

Herstellung von Chlor und Wasserstoff im Minimasstab

Kochsalz-Synthese und Chlorknallgas

Weitere Versuche mit Gasen im Minimasstab

Workshop Zentralkurs 2012 / Zürich

Martin Schwarz
Kantonsschule Schaffhausen
martin.schwarz@kanti.sh.ch

Literatur

- [1] Obendrauf Viktor, Experimente mit Gasen im Minimasstab, ChiuZ 30 (1996) S. 118 – 125
[2] Obendrauf Viktor, Chlorknallgas verlässlich und sicher, in Chem. Sch. 22 (2007) Nr. 1 S. 3-17
Weiterführende Literatur findet sich in [2].

Vorbemerkung

Die Versuche können ausserhalb des Abzugs durchgeführt werden. Dabei muss aber das Handling zügig erfolgen, so dass kein giftiges Chlor austreten kann. Ein vorheriges Üben im Abzug ist empfehlenswert! Die Apparaturen sollen nicht mangels geeigneten Materials abgeändert werden. Alle Angaben in diesem Dokument dienen nur zur Ergänzung der hervorragenden Anleitungen von Viktor Obendrauf.

Herstellung von Chlor nach [2], S. 13 und [1], S. 120

Änderungen zur dortigen Anleitung (im beigelegten Artikel markiert)

- Statt Weichgummistopfen werden *Silikon-Septen (Stopfen mit umstülpbarem Rand)* 14.9 mm (bezogen bei Faust AG Schaffhausen, Art. Nr. 9230484, Hersteller Saint-Gobain Plastics Charny (F)) verwendet. Sie dichten besser ab, sind resistenter gegen Chemikalien und erlauben einen gewissen Druck im Reagenzglas.
- Anstelle von zwei gleichen Kanülen wird zur Abführung des Chlors eine dicke kurze (1,2/40 mm) und zur Zugabe der Salzsäure eine dünne lange Kanüle (0.8/120 mm) verwendet. Das Gas soll leichter ausströmen und es soll keine Flüssigkeit in die Gasspritze gelangen. Die feine lange Kanüle erschwert den Gasfluss und erlaubt ein gezielteres Zutropfen.
- Die Gasspritze wird durch einen kurzen Puff aus einem Silikonspray geölt.
- Die Aktivkohle-Röhrchen werden durch ein Stück Schaumstoff (Putzschwamm) verschlossen.

Kochsalz-Synthese im Reagenzglas nach [1], S. 120

Änderungen/Präzisierungen zur dortigen Anleitung (im beigelegten Artikel markiert)

- Zweite oder dritte Spritze aus dem Gasentwickler verwenden. Sofort Kanüle 0.8/120 mm aufstecken. Die Diffusion durch die Kanüle ist so langsam, dass kaum Chlor austritt.
- Sofort nach dem Bilden des glänzenden Na-Tropfens wird etwas Chlor auf das Natrium gedüst und nach dem Starten der Reaktion so zudosiert, dass die Reaktion nicht abbricht.
- Es kann der Boden des Reagenzglases abgetrennt und das weisse Pulver auf seine Eigenschaften hin untersucht werden: Ausspülen des Rohres mit Wasser, Messen der elektrischen Leitfähigkeit.

Herstellung von Wasserstoff nach [2], S. 13 und [1] S. 120

Änderungen zur dortigen Anleitung (im beigelegten Artikel markiert)

- Zur Entwicklung von Wasserstoff werden Magnesiumspäne und Salzsäure 10% / 1M anstelle von Zinkkörnern mit konzentrierter Salzsäure verwendet, wie in [1] ebenfalls vorgeschlagen. Dies hat folgende Gründe:
 - 1) Die Säure ist weniger gefährlich.
 - 2) Die Entsorgung wird vereinfacht: Magnesiumspäne abfiltrieren, Lösung in die Kanalisation spülen.
- Statt Weichgummistopfen werden *Silikon-Septen (Stopfen mit umstülpbarem Rand)* 14.9 mm (bezogen bei Faust AG Schaffhausen, Art. Nr. 9230484, Hersteller Saint-Gobain Plastics Charny (F)) verwendet. Sie dichten besser ab, sind resistenter gegen Chemikalien und erlauben einen gewissen Druck im Reagenzglas.
- Anstelle von zwei gleichen Kanülen wird zur Abführung des Wasserstoffs eine dicke kurze (1,2/40 mm) und zur Zugabe der Salzsäure eine dünne lange Kanüle (0.8/120 mm) verwendet. Das Gas soll leichter ausströmen und es soll keine Flüssigkeit in die Gasspritze gelangen. Die feine lange Kanüle erschwert den Gasfluss und erlaubt ein gezielteres Zutropfen.
- Die Gasspritze wird durch einen kurzen Puff aus einem Silikonspray geölt.

Chlorknallgas gemäss [1], S. 14

Änderungen zur dortigen Anleitung (im beigelegten Artikel markiert)

- Die zur Zündung vorgesehene Gasspritze wird abgesägt und entgratet. Dies geschieht gleich unterhalb des zur Sicherung des Kolbens dienenden Wulstes auf der Innenseite. So wird sichergestellt, dass der Spritzenkolben bei der Explosion nicht blockiert wird und die Spritze zersplittert.
- Bei Verwendung von Blitzen mit Leitzahl < 20 kann hinter die Spritze zur Reflexion des Lichts etwas Alufolie mit der glänzenden Seite zur Spritze angebracht werden.

Nachtrag

Ebenfalls aus der Feder von Viktor Obendrauf stammt eine Reihe weiterer Artikel, welche auf ähnliche Weise Experimente mit Gasen beschreiben. Sie sind mehrheitlich in der Zeitschrift Chemie und Schule erschienen und allesamt sehr empfehlenswert. Der Übersichtsartikel [1] ist relativ alt, daher fehlen viele weiterführende Informationen. Eine Suche auf www.dchemlit.de mit dem Namen des Autors findet die entsprechenden Artikel.

kaum mehr vertretbaren Chemikalieneinsatz. Reines Gas kann diesen Apparaturen erst entnommen werden, wenn die Luft daraus verdrängt ist.

Schwierigkeiten bereitet manchmal auch die Einstellung eines gleichmäßigen Gasstromes. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Kochsalzsynthese aus den Elementen im Verbrennungsrohr (Abbildung 1) [1]. Die Verwendung von Sicherheitswaschflaschen als Rückschlagsicherung, der (auch optisch) komplizierende Einsatz von Stativmaterial, die Positionierung der Apparatur in einem meist schlecht einsehbaren und lärmenden Abzug und der zeitliche Aufwand für das Aufbauen, Zerlegen, Belüften und Säubern der Apparatur rufen geradezu nach einer Alternativmethode, die mit einem spürbar geringeren Einsatz an Zeit und Material durchführbar ist.

Small is beautiful

Seit langem wird für Praktika eine Reduktion des Chemikalienbedarfs durch Ansatzverkleinerung gefordert und auch realisiert [2]. Der Trend zur Miniaturisierung muß jedoch nicht nur auf Praktikumsbeispiele beschränkt bleiben. Auch verkleinerte Demonstrationsversuche können durchgeführt werden, wenn man mit mobilen Apparaturen aus dem Abzug näher an das Auditorium heranrückt. Den Lernenden kann das Funktionsprinzip der Miniapparaturen zusätzlich mit einer Overheadfolie verdeutlicht werden (Abbildung 2). Das Versuchsergebnis selbst kann zum „Begreifen“ vorteilhafterweise häufig herumgereicht werden. Außerdem werden moderne Präsentationstechniken wie stationäre Videokameras und -monitore oder Videoprojektoren in absehbarer Zeit preislich erschwinglich sein [3].

Suche nach Alternativen

Ermuntert durch eine Reihe von Initiativen zur Ökologisierung der chemischen Ausbildung, versucht der Autor seit Jahren ergänzende Experimentiertechniken aufzuzeigen und zu erweitern [4 – 7]. Im Hinblick auf die skizzierten Schwierigkeiten bei der traditionellen Gaserzeugung können als Ziele dieser Bemühungen genannt werden:

- Miniaturisierung von Gasentwicklerapparaturen, möglichst kleiner Reaktionsraum und Miniaturisierung der Reaktionen mit den Gasen selbst, um Chemikalien, Vor- und

2

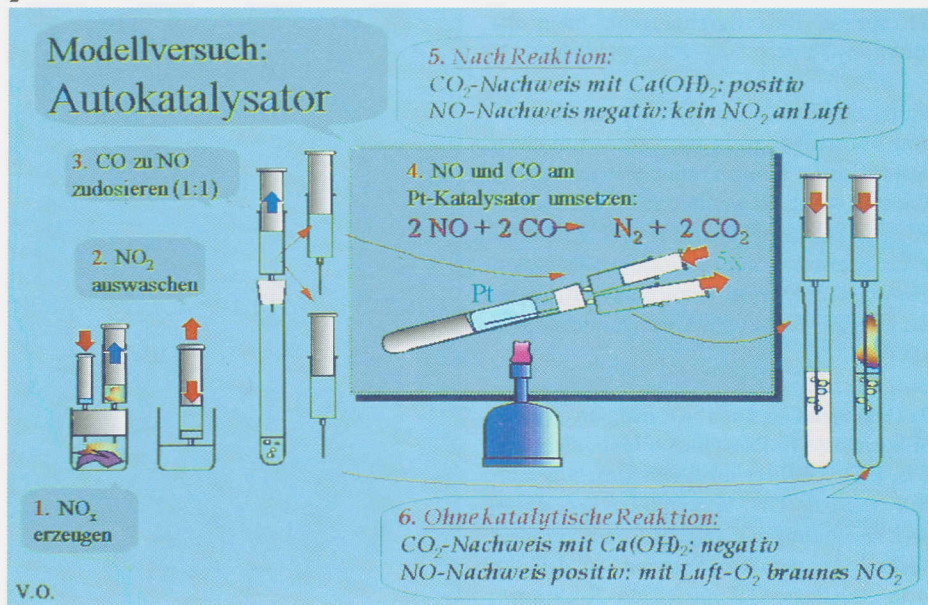


Abb. 2. Overhead-Folie, die einen Modellversuch mit Low-Cost-Gasentwicklern zum Thema „Autokatalysator“ zusammenfaßt.

Nachbereitungszeit, Reaktionszeit sowie Abfall zu sparen.

- Weitgehender Verzicht auf Stativmaterial und Vereinheitlichung der verwendeten Geräte, um mobil zu sein und einprägsame Verhältnisse zu schaffen.

3



Abb. 3. Spritzen als Tropftrichter.

- Leicht beschaffbare Low-Cost-Geräte unter Ausnutzung von anderen Werkstoffen als Geräteglas und Gummi.

- Möglichst geschlossene Systeme, um die Experimente unter Verzicht auf einen Abzug näher beim Lernenden durchführen zu können.

- Experimentelle und methodisch-didaktisch sinnvolle Entkopplung der eigentlichen Gaserzeugung von der mit dem erzeugten Gas beabsichtigten Reaktion.

Die Berücksichtigung dieser Aspekte führt fast automatisch zur Verwendung von billigen, für chemische Zwecke mehrmals verwendbaren Einweg-Injektionsspritzen aus Kunststoff als Ersatz für teure, präzisionsgeschliffene Kolbenprober zum Sammeln und Lagern von Gasen [8].

Mehr als nur billig

Bei konsequenter Weiterentwicklung dieses Konzeptes läßt sich der traditionelle Tropftrichter ebenfalls durch eine Kunststoffspritze ersetzen. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, haben sich hierfür 2-ml-Spritzen ohne Gummidichtung mit Luer-Konus, bewährt. Die dazu benötigten Stahlkanülen (1,2/40 mm) sind selbst gegen aggressive Säuren erstaunlich resistent. Wenn die Kanülen nach Gebrauch sofort gewaschen und getrocknet werden (mit

innen aufgeraucht, vgl. Chem. Sem. 22 (2007) Nr. 1 S. 3-17
für Gas-spritze i.O.
Entropfen des flüssigen Reagens durch 0,8/120 mm

der Spritze Luft durchsaugen), kann die Funktionsfähigkeit lange erhalten bleiben.

Minimierte Reaktionsvolumina zur Gewinnung von reinen, nicht mit Luft vermischten Gasportionen können auf unterschiedliche Weise verwirklicht werden. Als Reaktionsgefäß dient entweder eine transparente Filmdose aus Kunststoff mit passendem Weichgummistopfen (34D) oder ein normales Reagensglas (Fiolax 16/160) mit Weichgummistopfen (18D).

Ersatz: Siliconsepten

Das erzeugte Gas kann in leichtgängigen 20-ml-Spritzen (Kolben mit Gummidichtung, z. B. HSW Softject mit Luer-Konus) gesammelt werden. Die Verwendung von Luer-Steckverbindungen erlaubt den raschen Wechsel der gefüllten Spritzen, so daß das darin enthaltene Gas für spätere Reaktionen aufbewahrt werden kann (Abbildung 4).

Sicherheit hat Vorrang

Die sehr geringen Mengen an eingesetzten Chemikalien (siehe Tabelle 1) reduzieren das Gefahrenpotential auf ein Minimum. Trotzdem sind folgende Sicherheitshinweise zu beachten: Jeder größere Überdruck im Low-Cost-Gasentwickler, der zum Abheben des Gummistopfens führen könnte, ist zu vermeiden. Die Durchlässigkeit der Kanülen und die Leichtgängigkeit der 20-ml-Spritze sind ständig zu kontrollieren. Der Zylinder der 20-ml-Spritze muß mit Siliconöl (Heizbadqualität) leicht geschmiert werden. Die Gummistopfen sind in sauberem und trockenem Zustand aufzusetzen. Reagentien aus der 2-ml-Spritze werden im wahrsten Sinne des Wortes tropfenweise zugesetzt. Gefüllt wird die 2-ml-Spritze problemlos ohne Nadel durch Aufsaugen aus entsprechend gefüllten Vorratsflaschen (z. B. 100-ml-Steilbrustflaschen). Substanzen, die nach dem Füllen an der Außenwand haften, müssen unter fließendem Wasser abgespült werden. Besonders umsichtige oder noch unsichere Experimentatoren können sich mit einem Latexhandschuh schützen. Die Nadeln im kleinen Reaktionsraum des Filmdosen-Gasentwicklers (Abbildung 4) dürfen nicht ins Reaktionsgemisch eintauchen.

Um Verletzungen an den Nadelspitzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Kanülen geölt unter Drehen durch den Gummistopfen zu stechen und dann im Stopfen zu belassen. Das abgeschrägte, sehr spitze Ende aller Kanülen ist generell (z. B. mit einem Seiten-

4



Abb. 4. Low-Cost-Gasentwickler-Varianten.

schneider) so zu kappen, daß die Öffnung der Kanüle nicht gequetscht wird. Die Nadelöffnungen im Gasentwickler sollten möglichst weit voneinander entfernt sein, damit keine Reagentien in die Spritze gelangen können, in der das Gas gesammelt wird.

Silicon-Spray Der Umwelt zuliebe

Bei der Gewinnung toxischer Gase muß die gefüllte 20-ml-Spritze am Gasentwickler sofort durch Aufsetzen eines Aktivkohleröhrchens ersetzt werden. Dieses Röhrchen wird aus einer 10-ml-Spritze hergestellt, indem man den Kolben entfernt, das Röhrchen mit Aktivkohle (Körnung ca. 2,5 mm) füllt und mit einem Weichgummistopfen (18D) mit durchgesteckter Kanüle (1,2/40 mm) verschließt. Geruchsbelästigungen oder gar gesundheitliche Gefährdungen außerhalb des Abzugs können so vermieden werden (siehe auch Abbildung 3). Aktivkohle kann bis zu 30 % der eigenen Masse an flüchtigen Stoffen adsorbieren. Das Regenerieren durch Ausheizen im Abzug ist möglich [9].

Stück
Schwammstoff

Gasentwickler mit toxischen Gasen können im Abzug, am offenen Fenster oder nach dem Zudosieren geeigneter Chemikalien (siehe Tabelle 1) zerlegt werden. Nicht benötigte Reagentien in den 2-ml-Spritzen können problemlos gesammelt und wiederverwendet

werden. Auch andere, nicht zur Reaktion gebrachte Ausgangsstoffe, z. B. Zink oder die Braunstein-Katalysatortabletten [10] können und sollen weiterverwendet werden.

Nach einer kurzen Phase der Gewöhnung stellt der skizzierte Low-Cost-Gasentwickler ein improvisatorisches Instrument dar, mit dem in kürzester Zeit, sozusagen aus der obersten Schublade des Lehrertisches heraus, ausreichende Mengen an reinen Gasen herstellbar sind. Wie sparsam die verwendeten Chemikalien dabei zur Reaktion gebracht werden, zeigt sich z. B. bei der Erzeugung von Wasserstoff: Beim Einsatz von 0,5 ml konzentrierter Salzsäure lassen sich problemlos etwa drei 20-ml-Spritzen voll Wasserstoff sammeln (Tabelle 1). Nicht die wirtschaftlich meist bedeutungslose labortechnische Gewinnung eines Gases, sondern die zu demonstrierenden Eigenschaften und Reaktionen können im Mittelpunkt des Lernens stehen.

Anwendungen

1. Kochsalzsäuresynthese

Material und Chemikalien: Natrium (ca. Reiskorngröße, sorgfältig entrindet), 20 ml Chlorgas (gesammelt in 20-ml-Spritze, Gewinnung siehe Tabelle 1), Reagensglas (Fiolax 10/75), kleiner Reagensglashalter oder Wä-

Tabelle 1. Erzeugung von Gasen mit Low-Cost-Gasentwicklern.

