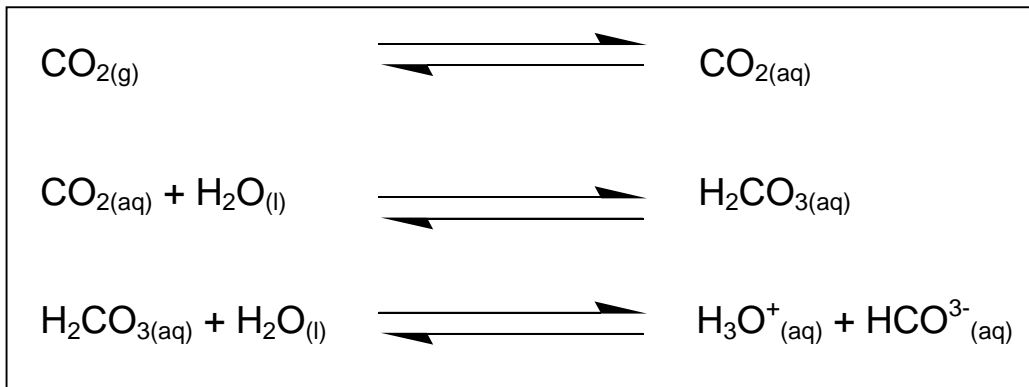
1. drei Demonstartions- Reagenzgläser mit Stopfen
2. vier hohe Wägegläschen (100 ml)
3. drei Vollpipetten (20 ml)
4. Magnetrührer mit Heizplatte
Rührfisch
Becherglas (1000 ml)  für ein Wärmebad
5. diverses Stativmaterial
6. 1 Spatel
7. Tageslicht- Projektor

Versuch 4:

Die Druckabhängigkeit von Gleichgewichten

In Versuch 3 wurde die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Temperatur und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches gezeigt. Um das Prinzip von Le Châtelier umfassend zu behandeln, muß noch auf die Druckabhängigkeit von Gleichgewichtsreaktionen eingegangen werden. Zur Veranschaulichung dieser Abhängigkeit eignet sich der im folgenden beschriebene Versuch. Im Mittelpunkt stehen dabei das Lösungsverhalten von Kohlendioxid in Wasser und die sich nach der Lösung anschließenden Folgereaktionen (siehe Reaktionsgleichungen 4 bis 6).

Reaktionsgleichungen 4 – 6: Die Lösung von Kohlendioxid in Wasser und die Folgereaktionen



Hat man ein Zwei-Phasen-System aus einer kohlendioxidhaltigen Gasphase und einer wäßrigen Flüssigkeitsphase vorliegen, so stellt sich bzgl. des Kohlendioxids ein Verteilungsgleichgewicht ein (siehe Reaktionsgleichung 4). Ein Teil des Kohlendioxids der Gasphase löst sich in der wäßrigen Phase. Hat sich das Verteilungsgleichgewicht eingestellt, so ist die Zahl der CO_2 -Moleküle, die pro Zeiteinheit aus der wäßrigen Phase in die Gasphase übertreten, gleich der Zahl an CO_2 -Molekülen aus der Gasphase, die sich pro Zeiteinheit in der wäßrigen Phase lösen.

Das im Rahmen der Gleichgewichtseinstellung gelöste Kohlendioxid reagiert in einer Gleichgewichtsreaktion mit Wassermolekülen teilweise zur Kohlensäure (siehe Reaktionsgleichung 5). Diese Kohlensäure wiederum dissoziiert in einer weiteren Gleichgewichtsreaktion, einer Säure-Base-Reaktion (siehe Reaktionsgleichung 6), teilweise in Hydronium- und Hydrogencarbonat-Ionen. Über die letzte Reaktion ändert sich also der pH-Wert der Lösung, was man durch einen geeigneten Indikator nachweisen kann.

Im Rahmen dieses Versuchs sollen mittels dieses Indikators die Veränderungen der Gleichgewichtslagen in Abhängigkeit vom Druck untersucht werden. Erwartet wird auch hier eine Bestätigung des Prinzips von Le Châtelier.

