

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Chemie

Ausarbeitung zu den
Übungen im Experimentalvortrag
für L3-Studierende

Kohlendioxid

Erstellt und vorgelegt

im Sommersemester 1999

von

Heike Finger

Inhaltsverzeichnis:

1. Historische Forschung zu Kohlendioxid
 - 1.1. Wissenschaftliche Betrachtung von CO₂ in der Geschichte
 - 1.2. Max von Pettenkofer
 - Versuch 1: Quantitative Bestimmung von CO₂ in Raumluft
2. Physikalische Eigenschaften von Kohlendioxid
 - Versuch 2: Bestimmung der Bildungsenthalpie von CO₂
3. Gewinnung von Kohlendioxid
 - 3.1. Vorkommen von Kohlendioxid
 - 3.1.1. Natürliche Herkunft, freie Form
 - 3.1.2. Natürliche Herkunft, gebundene Form
 - 3.1.3. Anthropogene Herkunft
 - 3.2. Kohlendioxidkreislauf
 - 3.3. Darstellung von Kohlendioxid
 - 3.3.1. Technische Gewinnung
 - 3.3.2. Darstellung im Labor
 - Versuch 3: Darstellung von Kohlendioxid
4. Chemische Eigenschaften von Kohlendioxid
 - 4.1. Oxidationswirkung
 - Versuch 4: Reduktion von CO₂ durch Magnesium
 - 4.2. Bindung von Kohlendioxid
 - Versuch 5: Natronlauge-Springbrunnen
5. Was ist Kohlensäure?
 - Versuch 6: Leitfähigkeitsprüfung
6. Verwendung von Kohlendioxid
7. Boudouard-Gleichgewicht
 - Versuch 7: Hochofenprozeß
8. Aktuelle Forschung: Treibhauseffekt
 - 8.1. Prinzip des Treibhauseffektes
 - 8.2. Eigenschaften des treibhauswirksamen Spurengases CO₂
 - 8.3. Verursacher des Treibhauseffektes
 - 8.4. Entwicklung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre

1. Historische Forschung zu Kohlendioxid

Die historische Luftforschung – speziell zu Kohlendioxid – basiert auf zahlreichen Untersuchungen zur Innenraumluft. So stellten sich bereits Forscher im 17. Jahrhundert die Frage nach dem „Wesen von verdorbener Raumlufte“. Die Arbeiten basierten auf der damals vorherrschenden Phlogistontheorie, die einen Brennstoff (Phlogiston) definierte, der in allen brennbaren Materialien enthalten sei. Beim Verbrennungsprozess würde er dabei freigesetzt und in der Luft angereichert (phlogistizierte Luft).

Die ca. 100 Jahre lang vorherrschende Phlogistontheorie wurde schließlich 1775 von A. L. de Lavoisier gestürzt, als er die Oxidation erklärte. Dies bedeutete einen bedeutenden Erkenntnisfortschritt für die Luftforschung.

Mitte des 19. Jahrhunderts wurden weiterhin Erkenntnisse aus der medizinischen Hygiene praktisch genutzt und interne Lebens- und Wohnverhältnisse verbessert (z.B. Kamintechnik). All dies führte zur Verbesserung der Innenraumlufte. Durch die in etwa gleichzeitig stattfindende Industrialisierung in Deutschland wurde dieser positive Effekt allerdings wieder relativiert, da sich die Außenbedingungen zunehmend verschlechterten.

1.1. Wissenschaftliche Betrachtung von CO₂ in der Geschichte

Bereits im 15. Jahrhundert wurde Kohlendioxid durch Paracelsus erwähnt. Er nannte es „spiritus sylvestris“, den „wilden Geist.“ Im 16.

Jahrhundert wurde es „gas sylvestris“ genannt (J. B. van Helmont), während schließlich im 17. Jahrhundert zum ersten Mal der Begriff „Luft“ auftrat („fixe Luft“, S. Hales). Lavoisier bezeichnete es im 18. Jahrhundert als „Kreidensäure“, weiterhin ist allerdings auch die „Luftsäure“ zu nennen, die auch in Goethes Roman „Wahlverwandtschaften“ beschrieben wird.

1.2. Max von Pettenkofer

Als bedeutender Forscher des 19. Jahrhunderts ist M. von Pettenkofer (1818-1901) zu nennen, der als Begründer der experimentellen Hygiene gilt. Er erstellte wichtige Arbeiten zur Stoffwechselphysiologie und erhielt die erste Professur für medizinische Hygiene in Deutschland.

Im Rahmen dieser Ausarbeitung ist er wichtig, da er den Kohlendioxidgehalt der Raumluft als Maß für den Anteil gasförmiger Luftverunreinigungen angegeben hat. In seinem Buch, „Über den Luftwechsel in Wohngebäuden“ findet sich die Schrift „Über eine Methode, die Kohlensäure in der atmosphärischen Luft zu bestimmen. Nach dieser Methode soll nun in Versuch 1 der Kohlendioxidgehalt der Raumluft bestimmt werden.

Versuch 1:

Quantitative Bestimmung von CO₂ in Raumluft

In diesem Versuch wird die Konzentration von Kohlendioxid in Raumluft mit Hilfe eines historischen Verfahrens nach Pettenkofer bestimmt.

Die Durchführung ist insofern modifiziert worden, als daß Phenolphthalein statt Curcumapapier als Indikator verwendet wird, aufgrund der genaueren Ergebnisse.

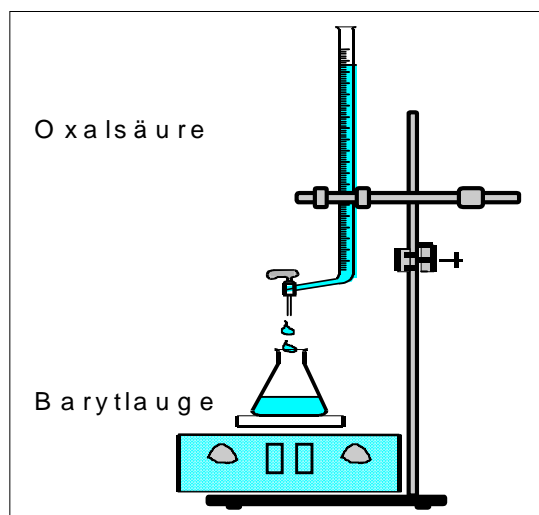
Chemikalien:

Schwefelsäure, $c = 1,78 \cdot 10^{-2}$ mmol / ml

Barytlauge

Phenolphthalein

Versuchsaufbau:



Durchführung:

In ein Niveaugefäß mit definiertem Volumen (hier: 5400 ml) wird Luft mit Hilfe eines Handgebläses eingepumpt. Anschließend werden von 150 ml angesetzter Barytlauge 100ml abgenommen und in die Niveauflasche gegeben. Diese wird sofort verschlossen und geschüttelt. Die überschüssigen 50 ml Barytlauge werden gegen Oxalsäure titriert, um die Konzentration zu bestimmen.

In der Zwischenzeit reagiert das Kohlendioxid der Luftprobe mit der Barytlauge. Die Reaktionszeit sollte mindestens 15 Minuten dauern, besser allerdings einige Stunden (z.B. über Nacht).

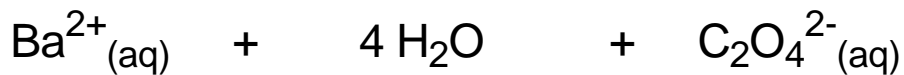
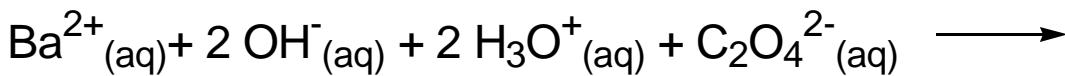
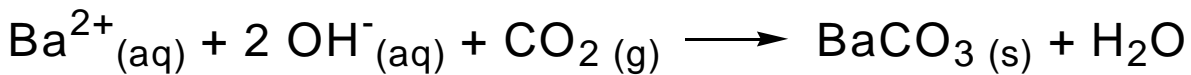
Dabei fällt milchig weißes Bariumcarbonat aus.

20 ml der Probenlösung aus dem Niveaugefäß werden entnommen und ebenfalls mit Oxalsäure titriert.

