

Chemiepraktikum 376-0010-00P FS22

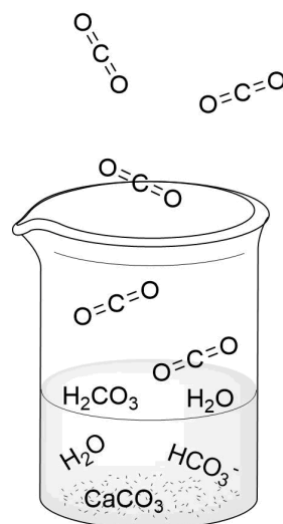
Kapitel 2

CO₂-Kreislauf

Bildung von CO₂ aus Kalk

Fällung, Verkarstung und Komplexierung von Kalk

Assistenten:

Sandra Müller (sandra.mueller@chem.ethz.ch)

1 Allgemeines

In diesem Kapitel beschäftigen Sie sich mit den chemischen Reaktionen, die wichtig sind, um die Verwitterung und Sedimentierung von Karstlandschaften (Carbonatgesteine) verstehen zu können. Die Erosion dieser Gesteine wird erst durch die Anwesenheit von Wasser und Kohlenstoffdioxid (CO₂) ermöglicht. Sie sollen in diesem Versuch unter anderem verstehen, warum das so ist. In den Experimenten wird ein kontrollierter und sicherer Umgang mit starken Säuren und Laugen vermittelt. Zudem werden die Themen Stöchiometrie, Fällungsreaktionen, Löslichkeitsprodukt und chemisches Gleichgewicht besprochen und vertieft.

Laborjournal

Pro Gruppe muss mindestens ein Laborjournal geführt werden. Es soll sauber geführt sein und muss am Ende vorgewiesen werden. Inhaltlich soll nach Versuchen sortiert werden. Berechnungen, Beobachtungen und Einwaage-Ergebnisse sowie Abweichungen von der Anleitung werden dokumentiert. Der Versuch sollte mithilfe der Anleitung sowie dem Laborjournal exakt gleich wiederholt werden können. Zusätzlich sollen alle Ergebnisse klar ersichtlich sein. Auch Interpretationen und gezogene Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen am Ende jedes Versuches sollen notiert werden.

2 Theorie

2.1 Kohlenstoffkreislauf

Kohlenstoffdioxid (CO₂) (siehe Abb. 1, links) ist ein zentraler Bestandteil des Kohlenstoffkreislaufs. Kohlenstoff finden wir in allen organischen Materialien. Diese gelangen durch Verwesung und Zersetzung in Sedimentgesteine, wodurch sie durch geologische Transformation während Millionen von Jahren schlussendlich in fossile Rohstoffe wie Kohle oder Erdöl umgewandelt werden. Beispielsweise durch Vulkanausbrüche kann der Kohlenstoff dann in Form von CO₂ in die Atmosphäre gelangen. Von der Luft gelangt CO₂ durch Lösungsvorgänge ins Meerwasser. Dabei liegt ein Gleichgewicht vor: Das Meerwasser kann durch Entgasung auch wieder CO₂ in die Atmosphäre abgeben. Obwohl CO₂ ein Gas ist, kann erstaunlich viel davon in Wasser gelöst werden. Grund dafür ist die Reaktion von Wasser mit CO₂ zu Kohlensäure (siehe Abb. 1, rechts), die wiederum mit Wasser zu Carbonaten reagieren kann. Bildet sich dabei das schwerlösliche Salz Calciumcarbonat (Kalk), setzt sich dieses am Meeresboden ab und es bilden sich maritime Sedimente. Dieser Kohlenstoffkreislauf der Natur bildet ein stabiles Gleichgewicht, das für eine konstante Konzentration an CO₂ in der Atmosphäre sorgt. Seit der Industrialisierung gelangt CO₂ jedoch auch über anthropogene Emissionen in die Atmosphäre, etwa durch die Brandrodung der Regenwälder oder den grossen Verbrauch von fossilen Energieträgern.

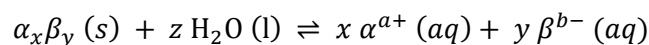


Abbildung 1 Strukturformeln von Kohlenstoffdioxid (links) und Kohlensäure (rechts).

