

1

Die vier Gesichter der Kohlensäure

1.1

Allgemeine und historische Einführung

Zur Einstimmung in das Thema wird zunächst aus der Geschichte der Entdeckung und über das Vorkommen der *vier Gesichter der Kohlensäure* – von Kohlenstoffdioxid als Gas, gelöst in Wasser als „Kohlensäure“ und in Form der Salze Carbonat und Hydrogencarbonat – berichtet:

Das Gas Kohlenstoffdioxid, das im 21. Jahrhundert eine so große Rolle in der Verursachung der globalen Erwärmung spielt, wurde zwar bereits im 16. Jahrhundert von Paracelsus (1493–1541) und dem flämischen Arzt van Helmont (1577–1644) von der atmosphärischen Luft unterschieden – als *gas sylvestris*. Van Helmont stellte fest, dass die Masse von Holzkohle bei der Verbrennung abnahm; nach seiner Auffassung wurde sie in eine unsichtbare Substanz verwandelt, die er *Gas* oder *spiritus sylvestris* nannte. Aber in seinen Eigenschaften wurde es erstmals von dem englischen Mediziner James Keir (1735–1820) beschrieben – als Säurebildner in Wasser. Joseph Black (1728–1799) stellte 1754 bzw. 1765 fest, dass dieses Gas auch beim Versetzen von Kalk mit einer Säure bzw. beim Erhitzen von Kalk entsteht und nannte es *fixe Luft*. Stephen Hales (1677–1761) trennte das Kohlenstoffdioxid aus Mineralwässern. Auch im Rauch einer Kerze, bei Gärungsvorgängen und in ausgeatmeter Luft konnte er es nachweisen. 1776 ermittelte dann Lavoisier auch die Zusammensetzung aus einem Teil Kohlenstoff und zwei Teilen Sauerstoff – als CO_2 .

1823 verflüssigten Humphrey Davy (1778–1829) und Michael Faraday (1791–1867) Kohlenstoffdioxid durch Druckerhöhung – bei 0°C und 36 bar lässt sich CO_2 verflüssigen. 1834 öffnete Charles Thilorier (1790–1844) einen unter Druck stehenden Behälter mit flüssigem CO_2 . Dabei stellte er fest, dass durch die spontane Verdampfung unter starker Abkühlung sogar festes CO_2 entstehen konnte [1].

Das Diagramm (mit logarithmischen Skalen) zeigt den Zusammenhang zwischen Druck (p) und Temperatur in Bezug auf die drei möglichen Phasen (/Aggregat)zustände von CO_2 – am Tripelpunkt liegt CO_2 in festem, flüssigem

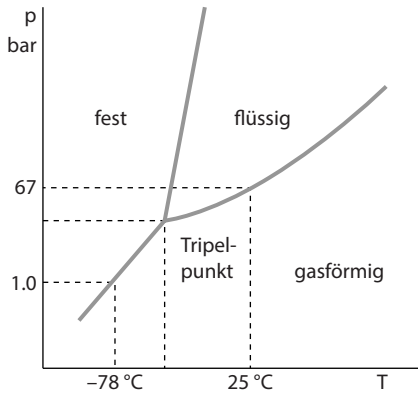


Abb. 1.1 Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid.

und gasförmigem Aggregatzustand im Gleichgewicht nebeneinander vor. Der *Tripelpunkt* liegt bei $-56,6^{\circ}\text{C}$ und 5,18 bar, der Sublimationspunkt, bei dem festes Kohlenstoffdioxid unmittelbar in den Gaszustand übergeht, bei $-78,9^{\circ}\text{C}$ und 0,981 bar. Festes Kohlenstoffdioxid wird als *Trockeneis* bezeichnet.

In Deutschland begann die Verflüssigung und industrielle Nutzung von CO_2 1877 durch den Gymnasiallehrer Dr. phil. Wilhelm Carl Raydt (1842–1908), der am Realgymnasium in Hannover tätig war. Eurammon (eine Initiative für natürliche Kältemittel) berichtet [2] u. a.:

„Er [Raydt] verflüssigte CO_2 mittels eines Kolbenverdichters bei Umgebungstemperatur durch Wasserkühlung. Eine der ersten Anwendungen von CO_2 war das Heben und Versetzen eines 5 Tonnen schweren Ankersteines im Hafen von Kiel im Auftrag der kaiserlichen Marine. Raydt ließ dazu einen Gummiballon durch einen Taucher an dem Ankerstein befestigen und den Ballon mit CO_2 aus einer Stahlflasche aufblasen. Dadurch konnte der Ankerstein schwimmend an einen anderen Platz versetzt werden. 1880 erhielt Raydt ein Patent auf „Ein Verfahren und Apparate um mittels tropfbarer flüssiger Kohlensäure Wasser zu imprägnieren, zu heben und zu werfen“. Darauf beruht die Herstellung von kohlensäurehaltigen Getränken und die Verwendung von CO_2 beim Fassbier-Ausschank zur Druckhaltung und Förderung des Bieres zur Zapfsäule.“