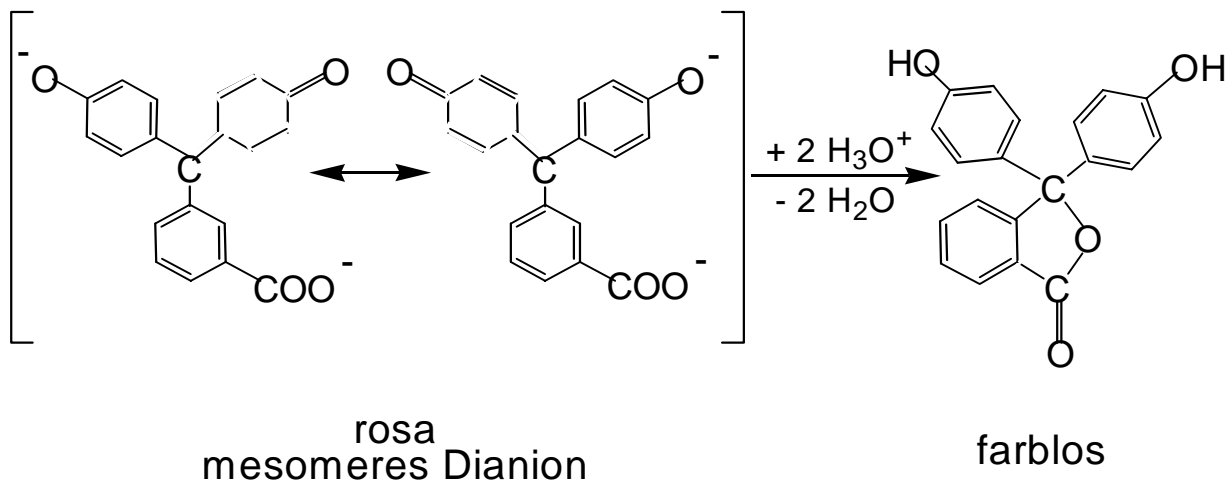
Hierbei findet eine Neutralisationstiteration statt. Ein Teil der Hydroxid-Ionen hat mit Kohlendioxid reagiert, der übrig gebliebene Anteil wird nun mit Hilfe einer Restionentitration bestimmt.

Titriert wird bis zum Umschlagspunkt des Indikators Phenolphthalein von rosa nach farblos.

Reaktionsgleichungen:



Indikatorreaktion von Phenolphthalein:



Auswertung:

Versuchsdaten:

$$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/ml} \quad \text{VF} = 5 \text{ (20ml Probe)}$$

$$t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,05 \quad V(\text{Luft}) = 5400 \text{ ml}$$

$$\text{Verbrauch } V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ f\u00fcr Ba(OH)}_2 \text{ ohne CO}_2 = 23,6 \text{ ml}$$

$$\text{Verbrauch } V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ f\u00fcr Ba(OH)}_2 \text{ mit CO}_2 = 22,5 \text{ ml}$$

$$\Delta V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,1 \text{ ml}$$

n(CO₂):

$$n(\text{CO}_2) = \Delta V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \underbrace{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{VF}}$$

$$n(\text{CO}_2) = 1,1 \text{ ml} \cdot 9,371 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/ml} = 0,103 \text{ mmol}$$

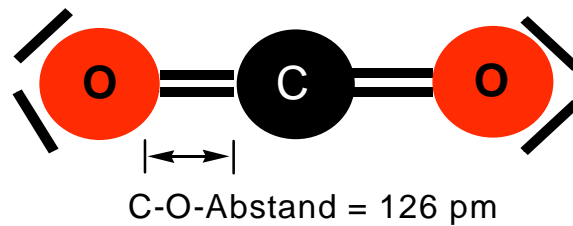
Unter der Annahme, da\u00df CO₂ ein ideales Gas ist, kann das Allgemeine Gasgesetz angewendet werden:

$$\begin{aligned} V(\text{CO}_2) &= \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 83,14 \text{ ml bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 295 \text{ K}}{1,02 \text{ bar}} \\ &= 2,477 \text{ ml} \end{aligned}$$

Volumenanteil $\varphi(\text{CO}_2)$ in Luft:

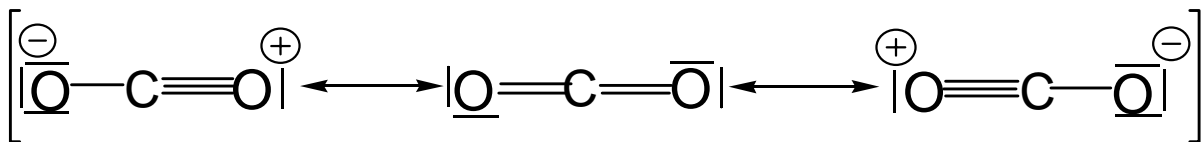
$$\varphi(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2) \cdot 100}{5400 \text{ ml}} = \frac{2,477 \text{ ml} \cdot 100}{5400 \text{ ml}} = \underline{\underline{0,046 \quad \%}}$$

2. Physikalische Eigenschaften von Kohlendioxid



Das dreiatomige CO_2 -Molekül ist linear angeordnet und weist einen C-O-Bindungsabstand von 126 pm auf. Dies entspricht weitestgehend einer kovalenten Doppelbindung, man kann allerdings trotzdem mesomere Grenzstrukturen aufzeichnen, die ebenfalls abgebildet sind.

◆ Mesomerieformeln:

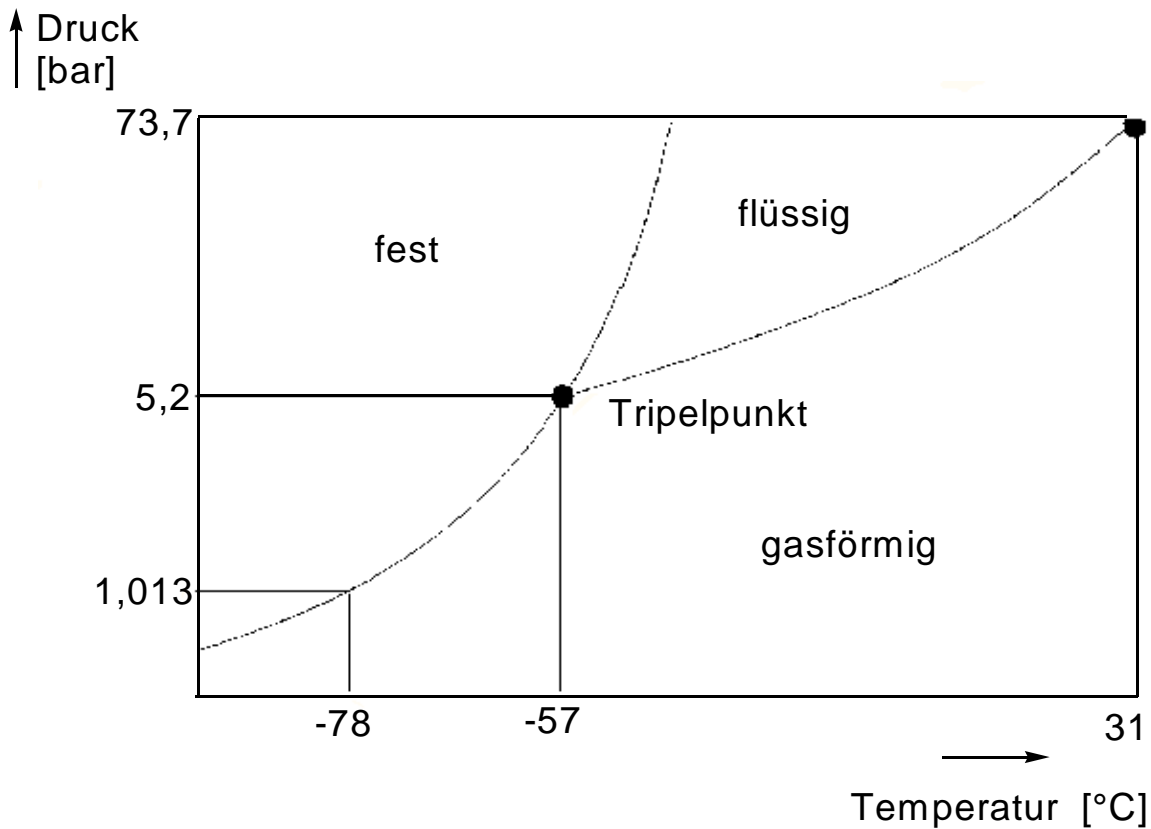


Hierbei entspricht das mittlere Molekül dem oben abgebildetem Molekül, die mesomeren Formen befinden sich links und rechts davon. Sie spielen allerdings nur eine sehr untergeordnete Rolle für die Kohlendioxid-Chemie.