CO₂ ist ein Treibhausgas wie z.B. auch Wasserdampf oder Methan. Diese Gase absorbieren einen Teil der von der Erde abgestrahlten Wärme. Dabei kommt es zu einer Erwärmung der Atmosphäre bzw. dem Treibhauseffekt. In verhältnismässiger Masse ist dieser Effekt durchaus erwünscht, denn ohne ihn wäre die Erde um etwa 30°C kälter. Steigt der Anteil an Treibhausgasen in der Atmosphäre jedoch weiter an, kommt es aufgrund der zusätzlichen Erwärmung zu klimatischen Veränderungen, deren Auswirkungen erst ansatzweise abschätzbar sind.

2.2 Löslichkeitsgleichgewicht

Das Lösen von Salzen in Wasser kann als chemische Reaktion betrachtet werden, in deren Verlauf ein Aqua-Komplex entsteht. Die Auflösereaktion kann formal wie folgt geschrieben werden:



Da es sich um eine Reaktion handelt, kann für diesen Vorgang das Massenwirkungsgesetz angewandt werden:

$$K = \frac{[\alpha^{a+}]^x \cdot [\beta^{b-}]^y}{[\alpha_x \beta_y] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^z}$$

wobei x für die Anzahl Kationen α , y für die Anzahl Anionen β und z für die Anzahl Wassermoleküle stehen (analog zur obigen Auflösereaktion). Die Buchstaben a und b beschreiben die Ladung der Kationen bzw. Anionen.

Da im folgenden schwerlösliche Salze betrachtet werden, wird das Gleichgewicht der Auflösereaktion stark auf der linken Seite liegen. Es werden sich also nur wenige Ionen lösen. Entsprechend wenig Wasser wird für die Hydratisierung benötigt. Deshalb kann die Wasserkonzentration im Falle von schwerlöslichen Salzen als konstant betrachtet werden. Da es sich bei $\alpha_x \beta_y$ um einen Feststoff handelt, kann dessen Konzentration ebenfalls als konstant angenommen werden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich eine neue Gleichgewichtskonstante:

$$K_L = [\alpha^{a+}]^x \cdot [\beta^{b-}]^y \quad \text{mit} \quad K_L = K \cdot [\alpha_x \beta_y] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^z$$

K_L wird auch als das Löslichkeitsprodukt oder die Löslichkeitskonstante des Salzes $\alpha_x \beta_y$ bezeichnet. In der Literatur werden häufig die entsprechenden negativen Zehnerlogarithmen pK_L der K_L -Werte angegeben, um mit einfacheren Zahlenwerten arbeiten zu können. Wichtig ist zudem, dass das Produkt der Ionen-Konzentrationen nur dann K_L entspricht, wenn die entsprechende Lösung gesättigt ist. Mithilfe von K_L kann nun die maximale Löslichkeit von Salzen berechnet werden.

3 Experimente

3.1 Allgemeines

Chemikalien

Die Chemikalien sind bei der Waage gelagert und werden dort nach Benutzung auch wieder hingestellt. Ausnahme ist die Säure, welche immer in einer der Kapellen gelagert wird. So funktioniert der Versuch reibungsloser, da die Gruppen sich die Behälter nicht immer im ganzen Labor zusammensuchen müssen.

- WICHTIG: Alle Gefässe stets wieder verschliessen.
- Spritzer auf der Arbeitsoberfläche können Säure oder auch nur Wasser sein. Man kann es nicht wissen. Verschmutzungen müssen deshalb umgehend mit Haushaltspapier entfernt werden!
- Es wird kein Papier (Laborjournale oder Anleitungen) in die Kapelle gelegt.

Sicherheit

VORSICHT: In diesem Versuch arbeiten Sie mit starken Säuren wie HNO₃ (Salpetersäure) und starken Laugen wie CaCO₃ («Kalk») und KOH (Kaliumhydroxid).