Im *Bilder-Conversations-Lexikon für das deutsche Volk. Ein Handbuch zur Verbreitung gemeinnütziger Kenntnisse und zur Unterhaltung* [3] aus dem Brockhaus-Verlag in Leipzig von 1838 ist folgende allgemeinverständliche Darstellung zu lesen:

„Die *Kohlensäure*, eine chemische Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, wird gewonnen, wenn man Kreide, Marmor oder ungebrannten Kalk mit einer Säure übergießt. Es entsteht dann ein Brausen, bei welchem sich die luftförmige Kohlensäure bildet. Das Schäumen der gährenden Getränke, des Champa-

gners und der Sauerwasser, z. B. des Selterswassers, ist eine Folge der in diesen Flüssigkeiten enthaltenen Kohlensäure, welche sich alsbald freizumachen sucht, wenn sie nicht mit Gewalt zurückgehalten wird. Auch die Luft, welche wir athmen, enthält stets einen geringen Antheil Kohlensäure und alle Thiere hauchen beim Athmen Kohlensäure aus, sowie dieses des Nachts auch von Pflanzen geschieht. Beim Verbrennen der Kohle entsteht stets Kohlensäure, weil sich bei demselben die Kohle mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff verbindet. Wie die Kohlendämpfe, ist auch die reine Kohlensäure nicht athembar, auch unterhält dieselbe das Brennen nicht. Man muß sich daher hüten, wenn man an Orte geht, wo sich in einem geschlossenen Raume viele Kohlensäure entwickelt, z. B. in Keller, in welchen Bier oder Most gährt. Durch künstliche Erkältung kann man die Kohlensäure sowol in tropfbar flüssiger als auch in fester Gestalt darstellen. Da das Wasser Kohlensäure verschluckt, so kann man durch künstliche Schwängerung des Wassers mit Kohlensäure künstliche Sauerwasser erzeugen, die wie das Selterswasser gebraucht werden.“

Anschaulich wird das Vorkommen von Kohlenstoffdioxid in der Natur an vielen Orten. Bereits in *Meyers Großes Konversations-Lexikon* [4] von 1905 finden wir dazu zahlreiche Hinweise. So ist in dem Lexikon-Beitrag unter *Kohlensäure* u. a. zu lesen (Auszüge):

„... CO₂ findet sich zu etwa 0,03 Proz. [2013: 0,04 %!] in der Atmosphäre, entströmt (...) an vielen Orten aus Rissen und Spalten des Erdbodens (aus alten Kratern der Eifel), bei (...) Brohl, (...) Pyrmont [Dunsthöhle]“ – zwei Orte in der Eifel und die Dunsthöhle werden anschließend näher vorgestellt.

„(...) In der Technik entnimmt man K. vielfach den natürlichen Kohlensäurequellen oder Bohrlöchern, diese liefern z. T. sehr reine K. (...) und nach einer Reinigung auch verflüssigt wird. Dem Bohrloch bei Burgbrohl in der Eifel entströmen in einer Stunden 900, dem bei Sondra in Thüringen 1000 cbm K. (...) Sehr reiche Gasquellen sind auch die bei Salzungen und bei Herste in Westfalen.“ – In Herste bei Bad Driburg kann man sich vor Ort über Technik und Geschichte informieren – auch dazu weitere Informationen im Folgenden.

1.1.1

Mofetten in der Eifel

Der *Laacher See* ist ein *Calderasee* (Caldera für Kessel vulkanischen Ursprungs) – entstanden durch eine explosive Eruption (als Sprengtrichter) bzw. durch den Einsturz oberflächennaher Magmakammern eines Zentralvulkans. Der letzte Ausbruch des Laacher Vulkans an der Benediktinerabtei Maria Laach wird auf das Jahr 10930 v. Chr. datiert. Der Name *Laacher See* ist eigentlich ein Pleonasmus – d. h. *Laach* entstammt dem Althochdeutschen und bedeutet bereits See. Die vulkanische Tätigkeit lässt sich noch heute an den vulkanischen Ausgasungen von Kohlenstoffdioxid erkennen – als *Mofette*, Austrittsstellen von CO₂ mit Temperaturen unter 100 °C. (Mofette vom lat. Wort mephititis für schädliche Ausdünstung, ital. mofeta). Geochemisch kann Kohlenstoffdioxid u. a. beim Zusammen-



Abb. 1.2 Kohlenstoffdioxidbläschen am Ufer des Laacher Sees in der Eifel (Foto G. Schwedt).

treffen von Kieselsäure und Kalk in der Schmelze entstehen. Im Standardwerk *Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa* von Walter Carlé [5] ist über Mofetten bzw. Kohlenstoffdioxidaustritte in der vulkanischen Eifel zu lesen:

„...Freies Kohlendioxid-Gas brodeln am Ostufer des Laacher Sees in einer etwa 150 m langen, nordsüdlichen Zone empor. Im Maarkessel von *Wehr* sind mehrere frei Austritte von Gas zu beobachten; Gas wurde auch hier erbohrt...“