◆ Einige Charakteristika zum Molekül:

Aussehen:	gasförmig:	farblos
	flüssig:	farblos
	fest:	milchig-weiß
Geruch:	geruchlos	
Geschmack:	schwach säuerlich (in wässriger Lösung)	
Dichte:	1,977g / l	
Molekülmasse:	44,01 g / mol	
Brandverhalten:	nicht brennbar	

◆ Zustandsdiagramm:



Im Zustandsdiagramm sind die Aggregatzustände von Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt. Man erkennt, daß unter einem Normaldruck von 1,013 bar und einer Raumtemperatur von ca. 20°C Kohlendioxid im allseits bekannten gasförmigen Zustand vorliegt. Weiterhin ist zu erkennen, daß die Dampfdruckkurve des flüssigen Zustandes niemals bei Normaldruck (1,013 bar) erreicht werden kann. Dies erklärt, warum festes Kohlendioxid (Trockeneis) bei einer Temperatur von -78°C direkt in den gasförmigen Zustand sublimiert.

Um flüssiges CO_2 zu erhalten, muß man den Druck auf mindestens 5,2 bar erhöhen.

Weiterhin wird der Tripelpunkt bei einer Temperatur von -57°C und einem Druck von 5,2 bar erreicht.

Versuch2:

Bestimmung der Bildungsenthalpie von CO_2

Chemikalien:

Holzkohle, ausgeglüht

Versuchsaufbau:



links:

Kalorimereinsatz mit Holzkohle und angelegten Elektroden; O_2 -Zuleitung und Verbrennungsgasableitung (Cu-Rohrspirale)

rechts:

Kalorimeter mit Einsatz, gefüllt mit Wasser
Elektroden zum Anlegen einer Spannung, die zur Zündung der Holzkohle führt

Durchführung:

Die Bildungsenthalpie von Kohlendioxid wird mit Hilfe des oben abgebildeten Kalorimeters über Verbrennung von Holzkohle bestimmt. Dazu wird die Temperaturerhöhung des eingefüllten Wassers bestimmt und mit Hilfe des erhaltenen Meßwertes die Bildungsenthalpie berechnet.

Auswertung:

A.) MASSE DER HOLZKOHLE

$$m_{\text{Holzkohle}} = \underline{\quad 0,42 \quad} \text{ g}$$

B.) KALORIMETERDATEN

Bestandteil	Masse [g]	C_p [J/g·K]	Produkt [J/K]
Cu-Spirale	223	0,385	85,85
Verschußeinheit mit Zünddraht	29		
Schraubglas	160		
Quarzschale	5		
Becherglas und	287		
Rührfisch	3		
Σ Glasbestandteile	484	0,847	409,95
Wasser	550	4,185	2301,75
$\Sigma (m_{\text{Glas}} \cdot C_{p,\text{Glas}} + m_{\text{Cu}} \cdot C_{p,\text{Cu}} + m_{\text{Wasser}} \cdot C_{p,\text{Wasser}})$			2797,55

C.) MESSWERTE

t [min]	T [°C]
0,0	22,3
0,5	22,7
1,0	23,0
1,5	23,5
2,0	23,6
2,5	24,1
3,0	24,7
3,5	25,0
4,0	25,3
4,5	25,6
5,0	25,9
5,5	26,1
6,0	26,4
6,5	26,5
7,0	26,6
7,5	26,6
8,0	26,65
8,5	26,7
9,0	26,8
9,5	26,8
10,0	26,8
$\Delta T =$	4,5 K

D.) BERECHNUNG DER BILDUNGSENTHALPIE

$$\Delta H = - \Delta T \cdot \Sigma (m_{\text{Glas}} \cdot C_{p,\text{Glas}} + m_{\text{Cu}} \cdot C_{p,\text{Cu}} + m_{\text{Wasser}} \cdot C_{p,\text{Wasser}})$$

$$\Delta H = - \underline{\quad 12588,97 \quad} \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{Stoff}} = \Delta H / m_{\text{verbrannter Stoff}} = \underline{\quad 29,97 \quad} \text{ kJ/g}$$

$$\Delta H (\text{Theorie}) = \underline{\quad - 32,8 \quad} \text{ kJ/g}$$

$$\text{Abweichung} = \underline{\quad 8,6 \quad} \%$$

3. Gewinnung von Kohlendioxid

3.1. Vorkommen von Kohlendioxid

Kohlendioxid kommt in der Natur in verschiedenen Formen vor. Man unterscheidet zwischen frei und gebunden, natürlicher und anthropogener Herkunft.

3.1.1. Natürliche Herkunft, freie Form

Kohlendioxid ist Bestandteil der Luft mit einem Anteil von 0,03 % und Bestandteil des Meerwassers mit einem Anteil von 0,0005 %.

Es kommt weiterhin in Mineralquellen als Sauerbrunnen oder Sprudel vor, ist in Vulkangasen enthalten und wird bei Atmungsprozessen freigesetzt.

Weiterhin strömt es aus Rissen und spalten des Erdbodens aus. Hierbei hat die Hundsgrotte in Neapel einige Berühmtheit erlangt, da sie einen sehr hohen Kohlendioxidgehalt von ca. 70 % aufweist. Dieses Kohlendioxid sinkt aufgrund seiner Dichte zu Boden und bildet so eine etwa 50 cm hohe Schicht.

Für Menschen ist das Betreten der Höhle ungefährlich, da sie die Kohlendioxidschicht aufgrund ihrer Größe nicht einatmen. Hunde dagegen, die meist kleiner sind, ersticken dort.

3.1.2. Natürliche Herkunft, gebundene Form

In gebundener Form kommt Kohlendioxid allgemein als Carbonatgestein oder Caronatminerale vor.

In Form von Calciumcarbonat sind hierbei Calcit, Kalkstein, Marmor und Kreide zu nennen, Magnesiumcarbonat liegt als Magnesit vor.

Wichtig sind weiterhin Dolomit (Calcium-Magnesiumcarbonat) oder Siderit (Eisencarbonat).

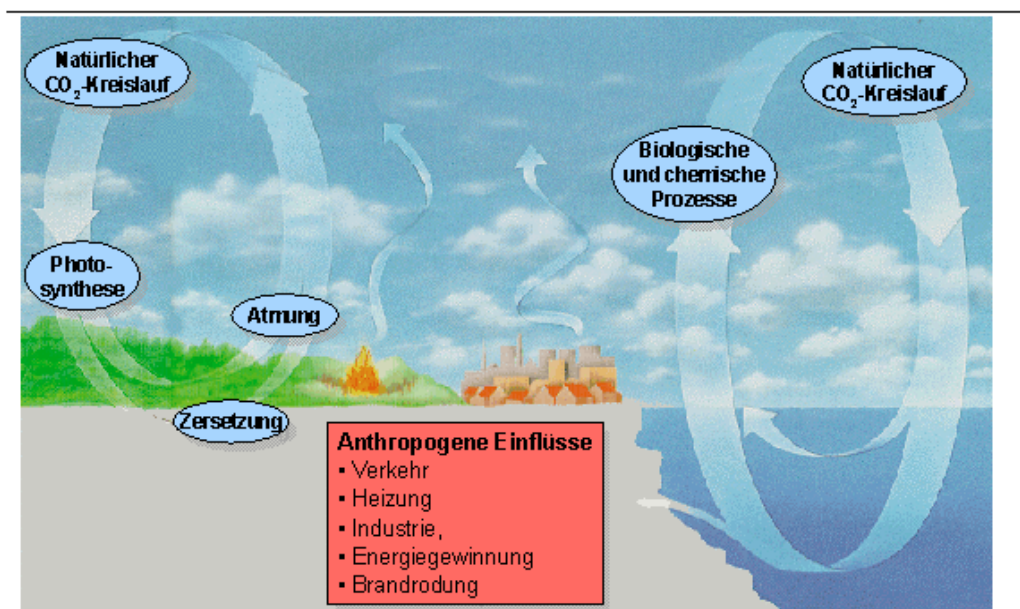
3.1.3. Anthropogene Herkunft

Die anthropogene Herkunft von Kohlendioxid wird heutzutage immer wichtiger, da sie mit für die Verstärkung des Treibhauseffektes verantwortlich ist. Genaueres ist dazu im letzten Unterpunkt dieser Ausarbeitung zu finden.

Im Vordergrund der anthropogenen Herkunft von Kohlendioxid stehen Abgase aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Hierbei wird im allgemeinen gebundener Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid freigesetzt.

Weiterhin spielen Abgase aus Gärungsprozesse eine wichtige Rolle. Hierbei werden Kohlenhydrate durch Hefen vergärt.