- Spritzer der Lösungen ins Auge sind sehr ernst. Tragen sie konsequent die Schutzbrille (wie sonst auch immer).
- Sollte trotzdem etwas «ins Auge gehen», spülen sie sofort mit viel Wasser nach! Der Assistent muss umgehend informiert werden.
- Spritzer reizen bzw. verätzen ebenso die Haut. Auch hier gilt: sofort waschen.
- Konzentrierte Salpetersäure oxidiert Latex und Nitril schnell. Diese Arten von Handschuhen bieten Ihnen lediglich kurzzeitig Schutz vor Säurespritzern. Ziehen Sie kontaminierte Handschuhe sofort aus und waschen Sie zusätzlich Ihre Hände mit Wasser.
- Allgemein sollten die Handschuhe von Zeit zu Zeit gewechselt werden. Fassen Sie nie Türfallen, Schranktüren, Wasserhähne oder Ähnliches mit Handschuhen an, mit denen Sie bereits gearbeitet haben.
- Fassen Sie sich nie mit ungewaschenen Händen ins Gesicht!
- Spritzer von Laugen und Säuren fördern auch eine vorzeitige «Alterung» ihrer Kleider! Tragen Sie ihren Labormantel deshalb stets geschlossen und verzichten Sie darauf, mit neuen bzw. teuren Kleidern im Labor zu erscheinen.
- Waschen Sie die Hände gründlich, bevor Sie das Labor verlassen.

WICHTIG: Die Arbeit mit Spritzen verlangt besondere Vorsicht.

- Spritzen werden ausnahmslos mit aufgesetztem Plastikschutz auf der Arbeitsoberfläche gelagert oder herumgetragen!
- Die Nadel wird nur entblösst, um die Säure in der Kapelle aufzuziehen und das erst unmittelbar bevor der Versuch durchgeführt, also das Septum damit durchstochen, wird.
- Gebrauchte Nadeln werden im gelben Entsorgungsbehälter für Nadeln deponiert. Die Spritzen kommen in den normalen Abfall.

Umwelt

- Die Glasschutzscheiben der Kapellen sind stets zu schliessen. Der Balken mit dem Farbübergang zeigt an, wie viel Energie bei welchem Öffnungsgrad der Scheibe für die Abzugsanlage aufgewendet werden muss. Des Weiteren ist sicheres Arbeiten mit Säure nur hinter einer geschlossenen Scheibe möglich.
- Beim groben Auswaschen der Glaswaren kann zuerst normales Leitungswasser verwendet werden. Dieses ist etwa zehnmal günstiger als deionisiertes Wasser und braucht ebenso viel weniger Energie zur «Herstellung». Am Schluss jeweils einmal kurz mit deionisiertem Wasser ausspülen für eine bessere Sauberkeit.
- Die in diesem Versuch anfallenden Lösungen können allesamt in den Abfluss gegossen werden, da sie keine schädlichen Chemikalien enthalten. Kohlensäure und Kalk sind sowieso im Leitungswasser enthalten, und die Säuren werden durch das Waschen verdünnt.

3.2 Hinweise zur Durchführung

1. Wiegen Sie zunächst den Kalk für das Experiment a) in eine Waagschälchen ein und schreiben sie diese mit der abgewogenen Menge und dem enthaltenem Stoff an. Sobald alle Gruppen den Kalk für Experiment a) abgewogen haben, und Sie nichts anderes zu tun haben, können Sie auch die Feststoffe für die Experimente b) und c) abwägen. Dies sollte parallel zu anderen Tätigkeiten geschehen, da wir nur eine Waage zur Verfügung haben. Insgesamt muss folgendes abgewogen werden:
 - 3x Kalk, für die Experimente a), b) und c)
 - 1x KOH für Experiment b) (Masse berechnen!); geben Sie das KOH nach dem Abwägen direkt in den dafür vorgesehenen Kolben (KOH ist hygroskopisch!)
 - 1x Ca(NO₃)₂ für Experiment b) (Masse berechnen!)
 - 1x EDTA für Experiment c)

WICHTIG: Nach dem Abwägen und Zurückstellen der zugeschraubten Chemikalien ist zu prüfen, ob die Waage verschmutzt worden ist. Diese dann gegebenenfalls reinigen! Der nächste Benutzer ist dankbar, und zudem kann niemand wissen, was die Verschmutzung für ein Stoff ist.