1.1.2

Die Dunsthöhle zu Bad Pyrmont

Der Austritt von Kohlenstoffdioxid am Helvetiushügel von Bad Pyrmont wurde 1712 entdeckt, als in einem Steinbruch einige Arbeiter plötzlich ohnmächtig wurden. Der damalige Brunnenarzt Dr. Johann Philipp Seip stellte fest, dass aus den Gesteinsspalten ein unsichtbares Gas austrat, das er (da Kohlendioxid noch nicht bekannt war) als Schwefeldunst bezeichnete. Die Grotte wurde 1720 vertieft, darüber ein Steingebäude errichtet, das man 1737 erneuerte. Sie kann heute besichtigt werden. Die Höhe des Kohlenstoffdioxidspiegels hängt jeweils von der Wetterlage und vom Luftdruck ab. Da das Gas schwerer als Luft ist, bewegen sich z. B. luftgefüllte Seifenblasen über der Kohlenstoffdioxidatmosphäre. 1801 hielt sich Goethe zur Kur in Pyrmont auf und ließ sich am 18. Juni *Abends in der Dunsthöhle, Versuche mit den Seifenblasen, brennendem Stroh* usw. zeigen (Tagebuch), die der Besucher bei den Vorführungen auch heute noch zu sehen bekommt.

1.1.3

In Herste bei Bad Driburg

Als Wegbereiter der *Kohlensäure-Industrie* gilt Carl Gustav Rommenhöller (1853–1931). Er ist der Gründer von insgesamt 40 Kohlensäurewerken – *Rommenhöllerwerke* genannt – in Europa und auch in Afrika.

In der Geschichte der industriellen Kohlenstoffdioxidanwendung spielen in Deutschland vor allem die noch heute tätigen Unternehmen *Drägerwerke* Lübeck (seit 1889), *Linde AG* (seit 1879 – als *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG* in Wiesbaden) und *Agefko* Aktiengesellschaft für Kohlensäure (seit 1883; *Air*

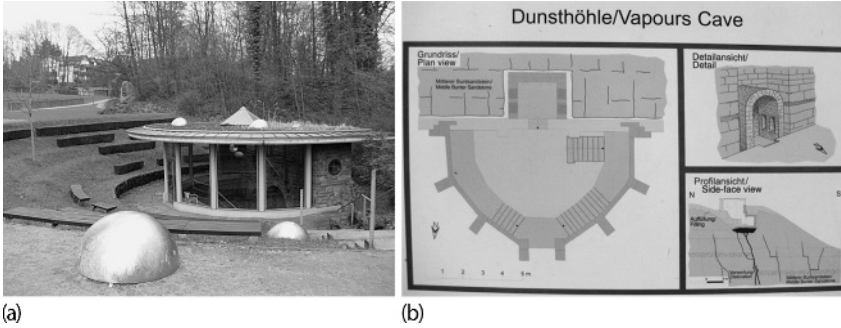


Abb. 1.3 (a) Die Dunsthöhle in Bad Pyrmont – an den Halbkugeln kann man den stoßweisen Austritt des Kohlenstoffdioxids als Nebel beobachten. (b) Schematische Darstellung der Dunsthöhle. (Fotos: G. Schwedt).



Abb. 1.4 Historische Kohlendioxid-Verflüssigungsanlage in Herste (mit Informationstafel) (Foto: G. Schwedt).

Liquid 1986 als deutsche Tochtergesellschaft in Düsseldorf) eine wesentliche Rolle.

Auf der Tafel an der abgebildeten Anlage ist u. a. zu lesen:

„Kohlensäure-Verflüssigungsanlage. Das aus der Erde gewonnene CO_2 -Gas wird mit dem Kolbenverdichter verdichtet und in den flüssigen Zustand versetzt. Dabei bekommt es ein kleineres Volumen und kann in dem Stahlzylinder [links im Bild] gespeichert werden. Von dort wird es dann in die Tankwagen abgefüllt.“

In Herste befindet sich auch ein Denkmal aus Sandsteinquadern für den „Begründer der Kohlensäure-Industrie“ Carl Gustav Rommenhölter – ein *Brunnenhaus* auf einem Ehrenhain, zu dem eine Lindenallee führt. Rommenhölter erbohrte hier 1894 den ersten „Riesensprudel“, den *Westfalia-Sprudel*, der damals das ganze Deutsche Kaiserreich mit Kohlensäure versorgt haben soll. Am Ort der 1932 errichteten Denkmalanlage wurde 1925 das erste „Herster Kohlensäure-Feld“ mit dem Carl-Gustav-Sprudel erbohrt. Das daraus gewonnene Kohlenstoff-

dioxid wurde von der C. G. Rommenhölzer AG in Herste industriell verarbeitet, in Druckbehälter (s. o.) abgefüllt und mit der damaligen Eggebahn abtransportiert. Seit Ende des 20. Jahrhunderts ist hier die Firma *Linde* tätig.