3.2. Kohlendioxidkreislauf

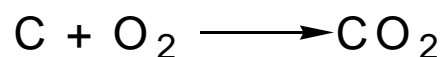


3.3. Darstellung von Kohlendioxid

3.3.1. Technische Gewinnung

Kohlendioxid wird durch vollständige Verbrennung von Koks mit überschüssiger Luft gewonnen, z.B. in einer Teilreaktion der Generatorgasdarstellung (CO-Darstellung).

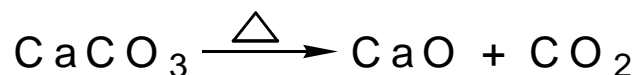
Dazu wird Luft von unten her durch eine 1 – 3 m hohe Koksschicht geleitet. Im unteren Teil der Schicht verbrennt der Kohlenstoff, da hier Luftüberschuß vorhanden ist, unter Wärmeentwicklung zu Kohlendioxid.



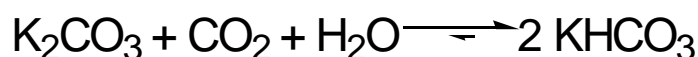
Weiterhin entsteht Kohlendioxid als Nebenprodukt beim Kalkbrennen.

Hierbei wird Kalkstein (CaCO_3) auf ca. 900 – 1000°C erhitzt. Es entsteht dabei gebrannter Kalk (CaO) und Kohlendioxid.

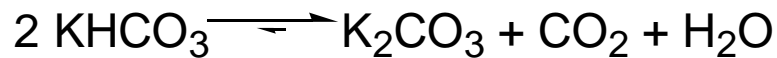
Das Brennen des Kalksteines erfolgt dabei z.B. in Ringöfen. Hier wird die Wärme der abgeführten Feuergase zum Vorwärmen frischen Calciumcarbonats und die Hitze des entstandenen Calciumoxids zum Vorwärmen der Verbrennungsluft genutzt.



Da das entstandene Kohlendioxid in beiden Darstellungsvarianten mit Stickstoff vermischt ist, leitet man das Gas in Türmen einer über Koks herabrieselnden Kaliumcarbonatlösung entgegen. Dabei wird Kohlendioxid gebunden:



Durch Kochen wird das Gleichgewicht der obigen Reaktion verschoben, und Kohlendioxid wieder freigesetzt.



3.3.2. Darstellung im Labor

Zur Gewinnung von Kohlendioxid im Labor nutzt man die Eigenschaft von Carbonaten, daß sie sich mit Säuren zersetzen und Kohlendioxid frei wird. Dazu benutzt man einen Kippschen Apparat oder eine Gasentwicklungsapparatur.

Im folgenden Versuch wird nun Kohlendioxid mit Hilfe einer Gasentwicklungsapparatur dargestellt.

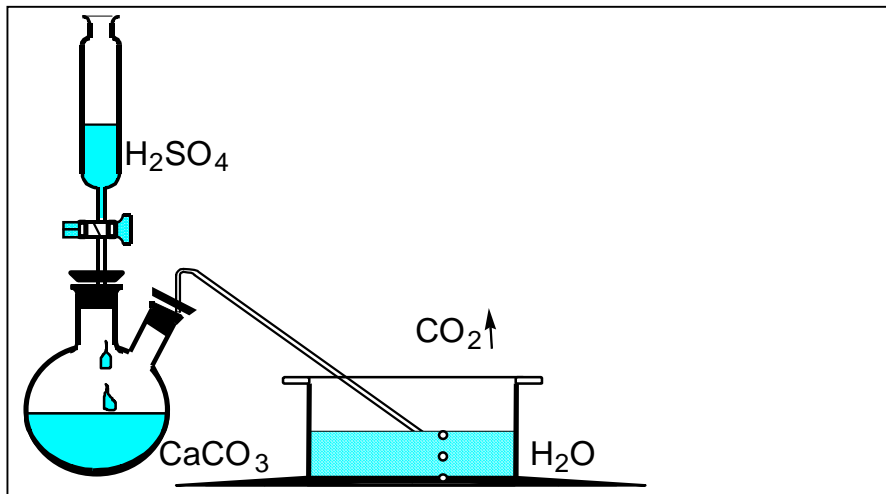
Versuch 3:

Darstellung von Kohlendioxid

Chemikalien:

Schwefelsäure, w = 0,5
Calciumcarbonat
Barytlauge

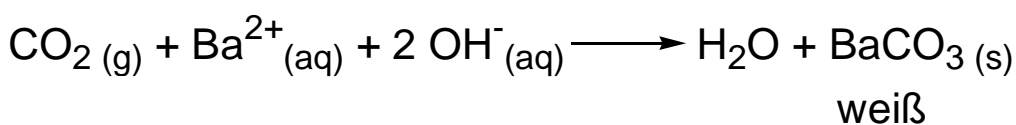
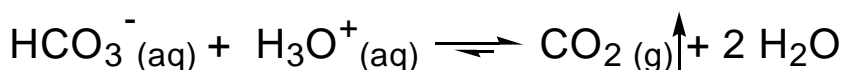
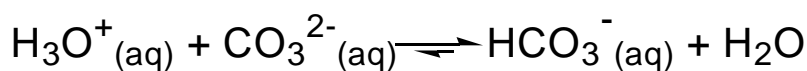
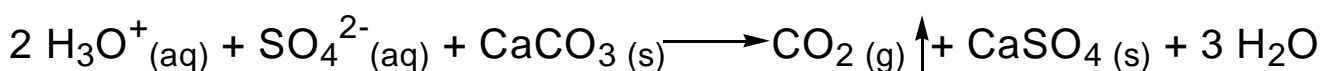
Versuchsaufbau:



Versuchsdurchführung:

Schwefelsäure wird langsam mit Hilfe eines Tropftrichters zu Calciumcarbonat getropft. Dabei entsteht Calciumsulfat und gasförmiges Kohlendioxid. Das entweichende Gas kann zum Nachweis in Barytlauge eingeleitet werden, bzw. in einem Reagenzglas aufgefangen werden, um es für Versuch 5 zu verwenden

Reaktionsgleichungen:



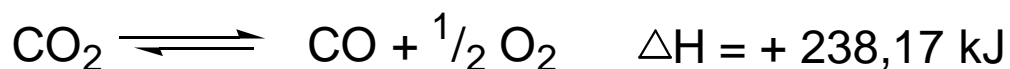
Auswertung:

Das entstandene Calciumsulfat kann optisch nicht nachgewiesen werden, da es sich – wie bei Calciumcarbonat – um einen weißen Feststoff handelt.

Kohlendioxid hingegen wird als Bariumcarbonat (weißer Niederschlag in klarer Barytlauge) nachgewiesen.

4. Chemische Eigenschaften von Kohlendioxid

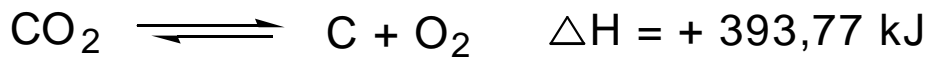
Kohlendioxid ist eine sehr beständige Verbindung, die erst bei sehr hohen Temperaturen einen Zerfall nach folgender Gleichung zeigt:



In der folgenden Tabelle ist die Zerfallsrate in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (unter Atmosphärendruck). Man erkennt, daß z.B. erst bei einer Temperatur von ca. 2600°C ungefähr 50 % des Kohlendioxids zerfallen sind, bei einer Temperatur von über 2800°C bereits 76 %.

Temperatur [°C]	Zerfallsrate [%]
1205	0,032
2367	21,0
2606	51,7
2843	76,1

Bei noch höheren Temperaturen findet dann ein vollständiger Zerfall von Kohlendioxid in Kohlenstoff und Sauerstoff statt:



4.1. Oxidationswirkung:

Kohlendioxid ist weiterhin ein sehr schwaches Oxidationsmittel.

Nur starke Reduktionsmittel können in der Hitze Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid bzw. Kohlenstoff reduzieren.

- ◆ Dazu zählen: Wasserstoff
- Kohle ⇒ Boudouard-Gleichgewicht
- Natrium
- Magnesium

Die Reduktion von Kohlendioxid soll im folgenden Versuch mit Hilfe von Magnesium gezeigt werden.