2. Fahren Sie mit Experiment c) fort: Stellen Sie das CO₂-gesättigte Wasser her.
3. Während die Kalklösung in Experiment c) ca. 1 Stunde lang rühren gelassen wird, können Sie mit Experiment a) beginnen. Bereiten Sie zunächst ein Wasserbad vor (Schüssel mit Eis und Wasser).
4. Fahren sie mit dem nächsten Schritt von Experiment c) fort, indem sie den Kalk zum mit CO₂ gesättigten Wasser geben. Führen Sie danach Experiment b) durch.
5. Beenden sie zum Schluss das Experiment c) und lösen Sie dann die Übungen von Kapitel 3.6.

3.3 Experiment a): CO₂-Bildung aus Kalk mit einer starken Säure

In der Industrie werden stickoxid- und schwefelhaltige Emissionen (NO_x und SO₂) in die Atmosphäre abgegeben. Dadurch können mit Feuchtigkeit in der Luft saure Verbindungen wie Salpetersäure (HNO₃) und Schwefelsäure (H₂SO₄) entstehen. Gelöst in Wasser können diese als saurer Regen auf kontinentale Gesteine niedergehen und selbige zersetzen. Dabei wird CO₂ frei.

Vorbereitung

Für den Versuch werden folgende Chemikalien benötigt:

- 0.4 g Kalk (CaCO₃)
- Eisbad für 25 mL Zweihalspitzkolben
- 2.1 Moläquivalente HNO₃ (Wie viele mL 65 wt.-% HNO₃ sind das?)

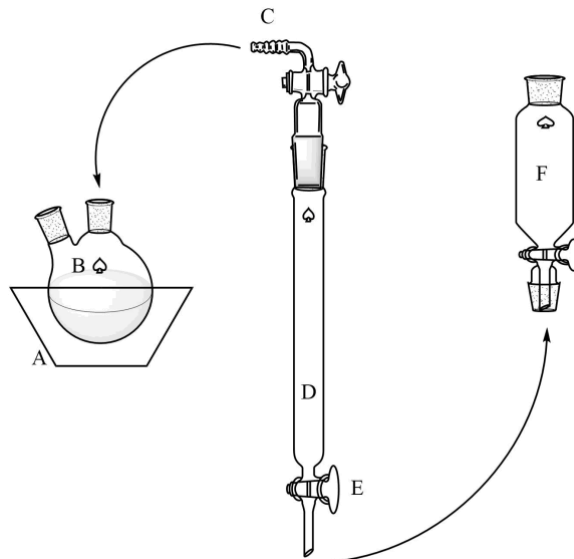


Abbildung 2 Schematischer Aufbau der Apparatur für Experiment a). Eine Gasbürette (D) wird über den unteren Hahn (E) mit einem PVC-Schlauch (Pfeil) mit einem Scheidetrichter (F) verbunden. Am oberen Hahn (C) wird ein PVC-Schlauch mit Kegel am anderen Ende (Pfeil) befestigt. Der Kegel wird anschliessend mit einem Zweihalskolben (B) verbunden, der in einem Eisbad (A) steht und dessen zweiter Hals mit einem Septum verschlossen ist.

Die Gasbürette sowie der Scheidetrichter für diesen Versuch (Abb. 2) wurden bereits durch den Assistenten aufgestellt. Folgende Schritte wurden dabei befolgt:

Gasbürette vorbereiten

- Das untere Ende der Gasbürette (D) wird durch einen PVC-Schlauch flexibel mit einem Scheidetrichter (F, Ausgleichgefäß) verbunden.
- Die Gasbürette und der Scheidetrichter werden an einem Stativ befestigt.

Füllen mit Na₂SO₄

- Der Scheidetrichter wird soweit heruntergelassen, dass die Oberkante tiefer liegt als der Einlass der Gasbürette.
- Nun werden ca. 200 mL Sperrflüssigkeit eingefüllt.
- Ein möglichst dünner und kurzer PVC-Schlauch (Totvolumen!) wird am Hahn auf der Gasbürette befestigt (C).
- Am anderen Ende wird ein Kegel am Schlauch befestigt.
- Alle Schläuche werden mit Schlauchbriden fixiert.