Versuchsbeschreibung:

Durchführung und Erläuterung:

In die Saugflasche (siehe Versuchsaufbau) füllt man ca. 300 ml Leitungswasser und versetzt dieses mit ein paar Tropfen des Tashiro- Indikators (Mischindikator aus Methylrot und Methylenblau). Die entstehende grüne Farbe der Lösung zeigt uns einen pH- Wert von 5,6 oder höher an. Nach Öffnen des Drei- Wege- Hahns (siehe Versuchsaufbau) spült man die Saugflasche einige Zeit mit Kohlendioxid aus der Druckgasflasche. Nun wird der Dreiwegehahn zur Saugflasche hin verschlossen. Auch die obere Öffnung der Saugflasche wird mittels eines Stopfens geschlossen. Die Gasphase in der Saugflasche besteht nun nahezu zu 100% aus Kohlendioxid, wobei ungefähr Normaldruck herrscht. Dem äußeren Zwang der damit erfolgten CO_2 - Partialdruckerhöhung (Erhöhung der Eduktkonzentration bzgl. Reaktionsgleichung 4) weicht das geschlossene System aus, indem verstärkt CO_2 in Lösung geht. Auch die Gleichgewichte der Folgereaktionen werden somit natürlich auf die rechte Seite hin verschoben, so daß sich letztendlich der pH- Wert der Lösung ändert. Schüttelt man zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung die geschlossene Saugflasche , so wird einem diese pH- Wert- Änderung relativ rasch durch den Umschlag des Indikators von grün nach blauviolett angezeigt. Der Umschlag erfolgt ab ungefähr $\text{pH} = 5,4$. Erst jetzt wird der Druck in der geschlossenen Saugflasche verändert, indem man die Saugflasche (Dreiwegehahn zur Saugflasche hin geschlossen halten) statt an die Druckgasflasche an eine Membranpumpe anschließt. Nach Öffnen des Dreiwegehahns wird nun mittels der Membranpumpe ein Unterdruck an die Saugflasche angelegt. Ist der maximale Unterdruck erreicht (Anzeige am Barometer ändert sich nicht mehr), wird der Dreiwege- Hahn wiederum geschlossen. Nach erneutem Schütteln der Saugflasche ist ein Rückumschlag des Indikators von blauviolett nach grün zu beobachten. Dem Zwang der Druckerniedrigung ist das System ausgewichen, indem ein Teil des zuvor gelösten Kohlendioxid wieder in die Gasphase übergetreten ist. Nach der Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die linke Seite der Reaktionsgleichung 4 , verschieben sich natürlich auch die beiden anderen Gleichgewichte (siehe Reaktionsgleichungen 5 und 6) aufgrund der jeweils eintretenden Edukterniedrigungen auf die linke Seite. Die Folge ist diesmal eine pH- Wert- Erhöhung, so daß der Indikator wie beschrieben umschlägt.

Es zeigt sich also, daß das Prinzip von Le Châtelier auch auf den Parameter Druck anzuwenden ist.