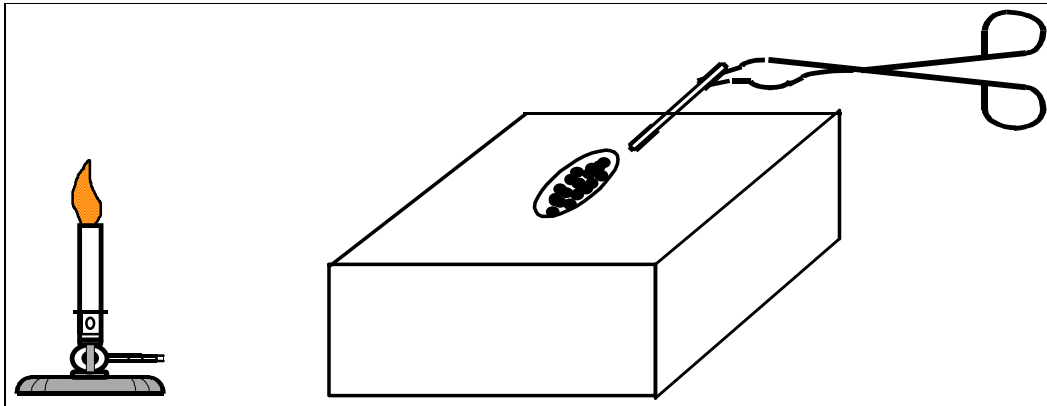
Versuch 4:

Reduktion von CO₂ durch Magnesium

Chemikalien:

- Trockeneisblock (2 Hälften)
- Magnesium (Späne, Pulver, Band)

Versuchsaufbau:



Durchführung:

In eine Hälfte des Trockeneisblockes wird eine Mulde eingearbeitet und mit Magnesiumpulver und -spänen gefüllt.

Magnesiumband wird dann mit Hilfe eines Brenners entzündet und als Lunte verwendet, um das restliche Magnesium zu entzünden. Anschließend wird die zweite Hälfte des Trockeneisblockes aufgelegt, es ist dabei darauf zu achten, daß die Hälften luftdicht abschließen.

Es ist dabei eine sehr helle Lichterscheinung im Inneren des Trockeneises zu erkennen.

Reaktionsgleichung:



Auswertung:

Magnesium wird in den beiden möglichen Reaktionen zu weißem Magnesiumoxid oxidiert.

Kohlendioxid wird gleichzeitig reduziert zu schwarzem Kohlenstoff. Bei unvollständig ablaufender Reaktion (bei zu großer Luftzufuhr) entsteht als Nebenprodukt auch Kohlenmonoxid.

4.2. Bindung von Kohlendioxid

Kohlendioxid kann durch Laugen chemisch gebunden werden. Dazu können z.B. Natronlauge, Ammoniaklösung oder Kalilauge verwendet werden.

Es werden dabei Carbonate gebildet.

Dies soll mit Hilfe des nächsten Versuches gezeigt werden.

Versuch 5:

Natronlauge-Springbrunnen

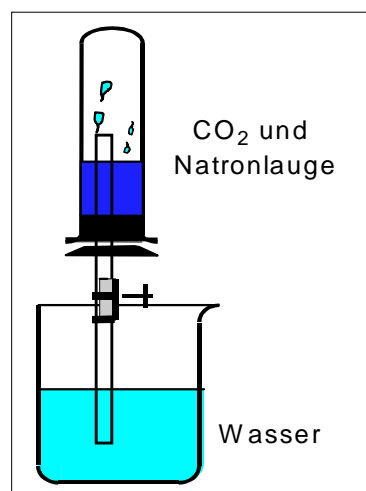
Chemikalien:

Kohlendioxid, gefülltes Reagenzglas aus Versuch 3

Natronlauge, $c = 2 \text{ mol / l}$

Wasser, versetzt mit Thymolphthalein

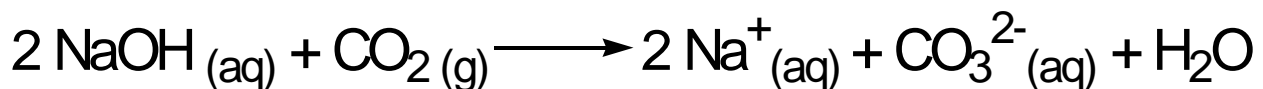
Versuchsaufbau:



Versuchsdurchführung:

Zu einem mit Kohlendioxid gefülltem Reagenzglas werden 20 ml Natronlauge gegeben und sofort mit einer Verschlusseinheit verschlossen. Bei der Verschlusseinheit handelt es sich um einen durchbohrten Gummistopfen, durch den eine Pipette geschoben wurde. Am unteren Teil der Pipette befindet sich ein Schlauchstück, welches mit einem Quetschhahn verschlossen worden ist. Das Reagenzglas wird nun kräftig geschüttelt und über einem Becherglas fixiert, so daß das Schlauchstück in das Wasser eintaucht. nach Öffnen des Quetschhahnes dringt Wasser nach oben in das Reagenzglas in Form eines Springbrunnens ein.

Versuchsauswertung:



Kohlendioxid hat mit der zugegebener Natronlauge reagiert und es sind Carbonationen entstanden.

Dies bedeutet, daß das gasförmige Kohlendioxid sich nun in Lösung befindet. Somit entsteht ein Unterdruck im geschlossenem Reaktionsraum, der durch Öffnen des Quetschhahnes beseitigt werden kann.

Das eindringende Wasser ist zusätzlich mit Thymolphthalein angefärbt, welches im alkalischen Bereich einen Farbumschlag von farblos nach blau aufweist. So wird noch einmal optisch besser sichtbar, daß Wasser in das Reagenzglas eingesogen wird.

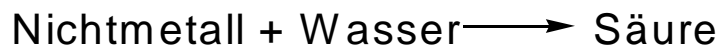
5. Was ist Kohlensäure?

Man findet häufig auf Getränkeflaschen den Hinweis:

„Versetzt mit Kohlensäure“.

Allerdings ist Kohlensäure nicht frei isolierbar, da beim Entwässern die Löslichkeit des Anhydrids Kohlendioxids überschritten wird.

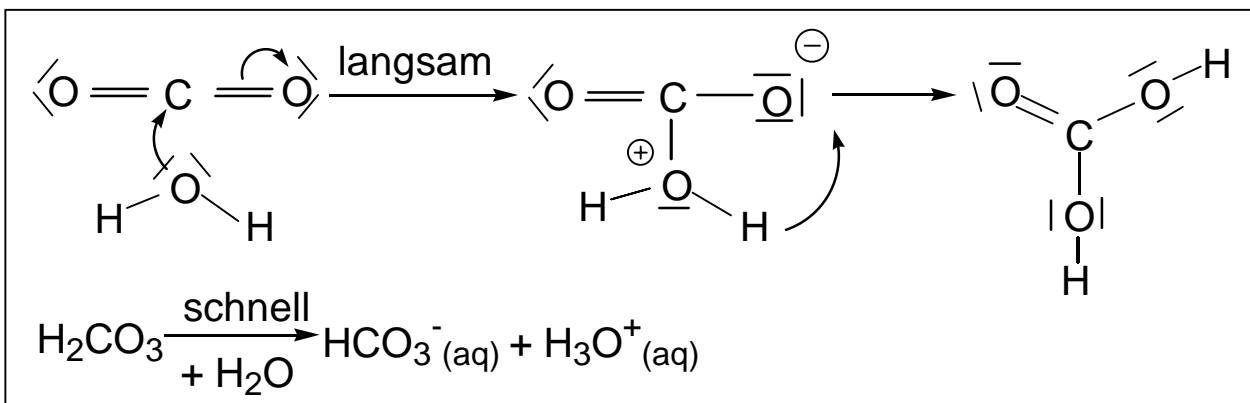
Die **Bildung** der Kohlensäure erfolgt nach folgendem Schema:



Für den speziellen Fall bedeutet dies:



Reaktionsschema:



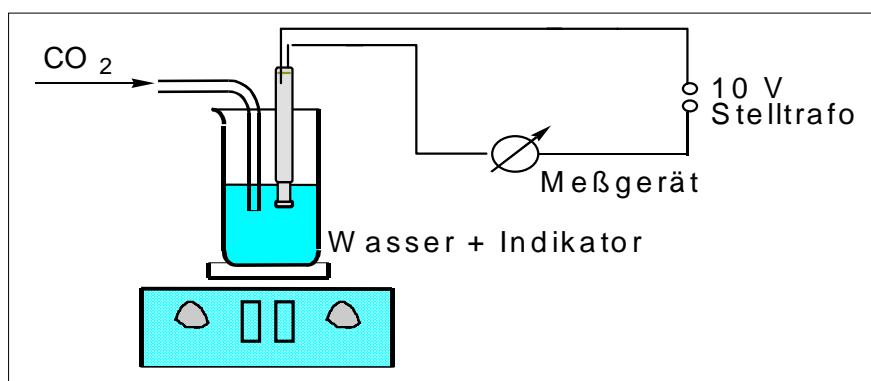
Versuch 6:

Leitfähigkeitsprüfung

Chemikalien:

Kohlendioxid
Wasser (CO₂-arm)
Ameisensäure

Versuchsaufbau:



Durchführung:

Zunächst wird die Leitfähigkeit von Wasser bestimmt. Dann wird aus einer Druckgasflasche Kohlendioxid eingeleitet und nochmals die Leitfähigkeit bestimmt.