1.1.4

Das Selterswassermuseum in Niederselters/Taunus



Abb. 1.5 Selters (Foto: G. Schwedt).

Selters war im 19. Jahrhundert zu einem Synonym für kohlensäurehaltiges Mineralwasser geworden. Erstmals nachweislich beschrieben wurde die Quelle in der Bäder-Literatur durch den Arzt Tabernaemontanus 1581. Im Herzogtum Nassau (1806–1866) war Selters der wohl berühmteste und bekannteste Brunnen nicht nur in Deutschland. Jährlich wurden bis zu 3 Millionen Krüge versandt, und berühmte Ärzte und Chemiker wie Hufeland und Fresenius beschrieben und analysierten das Selterser Wasser. 1999 wurde die Selterswasserquelle stillgelegt. Seit dem Sommer 2011 befindet sich neben dem 1906–1908 errichteten Brunnentempel eine umfangreiche Ausstellung zur Geschichte des Brunnens, wo Besucher auch das Selterswasser probieren können (www.selterswassermuseum.de).

Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Salze der zweiprotonigen Kohlensäure sind *Soda* (Natriumcarbonat), *Natron* (Natriumhydrogencarbonat) und *Kalk* (Calciumcarbonat).

In der Antike kannte man Natur-Soda aus den unterägyptischen Natronseen (als z. B. *Trona* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), das man u. a. zur Textil- und Körperreinigung verwendete.

Der Calciumcarbonat wurde erstmals von den Römern durch Brennen von Kalk als Baustoff genutzt. Sie entdeckten, dass gebrannter Kalk mit Wasser Wärme entwickelt (Löschkalk) und bei Verwendung als Wandputz sich (durch die Reaktion mit dem Kohlenstoffdioxid der Luft) wieder verfestigt. Eine beeindruckende *römische Kalkbrennanlage* ist in *Iversheim* bei Bad Münster eifel zu besichtigen.



Abb. 1.6 Die römischen Kalkbrennöfen von Ilvesheim (Foto G. Schwedt).

Weitere Literaturempfehlungen zu den beschriebenen Themen finden Sie am Ende dieses Buches.

1.2

pH-Änderungen vom Mineralwasser bis zum Brausepulver

1.2.1

pH-Veränderungen im Mineral- und Trinkwasser

Für den Einstieg in die *dynamische Chemie* wählen wir das *Mineralwasser*, das uns zugleich in die Chemie des Kohlenstoffdioxids einführt.

Beim *Mineralwasser* handelt es sich um ein *Grundwasser* mit besonderen Eigenschaften. Es muss aus einem unterirdischen Wasservorkommen stammen, seine Gehalte an Mineralstoffen und Spurenelementen dürfen nur unwesentlich schwanken, es muss von ursprünglicher Reinheit sein, und es muss direkt am Gewinnungsort, der Quelle/dem Brunnen, abgefüllt werden. Zugleich ist eine amtliche Anerkennung erforderlich. In Deutschland existieren über 800 amtlich anerkannte Mineralwässer. Ein Mineralwasser darf als *Sprudel* bezeichnet werden, wenn es unter Kohlenstoffdioxid abgefüllt wurde oder natürlicherweise einen so hohen Gehalt aufweist, dass es bei Druckentlastung (Öffnen der Flasche) sprudelt.

Als *Kohlensäure* wird die Lösung des Kohlenstoffdioxids in Wasser bezeichnet. Als *zweiprotonige Säure* bildet sie zwei Salze – Hydrogencarbonate und Carbonate.

In Wasser gelöst ist Kohlenstoffdioxid nur zu etwa 0,2 % zu H_2CO_3 umgesetzt – der größte Anteil ist physikalisch gelöst (als hydratisiertes CO_2):



Nach einem kinetischen Modell wurde 2009 [6] die Dissoziationskonstante der Kohlensäure als $\text{p}K_s = 3,88$ (Gl. (1.2)) berechnet. Damit handelt es sich um eine mittelstarke Säure – vergleichbar mit Essigsäure und Citronensäure.

Der Anteil der Kohlensäure nach Gl. (1.1) ist jedoch nicht exakt zu bestimmen. Daher fasst man die Gl. (1.1) und (1.2) zusammen:



Dafür ergibt sich ein $\text{p}K_s$ -Wert (als scheinbare Dissoziationskonstante) von ca. 6,35 angegeben, was einer schwachen Säure entspricht.

Mineralwasser beinhaltet ein Gleichgewichtssystem – im Hinblick auf den pH-Wert vor allem durch die Gl. (1.3) beschrieben.

Wir stellen zunächst die pH-Werte folgender unterschiedlicher Mineralwässer fest – hier am Beispiel der natürlichen Mineralwässer *Gerolsteiner Sprudel* (mit Kohlensäure versetzt), *Gerolsteiner Medium* und *Gerolsteiner Naturell* (ohne Kohlensäure).