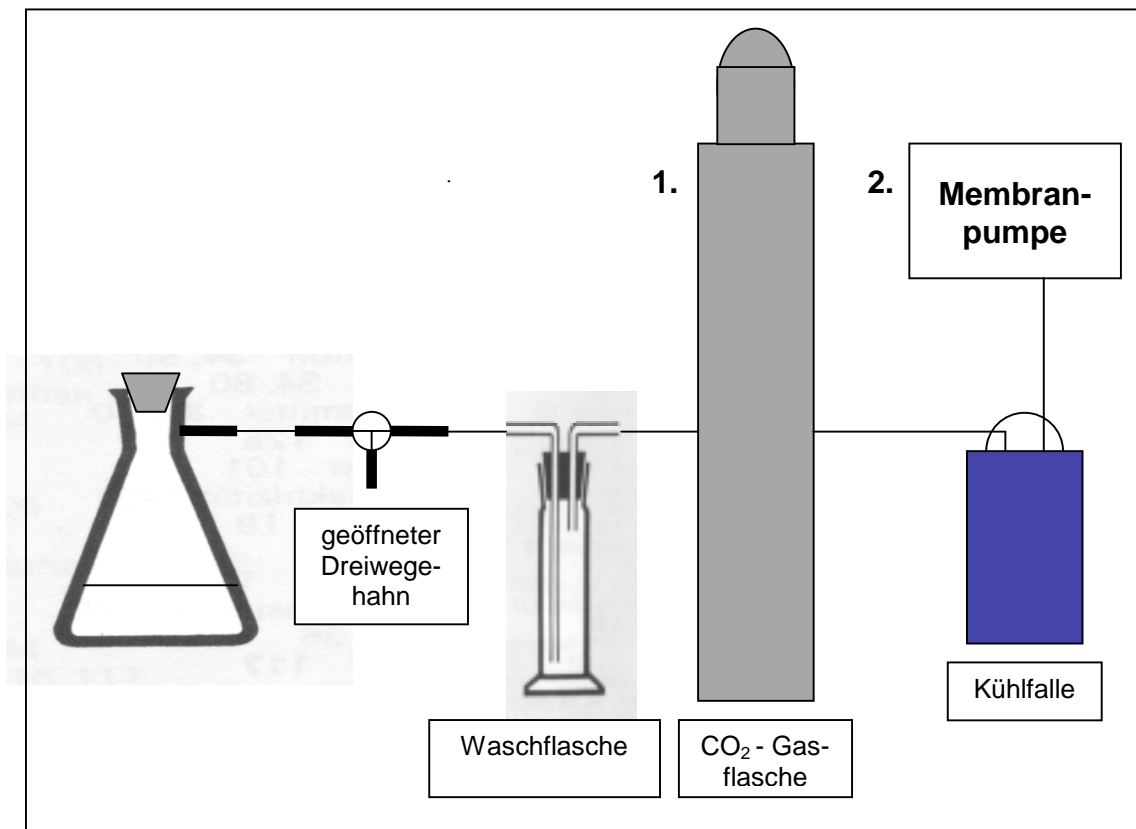
Chemikalien:

- | | | |
|----|---|--|
| 1. | Kohlendioxid | CO_2 |
| 2. | Leitungswasser | |
| 3. | Tashiro- Indikator
(Mischindikator aus
Methylrot
und
Methylenblau) | $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ |

Materialien:

1. 1 Saugflasche (500 ml)
2. 1 Gummistopfen (passend für die Saugflasche)
3. 1 Drei- Wege- Hahn
4. 1 Druckgasflasche (Kohlendioxid) mit Halter und Druckminderer
5. Diverse PVC- Schläuche verschiedener Länge
6. Membranpumpe
7. Barometer für Unterdruck

Versuchsaufbau:

3. Kalksinterbildung und chemisches Gleichgewicht⁹

Nach der Behandlung der theoretischen Grundlagen zum chemischen Gleichgewicht soll jetzt wie bereits in der Einleitung angekündigt ein Anwendungsbezug hergestellt werden. An dieser Stelle soll daher exemplarisch die Kalksinterbildung insbesondere die Bildung der Stalagtiten in den sogenannten Karsthöhlen mit Hilfe von Gleichgewichtsreaktionen verständlich gemacht werden.

Viele Karsthöhlen sind aufgrund ihrer Attraktivität touristisch erschlossen. Dabei besteht stets die Gefahr, daß die Sinterbildungen in ihrem natürlichen Wachstum gestört werden oder es sogar zu ihrer Zerstörung kommt. Das Wissen über Zusammenhänge bzgl. der Sinterbildung ist Voraussetzung, um die Schönheit dieser Höhlen zu bewahren und sie somit auch in Zukunft für den Tourismus (Stichwort „sanfter Tourismus“) attraktiv zu erhalten.