Gewünschtes Gas MAK-Wert [mg · m ⁻³], [11]	Reaktant I, im Überschuß Gasentwickler zu deponieren (ca. 3 bis 5 g)	Reaktant II, tropfenweise zu dosieren aus 2-ml-Spritze	Rasch sammelbare Gasmenge pro 0,5 ml Reaktant II	Stoppen der Reaktion oder Vernichtung toxischer Gase vor dem Zerlegen des Gasentwicklers	Hinweise zur Handhabung des Gasentwicklers und Tips zur Reaktionsoptimierung
Wasserstoff	Zn (granuliert)	Salzsäure (conc.)	> 60 ml	Reaktionsgemisch im Gasentwickler verdünnen (durch Kanüle viel Wasser zudosieren)	Zn mit etwas CuSO ₄ -Lösung aktivieren
–	oder Mg(Späne)	Salzsäure (w = 10 %)	> 20 ml		Reaktion mit Mg wegen stärkerer Wärmeentwicklung nur im Reagensglas
Sauerstoff	MnO ₂ - Tabletten (5 Stück)	Wasserstoff- peroxid (w = 10 %)	> 30 ml	wie bei Wasserstoff	MnO ₂ -Tabletten: Aktives (!) MnO ₂ -Pulver u. Zement (Massenteile 2:1 bis 1:1) mit Wasser angeteigt und in leerer Tablettenverpackung verfestigt [10]
–					
Kohlen- dioxid 9000	Na ₂ CO ₃ (s)	Salzsäure (w = 10 %)	> 30 ml	wie bei Wasserstoff	HCl-freies CO ₂ erhält man durch Vorschaltung eines Aktivkohleröhrchens
Schwefel- dioxid 5	Na ₂ SO ₃ (s)	Salzsäure (w = 10 %)	> 15 ml	NaOH (w = 10 %) durch Kanüle zugeben	Nur im Reagensglas durchführbar (Erhitzen erhöht Ausbeute), Adsorptionsröhrchen verwenden
Kohlen- monoxid 33	H ₂ SO ₄ conc. (ca. 2 ml)	Ameisensäure (conc.)	> 240 ml* *aus 2 ml Ameisensäure	Kühlen des Reagensglases unter fließendem Wasser, mit viel Wasser verdünnen	Nur im Reagensglas durchführbar: Ameisensäure in Portionen zu 0,5 ml zugeben u. leicht erwärmen (mehrere Spritzen füllen)
Chlor 1,5	KMnO ₄ (s)	Salzsäure (conc.)	> 25 ml	NaOH (verd.) durch Kanüle zugeben	Gummidichtung unbedingt ölen, Adsorptionsröhrchen unerlässlich
Stickstoff- oxide 9(NO)	Cu-Blech oder -Späne	Salpetersäure (conc.)	> 30 ml	wie bei Wasserstoff	Nadeln möglichst sofort nach Gebrauch waschen, Adsorptionsröhrchen unerlässlich
Chlor- wasserstoff 7	NaCl (s)	Schwefelsäure (conc.)	> 60 ml	wie bei Wasserstoff	nur im Reagensglas Gasentwickler (Erwärmen beschleunigt Reaktion)
Schwefel- wasserstoff 15	FeS (s)	Salzsäure (w = 10 %)	> 10 ml	NaOH (w = 10 %) zugeben	FeS auf Korngröße von ca. 1 mm zerkleinern, nur Reagensglas-Gasentwickler empfehlenswert (Erwärmen erhöht Ausbeute)
Ammoniak 35	NaOH (s)	Ammoniak- Lösung (w = 25 %)	> 50 ml	wie bei Wasserstoff	NH ₃ -Lösung besonders langsam zutropfen, Gasentwickler mit Adsorptionsröhrchen verschließen
Ethin –	CaC ₂ (s) (kleines Stück)	Wasser	> 140 ml	Carbid bei aufgesetztem Aktivkohle- röhrchen mit Wasser abreagieren lassen	Das geruchsintensive Nebenprodukt Phosphin kann mit dem Adsorptions- röhrchen gebunden werden

scheklammer aus Holz, Kanüle (0,8/120 mm, erhältlich im Laborwaren-Versandhandel), Siliconöl (für Heizbäder, z. B. AK 350), Brenner.

Durchführung: Die mit dem Chlorgas gefüllte Spritze wird mit der 120 mm langen Nadel bestückt. Das Natrium wird im Reagensglas geschmolzen und kräftig (!) erhitzt. Die Nadelspitze wird in die Nähe des geschmolzenen Metalls gebracht. Nun düst man mit sanftem, aber konstantem Druck Chlor auf das erhitzte Natrium. In einer stark exothermen Reaktion bildet sich Natriumchlorid (Abbildung 5).

Hinweise: Das Ölen der Gummidichtung der 20-ml-Spritze ist unerlässlich. Falls die Reaktion nicht sofort einsetzt, kann man mit der Nadelspitze die Oxidhaut des Natriums leicht (!) ritzen. Vorsicht: Nadel nicht direkt ins Metall tauchen, damit die Öffnung nicht verstopft. Überschüssiges Chlor kann durch Einleiten in NaOH (w = 10 %) vernichtet werden. Als chemikaliensparende Alternative kann man auch die lange Nadel tief in den Ausguß eines Waschbeckens stecken und das Chlor vom fließenden Wasser mitreißen lassen. Nicht zur Reaktion gebrachtes Natrium wird, wie üblich, mit Ethanol vernichtet.

2. Chlorknallgasreaktion

Material und Chemikalien: Reiner Wasserstoff und reines (!) Chlorgas (erzeugt im Low-Cost-Gasentwickler, Gewinnung siehe Tabelle 1), 20-ml-Spritze mit Nadel (1,2/40 mm), Billigkamera mit Blitzwürfel, Sechseckdrahtgeflecht als Splitterschutz, Schaumstoffsockel, Aktivkohleröhrchen.

Durchführung: Um reinen, HCl-freien Wasserstoff gewinnen zu können, wird beim Sammeln von Wasserstoff ein Aktivkohleröhrchen vor die 20-ml-Spritze geschaltet. Da der Wasserstoff für die photochemische Reaktion auch sauerstofffrei sein muß, sind die ersten H₂-Fraktionen zu verwerfen. Zu 10 ml reinem Wasserstoff in der 20-ml-Spritze dosiert man bei möglichst gedämpftem Licht zusätzlich 10 ml sauerstofffreies Chlorgas (erste Fraktionen entsorgen oder für andere Versuche verwenden). Die nun mit 20 ml Chlorknallgas gefüllte Spritze wird mit der Nadel senkrecht auf einem Schaumstoffsockel in einem Zylinder aus Sechseckdrahtgeflecht fixiert. Die Kamera mit dem Blitzwürfel wird möglichst nahe an den Spritzenkörper herangebracht. Beim Blitzen explodiert das Chlor-

5

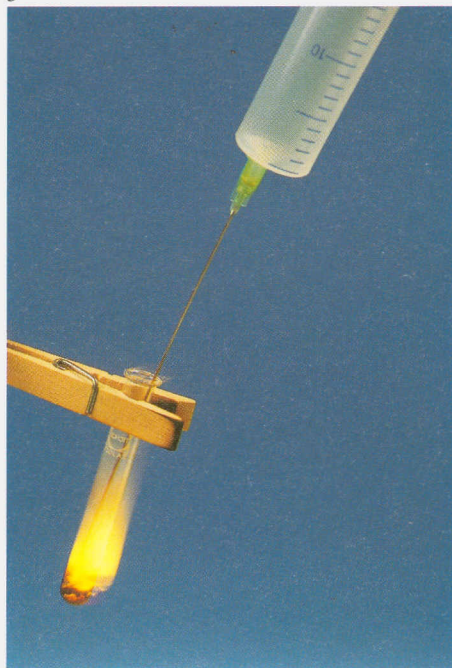


Abb. 5. Kochsalzsäuresynthese im Miniformat.

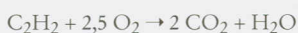
knallgas mit lautem Knall. Der Spritzenkolben wird dabei zur Decke geschleudert.

Hinweise: Spuren von Sauerstoff können die photochemische Reaktion bereits derart verlangsamen, daß der gewünschte Effekt nicht mehr eintritt. Deshalb müssen die Edukte Wasserstoff und Chlor besonders rein sein. Blitzwürfel haben eine deutlich längere Blitzzeit als Elektronenblitzgeräte. Ein Stück Aluminiumfolie hinter der zu belichtenden Spritze erhöht die Lichtausbeute.

3. Reaktion von Ethin mit Sauerstoff

Material und Chemikalien: Zwei Low-Cost-Gasentwickler, Calciumcarbid, Wasser, Braunstein-Katalysatortabletten, Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 10 %), Siliconöl, Brenner, Filmdose aus Kunststoff mit Tensidlösung, Holzspießchen.

Durchführung: Man dosiert aus dem vorbereiteten Gasentwickler 6 ml reines Ethin (erste Fraktion verwerfen) in eine geölte 20-ml-Spritze. Wenn sichergestellt ist, daß aus dem Sauerstoff-Gasentwickler reiner Sauerstoff entweicht (erste Fraktion verwerfen), setzt man die Spritze mit dem gesammelten Ethin auf den Sauerstoffentwickler und dosiert gemäß der Reaktionsgleichung



15 ml Sauerstoff zu. Diese Gasmischung (21 ml) wird durch die aufgesetzte Kanüle in eine Tensidlösung gedrückt. Das in den Seifenblasen im richtigen stöchiometrischen Verhältnis gesammelte Gasgemisch wird mit einem brennenden Holzspan gezündet.

Hinweise: Ein Entzünden der Mischung direkt an der Kanülenöffnung ist unter allen Umständen zu unterlassen. In analoger Form lassen sich auch sehr rasch quantitative Umsetzungen von Wasserstoff mit Sauerstoff (12 ml : 6 ml) oder von Butan (aus einer Feuerzeuggaskartusche) mit Sauerstoff (2 ml : 13 ml) demonstrieren. Bei gleichem Brennstoffvolumen können dann die jeweiligen Bindungsenergien recht gut akustisch miteinander verglichen werden.

4. Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel

Material und Chemikalien: Kohlenmonoxid (gesammelt in 20-ml-Spritze, Gewinnung siehe Tabelle 1), Kanüle (1,2/40 mm), dünnes Kupferblech (Stärke: 0,1 mm oder weniger), Brenner, Tiegelszange oder Reagensglashalter.

Durchführung: Das Kupferblech wird in der Brennerflamme erhitzt und oxidiert. Nun bringt man die Nadel der CO-gefüllten Spritze direkt an das erhitzte Blech heran und düst das Kohlenmonoxid in einem möglichst gleichmäßigen Strom von unten so gegen das Blech, daß sich das Gas am heißen Blech entzündet. An der vom CO-Flämmchen bestrichenen Stelle des Blechs wird das reduzierte Kupfer bereits sichtbar. Nach dem Erlöschen der CO-Flamme bleibt an dieser Stelle ein etwa 1 cm² großer Fleck aus reduziertem Kupfer zurück (Abbildung 6).

Hinweise: Der Luftsauerstoff führt beim Erkalten nur deshalb zu keiner vollständigen Rückoxidation, weil das extrem dünne Blech nach dem Verlöschen des CO-Flämmchens sehr rasch abkühlen kann. Das Kohlenmonoxid muß immer von unten an das waagrecht gehaltene Kupferblech herangebracht werden (möglichst lange Verweilzeit des gasförmigen Reaktanten am Blech).

Analog kann auch die reduzierende Wirkung von Wasserstoff (Gewinnung siehe Tabelle 1) oder von Kohlenwasserstoffen demonstriert werden. Mit einem dünnen Schlauchstück (Schrumpfschlauch, Kabelisolierung o. ä.) als Kupplung zur Kanüle (1,2/40 mm) läßt sich z. B. Butangas aus Kartuschen zum Befüllen von Feuerzeugen einfach in Spritzen umfüllen.

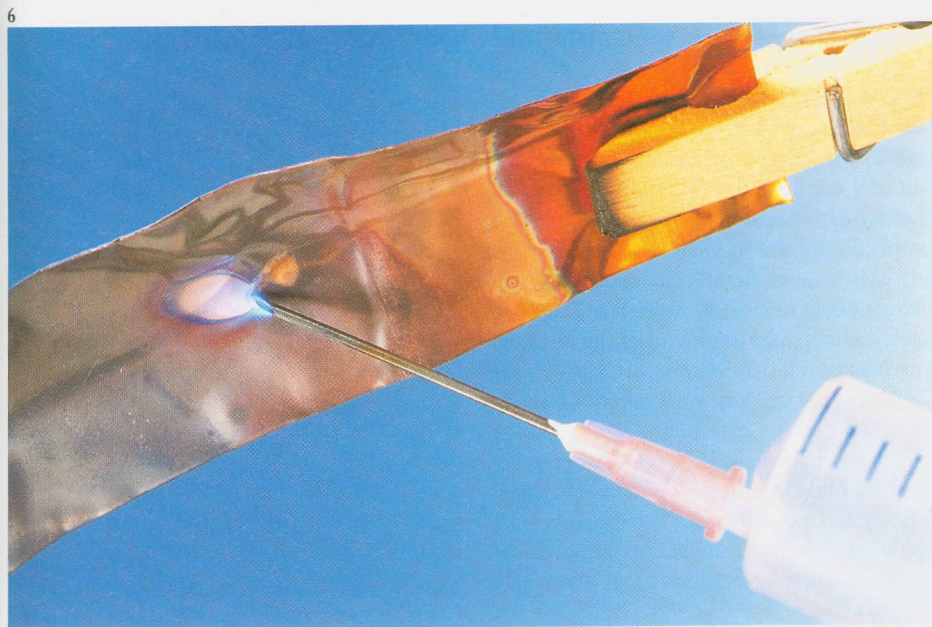


Abb. 6. Reduktion von Kupfer(II)- und Kupfer(I)-oxid mit Kohlenmonoxid aus der Injektionsspritze.

len. Die sehr praxisbezogene Reduktion von Eisenoxid durch Kohlenmonoxid kann ebenfalls als „Freihandversuch“ gestaltet werden, indem man eine Rasierklinge durch kräftiges Glühen oxidiert und in noch heißem Zustand mit Kohlenmonoxid aus der Spritze in Kontakt bringt.

5. Modellversuch zur Schwefelsäure-erzeugung

Material und Chemikalien: Low-Cost-Gasentwickler für Sauerstoff und Schwefeldioxid

(Gewinnung siehe Tabelle 1), Kanüle (0,8/120 mm), Aktivkohleröhrchen, Reagensglas (Fiolax 16/160), Reagensglashalter, Brenner, Indikatorpapier, verdünnte Salpetersäure, BaCl_2 -Lösung.

Durchführung: Zu 10 ml Schwefeldioxid in einer 20-ml-Spritze läßt man aus dem Sauerstoff-Gasentwickler entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis für die Reaktion

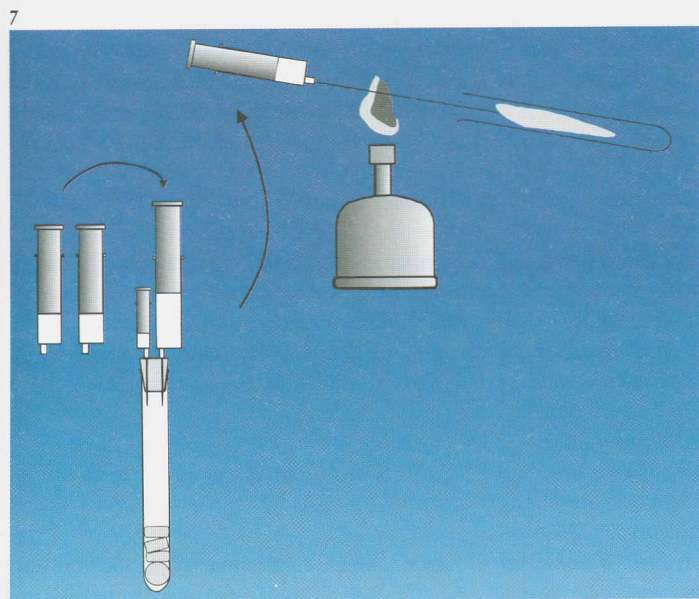


Abb. 7. Erzeugung von Schwefeltrioxid mit dem Low-Cost-Gasentwickler.

genau 5 ml Sauerstoff strömen. Auf die nun mit 15 ml des Gemischs gefüllte Spritze wird eine lange Nadel aufgesetzt. Die Nadelspitze wird in die Öffnung eines schräg liegenden Reagensglases gehalten (Abbildung 7). Mit dem Brenner wird die Nadel in der Mitte auf Rotglut gebracht. Nun düst man das Gemisch aus Schwefeldioxid und Sauerstoff ganz langsam durch die Nadel. Im Reagensglas wird sofort weißer Rauch aus Schwefeltrioxid sichtbar, der rasch das ganze Gefäß ausfüllt. Das Schwefeltrioxid wird mit wenigen Millilitern Wasser einige Zeit geschüttelt. Um die Ausbeute an Schwefelsäure zu erhöhen, empfiehlt es sich, den Gasraum im Reagensglas ein zweites Mal mit Schwefeltrioxid zu füllen. Mit Indikatorpapier wird das Vorhandensein einer Säure nachgewiesen, mit Bariumchlorid-Lösung können Sulfat-Ionen in salpetersaurer Lösung ausgefällt werden.

Hinweise: Heißes Eisen katalysiert die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid. Überschüssiges Schwefeldioxid kann problemlos mit einer Kanüle in Natronlauge ($w = 10\%$) eingedüst und absorbiert werden. Es empfiehlt sich, den Low-Cost-Gasentwickler nach Abnehmen der Spritze mit einem Aktivkohleröhrchen zu verschließen. Vor dem Öffnen des nicht mehr benötigten SO_2 -Gasentwicklers kann das darin befindliche Schwefeldioxid mit Natronlauge (durch Kanüle zudosiert) gebunden werden.

6. Modellversuch zur Rauchgasent-schwefelung

Material und Chemikalien: Schwefeldioxid, Sauerstoff, Kohlendioxid (gesammelt in je einer 20-ml-Spritze, Gewinnung siehe Tabelle 1), Reagensglas (Fiolax 16/160), Reagensglasgestell, Reagensglashalter, Glasstab, Spatellöffel, Brenner, Kanüle (0,8/120 mm), Kalkwasser (gesättigte Ca(OH)_2 -Lösung), BaCl_2 -Lösung.

Durchführung: Ein Reagensglas wird zu zwei Dritteln mit Kalkwasser gefüllt. Mit einer langen Kanüle wird durch Einleiten von 20 ml Kohlendioxid Kalk aus dem Kalkwasser abgeschieden.

In diese Kalksuspension leitet man wiederum langsam (!) 20 ml reines Schwefeldioxid ein. Der Niederschlag soll sich unter Bildung von Calciumhydrogensulfid und Calciumsulfid gerade auflösen. Ein Überschuß an Schwefeldioxid ist zu vermeiden.

In diese Lösung, die leicht erwärmt wird und nicht sauer sein soll, leitet man langsam 20 ml reinen Sauerstoff ein. Nach kurzem Anreiben mit einem Glasstab kann im Reagensglas gemäß der Bruttoreaktion



eine leichte, durch Calciumsulfat verursachte Trübung beobachtet werden. Durch Zusatz von BaCl_2 -Lösung sind Sulfat-Ionen nachweisbar, die Trübung intensiviert sich dabei.

Hinweise: Die Oxidationskraft von elementarem Sauerstoff ist im sauren Milieu nicht so stark ausgeprägt, deshalb ist ein Überschuß an Schwefeldioxid beim Zudosieren zum Kalkniederschlag zu vermeiden.

7. Bildung von Vulkanschwefel

Material und Chemikalien: Low-Cost-Gasentwickler für Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff (Gewinnung siehe Tabelle 1).

Durchführung: Gemäß der Gleichung



dosiert man zu 10 ml Schwefelwasserstoff in der 20-ml-Spritze aus dem SO_2 -Gasentwickler genau 5 ml Schwefeldioxid. An der Spritzenwand scheidet sich sofort gelber Schwefel ab.