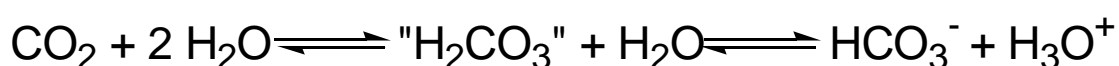
Anschließend wird als Vergleich die Leitfähigkeit von Ameisensäure bestimmt. Die Messungen werden bei einer Stromspannung von 10 V (Wechselstrom) durchgeführt

Auswertung:

Mit Hilfe der Leitfähigkeitsprüfung soll aufgrund der Ionenleitfähigkeit auf die Säurestärke geschlossen werden.

Dazu wird die Dissoziationskonstante K_1 der Kohlensäure bestimmt, indem das Massenwirkungsgesetz hierfür aufgestellt wird.

Die folgende Gleichung wird dafür zugrunde gelegt:

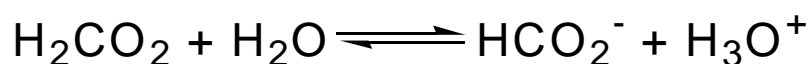


Dissoziationskonstante $K_1 = \frac{[H_3O^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$

Aufgrund der Dissoziationskonstante erwartet man, daß es sich bei der Kohlensäure um eine mittelstarke Säure handelt.

Als Vergleich wird auch die Leitfähigkeit von Ameisensäure bestimmt. Sie eignet sich aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten zur Kohlensäure am ehesten als Vergleich. So kann die Kohlensäure auch als Hydroxy-Ameisensäure bezeichnet werden.

Auch hier wird die Dissoziationskonstante K_r mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes bestimmt.



Dissoziationskonstante $K_r = \frac{[H_3O^+] \cdot [HCO_2^-]}{[H_2CO_2]} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l}$

Es ist zu erkennen, daß der Wert der Dissoziationskonstante der Ameisensäure im gleichen Bereich des Wertes für die Kohlensäure zu liegen scheint.

Erwartung:

Man erwartet, daß es sich bei den beiden Säuren um mittelstarke Säuren handelt, die in etwa die gleiche Ionenleitfähigkeit aufweisen.

Ergebnis:

Wasser:	0,02 mA
Kohlensäure:	0,41 mA
Ameisensäure:	5,30 mA

Auswertung:

Das Ergebnis zeigt, daß die vorausgesagten Erwartungen nicht zutreffen. die Leitfähigkeit der Kohlensäure ist wesentlich geringer als die der Ameisensäure. Es handelt sich bei der Kohlensäure also nicht um eine mittelstarke, sondern um eine schwache Säure.

Diese Tatsache ist damit zu erklären, daß die für das Massenwirkungsgesetz zugrundegelegte Gleichung nicht in der angegebenen Weise gilt.

Nur 0,2 % des eingeleiteten Kohlendioxids reagiert in der entsprechenden Weise und bildet Kohlensäure. Die restlichen 99,8 % liegen als Gashydrat ($\text{CO}_2(\text{aq})$) vor.

Um die eigentliche Säurestärke zu ermitteln, muß man im Massenwirkungsgesetz noch zusätzlich den undissoziierten Anteil des Gashydrates berücksichtigen.

Man erhält somit die scheinbare Dissoziationskonstante K_2 , bzw. für die zweite Dissoziationsstufe K_3 .

Scheinbare
Dissoziationskonstante

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$

6. Verwendung von Kohlendioxid

Kohlendioxid wird in den verschiedensten Bereichen genutzt, im folgendem sind einige Beispiele genannt:

CO₂ als Kühlmedium

- ◆ Kühlung von chemischen Reaktionsprozessen
- ◆ Transportkühlung von Lebensmitteln, Medizinischen Proben
- ◆ Abführung von Reibungswärme aus Mischprozessen

CO₂ als Inertgas

- ◆ Verdrängung von Sauerstoff aus Flüssigkeiten und Gasen
- ◆ Schutzgasschweißen

CO₂ als Druckmedium

- ◆ Treibmittel bei Aerosolen
- ◆ Sportwaffen

CO₂ als Reaktionspartner

- ◆ Kohlenstoffdioxid-Düngung über Gewächshausatmosphäre
- ◆ Neutralisation alkalischer Abwässer

CO₂ als Rezepturbestandteil

- ◆ Gegendruckflaschenbefüllung
- ◆ Carbonisierung von alkoholfreien Getränken
- ◆ Auffrischen von „müden“ Weinen

7. Boudouard-Gleichgewicht

1905 wurde das Boudouard-Gleichgewicht von dem gleichnamigen französischen Chemiker Octave Leopold Boudouard (1872 – 1923) erforscht.

Es ist in folgenden Gleichung beschrieben:

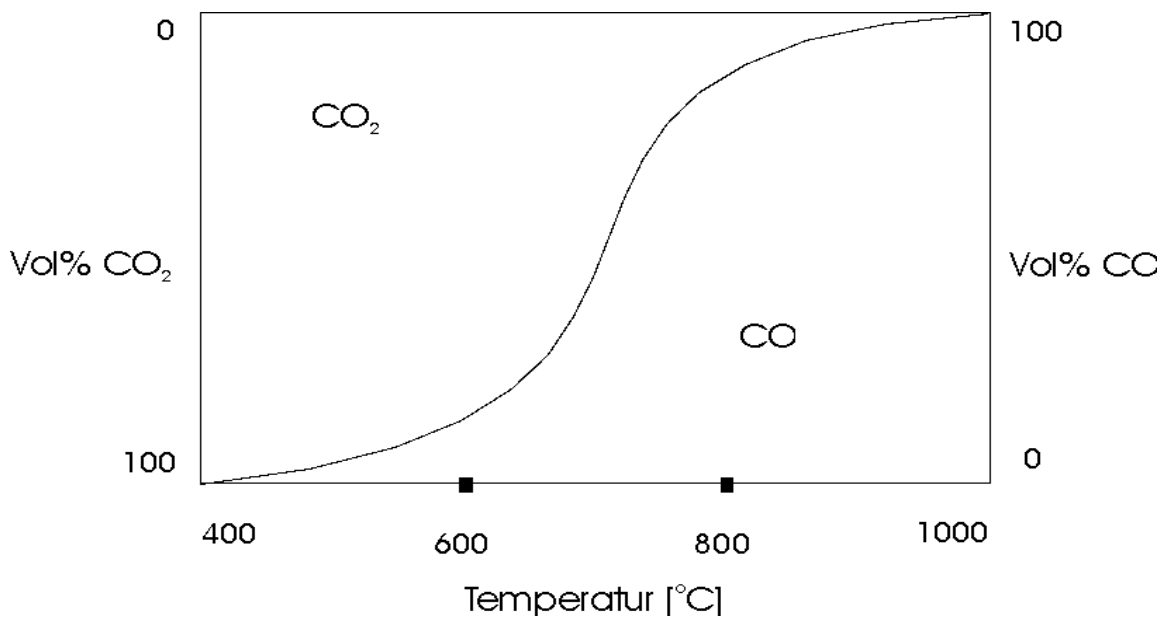


Es spielt bei allen technischen Prozessen eine Rolle, bei denen Sauerstoffverbindungen mit überschüssiger Kohle reduziert werden. So z.B. im Hochofenprozeß.

Bei Verwendung eines Luftüberschusses findet eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffes statt. Daher wird das Verhältnis von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid nicht mehr durch das Boudouard-Gleichgewicht bestimmt, sondern durch das Dissoziationsgleichgewicht von Kohlendioxid.

Die obige Reaktion führt bei jeder Temperatur zur Einstellung des Gleichgewichtes. Da es sich um eine endotherme und mit Volumenvermehrung verbundene Reaktion handelt, kann sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur und Druckerniedrigung nach rechts verschieben.