Bevor auf die Kalksinterbildung und die damit verbundenen Gleichgewichtsreaktionen eingegangen wird, sollen zum besseren Verständnis erst einmal die Begriffe „Sinter“ und „Stalagtiten“ definiert werden¹⁰:

Sinter: Sinter sind mineralische Ausscheidungen aus Wässern durch Druck- oder Temperaturänderung.

Stalagtiten: Stalagtiten sind von der Decke (z.B. einer Höhle) herabwachsende Tropfsteine (meist Kalksteine). Sie wachsen mit den sogenannten Stalagmiten (vom Boden aufwärts wachsend) zu den Stalagnaten (Tropfsteinsäulen) zusammen (siehe auch Abb. 3).

Die Entstehung der Kalksinter am Beispiel der Stalagtiten- Bildung

Die Entstehung der Kalksinter kann grob in zwei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase (siehe Abb. 2) kommt es oberirdisch zur Lösung von Carbonatgesteinen unter Mitwirkung von biogenem Kohlendioxid. Daran schließt sich in Phase zwei die unterirdische Wiederausfällung dieser Carbonate im Höhlenraum an.

Auf diese beiden Phasen soll im folgenden näher eingegangen werden.

Phase 1: Oberirdische Kalklösung (siehe Abb.1 und 2)

Zum Verständnis der sehr effektiven oberirdischen Kalklösung (siehe Abb. 1) muß man sich mit dem in Abb. 2 dargestellten Drei- Phasen- System auseinandersetzen. Es besteht aus der gasförmigen Phase der bodennahen Luftschicht, der flüssigen Phase des Bodenwassers und der festen Phase des geklüfteten Kalksteins. Zwischen der aufgrund der Atmungstätigkeit der Bodenorganismen und Bodenwurzeln CO₂- reichen bodennahen Luftschicht und dem Bodenwasser stellt sich bzgl. des Kohlendioxids ein in Versuch 4 bereits behandeltes Verteilungsgleichgewicht ein. Die sich nach der Lösung des Kohlendioxids anschließenden Folgereaktionen, die schließlich zur Bildung von Hydronium- Ionen im Bodenwasser führen,

⁹ Vgl. Bögli, A. (1978), S. 151 – 163.