Sprudel und *Medium* unterscheiden sich im (nicht deklarierten) Gehalt an Kohlenstoffdioxid, jedoch nicht im Gehalt an Hydrogencarbonat (in beiden Mineralwässern mit 1816 mg/l) angegeben. Das Mineralwasser *Naturell* dagegen weist nur 652 mg/l an Hydrogencarbonat auf (und damit verbunden auch geringe Gehalte an vor allem Calcium und Magnesium – dazu mehr in Kap. 2).

EXPERIMENT 1.1:

pH-Werte in verschiedenen Mineralwässern – vom Sprudel bis zum stillen Wasser

Materialien und Durchführung

pH-Indikatorstäbchen pH 2,0–9,0; 50 ml Becherglas

Gerolsteiner Mineralwässer – *Sprudel*, *Medium* und *Naturell/Brohler classic*

Je ein pH-Indikatorstäbchen wird in jeweils die in das Becherglas frisch aus der Flasche abgefüllte Mineralwasserprobe eingetaucht, überschüssiges Wasser kurz abgeschüttelt und dann der pH-Wert anhand der Farbskala bestimmt.

(Das Experiment lässt sich natürlich auch mit Mineralwässern anderer Brunnen/Quellen durchführen. Die beschriebenen Unterschiede sollten aber gegeben sein.)

Ergebnisse

Sprudel – pH 5,5

Medium – pH zwischen 6,0 und 6,5

Naturell – zwischen pH 6,5 und 7,0

Brohler Classic – pH 5,5

Erläuterungen und Diskussion

Die Unterschiede in den *Gerolsteiner Mineralwässern* im pH-Wert sind deutlich erkennbar (auch bei einer Abstufung von 0,5 pH-Einheiten).

Sie erklären sich aus dem Gleichgewicht in Gl. (1.3) – je höher der Gehalt an Kohlenstoffdioxid, umso höher ist die Konzentration an Oxoniumionen $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+ = \text{H}_3\text{O}^+]$ auf der rechten Seite der Gleichung. Im annähernd neutral reagierenden Mineralwasser *Naturell* bestimmt das Hydrogencarbonat den pH-Wert – d. h. auch, dass in diesem Mineralwasser über die genannten 0,2 % an Kohlenstoffdioxid, die im Gleichgewicht als „Kohlensäure“ wirksam werden können, kein „freies“ Kohlenstoffdioxid vorliegt.

Ein Mineralwasser *Naturell* ist auch ein *stilles* Mineralwasser, ein natürliches Mineralwasser, das von Natur aus entweder keine freie Kohlensäure enthält oder dem die Kohlensäure (das Kohlenstoffdioxid) vollständig oder überwiegend entzogen wurde – damit wird bei hohen Calcium- und Magnesiumgehalten auch auf das „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht“ (s. Kap. 2) eingewirkt, mit dem Ergebnis deutlich niedrigerer Gehalte als im Sprudel.

In der *Wasserchemie* wird zwischen *freier Kohlensäure* (physikalisch gelöstem Kohlenstoffdioxid) und *gebundener Kohlensäure* (Summe aus Hydrogencarbonat- und Carbonationen) unterschieden.

EXPERIMENT 1.2:

pH-Verschiebungen beim Erwärmen/Erhitzen eines Mineralwassers

Materialien und Durchführung

Materialien wie in Exp. 1.1, außerdem Heizplatte und Thermometer

Gehalte in mg/l: 1. *Gerolsteiner Sprudel*: Calcium 348 – Magnesium 108 – Natrium 118 – Kalium 11 – Hydrogencarbonat 1816 – Chlorid 40 – Sulfat 38. 2. *Brohler classic*: Calcium 80 – Magnesium 80 – Natrium 370 – Kalium 20 – Hydrogencarbonat 1200 – Chlorid 200 – Sulfat 90.

Der *Sprudel* wird im zur Hälfte gefüllten Becherglas bis auf etwa 60–70 °C erwärmt. Mithilfe des Thermometers werden die beim Erwärmen zunächst am Boden bzw. der Glaswandung anhaftenden Gasblasen aus dem Mineralwasser entfernt.

Nach Erreichen der Temperatur lässt man das Wasser abkühlen und bestimmt dann wie in Exp. 1.1 den pH-Wert.

Dann wird nochmals auf der Heizplatte bis zum Sieden erhitzt. Das Sieden setzt man für 2–3 min fort, lässt dann abkühlen und ermittelt erneut den pH-Wert.

Ergebnisse und Diskussion

Bei einem pH-Wert des frisch abgefüllten *Sprudels* von 5,5 steigt der pH-Wert nach dem Erwärmen auf 7,5 und nach dem Sieden auf 8,5 an. Bereits beim Erwärmen tritt eine Trübung des zuvor klaren Wassers auf. Nach dem Sieden und Abkühlen hat sich am Boden des Glases ein feiner weißer Niederschlag gebildet.

(2. Beispiel: *Brohler classic* – pH 5,5/70 °C: pH 7,0/nach dem Sieden: pH 8,0.)