Die Grafik zeigt die Volumenprozent Kohlenmonoxids und Kohlendioxids im Boudouard-Gleichgewicht bei 1,013 bar Druck:



Bei einer Temperatur von 400°C liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Kohlendioxids, bei 1000°C dagegen bereits vollständig auf der Seite des Kohlenmonoxids. Bei 700°C liegen zu 42 % Kohlendioxid und zu 58 % Kohlenmonoxid vor.

Daraus folgt, daß bei der Umsetzung von überschüssigem Koks mit Luft bei tiefen Temperaturen überwiegend Kohlendioxid, bei hohen Temperaturen überwiegend Kohlenmonoxid vorliegt.

Versuch 7:

Hochofenprozeß

Chemische Vorgänge:

Vorwärmzone
200 - 250 °C

Reduktionszone
700 - 1000 °C

Kohlunzone
1000 - 1600 °C

Schmelzzone
1600 - 2000 °C

Indirekte Reduktion

$$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$$
$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$$

Direkte Reduktion

$$2 \text{FeO} + \text{C} \rightarrow 2 \text{Fe} + \text{CO}_2$$
$$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$$
$$\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$$

Rast

Chemikalien:

Aktivkohle
Eisen-III-oxid

Versuchsdurchführung:

Zur Simulation des Hochofenprozesses wird ein senkrecht eingespanntes Quarzglasrohr abwechselnd mit Aktivkohle (zuvor ausgeglüht) und Eisen-III-oxid gefüllt. Verschluss wird das Rohr jeweils mit einem Glaswollebausch (am unteren Ende sollte zusätzlich

Aluminiumfolie mit eingefügt werden) und durchbohrten Gummistopfen. Eine Sauerstoffquelle wird nun am unterem Ende angeschlossen, am oberem Ende kann eine Pipette eingefügt werden, an deren Ende das entstehende Kohlenmonoxid abgepackelt werden kann.

Man erhitzt nun mit Hilfe zweier schräggestellter Bunsenbrenner die unterste Kohleschicht bis zum Glühen, leitet Sauerstoff durch die Apparatur und erhitzt nun die Eisen-III-Oxid-Schicht und die zweite Kohleschicht. Wenn beide Kohleschichten glühen, werden die Brenner entfernt, und die Sauerstoffzufuhr vermindert.

Die Reaktionsprodukte werden nun aus dem Quarzglas entfernt und elementares Eisen aufgrund seines magnetischen Verhaltens identifiziert.

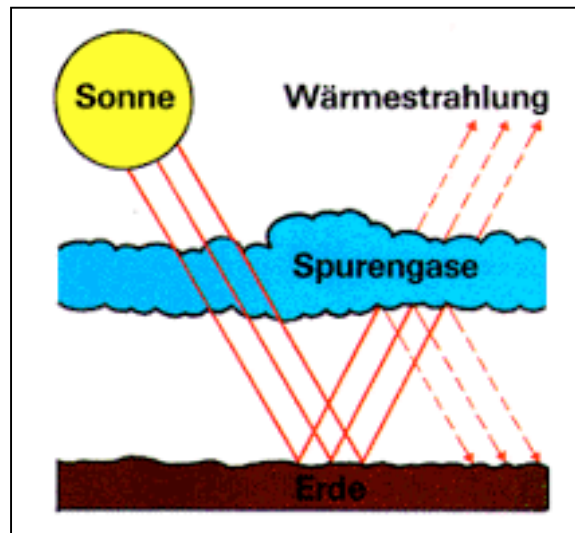
8. Aktuelle Forschung:

Wie bereits in Punkt 1 erklärt, befaßte sich die historische Kohlendioxid-Forschung fast ausschließlich mit Innenraum-belastungen. Heutige Forschungen dagegen untersuchen überwiegend Belastungen der Außenluft. Als Beispiel dafür soll hier nun der Treibhauseffekt näher besprochen werden:

8.1. Prinzip des Treibhauseffektes:

Wasserdampf und atmosphärische Spurengase (CO_2 , N_2O , CH_4 , O_3) lassen kurzwellige Sonneneinstrahlung ungehindert auf die Erde passieren. Dagegen wird die von der Erde abgegebene langwellige

Wärmestrahlung zu einem gewissen Anteil absorbiert und wieder zurück reflektiert. Diese Vorgänge sind auf der Grafik noch einmal verdeutlicht:



Die Folge der oben genannten Vorgänge ist, daß sich die Erde wie ein Treibhaus auf eine globale Durchschnittstemperatur von ca. 15,5°C erwärmt.

Man nennt dies den natürlichen Treibhauseffekt.

8.2. Eigenschaften des treibhauswirksamen Spurengases CO₂:

Kohlendioxid ist ein farbloses Gas und weist somit kein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich des Spektrums auf. Es ist allerdings IR-aktiv. Diese Fähigkeit besitzt es aufgrund seiner möglichen Molekülschwingungen, die temporäre Dipole entstehen lassen.

Einige Schwingungsmöglichkeiten von CO₂:

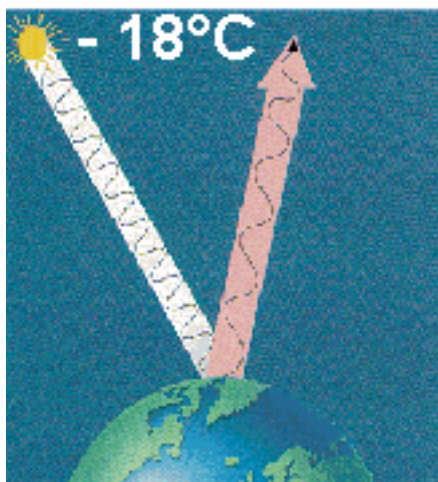


Der beschriebene Treibhauseffekt ist also ein wichtiges Phänomen, ohne das Leben auf der Erde in der heutigen Form nicht möglich wäre.

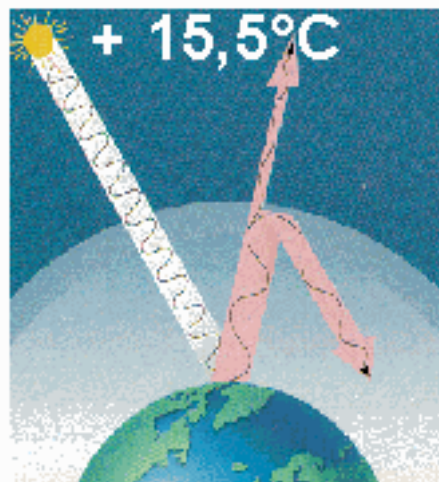
Intensivierung der treibhauswirksamen Spurengase (CO₂, CH₄, N₂O) durch anthropogene Emissionen führt allerdings zur Verstärkung des Effektes durch zusätzlicher Absorption von Wärme.

Der zunächst positive Treibhauseffekt wird somit zu einem Problem. Man spricht hierbei von einem zusätzlichen anthropogenen Treibhauseffekt.

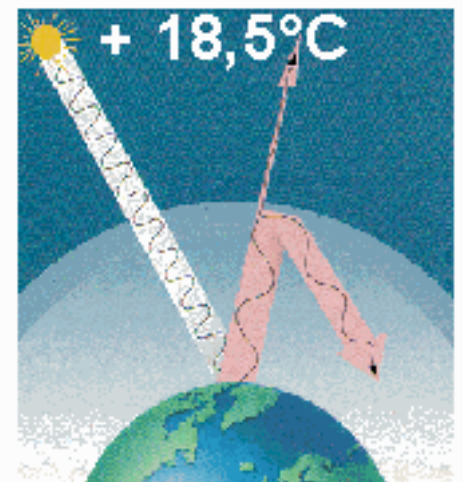
Die folgende Grafik verdeutlicht noch einmal alle Vorgänge:



Ohne natürlichen Treibhauseffekt



Natürlicher Treibhauseffekt



Anthropogener Treibhauseffekt

Ohne den natürlichen Treibhauseffekt wird die eingestrahelte Sonnenstrahlung ungehindert als Wärmestrahlung reflektiert. Es herrscht

somit eine globale Durchschnittstemperatur von ca. -18°C vor. Durch Aufbau einer Schicht aus treibhauswirksamen Spurengasen entsteht der natürliche Treibhauseffekt, der eine Erwärmung auf ca. $15,5^{\circ}\text{C}$ bewirkt. Durch Vermehrung der Spurengase entsteht der zusätzliche anthropogene Treibhauseffekt, der eine nochmalige Erwärmung um ca. 3°C bewirkt.