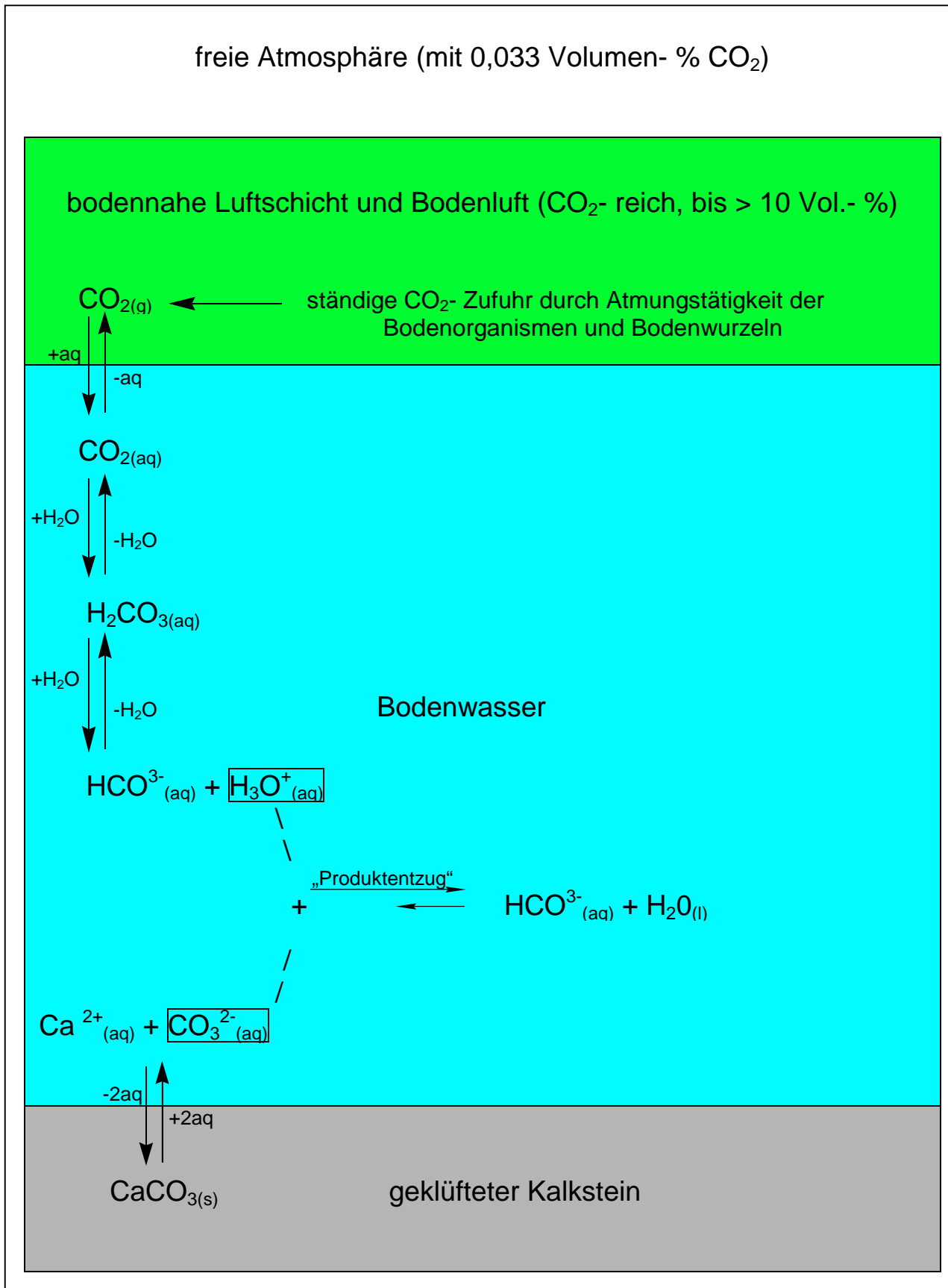
¹⁰ Vgl. Leser, H.; Haas, H. – D.; Mosimann, T.; Paesler, R. (1993), S. 209 und S. 240.

sind ebenfalls aus Versuch 4 bekannt (Reaktionsgleichungen 5 und 6). Die Hydronium- Ionen reagieren mit den geringfügig in der Bodenlösung vorhandenen Carbonat- Ionen zu Hydrogencarbonat und Wasser. Diese Carbonationen stammen ursprünglich aus dem Löslichkeitsgleichgewicht des Kalks in Wasser, welches sich zwischen dem geklüfteten Kalkstein und der Bodenlösung ausbildet. Durch die Reaktion der Hydronium- Ionen mit den Carbonationen findet bzgl. des Löslichkeitsgleichgewichts und des Dissoziationsgleichgewichts der Kohlensäure ein Produktentzug statt, was nach dem Prinzip von Le Châtelier zu einer Produktnachbildung führen muß. Dies bezieht sich natürlich auch auf die Gleichgewichtsreaktionen, die der Kohlensäure- Dissoziation vorgelagert sind. Auf diesem Wege findet ständig eine Nachlösung des Kalks statt. Unterstützt wird diese Kalklösung auch dadurch, daß neben dem angesprochenen Produktentzug auch über die ständige CO_2 - Zufuhr aus der Bodenatmung die Eduktkonzentration an Kohlendioxid immer wieder erhöht wird. Nur mit Hilfe der oben beschriebenen Gleichgewichtsvorgänge läßt sich erklären, warum im Laufe der Zeit beträchtliche Mengen an Kalk gelöst werden können (siehe Abb. 1). Allein über die Löslichkeit des Kalks in Wasser, die gemäß des Löslichkeitsprodukts gering ist, könnte man die effektive oberirdische Kalklösung nicht erklären.