Hinweis: Bei dieser Reaktion wirkt feuchtes Schwefeldioxid als Oxidationsmittel für Schwefelwasserstoff. Diese Reaktion führt in der Natur zur Bildung von Schwefel, wenn aus Vulkangasen freigesetzter Schwefelwasserstoff teilweise zu Schwefeldioxid oxidiert wird. Der bei der Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen in der Raffinerie anfallende Schwefelwasserstoff wird großtechnisch in einer analogen Reaktion ebenfalls zu Schwefel umgesetzt (Claus-Verfahren). Bei diesem Verfahren werden jedoch Katalysatoren eingesetzt. Mit einfachen Mitteln kann dies nicht demonstriert werden.

8. Modellversuch zum Autokatalysator

Material und Chemikalien: Low-Cost-Gasentwickler für Kohlenmonoxid und Stickstoffoxide (Gewinnung siehe Tabelle 1), Reagensglas (Duran 18/180), Seesand, Glasfilterwatte, Platinasbest-Katalysator, Gummistopfen (18D), Kanüle (0,8/120 mm), Kanüle (1,2/40 mm), Siliconöl, 25-ml-Becherglas, 2 Reagensgläser (Fiolax 16/160), Reagensglas-

gestell, Kalkwasser (gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung), Brenner.

Durchführung: Das Reagensglas (Duran 18/180) wird etwa 6 cm hoch mit Seesand gefüllt und der Sand mit Glasfilterwatte fixiert. Nun schiebt man den Platinasbest-Katalysator (Röllchen, das in vielen Schulen vorhanden ist) ganz in das Reagensglas und verschließt es mit dem Gummistopfen. Die lange Kanüle sticht man nun vorsichtig bis zum Anschlag durch den Stopfen, so daß sich die Kanülenspitze am unteren Ende des Katalysators im Reagensglas befindet. Die kurze Kanüle wird ebenfalls durch den Stopfen geschoben. Die Öffnung dieser Kanüle befindet sich am anderen Ende des Katalysators. Die Apparatur wird nicht mehr zerlegt, wodurch die Freisetzung von Asbeststaub vermieden werden kann.

In einem Low-Cost-Gasentwickler werden Stickstoffoxide erzeugt und in einer geölten 20-ml-Spritze gesammelt. Das braune Stickstoffdioxid wird vom Stickstoffmonoxid getrennt, indem zur Gasmischung etwas Wasser gesaugt wird. Die Spritze wird mit einem Finger verschlossen und geschüttelt. Das Stickstoffdioxid löst sich im Wasser, dadurch wird das eingeschlossene Gasvolumen etwas reduziert, und der Spritzenkolben wandert nach unten. Bei senkrecht gehaltener Spritze wird die Flüssigkeit wieder möglichst vollständig aus der Spritze herausgedrückt. Das Volumen des farblosen Stickstoffmonoxids wird auf 10 ml eingestellt. Zu diesen 10 ml dosiert man aus einem Gasentwickler 10 ml reines Kohlenmonoxid. Die mit dieser Gasmischung gefüllte Spritze wird auf die lange Kanüle des Katalysator-Reagensglases aufgesetzt. Die zweite Kanüle im Stopfen ist mit einer leeren, geölten 20-ml-Spritze verschlossen. Nun wird die katalytische Reaktion gemäß der Gleichung



eingeleitet, indem man den mittleren Katalysatorbereich unter oftmaligem Drehen kräftig erhitzt (Reagensglas im unteren, sandgefüllten Bereich festhalten) und das Gasgemisch mehrmals von einer Spritze in die andere drückt. Ein Überhitzen des Reagensglases ist dabei zu vermeiden (siehe Abbildung 2).

Die so zur Reaktion gebrachte Gasmischung wird mit einer langen Kanüle in ein Reagensglas gedrückt, in dem sich etwa 5 ml Kalkwasser befinden. Der Nachweis des kataly-

tisch gebildeten Kohlendioxids ist positiv (Niederschlagsbildung). Die aufsteigenden Gasblasen enthalten praktisch kein Stickstoffmonoxid mehr, das sich mit dem Luftsauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid umsetzen würde. Zum Vergleich drückt man ein nicht zur Reaktion gebrachtes Gemisch aus Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid in Kalkwasser. Der CO_2 -Nachweis ist negativ, die aufsteigenden Gasblasen bilden mit Luftsauerstoff sofort braunes NO_2 , das vor hellem Hintergrund gut sichtbar ist.

9. Ammoniak-Springbrunnen im Miniformat

Material und Chemikalien: Low-Cost-Gasentwickler für Ammoniak (Gewinnung siehe Tabelle 1), Aktivkohleröhrchen, Kanüle (0,8/120 mm), trockenes Reagensglas (Fiolax 16/160), Gummistopfen (18D) mit Kanüle (1,2/40 mm), 20-ml-Spritze (mit Siliconöl leichtgängig gemacht, gefüllt mit Wasser, dem einige Tropfen Phenolphthalein zugesetzt wurden).

Durchführung: Eine trockene, geölte 20-ml-Spritze wird mit Ammoniakgas aus einem Low-Cost-Gasentwickler gefüllt. Auf die Spritze wird eine lange Nadel aufgesetzt. Nun füllt man ein trockenes, mit der Öffnung nach unten gehaltenes Reagensglas durch Luftverdrängung mit Ammoniak, wobei die lange Nadel möglichst weit in das Reagensglas geschoben wird (NH_3 hat eine geringere Dichte als Luft). Um sicher zu sein, daß die Luft im Reagensglas tatsächlich zur Gänze ersetzt wird, düst man noch eine weitere Portion von 10 bis 20 ml Ammoniak ein. Nun verschließt man das noch immer mit der Öffnung nach unten gehaltene Gefäß mit einem Stopfen, in dem eine Kanüle steckt. Man setzt auf diese Kanüle eine mit Wasser und Indikatorlösung gefüllte 20-ml-Spritze und startet die Reaktion, indem man etwas Wasser in den Gasraum spritzt (Abbildung 8).

Hinweise: Man kann das Reagensglas auch direkt aus dem Gasentwickler mit Ammoniak füllen, wenn bei der Gasentnahme eine lange Nadel so im Stopfen positioniert wird, daß das zu füllende Reagensglas einfach übergestülpt werden kann.

10. FCKW-Nachweis in Isolierschaumstoffen

Material und Chemikalien: 20-ml-Spritze mit Kanüle (0,8/120 mm), Brenner, Kupferblech,

8

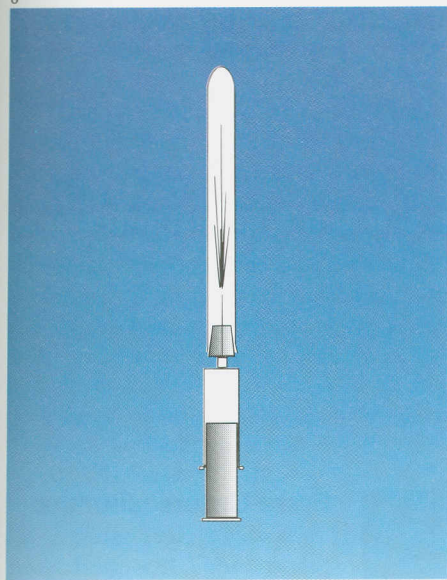


Abb. 8. Ammoniakspringbrunnen.

Tiegelzange oder Reagensglashalter, Isolierschaumprobe, z. B. Dämmplatte aus extrudiertem Polystyrol.

Durchführung: Man entnimmt der Isolierschaumprobe Zellgas, indem man den Schaumstoff ansticht und aus dem Inneren in mehreren Portionen aus verschiedenen Einstichstellen Gas in die Spritze saugt. Die Einstiche sollen so erfolgen, daß die Nadel vom Schaumstoff gut umschlossen bleibt, damit die Saugwirkung an der Kanülenöffnung möglichst groß ist. Die abgesaugte Probe wird aus wenigen Zentimetern Entfernung seitlich von unten gegen ein zum Glühen gebrachtes Kupferblech gedüst. Der Winkel zwischen Nadel und Blech ist so zu wählen, daß die Verweilzeit des Gases am Blech möglichst groß ist. In Gegenwart von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) färbt sich die Flamme grün (Beilstein-Test).

Hinweise: Die Art der Probennahme hat den Vorteil, daß die im Baubereich vorgeschriebene FlammSchutzausrüstungen der Isolierstoffe (z. B. Hexabromcyclododecan) den Beilstein-Test nicht stören können, weil selektiv nur das Zellgas gesammelt wird.

Literatur

- [1] R. Flügel, *Phywe-Schriftenreihe, Die Chemie in Versuchen, Anorganische Chemie*, Industrie-Druck GmbH Verlag, Göttingen 1971.
- [2] J. A. Landgrebe, *Theory and Practice in the Organic Laboratory with Microscale and Standard Scale Experiments*, 4th Ed., Brooks/Cole, Pacific Grove, CA, 1993.
- [3] H. W. Roesky, *Chem. unserer Zeit* 1995, 29, 133.
- [4] V. K. Obendrauf, *Chemie in der Schule* 1993, 40, Heft 1, 8.
- [5] V. K. Obendrauf, *Chemie & Schule* 1994, Heft 4, 2.
- [6] V. K. Obendrauf, *Chemie & Schule* 1995, Heft 1, 10.
- [7] V. K. Obendrauf, *Chemie & Schule* 1995, Heft 3, 1.
- [8] H. Brinkmann, *Prax. Naturwiss. - Chem.* 1987, 36, Heft 1, 17.
- [9] P. Menzel, *Prax. Naturwiss. - Chem.* 1993, 42, Heft 7, 48.
- [10] A. Neuhäuser, *Naturwiss. Unterr. - Chem.* 1992, 3, Heft 14, 46.
- [11] *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Aufl. (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Thieme, Stuttgart, 1995.



Prof. Mag. Viktor Obendrauf, geboren 1953, Chemiestudium an der Universität in Graz, Lehrtätigkeit an verschiedenen steirischen Gymnasien, seit 15 Jahren Lehraufträge im Rahmen der Fachausbildung zum Chemielehrer (Sekundarstufe I) an der Pädagogischen Akademie der Diözese Graz-Seckau und an der Pädagogischen Akademie des Bundes in Graz. Dem Lehrbuchautor wurde 1991 aufgrund seiner Arbeiten bei Fortbildungsveranstaltungen für Gymnasiallehrer (Sekundarstufe II) der „Experimentalpreis des Verbandes der Chemielehrer Österreichs“ verliehen. Ein Jahr später war er einer der Hauptpreisträger beim Wettbewerb „Abfallarmer Chemieunterricht“ des Institutes Dr. Flad in Stuttgart.

Korrespondenzadresse:

Prof. Mag. V. Obendrauf, A-8342 Gnas 146;
Telefax: Int. +3 151 2892; E-mail: v_obendrauf@mail.styria.co.at



Fach- und Publikationsorgan des Verbandes der Chemielehrer Österreichs

CHEMIE & Schule

ISSN: 1026-5031

1/2007

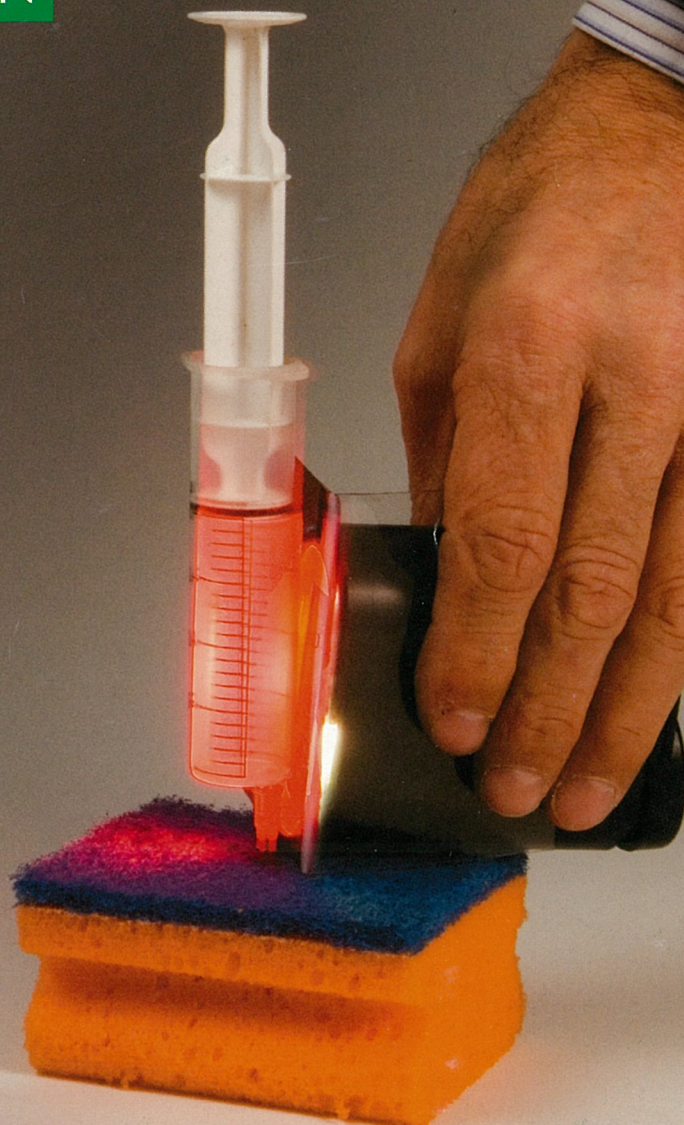
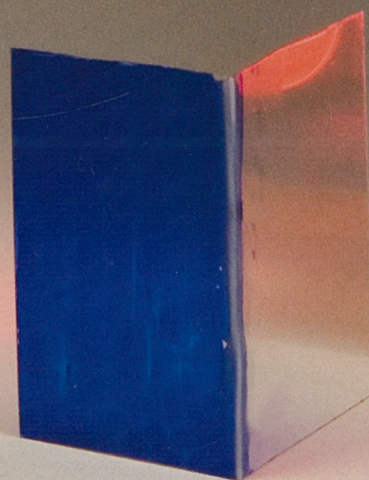
CHLORKNALLGAS

QUALITATIVE ANALYSEN

MITTELS TÜPFELTECHNIK

CHEMIE MACHT SINN

NANOSTRUKTUREN



Chlorknallgas - verlässlich und sicher

Ein historischer Versuch im neuen Low-Cost-Design

Viktor Obendrauf

1. Ein historisches Schlüssel-Experiment

"Werden gleiche Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas bei Feuerlicht oder im Dunkeln mit einander vermengt, so verbinden sie sich nicht; wird aber das Gemenge vom Tageslicht getroffen, so vereinigen sie sich nach und nach, und es verschwindet die Farbe des Gases. Geschieht der Versuch über Wasser, so steigt dieses in dem Maße, als die Verbindung vor sich geht, weil das Chlorwasserstoffgas, welches gebildet wird darin auflöslich ist. Waren die Gase rein und genau gemessen, so bleibt kein Rückstand. Wird dagegen das Gemenge unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen, so brennt es mit Knall ab, wie Knallluft. Diese Mengung darf daher nie im Tageslichte vorgenommen werden, und will man diesen Effekt durch das Sonnenlicht hervorbringen, so macht man die Mengung in einem dunkeln Zimmer, bedeckt das Gefäß mit einem undurchsichtigen Futterale, wenn es in's Tageslicht gebracht wird, und nimmt jenes durch die passende Vorrichtung ab, so dass man vor den Glassplittern gesichert ist, wenn das Glas zerschlagen wird. Ist die Luft klar und steht die Sonne hoch am Himmel, so explodiert das Gemenge in dem Augenblicke, in dem es enthüllt wird. Es sind in diesem Falle die Strahlen des violetten Saumes vom Farbenbilde, welches das Gasgemenge entzündet. Die rothen, gelben oder grünen wirken nicht darauf. Deshalb entsteht keine Explosion, wenn das Gas in Glas eingeschlossen ist, welches eine von diesen Farben hat."

Was J. J. Berzelius (1779-1848) in seinem "Lehrbuch der Chemie" [2] aus dem Jahr 1843 - unter der Aufsicht seines Freundes F. Wöhler ins Deutsche übersetzt - so präzise formuliert hat, war vom Prinzip schon seit dem Jahr 1809 bekannt: J.L. Gay-Lussac (1778-1850) und L.J. Thénard (1777-1857) beschrieben in [3] erstmals die langsame Bildung von Chlorwasserstoff (chlorure d'hydrogène) aus gleichen Volumenteilen Chlor und Wasserstoff bei diffusum Tageslicht bzw. die explosionsartige Reaktion in direktem Tageslicht.

F. Wöhler (1800-1882) selbst schreibt in seinem Lehrbuch "Grundriß der Unorganischen Chemie" [4]: 1 Maaß Chlorgas verbindet sich mit 1 Maaß Wasser-

stoffgas, im gewöhnlichen Tageslicht allmählig, im directen Sonnenlicht oder durch den electrischen Funken mit Explosion.

Auch J. von Liebig (1803-1873) hatte die Chlorknallgasreaktion in seinem legendären Vorlesungsprogramm: G.K. Laube, Hörer bei J. v. Liebig in München in den Jahren 1861 bis 1863, berichtet in [5]: "Die unter Explosion entstehende Vereinigung von Chlor- und Wasserstoffgas bei Zutritt von Licht z.B. zeigte er an einer Anzahl von mit diesen Gasen gefüllten Flaschen, die einzeln in Löschpapier gewickelt in einem Körbchen vorbereitet lagen. Er öffnete, den zu gegenwärtigen Vorgang erläuternd, ein Fenster und warf die bedächtig enthüllten Flaschen einzeln hinaus, wo sie im Fluge sofort zerpufften."