Vorgehen

1. Der Ausgang (E) wird geöffnet. Durch Anheben des Scheidetrichters wird der Flüssigkeitspegel auf die Marke "0" gebracht und der Scheidetrichter entsprechend fixiert.
 - Wie funktioniert dies?
 - Was ist das zugrundeliegende physikalische Prinzip?
2. Im Eisbad (A) werden in einem 25mL Zweihalskolben (B) 0.4g Kalk vorgelegt. Der eine Hals wird über den Kegel mit dem Schlauch an Ausgang B der Bürette befestigt (Schliff Fett nicht vergessen!) und mit einer Schliffklammer gesichert. Der andere Ausgang wird mit einem Septum verschlossen.
3. Alle Hähne richtig einstellen: Der obere Hahn (C) wird so eingestellt, dass Gas aus dem Kolben mit dem Kalk (C → D) in die Gasbürette strömen kann.
4. Salpetersäure zum Kalk geben: Die Salpetersäure soll im Molverhältnis 2.1:1 zugegeben werden (Warum?). Berechnen Sie die benötigte Menge in mL. Stellen Sie zuerst sicher, dass Ihr Zweihalskolben gut durch das Eisbad gekühlt wird. Das berechnete Volumen Salpetersäure wird mit einer Plastikspritze aufgesogen. Man steckt eine Nadel auf und sticht durch das Septum. Nun kann langsam zugetropft werden.
5. Sie werden sehen, dass im Verlauf der Reaktion der Flüssigkeitspegel in der Gasbürette sinkt. Warten Sie noch eine Minute, nachdem die Zugabe von Salpetersäure beendet ist. Stellen Sie nun den Scheidetrichter so ein, dass die Flüssigkeitspegel in Scheidetrichter und Gasbürette auf der gleichen Höhe sind. (Warum tun Sie das?). Lesen Sie nun ab, wie viel Gas produziert wurde!
6. Bearbeiten sie folgende Aufgaben:
 - Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der aufgetretenen Reaktion im Laborjournal.
 - Bestimmen Sie die theoretisch zu erwartende Gasmenge.
 - Berechnen sie die entstandene Stoffmenge des Gases. Entspricht der Messwert Ihren Erwartungen?

3.4 Experiment b): Fällung von Kalk aus einer Calciumhydroxidlösung mit CO₂

Kalk ist ein essentieller Baustein als Füllstoff in der pharmazeutischen Industrie, für Farben, Textilien etc. Industriell wird Kalk durch Fällungsreaktionen mit CO₂ hergestellt.

Vorbereitung

Für den Versuch werden folgende Chemikalien benötigt:

- 4 g Kalk
- 2.1 Moläquivalente HNO₃
- 10 mmol Ca(NO₃)₂ oder 10 mmol Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O
- 45 mmol KOH
- 1 L CO₂-freies (= deionisiertes) Wasser
- pH-Indikator (wird von Assistenten zugegeben)
- HNO₃ (für Punkt 5)

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3 dargestellt. Der Aufbau erfolgt schrittweise in der Versuchsbeschreibung.

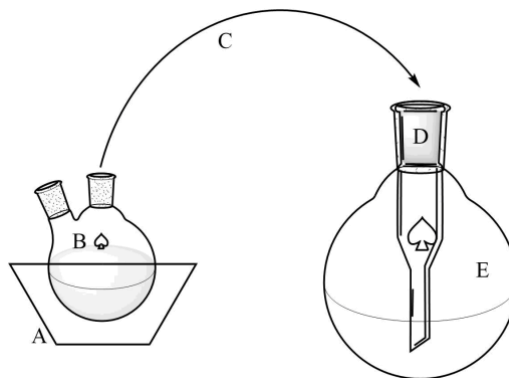


Abbildung 3 Schematischer Aufbau der Apparatur für Experiment b). Ein Zweihsrundkolben (B) steht in einem Eisbad (A) und ist über einen PVC-Schlauch (C) und ein Gasaus- und Einleitungsrohr (D) mit einem Rundkolben (E) verbunden (E).