Abb. 1: Kluftkarren als Zeugen der oberirdischen Kalklösung¹¹



¹¹ Vgl. Blume, H. (1994), S. 87.

Abb. 2: Die oberirdische Kalklösung

Phase 2: Die unterirdische Kalkausfällung (siehe Abb. 3 und 4)

Auch zum Verständnis der unterirdischen Kalkausfällung, die schließlich zur Stalagtitenbildung führt, muß man die Vorgänge in einem Drei-Phasen-System (siehe Abb. 4), welches sich direkt an das Drei-Phasen-System der **Phase 1** anschließt, näher betrachten. Die feste Phase wird wiederum vom geklüfteten Kalkstein gebildet. Bei der flüssigen Phase handelt es sich diesmal um das aus den Klüften austretende Wasser. Die Höhlenluft bildet schließlich die dritte, gasförmige Phase.

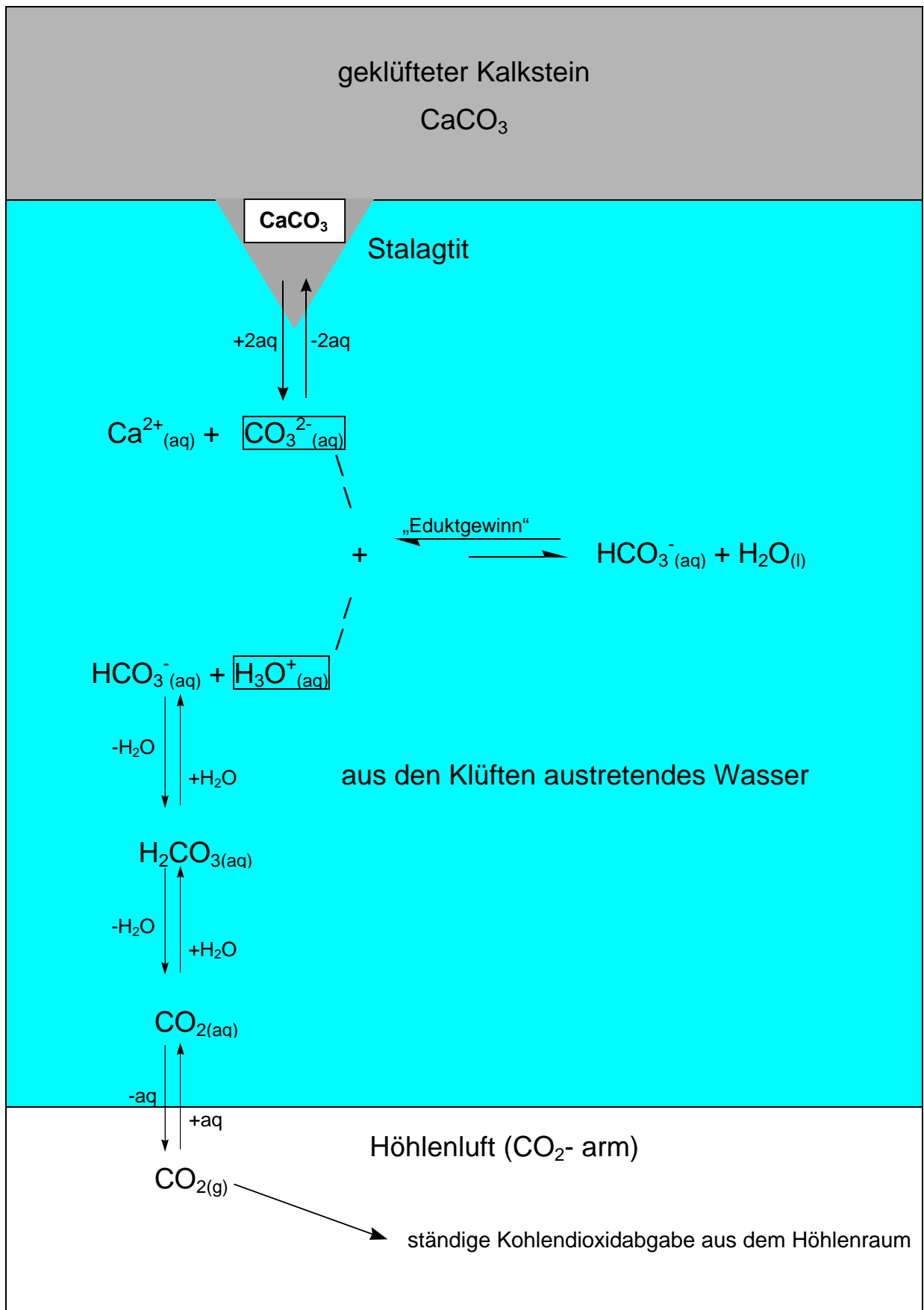
Da die Höhlenluft in der Regel in einem ständigen Luftaustausch mit der Luft außerhalb der Höhle (freie Atmosphäre) steht, ist der CO_2 -Partialdruck in der Höhlenluft geringer als der CO_2 -Partialdruck in der Bodenluft. Dies hat zur Folge, daß der CO_2 -Gehalt in dem aus den Klüften austretenden Wasser nicht mehr dem Verteilungsgleichgewicht zwischen dieser wäßrigen Phase und der Gasphase im Höhlenraum entspricht. Dieses aus den Klüften austretende Wasser ist nämlich nur das tiefer versickerte Bodenwasser, welches einen CO_2 -Gehalt gemäß des Verteilungsgleichgewichts zwischen der CO_2 -haltigen Bodenluft und dem Bodenwasser besitzt. Das CO_2 -Verteilungsgleichgewicht paßt sich den veränderten Umständen an, indem ein Teil des Kohlendioxids, welches im Bodenwasser gelöst und mit dem Sickerprozess verlagert wurde, in den Höhlenraum entweicht. Dadurch werden auch die anderen Gleichgewichte, die im Zusammenhang mit der Kohlendioxid-Lösung stehen, in entsprechender Weise verschoben. Dadurch kommt es zur Absenkung der Hydronium-Ionen in der wäßrigen Phase (Kluftwasser). Das System weicht diesem Zwang aus, indem diese Hydronium-Ionen in der wäßrigen Phase nachgebildet werden, indem ein Teil der Hydrogencarbonat-Ionen, die im Zuge der oberirdischen Kalklösung in die wäßrige Phase gelangten, mit Wasser wieder zu Carbonat- und Hydronium-Ionen zurückreagieren. Dies hat wiederum zur Folge, daß das Löslichkeitsprodukt von Kalk in Wasser durch die Zunahme der Carbonat-Ionen-Konzentration überschritten wird. Es kommt zur Kalkausfällung und somit zur Stalagtiten-Bildung (siehe Abb. 3).