Begeistert über die fachdidaktischen Dimensionen der Knallgasreaktion schrieb Wilhelm Bunsen (1811-1899) an seinen ehemaligen Studenten in Heidelberg und späteren Freund Sir Henry Roscoe (1833-1915) im Jahr 1857 folgenden Brief:

"Ich freue mich herzlich, mein theuerster Freund, dass Sie zeitig im Frühling herüberkommen wollen, damit wir unsere Arbeit zum Abschluß bringen können. Ich habe in diesen Tagen den photochemischen Vorlesungsversuch von dem wir hier sprachen ausgeführt, und hoffe mit Hülfe desselben noch einige recht interessante Daten für unsere Untersuchung zu gewinnen. Der Versuch gelingt auf folgende Weise am besten: [Skizze - siehe Abb.2]. Man leitet das in unserem Wasserstoff-Chlor-Entwicklungs-Apparat erzeugte Gasgemenge im Dunkeln durch das System von Glaskugeln B, die ungefähr die Größe eines Taubeney's haben und so dünn geblasen sind dass sie sich mit dem Finger zerdrücken lassen und die vor dem Durchleiten s(t)ark mit Wasser inwendig benetzt sind. Ist der Apparat gefüllt, so schnürt man die Kautschukligaturen bei a zusammen Zurechtschneidet sie /bei b und taucht die Kautschukenden in geschmolzenes gelbes Wachs. Hält man eine solche Kugel, die sich mehrere Tage lang ohne zu verderben aufbewahren lässt, in die Nähe eines offenen Fensters, so explodiert sie momentan. Man kann die Kugel dabei ganz gefahrlos an ihrem Stiel mit der Hand halten, wenn

man einen Handschuh anzieht und zwischen die Kugel und das Gesicht eine kleine Glasplatte hält. Die Explosion erfolgt an den trübsten Tagen selbst bei ziemlich dichtem Nebel und ist kaum gefährlicher, als die Entzündung einer mit O, H gefüllten Seifenblase. Ich habe nun in dem Fenster des Auditoriums eine rothe

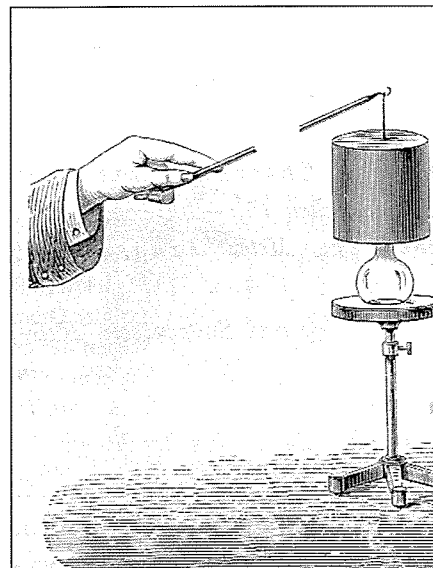


Abb. 1: Zünden von Chlorknallgas mit Tageslicht aus sicherer Entfernung mit langem Stab und Pappkappe [1]

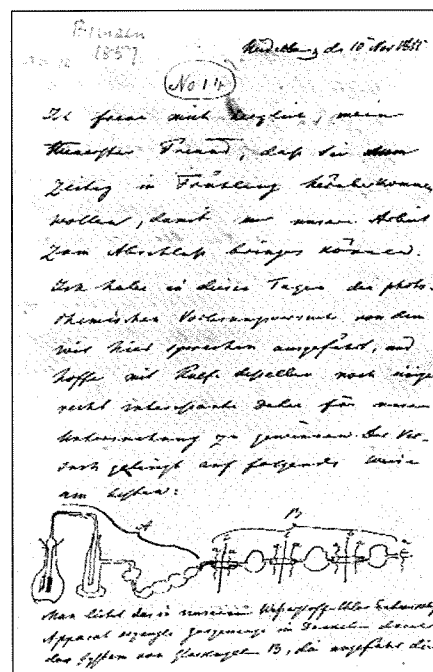


Abb. 2: Brief von W. Bunsen an H. Roscoe 1857, in dem er den Chlorknallgas-Vorlesungsversuch beschreibt: "Es gibt kaum einen Vorlesungsversuch, der schöner wäre als dieser..." Der Text des Briefes befindet sich nebenan [6]

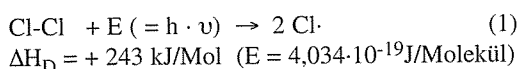
und eine blaue Fensterscheibe einsetzen lassen; hält man die Kugel hinter die erstere, so bleibt sie unverändert, während sie vor die letztere gebracht augenblicklich explodiert. Es giebt kaum einen Vorlesungsversuch, der schöner wäre als dieser." Siehe erste Seite dieses Briefes als Faksimile als Abb.2. [6]

2. Fotochemie und Reaktionskinetik

Dass ein stöchiometrisches Gemisch Wasserstoff und Chlor auf Licht mit unterschiedlichen Farben unterschiedlich reagiert, stand schon lange vor Bunsen's berühmtem Brief an Roscoe in den klassischen Lehrbüchern. Rotes Licht ist nicht energiereich genug, um die Reaktion in Gang zu setzen. Aber wie kann selbst das blaue Licht den nötigen Anstoß zur fulminanten Reaktion geben, wo doch eben dieses Licht auf das "normale" Knallgasgemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff überhaupt keine Wirkung zeigt? Das Lösen der Bindungen bei den Wasserstoff-Molekülen erfordert offensichtlich mehr Energie - wenn nicht ein Katalysator wie feinst verteiltes Platin zur Verfügung steht (W. Döbereiner 1823).

Die Lösung des fotochemischen und reaktionskinetischen Rätsels hat R. Bunsen nicht mehr erlebt: Nach Vorarbeiten von E.A.M. Bodenstein (1871-1942) [7] deutete der nicht weniger berühmte Chemiker und Nobelpreisträger W. H. Nernst (1864-1941) das spezifische Startverhalten des Chlorknallgas-Gemisches mit den von M. Planck (1858-1947) im Jahr 1900 postulierten Gesetzmäßigkeiten der Quantenmechanik ($E = h \cdot \nu$) [8]. Das lawinenartige Anwachsen der ausgelösten Reaktion bis zur Explosion erklärte er mit seiner "Nernst'schen Reaktionskette".

Der Start der Chlorknallgasreaktion (Bodenstein'sche Startreaktion) gelingt nur mit grünem oder noch energiereicherem Licht, weil primär Chlor-Moleküle gespalten werden müssen und die Dissoziationsenergie für das Lösen dieser Bindungen immerhin $\Delta H_D = + 243 \text{ kJ/Mol}$ beträgt:



Formt man $E = h \cdot \nu$ um, so kann man mit Hilfe des Planckschen Wirkungsquantums und der minimal pro Chlor-Molekül notwendigen Dissoziationsenergie die dafür notwendige Frequenz des Lichtes errechnen:

$$\nu = E \cdot h^{-1} = 4,034 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^{-1} \quad (2)$$

$$\nu = 6,088 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Über die bekannten Beziehungen (3) bzw. (4) ergibt sich die für die Spaltung von Chlormolekülen erforderliche Wellenlänge von 492 nm:

$$\nu = c \cdot \lambda^{-1} \quad (3)$$

$$\lambda = c \cdot \nu^{-1} \quad (4)$$

$$\lambda = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 6,088 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 492 \text{ nm}$$

Errechnet man umgekehrt die Energieportionen, die den Chlormolekülen im Chlorknallgas-Gemisch durch rotes Licht angeboten werden, stellt man bald fest, dass die Dissoziationsenergie von $\Delta H_D = + 243 \text{ kJ/Mol}$ nicht erreicht wird:

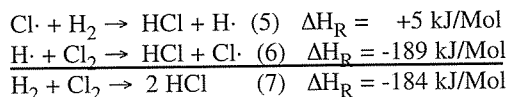
$$\lambda = 700 \text{ nm (rotes Licht)}$$

$$\nu = c \cdot \lambda^{-1} = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 700 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 4,283 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

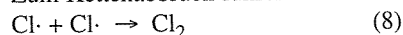
$$E = h \cdot \nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 4,283 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 2,838 \cdot 10^{-19} \text{ J/Cl}_2$$

$$E = 2,838 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 170 \text{ kJ/Mol}$$

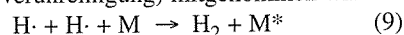
Die von ausreichend energiegeladenen Photonen erzeugten Chlor-Radikale treten nun in eine Reaktionskette, die sich vielfach wiederholt:



Zum Kettenabbruch führen Reaktionen wie:

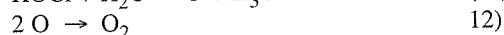
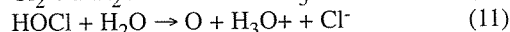
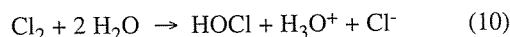


Oder Wasserstoffradikale rekombinieren zu Molekülen, wobei die freiwerdende Energie von einem Stoßpartner (Verunreinigung) mitgenommen wird:



$\text{Cl} \cdot$ oder $\text{H} \cdot$ reagieren mit Verunreinigungen M zu CIM- oder HM-Verbindungen. Fatal für das klaglose Funktionieren der Kettenreaktion ist in diesem Zusammenhang die Gegenwart von Sauerstoff: Es bilden sich ClO_2 und HO-Radikale, die den gewünschten Verlauf der Reaktionskette entscheidend bremsen. Das Gasgemisch reagiert nach der Belichtung nur langsam.

Deshalb führt auch normales Wasser als Sperrflüssigkeit zum pneumatischen Befüllen der vorgesehen Gefäße sehr leicht zum Misslingen der fotolytischen Reaktion, auch wenn Luftsauerstoff ausgeschlossen werden kann. Nur mit Kochsalz gesättigtes Wasser kann beim Durchleiten von Chlor durch die Sperrflüssigkeit durch die Existenz der Chlorid-Ionen die Gleichungen (10) und (11) und damit auch (12) ausreichend bremsen.



Bei der elektrolytischen Erzeugung von Chlorknallgas aus konz. HCl ist die Chlorid-Ionen-Konzentration naturgemäß groß genug. Hier muss nur durch eine ausreichend lange Vor-elektrolyse für die Sättigung des Elektrolyten mit Chlorgas gesorgt werden. Nur so wird verlässlich sichergestellt, dass aus dem Elektrolyt ein stöchiometrisches Gemisch (1:1) aus wenig löslichem Wasserstoff und relativ gut löslichem Chlor entweicht.

3. Chlorknallgas in der Experimental-Literatur um 1900

Bunsens Begeisterung über den schönen Vorlesungsversuch und die Popularität der Chlorknallgasreaktion bereits zu Liebigs Zeiten (siehe Abschnitt 1) zeigten nachhaltige Wirkung: Im klassischen Werk "Heumanns Anleitungen zum Experimentieren" [9] werden der Chlorknallgasreaktion selbst mehr als neun (!) Seiten gewidmet. Beim Lesen der detaillierten Anweisungen merkt man gleich, dass der Zeitaufwand zur Vorbereitung von Experimenten zu Beginn des 20. Jahrhunderts noch keine Rolle gespielt haben kann. Gut ausgebildete Vorlesungsassistenten waren offensichtlich selbstverständlich. Sowohl die eingesetzten Mengen, als auch das sorgfältig beschriebene Prozedere beim Füllen der in [9] vorgeschlagenen, explizit "sehr dünnwandigen fi bis 1 Liter großen" (!) Medizinalflaschen aus weißem Glas über konzentriertem Salzwasser mit reinem Wasserstoff und Chlor 1:1 aus adäquaten Gasentwicklern bei diffusem Lampenlicht lassen den zeitlichen Aufwand bei der Vorbereitung des Versuchs bereits erahnen. Der Hinweis, dass die Darstellung von Chlor bereits ohne Tageslicht erfolgen muss, "weil das Chlor sonst teilweise in einen so aktiven Zustand versetzt wird, daß es sich später, selbst

im Dunkeln, allmählich mit dem Wasserstoff vereinigt und so eine Explosion im Sonnenlicht nicht mehr mit vollkommener Sicherheit erwartet werden kann", ist ein Beweis dafür, dass die aufwändigen Rahmenbedingungen für das sichere Gelingen des bekannt heiklen Experimentes bereits vor mehr als hundert Jahren gut ausgelotet waren.

Für die damals beliebten Abendvorstellungen sind in [9] exakt vier starkwandige Glaszylinder vorgeschlagen, "die etwa 25 cm hoch und 35 mm weit sind". Zwei Zylinder sind ungefärbt, ein Zylinder wird violett, der andere gelb gefärbt, wobei sogar das Prozedere zum Färben der Zylinderwände vorgegeben ist: Schellackfirnis mit violetter bzw. gelbem Anilinfarbstoff (Methylviolett und Chrysoidin). Vor (!) der Vorlesung sollen die Zylinder über vollkommen (!) gesättigter Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlorgas gefüllt werden. Direkt vor der Versuchsausführung soll dann die zweite Hälfte jedes Zylinders bei Lampenlicht mit Wasserstoff gefüllt werden. Jeder Zylinder soll nun einzeln und aufrecht "mit einem Pappdeckel bedeckt auf den Tisch neben einen Bunsen'schen Brenner" gestellt werden. "Wird nun aus einem Metalllöffel eine größere (!) Menge Magnesiumpulver in die Flamme geschüttet, so explodiert das Chlorknallgas mit gewaltigem Knall und Emporschleudern des Pappdeckels, wenn der Zylinder ungefärbt oder violett war. Der Inhalt des gelben Zylinders bleibt unexplodiert, kann aber nach Wegnahme des Deckels durch einen brennenden Span explodiert werden. Der zweite farblose Zylinder dient zur Demonstration der photochemischen Induktion. Belichtet man denselben anstatt durch das heftig und momentan wirkende Magnesiumpulver durch ein unten brennendes, vertikal gehaltenes Magnesiumband, so vergehen mehrere Sekunden, bis die Explosion eintritt."

Selbstverständlich wird in [9] auch das aus Salzsäure elektrolytisch entwickelte Chlorknallgas beschrieben. Zur Demonstration der Wirkung von Licht mit unterschiedlicher Wellenlänge wird elektrolytisch erzeugtes Chlorknallgas in kleine Kugeln gefüllt (siehe Abschnitt 1) sogar bevorzugt vorgeschlagen, weil "das durch Elektrolyse der Salzsäure gewonnene Chlorknallgas gegen Lichtstrahlen empfindlicher ist, wie das durch Mischen der einzelnen Gase erzeugte." Um zu verhindern, dass sich die konzentrierte Salzsäure bei der Elektrolyse erhitzt und in weiterer Folge das generierte Chlorknallgas durch störendes Chlor-

wasserstoffgas verunreinigt werden könnte, wird ein aufwändig konstruiertes Knallgasvoltameter vorgeschlagen, wo ein äußerer Wassermantel den Elektrolyten kühlt. (s. Abb.3). Die kleinen Kugeln in der Gasableitungsröhre (s. Abb. 3) wurden zur Absorption von eventuell noch entweichendem HCl mit ganz wenig Schwefelsäure, sollte das Gas nicht werden, "weil es sonst viel von seiner Lichtempfindlichkeit verliert." ([9], Seite 321). Die Gasableitungsröhre des Voltameters wurde wie in Abb. 4 dargestellt mittels Kautschukschlauchstücke an eine Reihe von sehr dünnwandig geblasenen, innen befeuchteten Glaskugeln (Durchmesser 3 bis 4 cm angeschlossen. Zwei bis drei Stunden (!) vor der gewünschten Demonstration musste im dunklen Raum elektrolysiert werden, damit der Elektrolyt mit Chlor gesättigt und die Luft aus den Glaskugeln vollkommen verdrängt war. Das Eindringen von Luft beim Abtrennen der Kölbchen wurde durch Zudrehen von Quetschhähnen und Einschieben von passenden Glasstäbchen verhindert. Die Letzte der Kugeln in der Reihe diente nach erfolgter Füllung als Probekugel: Wenn die fotolytische Reaktion mit dieser Kugel funktioniert hat (bei Zutritt von hellem Tageslicht musste diese sofort explodieren), war sichergestellt, dass auch die der Elektrolyseapparatur näher befindlichen Glaskugeln frei von störendem Luftsauerstoff waren. Wenn der Inhalt der Probegaskugel mit Licht nicht in der

gewünschten Weise reagiert hat, musste zeitaufwändig mit einer Kugel weniger weiter elektrolysiert werden. (siehe Abb. 4). Die verlässliche Präparation der Kölbchen erforderte somit alles in allem rund einen halben Tag.

Die in der beschriebenen Weise mit **feuchtem** (!) Chlorknallgas gefüllten Glaskugeln á la Bunsen und Liebig waren frei von Sauerstoff, HCl-Gas und reagierten deshalb besonders verlässlich auf Licht, wobei es nicht so sehr auf das exakte stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoff und Chlor ankommt: Im seriösen Ullmann [10] findet man für Chlorknallgas folgende Explosionsgrenzen: mindestens 8% Wasserstoff bzw.

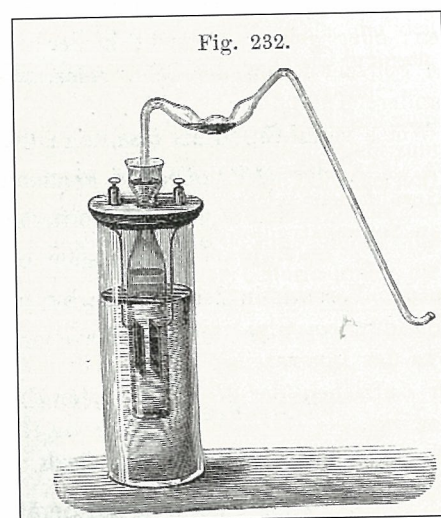


Abb. 3: Knallgasvoltameter mit Wasserkühlung um störenden Chlorwasserstoff während der Elektrolyse der Salzsäure zurückzuhalten [9]

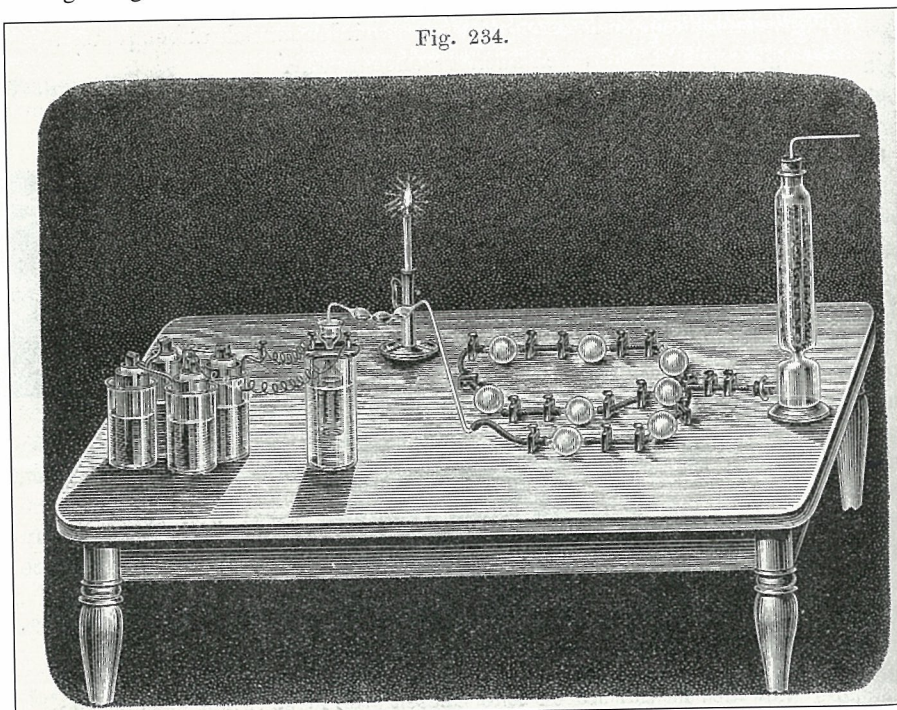


Abb. 4: Elektrolytische Erzeugung von Chlorknallgas und Befüllung der dünnwandig geblasenen Glaskölbchen durch Luftverdrängung anno 1904 - Zeitaufwand ohne Vor- und Nachbereitung: ca. 3-4 Stunden...(Abb. aus [9])

14% Chlorgas. Dazu auch den Hinweis, dass vollkommen trockene Gemische nicht reagieren. Die in der Experimentieranleitung von [9] gezielt eingebrachte Feuchtigkeit fördert offensichtlich nach dem fotolytisch ausgelösten Kettenstart (s. Abschnitt 2, Gleichung (1)) das explosionsartige Anwachsen der Reaktionskette (Gleichungen (5, 6, 7)). Die primär gebildeten HCl-Moleküle werden durch Protolyse rasch aus dem Verkehr gezogen. Störender Sauerstoff (durch Kontamination mit Luft) oder durch Reaktion von Chlor mit Sperrwasser, das nicht mit Chlorid-Ionen gesättigt ist, wird vermieden (s. Abschn. 2, Gl. (10, 11, 12)).