Die pH-Verschiebungen lassen sich anhand folgender Gleichungen (d. h. auch Gleichgewichtssysteme und deren Verschiebungen) erklären:



Verfolgen wir den Verlauf der Gleichgewichtsverschiebungen im Einzelnen:

Beim Erwärmen wird zunächst das freie (physikalisch gelöste) Kohlenstoffdioxid aus dem Wasser entfernt – nach Gl. (1.3) verschiebt sich das Gleichgewicht nach links, die Oxoniumionen-Konzentration nimmt ab, der pH-Wert steigt an.

Beim Sieden kann nun das (den pH-Wert und das System bestimmende) Hydrogencarbonation zersetzt werden – Kohlenstoffdioxid wird aus je zwei dieser Ionen freigesetzt (und aus dem System entfernt) und es entstehen jetzt Carbonationen. Carbonationen reagieren wieder hydrolytisch mit Wasser und bilden in einem weiteren Gleichgewichtssystem dann auch Hydroxidionen, wodurch der pH-Wert nach dem Sieden nochmals angestiegen ist.

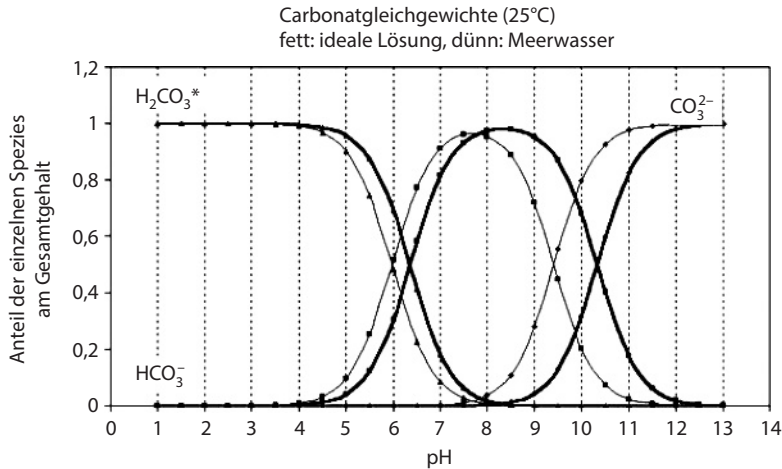


Abb. 1.7 Abhängigkeit des pH-Wertes vom Anteil an Kohlensäure.

Im Diagramm ist in Abhängigkeit vom pH-Wert jeweils der Anteil an *Kohlensäure*, *Hydrogencarbonat*- bzw. *Carbonationen* aufgetragen – die dünn gezeichnete Linie entspricht dem Verlauf in einer Salzlösung (hohe Elektrolytkonzentration) wie dem Meerwasser.

Die Trübung (bzw. Bildung des Niederschlags) ist auf die Entstehung von Calciumcarbonat zurückzuführen, die im Kap. 2 näher behandelt wird.

Dieser *grundlegende Versuch zur pH-Verschiebung* lässt sich auch mit anderen Mineralwässern durchführen. Die Ergebnisse der pH-Änderungen lassen sich anhand der Angaben über die Inhaltsstoffe diskutieren. Bei geringen Hydrogencarbonat- sowie Natriumgehalten kann der schwach alkalische pH-Wert nicht erreicht werden, wenn diese Ionen durch die Calcium- und Magnesiumionen beim Erhitzen als Carbonate gebunden (gefällt) werden (siehe zu diesem Thema auch in Abschn. 2.1).

Eine Übersicht über die Gehalte deutscher Mineralwässer ist zu finden unter www.quellenatlas.eu (Link: Mineralwasser-Analysen/pdf-Datei: *Wasseranalysen D*).

Als Beispiel für ein Mineralwasser mit niedriger Hydrogencarbonatkonzentration wurde das *Steinsieker* ausgewählt.



DIE QUELLE DER SCHÖNHEIT

Abb. 1.8 Markenzeichen des Steinsieker Brunnens (seit 1850 bekannt, zwischen Teutoburger Wald und Wiehengebirge bei Löhne gelegen – seit 1984 zur Brohler Mineral- und Heilbrunnen GmbH; Bildquelle <http://www.steinsieker.de/handel/logo/>).

EXPERIMENT 1.3:

pH-Verschiebung nach dem Erhitzen eines Calcium-Sulfat-Mineralwassers

Materialien

Das Calcium-Sulfat-Mineralwasser enthält folgende Inhaltsstoffe und ist deklariert als: *Natürliches Mineralwasser. Mit Kohlensäure versetzt. Aus der Steinsieker Quelle.*

Konzentrationen in g/l (!): Calcium 0,63 – Magnesium 0,04 – Kalium 0,002 – Natrium 0,02 – Chlorid 0,13 – Sulfat 1,36 – Hydrogencarbonat 0,24 – Kieselsäure 0,034.

pH-Indikatorstäbchen 2,0–9,0 bzw. 5,0–10,0; 50 ml-Becherglas, Heizplatte

Durchführung

In einem halb mit Mineralwasser gefüllten 50 ml-Becherglas wird zunächst der pH-Wert des Wassers bestimmt.