Vorgehen

1. Geben Sie 45 mmol Kaliumhydroxid in 1 L CO₂-freies Wasser (= deionisiertes) Wasser, verschliessen Sie den Kolben mit einem passenden Stopfen und schütteln Sie, bis sich das ganze KOH gelöst hat. Danach geben Sie 10 mmol Calciumnitrat hinzu und schütteln erneut. Nun wird durch die Assistierenden ein wenig Indikator hinzugegeben und erneut geschüttelt. Lassen Sie den Kolben verschlossen bis Sie die Ca(NO₃)₂-Lösung brauchen. Die Lösung sollte klar sein. Falls dies nicht der Fall ist, gehen sie zum Assistenten.
2. Geben Sie 4 g Kalk in den 50 mL Zweihalsrundkolben. Verschliessen Sie den kleinen Schliff mit einem Septum. Verbinden Sie nun ein Gasaus- und -einleitungsrohr mit einem PVC-Schlauch.
3. Bereiten Sie 2.1 Moläquivalente (Berechnung siehe a)) konzentrierte Salpetersäure in einer Spritze vor.
4. Stecken Sie das Gasausleitungsrohr auf den Kolben mit dem Kalk (Schliff fett nicht vergessen!) und das Gaseinleitungsrohr in die Ca(NO₃)₂-Lösung. Stellen Sie den Zweihalskolben ins Eisbad aus Versuch b). Geben Sie vorsichtig die Salpetersäure über das Septum auf den Kalk und beobachten Sie die Ca(NO₃)₂-Lösung.
5. Nun versetzen Sie die Lösung mit HNO₃ bis der pH-Wert ins Saure umschlägt. Nach Versuch a) sollten Sie in der Lage sein, den Vorgang zu erklären.
6. Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen im Laborjournal.

3.5 Experiment c): «Verkarstung» und Komplexierung von Kalk (CaCO₃)

In der Natur werden Kalkfelsen oft durch Luftkohlendioxid, das mit Wasser zu Kohlensäure reagiert, gelöst. Es entsteht eine Lösung von Calciumbicarbonat (HCO₃⁻), sogenanntes «hartes Wasser».

Komplexbildner wie EDTA sind in der Lage Wasser effektiv zu enthärten, indem sie Ca²⁺- und Mg²⁺-Ionen als wasserlösliche Komplexe binden können.

Vorbereitung

Für den Versuch werden folgende Chemikalien benötigt:

- 0.5 g Kalk (CaCO₃)
- 2.5 g Ethylendiamintetraacetat-dinatriumsalz (Na₂-EDTA)
- 500 mL CO₂-gesättigtes, deionisiertes Wasser (wird im ersten Schritt hergestellt)

Vorgehen

1. CO₂-gesättigtes Wasser wird wie folgt hergestellt: Geben Sie ca. 40 g Trockeneis (Was ist das?) in 0.5 L deionisiertes Wasser. Das Trockeneis wird im Verlauf von ca. 1 Stunde portionenweise zugegeben, das Wasser wird dabei stetig gerührt. Der Kolben sollte mit einem zu kleinen Stopfen verschlossen werden, so dass möglichst viel Gas im Kolben bleibt aber sich kein Druck aufbauen kann.
2. 0.5 g Kalk wird im CO₂-gesättigten Wasser (ca. 38 mM CO₂) aufgeschlämmt (Magnetrührer/Rührfisch). Schliessen Sie Ihren Kolben, damit das CO₂ in der Lösung bleibt! Lassen Sie die Lösung rühren, bis diese klar ist.
3. Erhitzen Sie die Lösung auf ca. 90°C mit der Heizplatte und dem Ölbad. Die Temperatur ist erreicht, sobald ein sichtbarer Niederschlag beobachtet werden kann.
4. Geben Sie das EDTA zu. Beschreiben Sie sämtliche Beobachtungen und formulieren Sie die Reaktionsgleichungen im Laborjournal. Was geschieht mit dem CO₂ im Wasser? Notieren Sie auch dafür Reaktionsgleichungen.

3.6 Übungen zum Löslichkeitsprodukt

1. Welche Stoffmenge Calciumcarbonat kann man in 1 L Wasser lösen ($pK_L(\text{CaCO}_3) = 8.2$)?
Welcher Masse entspricht das?
2. Welche Stoffmenge Calciumhydroxid kann man in 1 L Wasser lösen ($pK_L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5.2$)?
Welcher Masse entspricht das?

Hinweise

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen der Auflösung der beiden Calciumsalze in Wasser. Schreiben Sie die Gleichung für die beiden Gleichgewichte auf.
- Konsultieren Sie das Kapitel 2.2 Löslichkeits-Gleichgewicht.