Was die Toxizität von Chlor betrifft, war man vor hundert Jahren etwas weniger sensibilisiert als heutzutage: Um zu verhindern, dass die Elektrolyseapparatur mit dem Absorptionsgefäß bei der Versorgung der Gerätschaften durch Lichtzutritt explodiert, wird in [9] einfach folgendes vorgeschlagen: *"Man bedecke die genannten Apparate mit einem Tuche, trage sie in den Keller oder sonst einen dunklen Ort und nehme hier die verschließenden Korke weg..."*

Dem sicheren Funktionieren des Experimentes wird in detailreichen Schilderungen weit mehr Bedeutung geschenkt als den aus heutiger Sicht sehr wichtigen Sicherheitshinweisen. Insbesondere die Demonstration der unterschiedlichen Sensibilität von Chlorknallgas auf rotes und blaues Licht ist **weit nicht so "funktionssicher", wie dies manchmal großzügig dargestellt wird**. In [9] findet man dazu noch folgende hilfreiche Anweisungen, wenn dabei verschieden gefärbte Glasscheiben (ungefärbtes, dunkelgelbes, rotes und königsblaues (Kobalt-)Glas) als Wände eines 20 bis 30 cm hohen und breiten Kastens verwendet werden (siehe Abb. 5): *"Zunächst ist wohl die Explosion durch weißes Licht zu zeigen, indem man die ungefärbte Scheibe zwischen Kugel und Lichtquelle [Anm. d. Verf.: Magnesiumblitz oder eingespiegeltes Sonnenlicht] bringt. Dann lege man eine neue Kugel ein (nachdem event. das Sonnenlicht durch einen Schirm abgehalten wurde), dreht die Laterne [Glaskasten] so, daß nun die gelbe Scheibe der Lichtquelle zugekehrt ist, und läßt nun die Sonnenstrahlen oder das Magnesiumlicht einfallen. Es darf keine Explosion eintreten. Ist die gelbe Scheibe zu hell, so kann bei Anwendung von Sonne oder Magnesiumblitz leicht dennoch eine Explosion stattfinden, weshalb man sich vorher von der richtigen*

Wahl gerade der gelben Scheibe besonders überzeugen muss. Findet man kein Glas, das dunkel genug wäre, so geben mehrere übereinander gelegte Scheiben von hellerer Farbe denselben Effekt. Bei Bestrahlung einer neuen Chlorknallgas-kugel mit rotem Lichte tritt ebenfalls keine Explosion ein. Eine vierte Kugel, welche durch die blaue Scheibe beleuchtet wird zerspringt mit lautem Knall. Die dem gelben Lichte ausgesetzt gewesene Kugel, sowie die durch die rote Scheibe beleuchtete werden bei der Bestrahlung durch das blaue Glas in vielen Fällen noch zur Explosion gebracht, vorausgesetzt, dass die gelbe und rote Scheibe nicht zu viel Licht durchließen und die Lichtquelle nicht allzu intensiv und nur kurze Zeit wirkte. Andernfalls ist bereits ein großer Teil, wenn nicht alles Chlorknallgas allmählich in Chlorwasserstoffgas übergegangen. Eine Kugel, welche zuerst durch die gelbe und dann durch die rote Scheibe beleuchtet wurde, explodiert öfters bei der Bestrahlung mit blauem Lichte nicht mehr; übrigens hängt dies von der Farbe der Scheibe und der Dauer der Lichteinwirkung ab und muss durch den Versuch ausprobiert werden. Wichtig ist auch, daß die gerade nicht benutzte farblose und blaue Scheibe durch ein Tuch oder einen Pappdeckel verdeckt wird."

Vergleicht man den Umfang dieser Anweisungen aus [9] mit den oft aus wenigen Sätzen bestehenden Versuchsbeschreibungen in der Experimentierliteratur von heute, wird schon verständlich, dass insbesondere die Chlorknallgasreaktion von zahlreichen Kolleginnen und Kollegen, die bei vielen Lehrerfortbildungsveranstaltungen dazu befragt worden waren, als ausgesprochen "funktionsunsicher" bezeichnet wurde.

Zur didaktisch sehr nützlichen volumetrischen Verfolgung der Chlorknallgasreaktion (Avogadrosches Gesetz, Molvolumen) findet man in [9] folgende

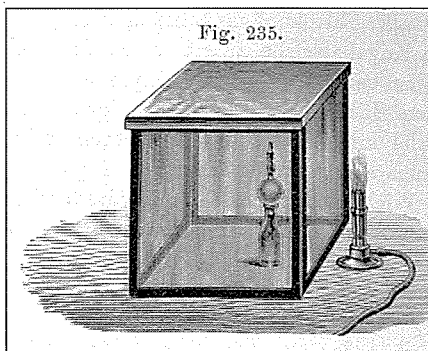


Abb. 5: Glaskasten mit verschieden gefärbten Seitenscheiben zur Demonstration der Wirkung verschiedenfarbiger Lichtstrahlen auf Chlorknallgas [9]

Passage:

Direkter volumetrischer Beweis, daß Chlor und Wasserstoff sich ohne Volumänderung miteinander vereinigen. Die Tatsache, daß die Vereinigung der beiden Gase ohne Volumveränderung stattfindet, läßt sich durch folgenden Versuch beweisen.

Eine an beiden Enden mit Glashähnen versehene, 40 bis 50 cm lange und 0,5 cm weite, dickwandige Glasröhre, welche in der Nähe des einen Endes zu einer Kugel von 3 bis 4 cm Durchmesser und bedeutender Wandstärke aufgeblasen ist, wird ganz wie bei dem früheren Versuche im dunklen Zimmer mit elektrolytischem Chlorknallgas gefüllt. So vorbereitet, bewahrt man die wohl verhüllte Röhre bis zum Gebrauche auf. Steht Sonnenlicht im Vorlesungssaal zur Verfügung, so bewirkt man die Vereinigung der gemengten Gase durch direkte Bestrahlung der Röhre, wobei die Vorsicht, das Gesicht durch ein großes Drahtnetz zu schützen, nicht zu vernachlässigen ist. Anderenfalls hält man unter derselben Vorsichtsmaßregel neben die Röhre einen brennenden Magnesiumdraht...wobei die Lichtquelle der Kugel der Röhre ziemlich nahe gebracht wird: Die Vereinigung geschieht unter Feuererscheinung und leichtem Schlag. Wenn keine Explosion eingetreten sein sollte, so vollendet man die Vereinigung der Gase durch nochmalige Belichtung. Hierauf wird nach dem Erkalten des Gases, das eine Röhrende in Quecksilber getaucht und der untere Hahn geöffnet. Es tritt weder Gas aus noch Quecksilber ein, ein Beweis, daß keine Volumenänderung stattgefunden hat. Daß die Vereinigung der Gase zu Chlorwasserstoffgas wirklich geschehen war, läßt sich in der Weise zeigen, dass man durch Lackmustinktur blau gefärbtes Wasser auf das Quecksilber im Becherglas gießt und die Röhre so weit in die Höhe hebt, daß das Wasser eintreten kann. Die ganze Röhre füllt sich fast momentan mit Wasser, dessen Färbung in Rot übergeht.

So funktionssicher diese Versuchsbeschreibung auch sein mag: Aus heutiger Sicht scheint dieses Experiment mehrfach problematisch: Erstens: Der Zeitaufwand zum Füllen des speziell angefertigten dickwandigen Glas-Eudiometers mit elektrolytisch hergestelltem Chlor ist einfach zu groß. Zweitens: Quecksilber als Sperrflüssigkeit für eudiometrische Experimente ist zwar noch in der so genannten "Salzburger" Demogeräte-Grundausrüstung für österreichische Gymnasien enthalten, aus Sicherheitsgründen wird man aber heute wohl auf

diese Art der Versuchsdurchführung verzichten.

4. Chlorknallgas heute - Cl_2 und H_2 pneumatisch gemischt

Im "Bukatsch-Glöckner" [11], dem Standard-Werk der 60er bis 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts, findet man beim Abschnitt "Chlorknallgas" etliche Hinweise, die das Gelingen des Experimentes nicht selbstverständlich erscheinen lassen: Es wird vorgeschlagen, mehrere Reagenzgläser 16/160 unter konz. Kochsalzlösung zur Hälfte mit Chlorgas und anschließend mit Wasserstoffgas zu füllen. Ein übergestülptes engmaschiges Drahtnetz oder eine Glasglocke sollen als Splitterschutz dienen, wenn das Ganze dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Als Kunstlicht werden ausdrücklich blaue Blitzbirnen vorgeschlagen, weil *"Elektronenblitze als Auslöser der Reaktion mitunter versagen, weil ihr Licht zu schwach ist oder das Glas bzw. das Gitter zu viel absorbieren...Durch Lichtabsorption durch das Gitternetz kann jedoch manchmal [auch bei blauen Blitzbirnen, Anm. des Verf.] die Reaktion ausbleiben.... Anstelle der Blitzbirnen kann man auch (meist mit geringerem Erfolg) Mg-Pulver verwenden, das man in einem Abstand von 15 cm (vom Drahtkorb) mittels eines langes Glasrohres in die Bunsenflamme bläst.."*

Mit leistungsschwachen Elektronenblitzgeräten oder Mg-Pulver-Blitzen in Kombination mit Glas hat man offensichtlich schlechte Erfahrungen gemacht.

Die Versuchsbeschreibung für die mit Chlorknallgas gefüllten Reagenzgläser und der Glasglocke bzw. Glasflasche als Splitterschutz findet sich in diversen Variationen auch in anderen Experimentierbüchern, wie z. B. in [12,13], wobei die Funktionsunsicherheit und das Gefahrenpotenzial in diesen Büchern nicht verschwiegen wird. Zitat: *"Meist (!) wird*

das Reagenzglas zu feinem Glaspulver zertrümmert, manchmal zerspringt auch die Weithalsflasche" [12].

Die Autoren von [14] sind dagegen sehr optimistisch, dass ein großes - wie groß wird leider nicht erläutert - Reagenzglas, das nicht mittels gesättigter Kochsalzlösung sondern einfach mit Wasser als Sperrflüssigkeit halb mit Chlor und Wasserstoff aus *"Vorratszylindern"* (gemeint sind wohl Lecture-Bottles) gefüllt und mit einem Gummistopfen verschlossen wird, in einem Plexiglas-Schutzkasten 30 x 30 x 30 cm mit einer Blitzlichtlampe (welche?) verlässlich gezündet werden kann.

Auch der Autor in [15] hofft, dass beim Füllen eines Reagenzglases beliebiger Größe mit Chlor und anschließend mit Wasserstoff im Verhältnis 1:1 Spuren von störendem Sauerstoff (siehe Abschnitt 2, Gl. (10-12)) ausgeschlossen werden, obwohl nur Wasser und nicht gesättigte Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit vorgeschlagen wird. Dass das Zünden eines auf diese Weise präparierten Reagenzglases in einer übergestülpten Weithalsflasche aus Glas mittels Blitzlichtpulver (Magnesiumpulver : Kaliumchlorat = 1:1) nicht immer klaglos funktioniert, belegt der Autor selbst mit eigenen Abbildungen in [15] auf Seite 24: Das Reagenzglas bleibt trotz des imposanten Chloratblitzes immer heil, wie aus den drei verschiedenen Fotos (s. Abb. 6) unschwer erkennbar ist. Der Gefahrenhinweis wie in [12] (s. o.), dass bei dieser Versuchsanordnung manchmal auch die schützende Weithalsflasche zerspringt, ist in [15] nicht zu finden und wohl auch nur in seltenen Ausnahmefällen notwendig.

In [16] möchte man die Abschwächung eines distanzierten Magnesium-Blitzes durch einen gläsernen Schutz (Weithalsflasche oder Rezipient) so umgehen, dass man direkt neben dem mit Chlorknallgas gefüllten Reagenzglas im Rezipienten selbst eine Magnesium-Permanganat-

Mischung zeitverzögert durch Auftropfen von Glycerol zur Reaktion bringt.

In [17] wird diese Vorgangsweise allerdings kritisiert und ein geeignetes (!) Projektorlicht zur Zündung vorgeschlagen, weil die zeitverzögerte Reaktion des Mg-Permanganat-Blitzes zu unsicher sei und sich im Rezipienten vor dem eigentlichen Mg-Blitz aus dem Glycerol weißliche Nebel bilden, die das zerstörte Reagenzglas erst nach dem Abheben des Rezipienten sichtbar werden lassen.

In [18] verzichtet man überhaupt auf einen Splitterschutz und vertraut auf die Stabilität von dickwandigen, zusätzlich mit einem transparenten Klebeband umwickelten 25/200 Reagenzgläsern, die nach dem Füllen mit Chlor und Wasserstoff (aus Lecture-Bottles) mit Gummistopfen verschlossen in einem Stativ gehalten und durch sekundenlange Bestrahlung mit dem Licht eines Diaprojektors (Lampe mind. 300 W) gezündet werden. Dabei soll nur der Gummistopfen weggeschleudert werden.

In [19, 20, 21] wird ebenfalls vorgeschlagen, ein Reagenzglas (16/160) mit Chlorknallgas zu füllen, wobei die Rahmenbedingungen beim Füllen deutlich sorgfältiger, spricht "funktionssicherer" beschrieben sind als z.B. in [14,15]. Als Sperrflüssigkeit wird in [19, 20, 21] gesättigte Kochsalzlösung vorgeschlagen, dann soll nach [19] aus dem Gasentwickler 5 Minuten lang (!) Chlor eingeleitet werden, bis die Sperrflüssigkeit fast zur Gänze mit Chlor gesättigt ist. Erst dann lässt sich das Chlorgas pneumatisch auffangen. Trotzdem soll das Reagenzglas nach [19, 20] pneumatisch nur zu 40% mit Wasserstoff und - nach Abdunklung des Raumes - mit 60 % Chlor gefüllt werden, weil sich noch immer etwas Chlor in der Wasserschicht des innen benetzten Reagenzglases löst. Nach dem Verschließen mittels Gummistopfen noch in der Sperrflüssigkeit wird das Reagenzglas mittels

Stativ hinter Splitterschutzsicherungen gehalten, wobei die Schutzscheibe nach [19] sehr dicht an das Reagenzglas herangesetzt werden soll, damit mittels Projektor mit passenden (!) farbigen Folien oder Diagläsern bestrahlt werden kann. Welche Lampenstärke der Projektor mindestens haben soll bzw. welcher Art und Beschaffenheit die Farbfolien sein sollen, muss der Leser allerdings wieder selbst ausloten, um zu einer verlässlichen Vorgangsweise zu



Abb. 5: Reaktion der Magnesium-Kaliumchlorat-Mischung zur Zündung des Chlorknallgas-Gemisches.

Abb. 6: Die drei Bilder aus [15] (Seite 24) zeigen zwar den Mg-Chlorat-Blitz, gleichzeitig aber das intakte Reagenzglas in der Weithalsflasche.

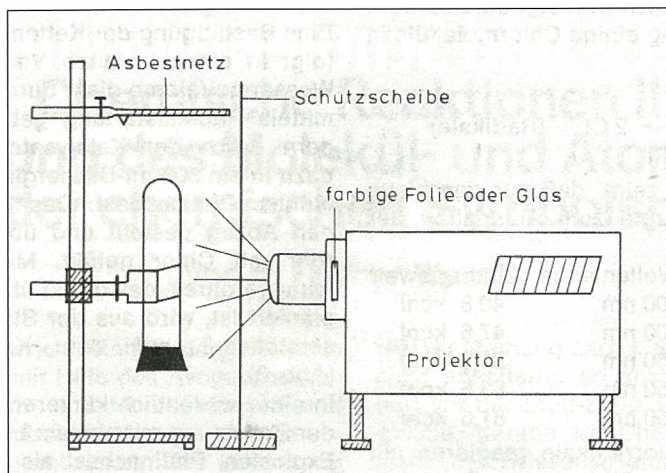


Abb. 7 (aus [19]): Bei sorgfältiger Füllung des RG mit Chlorknallgas (als Sperrflüssigkeit ges. Kochsalzlösung, zusätzlich gesättigt mit Chlorgas) und möglichst dichter Positionierung des passenden Projektorlichtes ist der Versuch "funktionssicher". Das Asbestnetz als Splitterschutz ist heute allerdings nicht mehr zeitgemäß.



Abb. 8 (aus [22]): Kurzer, breiter Standzylinder, pneumatisch mit Chlorknallgas zu füllen, belichtet mit Elektronenblitz mit Farbfilter (Preis des Sets: 159)

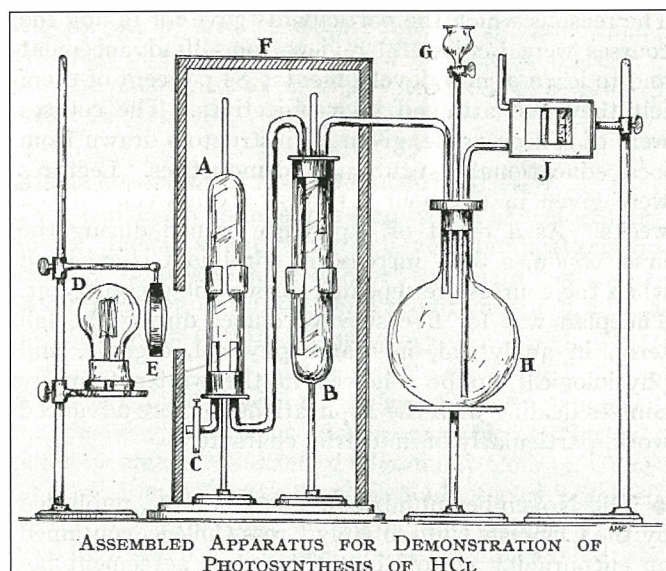


Abb. 9: Reagenzglas A mit Chlorknallgas gefüllt, in Verbindung stehend mit Demonstrations-Manometer J. Es darf hier keine fotolytisch ausgelöste Explosion, sondern nur eine zeitverzögerte Reaktion stattfinden [24]

kommen. Wenn die blaue Farbfolie jedoch von der Intensität entsprechend passt, das gefüllte Reagenzglas zuvor - wie geplant ohne Erfolg - mit gelbem und grünem Licht bestrahlt wurde, lässt

sich mit blauem Licht das lawinenartige Anwachsen der Kettenreaktion durch Bildung von HCl-Nebeln vor der eigentlichen Explosion (unter lautstarker Zerstörung des Reagenzglases) beobachten.