Dann erwärmt man das Wasser auf ca. 70 °C, kühlt ab und bestimmt erneut den pH-Wert.

Zum Abschluss des Versuches erhitzt man bis zum Sieden und lässt das Wasser danach noch etwa 2–3 min weitersieden. Nach dem Abkühlen wird der pH-Wert erneut ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Der pH-Wert des frisch aus der Flasche entnommenen Mineralwassers beträgt **5,0**.

Er liegt damit um 0,5 pH-Einheiten niedriger als derjenige der zuvor geprüften Mineralwässer mit höheren Hydrogencarbonatgehalten. Dieser Unterschied macht deutlich, dass das Kohlenstoffdioxid als Säurebildner im Wasser eine stärkere Wirkung ausübt – denn das Hydrogencarbonat würde das Gleichgewicht in Gl. (1.3) nach links verschieben.

Nach dem Erwärmen ist der pH-Wert auf **6,0–6,5** angestiegen. Nach dem Sieden erhöht er sich nochmals auf pH **6,5–7,0**. Außerdem tritt eine geringe Trübung ein, und nach dem Abkühlen schwimmen auf der Oberfläche feine weiße Partikel.

Sieht man sich die Zusammensetzung dieses Mineralwassers (s. o.) an, so wird Folgendes deutlich:

Die aus der geringen Konzentration an Hydrogencarbonat nach der Zersetzung (s. Gl. (1.4)) entstandenen Carbonationen reichen nicht aus, um das Calcium vollständig zu fällen. Es steht also nicht wie in dem Exp. 1.2 ein Überschuss an Carbonationen zur Verfügung, durch dessen Hydrolyse (Gl. (1.5)) sich ein pH-Wert deutlich über 7 ergeben würde (wie in den Beispielen in Exp. 1.1 und 1.2).

EXPERIMENT 1.4:

pH-Verschiebung nach dem Erhitzen eines gering mineralisierten Mineralwassers

Materialien

Gering mineralisiertes Mineralwasser – Marke *Saskia Quelle Löningen* (Anbieter Discounter) *classic: Natürliches Mineralwasser mit Kohlensäure versetzt*. Inhaltsstoffe in mg/l: Na 13,8 – Ca 28,0 – Mg 2,9 – Cl 33,0 – SO₄ 40,8.

pH-Teststäbchen pH 0–6 bzw. 2,0–9,0; kleines Becherglas, Heizplatte

Durchführung

Zunächst wird der pH-Wert des Mineralwassers bestimmt – nach dem Eintauchen (2 s) sofort ablesen (Farbvergleich mit der Skala). Dann erhitzt man etwa 20 ml bis zum Sieden und lässt das Wasser danach noch weitere 2–3 min sieden. Nach dem Abkühlen (unter fließendem kaltem Wasser) wird erneut der pH-Wert ermittelt.

Ergebnisse

Der pH-Wert des kohlensäurehaltigen Wasser liegt bei **4,0**. Nach dem Sieden und Abkühlen wird eine Erhöhung des pH-Wertes auf etwa **5,0** festgestellt.

Diskussion und Erläuterungen

Zunächst erstaunt, dass die Etikettierung keine Angabe zum Gehalt an *Hydrogencarbonat* enthält. Um zu klären, ob die Angaben vollständig sind, wird eine *Ionenbilanzierung* durchgeführt.

Dafür sind die *Umrechnungen* der Massenkonzentrationen in *Äquivalentkonzentrationen* in meq erforderlich – mit

Na 23,0 – Ca 80,2 – Mg 48,6 – Cl 35,5 – SO₄ 192 (als Atom- bzw. Molgewichte).

Die Umrechnung der Massenkonzentrationen in Äquivalentkonzentrationen ergibt:

Na: 13,8 mg/l/0,6 meq/l

Ca: 28,0 mg/l/0,35 meq/l

Mg: 2,9 mg/l/0,06 meq/l

Summe (Kationen): 1,01 meq/l

Cl: 33,0 mg/l/0,93 meq/l

SO₄: 40,8 mg/l/0,2 meq/l

Summe (Anionen): 1,13 meq/l

Der Vergleich zeigt eine Differenz von etwa 10 %, entsprechend 0,12 meq/l, denen 6,1 mg/l an HCO₃ entsprechen.

Vergleicht man die Ergebnisse der pH-Bestimmungen, so fällt im Unterschied zu den Bestimmungen aus Exp. 1.1 zunächst der deutlich niedrigere pH-Wert des kohlensäurehaltigen Mineralwassers (im Vergleich zum *Sprudel*) pH **4,0** (anstelle von 5,5) auf. Er

erklärt sich daraus, dass eine *Pufferwirkung* (s. Abschn. 1.4) durch höhere Anteile an (gebundenen) Hydrogencarbonationen fehlt (s. Gl. (1.4)) und das Gleichgewicht nach Gl. (1.3) voll wirksam werden kann.