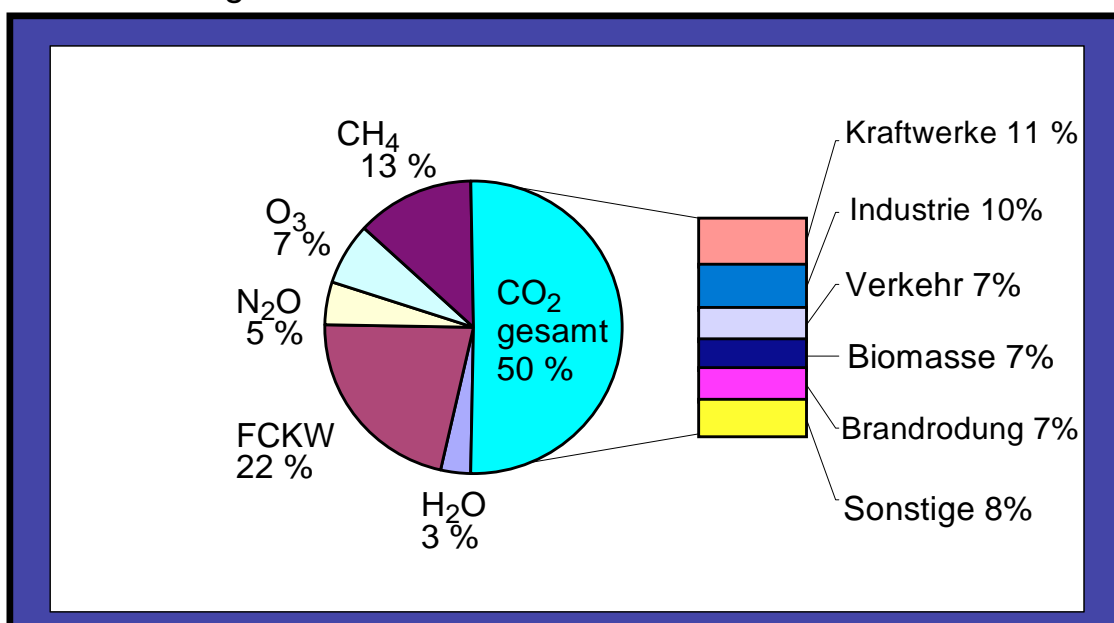
8.3. Verursacher des Treibhauseffektes:

Bei den Verursachern des Treibhauseffektes handelt es sich – wie bereits erwähnt – um verschiedene Spurengase der Atmosphäre.

So tragen Methan, Fluor-Kohlenwasserstoffe, Lachgas, Ozon und Wasserdampf nach heutiger Meinung zu etwa 50 % zur Treibhausentstehung bei. Die restlichen 50 % stammen von Kohlendioxid.

Kohlendioxid wird von verschiedenen Erzeugern freigesetzt. Hierbei sind vor allem Kraftwerke und Industrie zu nennen, wichtig sind weiterhin Verkehrsemissionen, Biomasse und Brandrodung.

Dies ist in der folgenden Grafik noch einmal verdeutlicht:



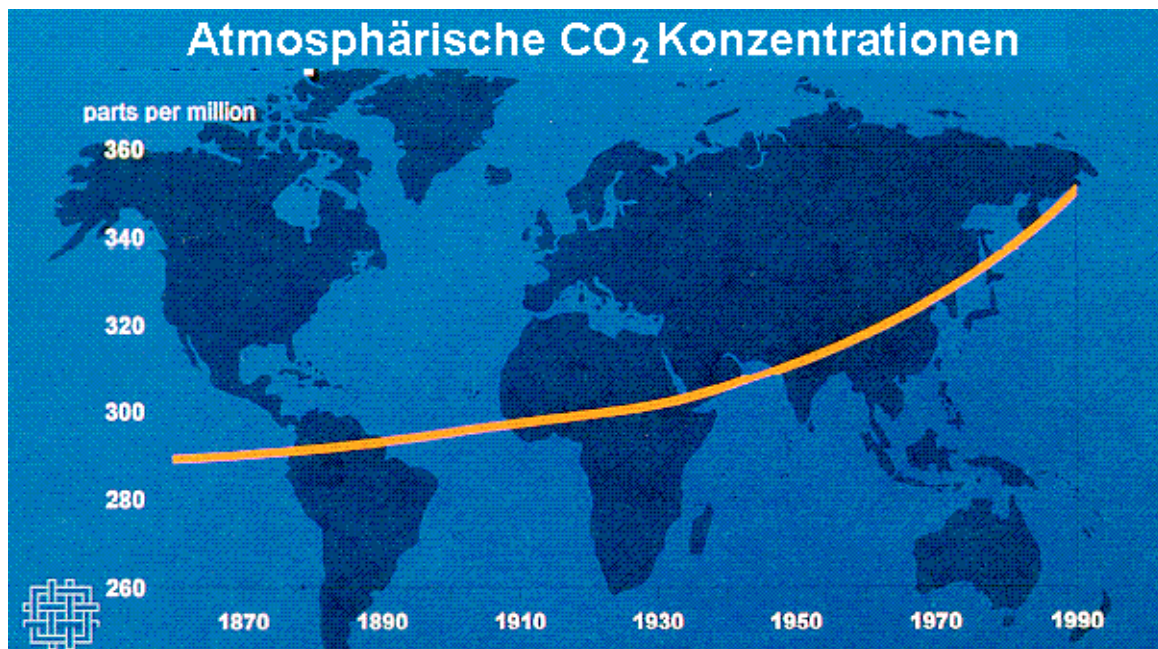
8.4. Entwicklung der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre:

Die Grafik zeigt einen deutlichen Anstieg der Kohlendioxid-Konzentration während der letzten 120 Jahre.

Im Jahre 1870 herrschte ein Wert von ca. 290 ppm in der Atmosphäre vor. Diese Werte wurden nachträglich durch Eiskernbohrungen ermittelt, da zu dieser Zeit noch keine entsprechenden Meßmöglichkeiten vorlagen.

Im Jahre 1990 dagegen betrug die atmosphärische Kohlendioxid-Konzentration schon ca. 350 ppm.

Man erkennt einen kontinuierlichen Anstieg der CO₂-Konzentration, der allerdings ab 1930 zusätzlich verstärkt wird. Dies ist mit der vermehrten Freisetzung von Kohlendioxid durch die bereits oben genannten Verursacher zu erklären



Die geschilderten Vorgänge zum Treibhauseffekt beziehen sich auf heute anerkannte Forschungsergebnisse. Es ist allerdings zu erwähnen, daß diese Erklärungen von verschiedenen Seiten angezweifelt werden.

Literatur:

- P. W. ATKINS: Physikalische Chemie, **1996**², VCH Weinheim
CD Roempp Chemie Lexikon – Version 1.0, **1995**, Georg Thieme Verlag
Stuttgart / New York
- A. F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, **1985**,
de Gruyter, Berlin, New York
- K. J. Rumpel, S. Schäfer, K. O. Schmidt: Historische und aktuelle
Forschungen zum CO₂, PDN-Chemie, **1994**, 5/43, S. 2 – 6; 11 - 18
- B. Gloger: Kohlenstoffdioxid, PDN-Chemie, **1994**, 5/43, S. 7 – 10
- P. Fabian: CO₂ und andere Treibhausgase, PDN-Chemie 1996, 2/45, S.
2 – 13
- I.Melle, W. Jansen: Einfaches Kalorimeter, PDN-Chemie, 1993, 2/42, S.
20 –22
- E. Pasch: Experimente mit CO₂ zum chemischen Gleichgewicht, Chemie
in der Schule 34 (1987) 7
- M. Adelhelm, E. G. Höhn: Zur Behandlung des Treibhauseffekts im
Chemieunterricht, MNU, 1991, 44/7
- H. Heinz, G. A. Reinhardt: Chemie und Umwelt, 1993³, Vieweg
- H. Boeck: Chemische Schulexperimente, Band 3: Anorganische Chemie,
1978, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/M.
- E. Philipp: Experimente zur Untersuchung der Umwelt, 1977,
Bayerischer Schulbuchverlag, München
- W. Beisenherz: Das Kohlendioxidproblem als Thema des
fachübergreifenden Biologieunterrichts, MNU 34 (1981) 423
- W. van der Veer, P. de Rijke: Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser
– ein verblüffendes Experiment, CHEMKON 2 1994, S. 83/84
- W. van der Veer, P. de Rijke: Kohlendioxid-Emissionen in Deutschland,
CHEMKON 4 1995, S 184
- F. W. Dorst: Versuche mit festem Kohlendioxid, NIU-P/C 10 1978 S. 316