Zur Demonstration, dass zum Start der Chlorknallgasreaktion Licht mit ganz bestimmter Wellenlänge benötigt wird, werden in [20] u. a. verschieden farbige Flaschen oder Bechergläser bzw. Küvetten mit verschieden farbigen Lösungen in Kombination mit Projektorlicht, Blitz oder Bogenlampe vorgeschlagen. Die genaue Abstimmung der sicheren Funktion mit den nicht näher beschriebenen Utensilien überlässt man ebenfalls dem Leser.

Offensichtlich bleiben Unwägbarkeiten, denn *"um ganz sicher zu gehen, dass die Reaktion bei der Vorführung funktioniert, soll man immer mehrere Reagenzgläser mit dem Chlorknallgas füllen und eines davon ohne Publikum auf Lichtempfindlichkeit testen."* (Zitat aus [20])

In [21] findet man den Hinweis, für das sichere Gelingen des Experimentes neue, unbenutzte Reagenzgläser zu verwenden. Während in der 4. Auflage der "Chemie in faszinierenden Experimenten" noch vorgeschlagen wird, sich vor den Splintern des Reagenzglases mit einer dickwandigen Weithalsflasche zu schützen, wird in der 10. Auflage [21] bereits vorgeschlagen, zusätzlich einen Drahtkorb zu verwenden.

Wenn man der Abb. 8 aus einem Lehrmittelkatalog [22] Glauben schenken darf, gelingt die pneumatische Füllung eines kurzen, aber breiten Standzylinders mit Chlorknallgas ohne Luftzutritt so perfekt, dass eine sichere Zündung mittels Elektronenblitz hinter einer Schutzvorrichtung mit geeigneten Farbfiltern möglich ist.

In [23] wird erst gar nicht versucht, die in zwei starkwandigen Glaszylindern (wie?) gesammelten Gase Wasserstoff und Chlor fotolytisch zu zünden. Der mit Chlor gefüllte und mit einer Glasplatte bedeckte Zylinder wird auf den ebenfalls mit einer Glasplatte bedeckten Zylinder mit Wasserstoff gestellt. Durch Wegziehen der Glasplatten vermischen sich die beiden Gase (im Dunkeln), so dass letztlich die Mündung beider Zylinder gegen eine Gasflamme gehalten werden kann. Sollte das Füllen der Standzylinder zufällig einmal tatsächlich optimal ohne jeden Luftzutritt gelingen, wäre ein fotolytisches Zünden der sehr groß dimensionierten Standzylinder wohl fatal.

Dass jedoch selbst ein kleines Reagenzglas, unter optimalen Bedingungen gefüllt mit sauerstofffreiem und HCl-freiem Chlorknallgas, mitunter sehr heftig explodieren kann, lässt sich bei [17] nachlesen. Zitat: *"Kürzlich durchschlug bei einem unserer Experimente ein Reagenzglas nach der fotochemischen Auslösung der Chlorknallgasreaktion wie ein Projektil den oberen Teil der Wandung des völlig intakten Rezipienten und riss ein halb faustgroßes Loch auf..."* [17].

Wie die Autoren von [24] es geschafft haben, das in einem Reagenzglas A unter Sauerstoffausschluss doch sehr sorgfältig gesammelte Chlorknallgas mit einer Projektionslampe oder Fotolampe D so dosiert zu belichten, dass die zeitverzögerte Reaktion durch Volumen- oder Druckänderung (s. Projektionsmanometer J in Abb. 9) in der Reaktionskammer beobachtet werden kann, kann der Verfasser dieses Beitrags nur schwer nachvollziehen.

Funktionssicher kann sauberes Chlorknallgas in einem gebänderten Quarzglasrohr gezündet werden. Wasserstoff und Chlor werden sorgfältig pneumatisch in dem bereits einseitig mittels Gummistopfen verschlossenen Rohr im Volumen 1:1 gesammelt. Das gefüllte Rohr wird noch in der Sperrflüssigkeit mit dem zweiten Gummistopfen versehen. Zur Zündung wird der (blaue) Blitzwürfel ohne Distanz direkt ans gehaltene Glasrohr

gehalten. Die zugehörige Apparatur ist auf der Titelseite der "Idea-Bank" [25] zu finden.

Ganz auf Glasgefäße als Sammelgefäß verzichten die Autoren in [26] und [27]: Wasserstoff bzw. Chlor wird aus Lecture bottles oder Gasentwicklern entnommen, entweder in PE-Gefriertüten oder in ungefärbten Kautschukballons pneumatisch im geeigneten Verhältnis gesammelt und photolytisch gezündet, wobei sich die richtige Dosierung in den Beuteln oder Ballons doch recht schwierig gestaltet.

Ein amerikanischer Autor verzichtet wegen der bereits zitierten Schwierigkeiten mit diversen Inhibitoren beim pneumatischen Auffangen auf die Möglichkeit einer fotolytischen Zündung, sammelt das Chlorknallgas in kleinen, ge-

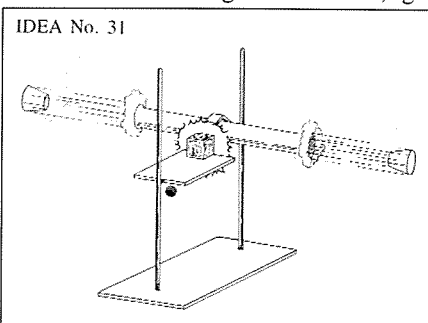


Abb. 10: Chlorknallgas, pneumatisch aus lecture bottles oder Gasentwicklern in einem gebänderten Quarzglasrohr sorgfältig gesammelt und mit Gummistopfen, mit Blitzwürfel gezündet, der direkt ans Glasrohr gehalten wird [25]

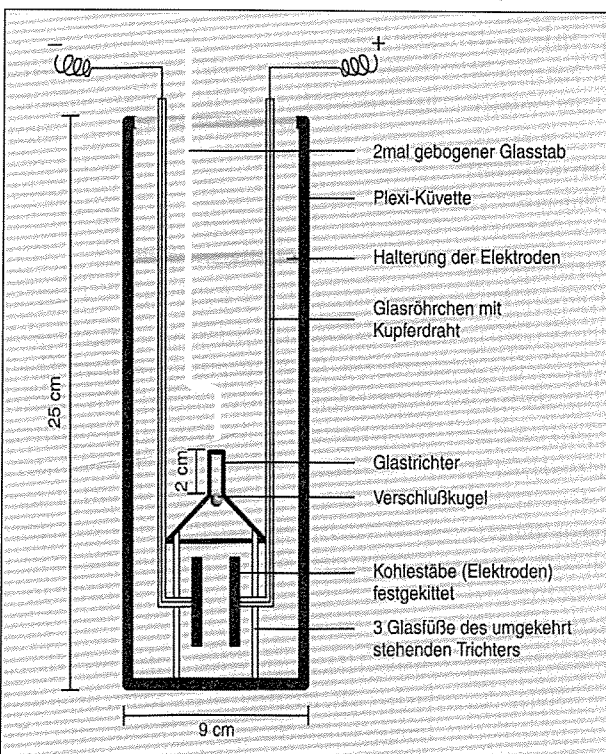


Abb. 11: Plexiglasbehälter für den Elektrolyt, Chlorknallgas, elektrolytisch erzeugt, in Trichter mit Schimmkugel als Verschluss gesammelt und fotolytisch gezündet.

kürzten Wegwerfpipetten ("Beral-pipettes") und zündet das Gemisch in den Saugern durch die Sperrflüssigkeit hindurch mit piezoelektrisch versorgten Drähten [28]

5. Chlorknallgas heute - elektrolytisch erzeugt

Die elektrolytische Darstellung von Chlorknallgas bietet im Vergleich zur getrennten Erzeugung von Chlor und Wasserstoff gleich mehrere Vorteile: Der Elektrolyt (mit vergleichsweise geringem Volumen) ist bereits mit Chlorid-Ionen angereichert, die Sättigung mit Chlor ist rascher erreicht, Luftsauerstoff lässt sich einfach fernhalten (große Totvolumina in diversen Gasentwicklern fallen weg). Der Nachteil der elektrolytischen Gewinnung: Die Lernenden müssen es vorerst einmal glauben, dass bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen bzw. (halb-) konzentrierter Salzsäure Chlor und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 und sonst nichts gebildet wird.

Nicht alle Elektrolyse-Apparaturen, die in der Literatur zu finden sind, kann man als leicht zugänglich bezeichnen: So wird z.B. zur elektrolytischen Darstellung bzw. zur Demonstration des explosiven Chlor-Wasserstoff-Gemisches in [11] eine Plexiglasapparatur für sehr versierte Bastler vorgeschlagen, in der eine kleine Blase des Gasgemisches direkt im Elektrolyt (konz. NaCl) gesammelt und dort fotolytisch gezündet wird. Eine analoge Abbildung findet man auch im Nachfolgewerk "Handbuch der experimentellen Schulchemie" [20] aus dem Jahr 1996 (siehe Abb. 11). Nach entsprechender Vorelektro-

lyse wird das explosive Gemisch im Glas-trichter mit drei angeschmolzenen Glas-füßen und gekürztem Ablaufrohr, das mit einer schwimmenden Glashohlkugel verschlossen ist, gesammelt. Gezündet wird unter Wasser mit einem Lichtbündel einer Bogenlampe, das auf die kleine (!) gesammelte Blase gerichtet wird. Zitat: "Man achte nur, nicht zu viel Gasgemisch ansammeln zu lassen."

Eine einfachere Versuchsbeschreibung, allerdings ebenfalls mit obligater, 30-minütiger Vorelektrolyse findet sich in [29]. Als Elektrolyt wird 8 M Salzsäure vorgeschlagen, um an der Anode bei etwa 2 Ampere Stromstärke die Bildung von störendem Sauerstoff zu minimieren.

Als Elektrodenmaterial wird Bogenlampen-Kohle vorgeschlagen. Das erzeugte Gasgemisch wird mittels Schlauch in einen Kunststoff-Zylinder (50 oder 100 mL) geleitet, der im Lauf der Vorelektrolyse durch Luftverdrängung mit dem explosiven Gemisch gefüllt wird. (s. Abb. 12).

Vor der Verwendung eines Glaszylinders wird in [29] ausdrücklich gewarnt. Zitat: "Warning: The cylinder MUST be polymethylpentene rather than glass to eliminate the chance of breakage when the reaction mixture explodes. When this experiment was tried with the gas mixture in a heavy glass tube, the tube shattered violently." Das bei der Vorelektrolyse entstehende, überschüssige Chlor wird in eine Sicherheitswaschflasche mit Natriumhydroxid ($c = 0,1 \text{ M}$) geleitet (s. Abb. 12).

Als Mindestspannung für die Elektrolyse errechnet sich unter Verwendung der Gleichungen (13) und (14) bei $n = 2$ und $F = 96.487 \text{ As}$: $E = 1,36 \text{ Volt}$:
 $2 \text{ H}^+(\text{aq}) + 2 \text{ Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

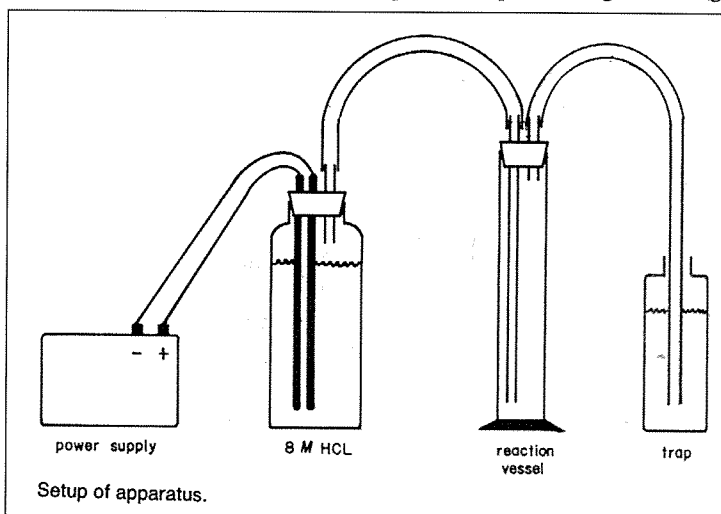
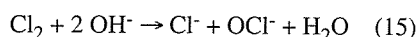


Abb. 12 [29]: Chlorknallgas wird nach ausreichender Vorelektrolyse in einem Kunststoffzylinder durch Luftverdrängung gesammelt. Nach Trennen des Zylinders von der übrigen Apparatur wird fotolytisch gezündet.

$$(13) \Delta G = +262 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = -nFE \quad (14)$$

Da im Zuge der Elektrolyse auch überschüssiger Wasserstoff in äquivalenten Mengen entsteht, kommt es im Absorptionsgefäß für Chlor (s. Abb. 12) zu keinem Rückschlag, obwohl Chlor mit Natronlauge augenblicklich gemäß Gl. (15) unter signifikanter Volumenreduktion zu löslichem Hypochlorit reagiert:



Eine Microscale-Version der elektrolitischen Gewinnung von Chlorknallgas für studentisches Experimentieren findet man bei [30]. Eine dünne, 1mL-Kunststoff-Einmalpipette ("Beral Pipette" 8x43 mm) wird mit zwei 5 cm langen (leider allzu leicht zerbrechlichen) Graphitstift-Elektroden versehen. Die mit Büroklammern vorgebohrten Löcher in der Kunststoffpipette dürfen nicht zu groß sein, damit das System gasdicht ist. Die Elektroden werden mittels Klebeband außen so fixiert, dass ein Kurzschluss vermieden wird. Die Auslassöffnung ("Exit Tube", s. Abb. 13) der gekürzten Kunststoffpipette wird im Boden einer zweiten, gekappten Pipette flüssigkeitsdicht positioniert. Das generierte Gasgemisch kann nun durch Wasserverdrängung in einem kleinen Kulturröhrchen "Gas Collection Tube", Abb. 13) gesammelt werden. Durch die enge Öffnung des Röhrchens lässt sich dieses mit Wasser gefüllt über die Auslassöffnung der Beral Pipette stülpen, ohne dass das Wasser ausrinnt. Elektro-

lysiert werden etwa 1,5 mL 8M HCl mit einer neuen (leider sehr teuren und rasch verbrauchten) 9V-Batterie. Siehe Abb. 13. Wenn die Batterie neu ist, sollte das Kulturröhrchen (12x75 mm Polystyrene) in 15 sec gefüllt sein.

Wie es die Autoren schaffen, die Öffnung des Kulturröhrchens nach dem Füllen mit Chlorknallgas noch in der geringen Menge an Sperrflüssigkeit mit einem Kork zu verschließen, ohne dass Luftsauerstoff als Inhibitor hinzutritt, wird in [30] leider nicht näher beschrieben. Gezündet wird das Chlorknallgas in dem Kunststoff-Kulturröhrchen mit einer Umhüllung aus einer gekappten Pipette ("Safety Tube", siehe Abb. 13) mit einem Elektronenblitz, der direkt (!) in Kontakt an die "Safety Tube" angelegt wird. Erwartet wird eine moderate Reaktion, bei der der zwar Kork herausgeschleudert, das Kulturröhrchen selbst aber nicht zersprengt wird.

6. Quantitative Chlorwasserstoff-Synthese

Zur quantitativen Synthese von Chlorwasserstoff aus den trockenen (!) Elementen wird in [11] u. a. ein "Mischgerät" vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um ein dickwandiges Glasrohr, an beiden Enden mit (Glas-)Stopfen verschließbar, in der Mitte durch einen Schliffhahn geteilt. Diese beiden Teile (Volumen 1:1) werden bei geschlossenem Hahn mittels Luftverdrängung (!) getrennt mit den Gasen Wasserstoff und Chlor gefüllt, wobei beide Gase zuvor mit Schwefelsäure getrocknet werden müssen. Durch Öffnen des Hahnes vermischen sich die Gase durch Diffusion und reagieren allmählich zu Chlorwasserstoff. Um sicher zu gehen, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist, muss man das Rohr mehrere Stunden (!) bei diffusem Tageslicht lagern. Erst dann soll man den Stopfen an einem Rohrende unter Wasser entfernen um festzustellen, dass sich das ganze Gerät mit Wasser füllt.

Die volumetrische Behandlung der Chlorknallgasreaktion (1 Mol Wasserstoff und 1 Mol Chlor bilden 2 Mol Chlorwasserstoff - sprich: Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte besitzen nach Avogadro das gleiche Volumen) wird in [31] auch mit einfacheren Mitteln skizziert: Das Chlorknallgas wird elektrolytisch in einem U-Rohr erzeugt. Nach entsprechender Vorelektrolyse (ca. 15 Minuten!) zwecks Sättigung des Elektrolyten mit Chlor wird das U-Rohr mittels T-Stück und Siliconschlauchverbindungen mit einem gebogenen Glasrohr verbunden,

in dem sich konz. Schwefelsäure befindet (siehe Abb. 14). Das durch die Schwefelsäure getrocknete Chlorknallgas wird in einem platten Luftballon gesammelt. Das trockene Gas wird mittels Spritze und Kanüle, die in die Schlauchverbindung nahe dem Luftballon gesteckt wird, entnommen. Die ersten Spritzenfüllungen müssen wegen der noch enthaltenen Luft verworfen werden. Erst danach können 5 bis 6 mL des reinen Gemisches in einer 10mL-Spritze gesammelt werden. Die Kanülenspitze wird mittels Gummi dicht gemacht; die Spritze mit Stativ und Klemme wie in Abb. 15 gehalten. Gezündet wird das Gemisch in der Spritze mittels angelegtem Blitz. Damit der große Volumenbedarf unmittelbar bei der Explosion (thermische Ausdehnung des Reaktionsprodukte) in der geschlossenen Spritze beherrscht werden kann, wird das Herausschleudern des Spritzenstempels durch Abfedern mit einem dicken, untergeschobenen Stück Schaumstoff verhindert.

7. Chlorknallgas als "Instant Chemistry"

Diverse Versuchsbeschreibungen in den Abschnitten 1 bis 6 belegen, dass das sichere Gelingen der fotolytisch ausgelösten Chlorknallgasreaktion von relativ zeitraubenden Vorbereitungsmaßnahmen abhängig ist. Wenn Chlor und Wasserstoff

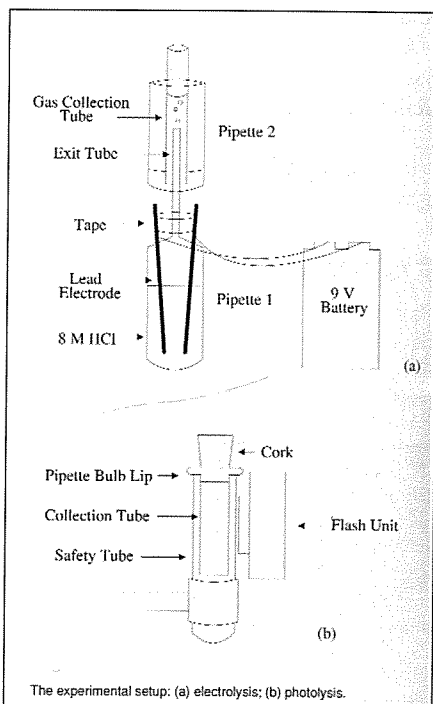


Abb. 13 [30]: Microscale-Elektrolyse-Apparatur, hergestellt aus drei dünnen 1mL-Beral-Pipetten, Graphitstifelektroden und einem Kultur-Röhrchen.