Abb. 3: Tropfsteinbildung durch unterirdische Kalkausfällung¹²



¹² Vgl. Blume, H. (1994), S. 93.

Abb. 4: Die unterirdische Kalkausfällung



Versuch 5: Modellversuch zur Kalksinterbildung am Beispiel der Stalagtitenbildung

In diesem Versuch soll die oberirdische Kalklösung und die unterirdische Kalkausfällung, die wie oben beschrieben u.a. zur Stalagtitenbildung führt, modellhaft vor Augen geführt werden.

Versuchsbeschreibung:

Durchführung:

In eine Flasche des Soda- Aufbereiters zur Herstellung kohlendioxidhaltiger Getränke (siehe Abb. 5) gibt man bis zur Markierung Leitungswasser und einige Bruchstücke eines Kalksteins. Danach wird die Flasche in den Kühlschrank gestellt. Von Zeit zu Zeit wird das Leitungswasser mittels des Soda- Aufbereiters mit Kohlendioxid versetzt (unter Überdruck !). Parallel dazu wird eine zweite Flasche ebenfalls mit Leitungswasser und Bruchstücken des Kalksteins befüllt. Auch diese Flasche stellt man in den Kühlschrank. Eine Kohlendioxid- Zugabe erfolgt jedoch nicht.