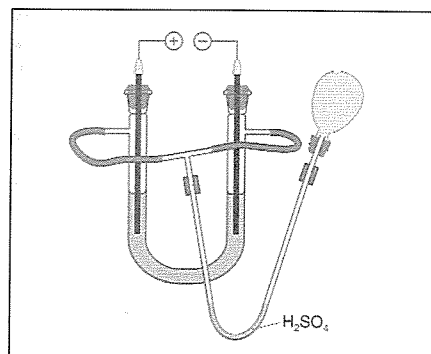


Abb. 14 [31]: Nach 15minütiger Vorelektrolyse wird das Chlorknallgas mit Schwefelsäure getrocknet und in einem platten Ballon gesammelt.

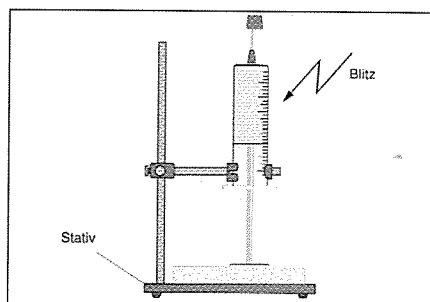


Abb. 15 [31] Zündung von 5 bis max. 6 mL Chlorknallgas in 10mL-Spritze, der Kolben muss mit Schaumstoff abgedrückt werden, damit das Reaktionsprodukt in der Spritze bleibt

aus Gasentwicklern pneumatisch im Verhältnis 1:1 gemischt werden, sollte die Sperrflüssigkeit genauso mit Chlor gesättigt sein, wie dies bei der elektrolytischen Erzeugung von Chlorknallgas durch Vorelektrolyse erreicht wird. Die Manipulation des Sammelgefäßes (Reagenzglas) in der pneumatischen Wanne muss im Abzug erfolgen; die Hände sind wegen des Chlor haltigen Wassers mit Handschuhen zu schützen. Soll das Reaktionsgefäß (Zylinder, Kölbchen) durch Luftverdrängung mit elektrolytisch erzeugtem Chlorknallgas gefüllt werden, muss nach zeitraubender Vorelektrolyse zwecks Sättigung des Elektrolyten eine ganze Weile weiter elektrolysiert werden, bis die Luft aus dem System vollständig verdrängt ist. Soll die Chlorwasserstoffsynthese volumetrisch verfolgt werden, ist das Chlorknallgas zu trocknen, damit das Avogadro'sche Gesetz bestätigt werden kann. Die Zeit, bevor die Chlorknallgasreaktion vor Lernenden verlässlich demonstriert werden kann, geht damit in der Regel weit über den Rahmen einer Schulstunde hinaus, wobei das sichere "clear away" des überschüssigen (toxischen!) Chlorgases in den diversen Apparaturen noch gar nicht berücksichtigt ist.

Der lästige Zeitaufwand für die beschriebenen Tätigkeiten fällt weg, wenn Chlor und Wasserstoff in Gasentwicklern mit sehr geringem Totvolumen in kurzer Zeit in ausreichend reiner Form erzeugt, in trockenen Kunststoffspritzen gesammelt bzw. im stöchiometrischen Verhältnis dosiert und auch gleich in der Spritze fotolytisch zur Reaktion gebracht werden können. Dieses Prinzip ist seit mehr als zwölf Jahren aus zahlreichen Vorträgen und Workshops bekannt und erprobt [32, 33].

In Erweiterung dieser bereits beschriebenen qualitativen Behandlung des fotolytisch zündfähigen Chlorknallgasgemisches sollen im Folgenden zeitsparende Vorschläge zur quantitativen Betrachtung dieser Reaktion thematisiert werden. Konkret soll das fotolytische Auslösen der Reaktion in Abhängigkeit von der Farbe des verwendeten Lichts inklusive Bereitstellung der beiden Gase in wenigen Minuten demonstriert werden. Zusätzlich wird ein Rezept geliefert, mit dem die bei dieser Reaktion methodisch-didaktisch sehr hilfreiche Volumenkonstanz zwischen den Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten (Avogadro'sches Gesetz) bestätigt werden kann. Die folgenden Versuchsvorschriften sind für Kolleginnen und Kollegen konzipiert, die bereits einschlägige Erfahrung im Um-

gang mit Chlor bzw. mit den Gasentwicklern n. Obendrauf (siehe z.B. [34-36]) besitzen.

Im Hinblick auf die potenzielle Gefahr beim mobilen Umgang mit Chlor außerhalb eines Abzugs wird ausdrücklich davor gewarnt, das seit vielen Jahren bewährte Prozedere mangels Verfügbarkeit der obligaten Gerätschaften zu variieren. Die beschriebenen Gasentwickler n. Obendrauf sind u. a. als komplettes Set oder in Teilen im VCÖ-Shop [37] erhältlich.

7.1. Darstellung von Chlor

Material gemäß Abb. 16: Reagenzglas Fiolax 16/160, Weichgummistopfen Verneret 18D, 2 Kanülen 1,2/40 mm, (Kanülenspitzen nach paralleler Positionierung im Stopfen mit Seitenschneider gekappt), 2mL-Spritze (ohne Gummidichtung, Stempel durch Aufrauen des Spritzenzylinders innen mit feinsten Eisenwolle 000 schwergängig gemacht), 20mL-Spritzen ONCE (Stempel mit dickflüssigem Siliconöl BÜCHI leichtgängig gehalten), passende Verschlusskappen (Medizintechnikware), Aktivkohleröhrchen (10mL-Spritze ohne Stempel, gefüllt mit Aktivkohle 2,5 mm gekörnt, verschlossen mit Weichgummistopfen Verneret 18 D mit einer Kanüle durchbohrt), Reagenzglasständer, Spatel gekühlt, Kaliumpermanganat, Salzsäure conc. (in 15 mL Vial).

Durchführung: Das Reagenzglas wird ca. 1 cm hoch mit Kaliumpermanganat beschickt und mit dem Weichgummistopfen (mit zwei parallel eingepassten Kanülen) fest (!) verschlossen. Die 2mL-Spritze wird mit konz. Salzsäure gefüllt, außen durch Abspülen mit Wasser gereinigt und fest auf einen Luer-Ansatz einer Kanüle aufgesetzt. Die zweite Kanüle wird mit einer geölten 20mL-Spritze verschlossen (s. Abb. 16).

Durch vorsichtiges, tropfenweises Zusetzen von Salzsäure zum Permanganat wird Chlorgas erzeugt, das sich im Gemisch mit Luft in der 20mL-Spritze sammelt. Dabei ist ständig darauf zu achten, dass in der geschlossenen Apparatur kein nennenswerter Überdruck entsteht (Fixierung des Stopfens mit Kanülen im Reagenzglas mit drei Fingern einer Hand) bzw. zeitweises Ziehen am 20mL-Spritzenstempel (bei gleichzeitiger Fixierung der Spritze im Luer-Ansatz der Kanüle) mit der anderen Hand. Die ersten 20 mL an gesammeltem Gas sind noch stark mit Luft vermischt. Diese erste Fraktion kann aber bereits dazu verwendet werden, um die oxidierenden Eigen-



Abb. 16: Low-Cost-Gasentwickler n. Obendrauf zur Gewinnung von HCl-freiem Wasserstoff (links) bzw. Chlorgas, mobil und mit Aktivkohleröhrchen als Ersatz für einen Abzug(rechts)

schaften von Chlor zu demonstrieren: Nachweis durch Bildung von Jod beim Aufdüsen auf ein mit Kaliumiodid-Lösung getränktes Filterpapier. Dazu wird die 20mL-Spritze vor dem vollständigen Füllen möglichst rasch nach kurzem Ziehen am Spritzenstempel (Abbau eines ev. Überdrucks in der Apparatur) durch das Aktivkohleröhrchen oder eine leere 20mL-Spritze ersetzt. Bei richtiger Handhabung werden beim zügigen Wechseln der Spritzen keine toxikologisch relevanten Mengen an Chlor freigesetzt. Verschraubbare Luer-Lock-Spritzen, die seit einiger Zeit von anderen Autoren als "Alternative" vorgeschlagen werden, erweisen sich beim raschen Spritzenwechsel im Vergleich zu den ONCE-Luer-Conus-Spritzen als wenig hilfreich, ja sogar als gefährlich.

Die zweite bzw. dritte Fraktion an Chlor in der 20mL-Spritze enthält noch etwas Luft und damit störenden Sauerstoff, kann jedoch bereits zur Reaktion von Chlor mit Natrium [32,33] bzw. zur Reaktion von Chlor mit Ethin [35] oder zum Bleichen von feuchtem Klee bzw. Löwenzahn (in der Spritze vorgelegt) verwendet werden.

7.2. Darstellung von Wasserstoff

Material: Gasentwickler nach Obendrauf (siehe 7.1.), Aktivkohleröhrchen (10mL-Spritze ohne Stempel, gefüllt mit Aktivkohle 2,5 mm gekörnt, verschlossen

mit Weichgummistopfen ^{10%} Verneret 18 D mit ^{17g-Späne} einer Kanüle durchbohrt), Salzsäure **konz.** (in 15 mL Vial), **Zink-Granalien** (durch kurzes Lagern in stark verd. Kupfersulfatlösung partiell mit aktivierendem Kupfer überzogen).

Durchführung: Das Reagenzglas wird ca. 2 cm hoch mit aktivierten Zink-Granalien beschickt und mittels Weichgummistopfen (mit zwei parallel eingepassten Kanülen) fest (!) verschlossen. Die 2mL-Spritze wird mit konz. Salzsäure gefüllt, außen durch Abspülen mit Wasser gereinigt und fest auf einen Luer-Ansatz einer Kanüle aufgesetzt. Auf die zweite Kanüle wird zwecks Reinigung des gebildeten Wasserstoffs von mitgetragenen HCl-Gas ein Aktivkohleröhrchen aufgesetzt. Dieses wiederum wird mit einer geölten 20mL-Spritze verschlossen (siehe Abb. 16).

Durch vorsichtiges, tropfenweises Zusetzen von Salzsäure zu den Zink-Granalien wird Wasserstoff erzeugt, der sich durch das Aktivkohleröhrchen hindurch als Gemisch mit Luft in der 20mL-Spritze sammelt. Ein Überdruck in der Apparatur wird - wie in 7.1 beschrieben - vermieden. Bereits die zweite, mit Wasserstoff gefüllte 20mL-Spritze ist mit ausreichend reinem Wasserstoff gefüllt, um den Nachweis des Elementes erbringen zu können (Knallgasprobe nach Umfüllen mittels Kanüle in ein Reagenzglas). Die Apparatur inkl. Aktivkohleröhrchen wird mindestens 3 Mal mit je 20 mL Wasserstoff (gesammelt in der 20mL-Spritze) gespült, um Luftsauerstoff möglichst ausschließen zu können.

Beim Wechseln der Spritzen ist besonders darauf zu achten, dass sich das Aktivkohleröhrchen nicht von der Apparatur löst. Am einfachsten positioniert man die gesamte Apparatur in einem Reagenzglasständer und hält das Aktivkohleröhrchen beim Spritzenwechsel mit der zweiten Hand zurück.

7.3. Demonstration der Chlorknallgasreaktion mit normalem Blitzlicht, Demonstration der unterschiedlichen Wirkung von rotem und blauem (Blitz-)Licht

Material: Low-Cost-Gasentwickler für Chlor und Wasserstoff (siehe Abschnitt 7.1. und 7.2.), Transparente Glasmalfarben Fa. Hobby-Line (dunkelrot und blau), PVC-Folie 0,4 mm aus dem Hobbybastelmarkt, satt bemalt mit den zitierten Farben (siehe Abb. 17) Elektronenblitz Leitzahl 20, Putzschwamm mit abgestumpfter Kanüle als Sockel zum Haltern der mit Chlorknallgas gefüllten Spritze (s. Abb. 18 bzw. Titelseite dieser Zeitschrift).

Durchführung: Wie in den Abschnitten 7.1. und 7.2 genau beschrieben, werden die Gase Wasserstoff und Chlor erzeugt und nachgewiesen. Zur sicheren Zündung der Chlorknallgasreaktion muss Sauerstoff als Inhibitor möglichst ausgeschlossen werden. Deshalb werden den Gasentwicklern zwecks Luftverdrängung je drei Spritzen Chlor und Wasserstoff für diverse Reaktionen entnommen. Dann erst wird eine 20mL-Spritze mit 20 mL reinem, HCl-freiem Wasserstoff gefüllt, mit der Öffnung nach unten bis auf 10 mL Wasserstoff wieder entleert, anschließend rasch auf den Chlorgasentwickler aufgesetzt und zusätzlich mit 10 mL Chlor gefüllt. Die so gefüllte Spritze wird mittels abgestumpfter Kanüle in einem Schwamm als Halterung positioniert. Der Spritzenstempel muss nach oben freie Flugbahn haben, damit beim Auslösen der Reaktion keine Lampen etc. beschädigt werden.

Zum Start der Chlorknallgas-Kettenreaktion mit normalem Blitzlicht wird der Elektronenblitz (LZ 20) direkt an den Spritzenkörper gehalten und ausgelöst. Das Chlorknallgas explodiert mit lautem Knall! Vorsicht! Das Auditorium bzw. die

Lernenden sind vor dem Knall zu warnen! Der Spritzenstempel wird mit beträchtlicher Energie gegen die Decke geschleudert. Das gebildete HCl lässt sich im Spritzenkörper mittels Universalindikatorpapier leicht nachweisen.

Zum Beweis, dass der explosionsartige Verlauf der Kettenreaktion mit rotem (Blitz-)Licht (700 nm) nicht, wohl aber mit blauem (Blitz-)Licht (< 492 nm) initiiert werden kann, geht man folgendermaßen vor:

Der Blitz (LZ 20, nicht mehr, aber auch nicht weniger!) wird mit dem Rotfilter direkt an den Spritzenkörper gehalten und



Abb. 17: Transparente Glasmalfarbe Fa. Hobby-Line dunkelrot und blau, PVC-Folie 0,4 mm rechtwinklig gebogen und bemalt, Elektronenblitz Metz Leitzahl 20.



Abb. 18: Fotolytischer Zündversuch von 10 mL Chlorknallgas mit Elektronenblitz und Rotfilter bzw. Blaufilter

ausgelöst. (s. Abb. 18 bzw. Titelbild dieser Zeitschrift)

Das Chlorknallgasgemisch explodiert nicht. Der Blitz wird nun möglichst rasch, diesmal mit dem Blaufilter direkt an den Spritzenkörper gehalten und nochmals ausgelöst. Die mit Chlorgas gefüllte Spritze explodiert wie mit weißem (Blitz-)Licht (siehe oben).

Tipps Tricks und Troubleshooting: Der Spritzenstempel muss vor dem Füllen mit Chlorknallgas gut geölt werden. Das Chlorknallgas soll möglichst rasch nach dem Füllen gezündet werden. Die Zeit zwischen dem (vergeblichen) Versuch mit dem Rotfilter und dem erneuten Zünden mit dem Blaufilter soll deshalb möglichst kurz gehalten werden, weil nach er Belichtung mit dem Rotfilter eine langsame Reaktion von Chlorknallgas zu HCl bereits eingeleitet wird. (siehe auch den Hinweis in der historischen Literaturstelle in Abschnitt 3).

Der Zeitbedarf für die Demonstration der unterschiedlichen Wirkung von rotem und blauem Licht beträgt (bei vorhandenem Material) inklusive Zusammenbau der Apparaturen und Herstellung der beiden Gase Wasserstoff und Chlor nur 5 bis 6 Minuten.

7.4. Demonstration der Volumenkonstanz der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte.

Material: Low-Cost-Gasentwickler für Wasserstoff und Chlor (siehe Abschnitte 7.1. und 7.2.)

20mL-Spritze mit Sperrmöglichkeit des Spritzenstempels bei vermindertem Druck in der Spritze [Eisennagel, 60 mm, der bei ausgezogenem Stempel am Spritzenrand quer durch den Stempel geschoben werden kann. (s. Abb. 20). Das dazu notwendige Loch wird bei ausgezogenem Spritzenstempel (Gummidichtung bei der 20mL-Markierung) mit einem erhitzten Nagel geschaffen]. Luer-Verschlusskappe

(Medi-zin-Technikware aus Apotheke), Aktivkohleröhrchen, Elektronenblitz.

Durchführung: Eine gut geölte 20mL-Spritze wird wie in 7.3 genau beschrieben mit je 10 mL reinem, HCl-freien Wasserstoff und Chlor gefüllt.

Nach Ansetzen eines Aktivkohleröhrchens wird das so gesammelte Volumen an Chlorknallgas von 20 mL auf exakt 5 mL Chlorknallgas reduziert (siehe Abb.19). Bei senkrecht gehaltener Spritze (Aktivkohleröhrchen nach unten), wird das Absorptionsröhrchen möglichst rasch durch eine Luer-Verschlusskappe ersetzt. Der Spritzenstempel wird nun über die 20mL-Markierung hinaus ausgezogen, so dass der 60mm-Nagel durch das vorbereitete Loch im Stempel geschoben werden kann. Gibt man den Spritzenstempel frei, so wird dieser durch den Unterdruck in der Spritze (etwa 0,25 bar) durch den quer gestellten Nagel bei der 20mL-Markierung fixiert. Das verdünnte Chlorknallgas wird nun gezündet, wobei der Blitz direkt an den Spritzenkörper anliegt (siehe Abb. 20). Der Spritzenstempel wird bei dieser Vorgangsweise nicht aus der Spritze geschleudert, wenn nur 5 mL Chlorknallgas bei 0,25 bar vorgelegt werden. Es gibt beim Zünden keinen Knall. Man spürt beim Halten in der Hand nur eine leichte Erschütterung. Das System steht nach wie vor unter Unterdruck. Nun wird der Spritzenstempel wieder etwas herausgezogen, um die Arretierung (Nagel) leichter entfernen zu können. Gibt man den Spritzenstempel frei, so wandert dieser selbsttätig exakt bis zur 5 mL-Markierung.

Tipps, Tricks und Troubleshooting: Wenn man versucht, mehr als 5 mL Knallgas unter vermindertem Druck zu zünden, misslingt der geplante volumetrische Vergleich von Edukten und Produkt, weil der Spritzenstempel aus der Spritze herausgeschleudert wird. Da das erhoffte Resultat (5 mL Reaktionsprodukt)

bei entsprechender Ausnutzung der Spritzenkalibrierung (Sammeln von 20 mL Chlorknallgas und anschließender Reduktion auf 5 mL Edukt) gut reproduzierbar ist, scheint die Vorlage von größeren Mengen an Chlorknallgas auch nicht notwendig. Dies würde nur zu zusätzlichen (Zeit erfordernden) Maßnahmen führen.

Der Zeitbedarf für den Beweis der Volumenkonstanz von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukt bei der Chlorknallgasreaktion beträgt im Anschluss an die Demonstration der unterschiedlichen Wirkung von rotem und blauem Licht (s. 7.3.) bei vorhandenem Material maximal 2 Minuten.

7.5. Nachweis des Reaktionsproduktes HCl

Material: Mit Luer-Verschlusskappe verschlossene 20mL-Spritze mit 5 mL Reaktionsprodukt aus Versuch 7.4., 50 mL Becherglas, Wasser mit Indikator (Bromthymolblau) gefärbt.

Durchführung: Die mit 5 mL Chlorwasserstoff aus Versuch 7.4. gefüllte Spritze wird mit dem Luer-Verschluss in ein Becherglas mit Wasser gestellt, das mit Bromthymolblau versetzt ist. Der Wasserspiegel muss so hoch sein, dass die Kappe bequem unter Wasser entfernt werden kann. Sofort nach dem Öffnen des Luer-Ansatzes füllt sich die Spritze mit Wasser (siehe Abb. 21).

Tipps, Tricks und Troubleshooting: Wie aus Abb. 21 ersichtlich, füllt sich der Spritzenkörper nicht vollständig mit Wasser, obwohl das bei der Chlorknallgasreaktion gebildete HCl-Gas extrem gut wasserlöslich ist. Das geringe verbleibende Restvolumen (weniger als 1 mL) deutet darauf hin, dass das Chlorknallgasgemisch nicht ganz exakt im stöchiometrischen Verhältnis vorlag. Es gibt trotz des exakten Sammelns von 10 mL Wasserstoff und 10 mL Chlor einen

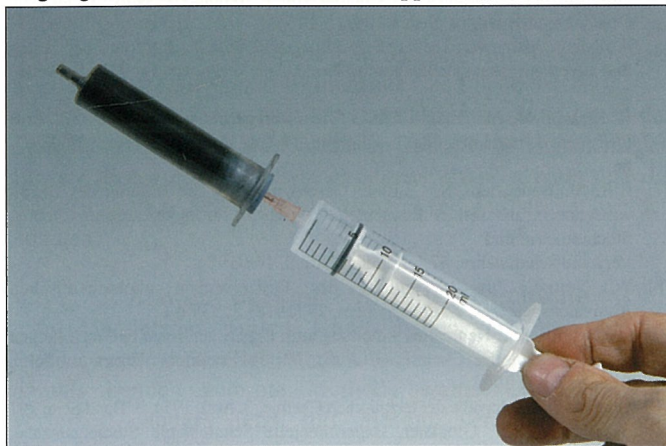


Abb. 19: Sichere Volumenreduktion von 20 auf 5 mL



Abb. 20: 20 mL Chlorknallgas bei 0,25 bar belichtet



Abb. 21: Reaktion von 5 mL Chlorwasserstoff mit Wasser - die Verschlusskappe darf nur unter Wasser geöffnet werden.

geringen Überschuss an Wasserstoff in der Spritze, weil das aus dem Gasentwickler generierte Chlor noch zusätzlich HCl-Dämpfe von der eingesetzten konz. Salzsäure enthielt. Der Beweis der Volumenkonstanz zwischen den Ausgangsstoffen Wasserstoff und Chlor bzw. dem Reaktionsprodukt Chlorwasserstoff gelingt trotzdem, weil der überschüssige Wasserstoff vor und nach der Chlorknallgasreaktion mit gleichem Volumen vorliegt.

7.6. Abfallentsorgung und Pflegehinweise

a) Low-Cost-Gasentwickler für Wasserstoff: Ev. überschüssige konz. Salzsäure in der 2 mL-Spritze wird wieder ins Vorratsgefäß gedrückt. Der Weichgummistopfen mit den zwei eingepassten Kanülen wird außen gespült, die Kanülen selbst werden innen mit je ca. 10 mL Leitungswasser aus der 20mL-Spritze gespült. Um die Korrosion der Kanülen beim Lagern zu vermeiden, werden diese innen durch Durchsaugen von Luft getrocknet (mittels trockener 20mL-Spritze etwa 100 mL Luft durchsaugen bzw. durchdrücken). Die verwendeten Zink-Granalien werden gewaschen und wieder verwendet.

b) Low-Cost-Gasentwickler für Chlor: Bevor der Chlorgasentwickler zur Reinigung außerhalb des Abzugs geöffnet werden kann, muss das Chlor in der Apparatur vernichtet werden. Dazu wird die 2mL-Spritze völlig entleert und wieder auf den Gasentwickler aufgesetzt. Das Aktivkohle-Röhrchen wird durch eine 20mL-Spritze, gefüllt mit ca. 10%iger Natronlauge ersetzt. Düst man einige Tropfen Natronlauge in das Reagenzglas, so wird der Rest durch den entstehenden Unterdruck (Bildung von Hypochlorit) in das Reagenzglas gesaugt. Nun kann das Reagenzglas gefahrlos geöffnet werden. Das Gemisch an Hypochlorit und Mangansalzen wird in den dafür vorgesehenen Sammelbehälter verfrachtet, schwer lösliche Rückstände von Braunstein am Reagenzglas werden mit wenig Salzsäure gelöst und mit viel Wasser ausgespült. Die Reinigung des Stopfens erfolgt wie bei a) beschrieben.

7.7. Methodische und fachdidaktische Perspektiven

Die Chlorknallgasreaktion wird von vielen Kolleginnen und Kollegen als "funktionsunsicher" eingestuft. Vor allem die in der klassischen Literatur vorgeschlagenen Lichtquellen ("Mg-Blitz" bzw. ein nicht näher bezeichnetes Blitzlicht mit variabler Distanz zum abgeschirmten Behältnis) und die fehlende Konditionierung der Sperrflüssigkeit in der pneumatischen Wanne beim Sammeln von Chlorknallgas bzw. des Elektrolyten bei der Elektrolyse von NaCl oder HCl stellen Unwägbarkeiten dar, die häufig zum Misslingen des Experimentes führen.

Das große Gefahrenpotential (Arbeiten mit Chlor bzw. mit einer lichtempfindlichen explosiven Mischung in Glasgefäßen) und der große zeitliche Aufwand bei der Vor- und Nachbereitung der traditionellen Gerätschaften sind weitere Gründe dafür, weshalb diese Reaktion nicht zum Standard-Repertoire der gesamten Kollegenschaft gehört.

Die Demonstration der unterschiedlichen Sensibilität von Chlorknallgas gegenüber rotem und blauem Licht bzw. die indirekte volumetrische Überprüfung des Avogadroschen Gesetzes am Beispiel der simplen Reaktionsgleichung wird noch häufiger gemieden, obwohl beide Experimente mit reizvoller Historie und mit sehr bekannten Edukten als chemiedidaktische Schlüsselexperimente (Fotochemie, Stöchiometrie) bezeichnet werden müssen.

Mit den in den Abschnitten 7.1. bis 7.6. vorgeschlagenen Gerätschaften wird eine zeitintensive (Vor-)Elektrolyse bzw. ein umständliches Dosieren der Elemente Chlor und Wasserstoff mittels pneumatischer Wanne im Abzug umgangen. Die von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes abhängige Zündung der Chlorknallgasreaktion bzw. die volumetrische Verfolgung der Reaktion selbst lassen sich in Ergänzung zu anderen attraktiven Reaktionen mit Chlor aus dem Low-Cost-Gasentwickler (Natriumchlorid-Synthese, Chlor und Ethin, Bleichen mit Chlor, Erzeugung von Singulett-Sauerstoff usw. - siehe [32-36]) in wenigen Minuten verlässlich und vor allem sicher demonstrieren. Man geht dabei von den bekannten Elementen aus, die zuvor für sich getrennt erzeugt und nachgewiesen werden.

Die geringen Stoffmengen, die dabei zum Einsatz kommen, helfen nicht nur Reaktionszeit sondern auch Chemikalien- bzw. Entsorgungskosten sparen. Durch die Miniaturisierung reduziert sich auch das Gefahrenpotenzial in Verbindung mit den kostengünstigen, für quantitative Untersuchungen dennoch praktikablen Kunststoffspritzen auf ein Minimum, wenn die vorgegebenen Rezepturen eingehalten werden.

Prof. Dr. Viktor Obendrauf
Austrian Microscale Chemistry Center
8342 Gnas 136
e-mail: viktor@obendrauf.com

Literatur:

- [1] R. Arendt, Technik der Experimentalchemie, Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1892
- [2] J.J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. umgearbeitete Originalauflage, erster Band, Arnoldsche Buchhandlung 1843, Seite 226
- [3] Mémoires de physique et de chimie, de la Société d'Arcueil. Paris, Mad. Ve. Bernard, quai des Augustins. 2 (1809), Seiten 339-358
- [4] Grundriß der Unorganischen Chemie von F. Wöhler, 7. Aufl. Verlag von Duncker und Humblot, Berlin 1842, S.19
- [5] A. Kohut, Justus von Liebig, Sein Leben und Wirken. Aufgrund der besten und zuverlässigsten Quellen geschildert. 2. Auf. Verlag von Emil Roth, Gießen 1906
- [6] K. Maas, F. Vögtle (Hrsg.), ChED Chemie Experiment+Didaktik, Zeitschrift für Lehrende und Lernende, 1. Jahrgang, Thieme Verlag Stuttgart 1975, S. 63-66
- [7] E.A. M. Bodenstein, S. C. Lind: Geschwindigkeit der Bildung des Bromwasserstoffs aus seinen Elementen. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 57, Leipzig 1907 S. 168-192
- [8] W. Nernst, Zur Anwendung des Einsteinschen photochemischen Äquivalenzgesetzes. Z. Elektrochem. 24 (1918) S. 335-6
- [9] O. Kühling, Karl Heumanns Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über Anorganische Chemie, 3. Aufl., Verlag Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1904
- [10] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Aufl. 1954, 3. Band Seite 297
- [11] F. Bukatsch, W. Glöckner, Experimentelle Schulchemie Studienausgabe, Anorganische Chemie, Nichtmetalle 2, Aulis Verlag Deubner, Köln 1977, S. 29-33

- [12] H. Stapf, E. Rossa, Chemische Schulversuche, Teil 1 Nichtmetalle, Verlag Harri Deutsch, Zürich, Lizenzausgabe von Volk und Wissen Berlin, 1961, S. 70-71
- [13] H. Keune, H. Boeck, Chemische Schulexperimente, Band 1 Anorganische Chemie, Volk und Wissen Verlag, Berlin 1998, S. 248
- [14] H.W. Roesky, K.Möckel, Chemische Kabinettstücke, VCH Weinheim 1994, S. 253-255
- [15] H. Zander, In: S. Nick, I. Parchmann, R. Demuth (Hrsg.) Chemisches Feuerwerk - 50 effektvolle Schauversuche. Aulis Verlag Deubner, Köln 2001, S. 22-25
- [16] W.-D. Legall, Experiment zur Photosynthese von Chlorwasserstoff, Chemie in der Schule 32 (1985), Heft 1
- [17] J. Elsner, Noch einmal Fotosynthese von Chlorwasserstoff, Chemie in der Schule 32 (1985), Heft 12
- [18] B.Z. Shakhshiri, Chemical Demonstrations, Vol 1, The University of Wisconsin Press 1983, S. 121-123
- [19] N. Wilms, Die Chlorknallgasreaktion, Naturwissenschaften im Unterricht Physik/Chemie, Aulis Verlag Deubner, 25. Jahrgang (1977), S. 364-366
- [20] W. Glöckner, In: W.Glöckner, W.Jansen, R.G.Weißenhorn (Hrsg.), Handbuch der Experimentellen Chemie Sekundarbereich II, Band 2, Aulis Verlag Deubner, Köln 1996, S. 288-294
- [21] G. Wagner, M. Kratz, Chemie in faszinierenden Experimenten. 10. Aufl. (Hrsg. H. Schmidkuntz), Aulis Verlag Deubner, Köln 2005, S. 155-156,
- [22] Hedinger, Lehrmittel-Gesamtkatalog Chemie und Biologie 2004/05, S. 233
- [23] K. Häusler, H. Rampf, R. Reichelt, Experimente für den Chemieunterricht. Oldenbourg Verlag, München 1991, S. 135
- [24] C.M. Furgason, J. W. Moore, The Photochemical Reaction of Hydrogen and Chlorine: A Lecture Demonstration, J. Chem. Educ. 20 (1943), p 41-42
- [25] I. Talesnick, Idea Bank Collation. A Handbook for Science Teachers Vol. 1, Third printing, S17 Science Supplies and Services Co. Ltd. Kingston, Ontario 1991, Idea 31
- [26] D.F. Mowery, Jr., Photochemical Reaction of Hydrogen and Chlorine, J. Chem. Educ. 1958 (35), A81
- [27] G.L. Gilbert, D. Dreisbach, F.B. Dutton and H.N. Alyea, Tested Demonstrations in Chemistry and Selected Demonstrations from the Journal of Chemical Education Volume II, M235 p. M69
- [28] B. Mattson, M. Anderson, C. Schwennsen, Chemistry of Gases. A Microscale Approach, Flinn Scientific, Batavia, IL 1999, S. 319
- [29] R. W. Ramette, Photon-initiated Hydrogen-Chlorine Reaction, J. Chem. Educ. 1984 (61), S. 722-723
- [30] L. M. Egolf, J.T. Keiser, Photon-Initiated Hydrogen-Chlorine Reaction, A Student Experiment ant the Microscale Level, J.Chem.Educ. 1993 (70), S. A208-A209
- [31] R. Full, Die quantitative Chlorwasserstoff-Synthese in der Einwegspritze. Praxis der Naturwissenschaften-Chemie 44 (1995) Heft 8, S. 20-24
- [32] V. Obendrauf, Experimente mit Gasen im Minimaßstab, Chemie in unserer Zeit, 30 (1996), VCH Weinheim, S. 118-125
- [33] V. Obendrauf, Chlor in der Schule - Klassische Experimente im neuen Gewand (Teil 1), Chem.Sch.(Salzbg.) 9 (1994), Heft 4, S. 2-6
- [34] V. Obendrauf, Kein Brom auf Lager, Small Scale Hands on zum rotbraunen Gift T+, Chem.Sch.(Salzbg.) 21 (2006), Heft 1, S. 11-19
- [35] V. Obendrauf, Von Hochzeitskanonen und Blitzen unter Wasser. Chem. Sch.(Salzbg.) 19 (2004), Heft 3, S. 12-16
- [36] V. Obendrauf, Toxisches Chlor vernünftig dosiert. Naturwissenschaften im Unterricht (NiU) 15 (2004), Nr. 81 Friedrich Verlag, Klett Verlag, Seelze, S. 22-27
- [37] <http://www.vcoe.or.at/shop/> (17. 03. 2007).

Qualitative Analyse

"Ionenfischen" und organische Tests mit der Tüpfeltechnik

Edwin Scheiber und Manfred Kerschbaumer

1. Allgemeines - Entstehung

Die qualitative Analytik kennt das "Tüpfeln" als Form der Mikroanalytik schon sehr lange [1], dennoch fand und findet diese Methode im Bereich von Schulexperimenten an den Schulen der 10- bis 19-Jährigen (Pflichtschule, AHS, BMHS) keine nennenswerte Anwendung.

Seit dem Jahr 2005 hat sich dieser Sachverhalt ein wenig geändert und die Autoren dieses Beitrages hoffen, dass diese Änderung nachhaltig wird und in Zukunft diese Durchführungsform der qualitativen Analyse zum Standard im Laborunterricht der Unter- und Oberstufe, im Wahlpflichtgegenstand und in der Chemieolympiade wird.

Im Juli 2005 fand in Taipeh die 37. Internationale Chemieolympiade statt [2]. Die österreichische Delegation, die damals von Dr. Kerschbaumer und Dr. Scheiber in Taiwan betreut wurde, sah sich im praktischen Teil des Wettbewerbes mit einer solchen Tüpfelanalyse im "low-cost"-Maßstab konfrontiert und hat diese Aufgabe souverän gelöst! Wie gut, das zeigt die Tatsache, dass Max Tromayer der Praxis-Weltmeister von Taipeh wurde.

Dies lag auch daran, dass Dr. Kerschbaumer als Mitglied des Steering Committee im Dezember 2004 vom beabsichtigten Einsatz dieses neuen Analyseverfahrens erfahren hatte und die österreichischen Schüler dann ausreichend vorbereitet werden konnten.

2. Anwendbarkeit - Vorteile - Nachteile

In den letzten beiden Jahren haben die Betreuer des Bundeswettbewerbes der österreichischen Chemieolympiade die damals kennen gelernte Methode weiter entwickelt und verfeinert, sodass jetzt mit diesem Verfahren folgende Experimente möglich sind:

- Alle qualitativen Untersuchungen, die in einem Reagenzglas

durchgeführt werden können und zu Niederschlägen, Farbänderungen von Lösungen, zu Niederschlägen, die sich im Überschuss auflösen, führen, können mit der Tüpfelmethode durchgeführt werden.

- Flammenfärbungsversuche sind mit der Tüpfelmethode kombinierbar.
- Kurze Elektrolyseversuche, die zu qualitativen Aussagen führen, können mit eingesetzt werden.
- Einige Versuche der organischen qualitativen Analytik können auch im Tüpfelmaßstab ausgeführt werden. Hier sind allerdings Grenzen gesetzt, die weiter unten noch beschrieben werden.

Was sind nun die Vorteile des Tüpfelns gegenüber der klassischen Analytik mit (mehr oder weniger großen) Eproutetten?

- Wenn kein Brenner benötigt wird, besteht das ganze "Labor" aus einem A4-Blatt folierten Papiers (oder einer Kunststofftasche), einigen Kunststoff-Pasteurpipetten, einigen Reaktionsgefäßen nach Eppendorf ("Eppis"), Ständern für die beiden letzteren und, sofern Festkörper an der Sache beteiligt sind, einer einfachen Plastikspatel bzw. einer zusammen gefalteten Alufolie als Spatel.
- Das Volumen der Probelösungen bzw. Reagenzlösungen beträgt jeweils etwa 1 mL oder weniger. Bei Festkörpern genügt eine Spatelspitze voll.
- Aufgrund dieser geringen Chemikalienmengen ist die Entsorgung völlig unproblematisch. In der Regel wird das folierte Blatt oder die Kunststofftasche einfach über dem Abwaschbecken abgespült.
- Aufgrund dieser geringen Chemikalienmengen können auch für Schülerexperimente problematische Stoffe (giftige oder sehr giftige Lösungen) oder anderweitig unangenehme Stoffe