Nach 2 bis drei Tagen wird jeweils eine Probe (150 ml) aus den Flaschen in einen Erlenmeyerkolben (300 ml) gegeben. Auf einem Dreifuß mit Netz werden die beiden Proben dann mittels eines Brenners erhitzt.

Chemikalien:

1. Leitungswasser
2. Kalkstein (CaCO_3 - haltig)

Materialien:

1. Soda- Aufbereiter mit zwei passenden Flaschen (siehe Abb. ?)
2. Kühlschrank
3. 2 Erlenmeyerkolben (300 ml)
4. 2 Dreifüße mit Netz
5. 2 Brenner

Zu erwartende Beobachtung:

Nach einiger Zeit des Erhitzens zeigt die Wasserprobe, die von Zeit zu Zeit mit Kohlendioxid versetzt wurde, eine Trübung. Bei der anderen Wasserprobe ist dies nicht der Fall.

Um deutlich zu machen, daß diese Ausfällung nicht auf eine Einengung der Lösung mit der Folge der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts zurückzuführen ist, wurde auch das Leitungswasser, daß nicht mit Kohlendioxid versetzt wurde, erhitzt. Da bei dieser Blindprobe kein Kalk- Ausfall beobachtet wird, kann ausgeschlossen werden, daß der Ausfall des Kalks bei der mit Kohlensäure versetzten Lösung auf eine Einengung dieser Lösung zurückzuführen ist.

Dieser Modellversuch ist also geeignet, die Lösung von Kalk in der Natur und seine spätere Wiederausfällung (in Höhlen z.B. in Form von Stalagtiten) modellhaft vor Augen zu führen. Um die Vorgänge in diesem Versuch zu beschleunigen, wurde gleichzeitig das Prinzip von Le Châtelier angewendet. In der Natur laufen die im Versuch simulierten Vorgänge, die schließlich auch zur Stalagtitenbildung führen, natürlich sehr viel langsamer ab.

Schlußwort

Im Rahmen des letzten Versuchs wurde deutlich, wie wichtig das Verständnis des chemischen Gleichgewichts ist, um Vorgänge in der Natur verstehen zu können. Da der Mensch immer stärker in die Natur eingreift, ist das menschliche Wissen über diese Naturvorgänge von großer Bedeutung, um größere Schäden an der Natur zu vermeiden.

Außerdem hat der letzte Versuch gezeigt, daß man durch die praktische Anwendung des „Prinzips von Le Châtelier“ Gleichgewichte bewußt beeinflussen kann. Wie im Teil I (2.) beiläufig erwähnt, wird dies im Rahmen technischer Darstellungen (z.B. Haber- Bosch-Verfahren) gemacht, um u.a. die Produktausbeute zu erhöhen.

Literatur:

Blume, H. (1994): Das Relief der Erde – Ein Bildatlas. Stuttgart, S. 87 und S. 93.

Bögli, A. (1978): Karsthydrographie und physische Speläologie. Berlin Heidelberg New York, S. 151 – 163.

Hennies, C.; Neibecker, N.; Wegener, Ch. (1987): Quantitative Bestimmung von Gleichgewichten am Beispiel des Systems Anthracen- Pikrinsäure. In: PdN-Ch, 36, 5, S. 11 – 12.

Leser, H.; Haas, H. – D.; Mosimann, T.; Paesler, R. (1993): Wörterbuch der Allgemeinen Geographie. München, S. 209 und S. 240.

Ralle, B.; Jansen, W. (1986): Zur Behandlung des chemischen Gleichgewichts und des Massenwirkungsgesetzes in der Sekundarstufe II der Gymnasien unter Einbeziehung der geschichtlichen Entwicklung. In: MNU, 39, 4, S. 220 – 227.

Ralle, B. (1987): Ein Vorschlag zur kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. In: PdN-Ch, 36, 5, S. 2 – 6.