Der zweite überraschende Effekt ist die nur geringe pH-Erhöhung nach dem Sieden, nachdem die freie Kohlensäure, das gelöste Kohlenstoffdioxid, als Gas entfernt wurde – auf nur pH 5,0.

Dieser pH-Wert zeigt die *Hydrolyse* an, die durch die dominierenden Erdalkaliionen (als die Bestandteile schwacher Basen) nach folgender Gleichung erfolgt:



An diesem Beispiel lässt sich somit eine weitere wichtige Gleichgewichtsreaktion, die Hydrolyse von Kationen, erkennen, die zu schwach dissoziierten Basen führt.

Der möglicherweise (auch ohne deklariert zu sein) vorhandene sehr geringe Gehalt an Hydrogencarbonat (als Salze einer der Kationen im Mineralwasser aus dem Ursprungsgestein in Lösung gegangen) spielt hier offensichtlich keine Rolle.

Sodawasser Unter *Sodawasser* versteht man in Deutschland heute ein Tafelwasser, das mindestens 570 mg Natriumhydrogencarbonat enthält. Dadurch schmeckt es leicht nach Lauge. Somit sind alkalische Mineralwässer ebenfalls *Sodawässer*.

Bekannte Sodawässer kommen aus *Fachingen* und aus den böhmischen Quellen von *Karlsbad*, *Marienbad* sowie dem französischen *Vichy*.

1826 soll der ungarische Benediktinerpater Ányos Jedlik (1800–1895), Physiker und Erfinder, auch Professor an der Universität in Budapest, zur Überraschung seiner Mitbrüder künstliches Sodawasser (auch zur Behandlung von Cholera-kranken) hergestellt haben. Er entwickelte die *Siphonflasche*: Eine zu etwa 70 % mit Leitungs- oder stillem Wasser gefüllte Flasche, luftdicht verschlossen, wird durch ein Gasventil mit CO_2 unter Druck gesetzt. Es löst sich umso mehr, je niedriger die Temperatur des Wassers ist (s. Abbildung).

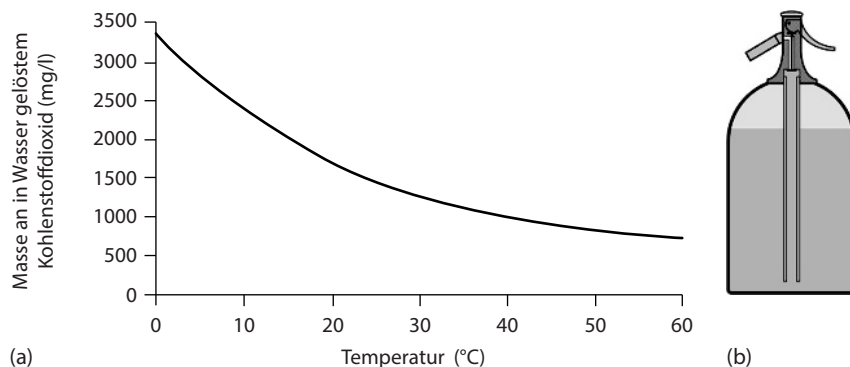


Abb. 1.9 (a) T -abhängige Löslichkeit von CO_2 in Wasser (mg/l), (b) Siphonflasche.

Da der Behälter unter Druck steht, kann das Sodawasser nach dem Befüllen durch ein Steigrohr nach außen gelangen, wenn man den am Siphon angebrachten Verschlusshebel öffnet.

Bereits 1772 gelang dem französischen Chemiker Joseph Priestley die erste Herstellung eines Sodawassers. Er leitete Schwefelsäure in eine kalkhaltige (calcium-carbonathaltige) Lösung und löste das dabei entstandene Kohlenstoffdioxid in einem Becher mit Wasser. Darüber berichtete er in seinen *Observations on Different Kinds of Air* [7].

EXPERIMENT 1.5: pH-Verschiebung nach dem Zusatz von Natron (NaHCO_3) zu einem Trink- bzw. Mineralwasser

Materialien

pH-Stäbchen pH 2,0–9,0, 50 ml-Becherglas oder -Weithals-Erlenmeyerkolben, Natron (Natriumhydrogencarbonat), Teelöffel

Durchführung

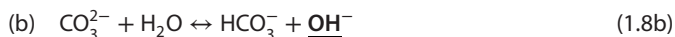
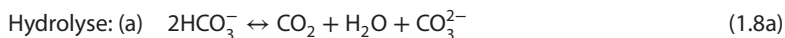
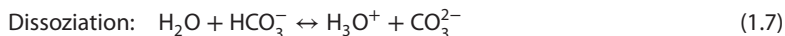
In je 50 ml Leitungswasser bzw. Mineralwasser (mit Kohlensäure versetzt) wird jeweils zunächst der pH-Wert ermittelt. Dann löst man jeweils einen halben Teelöffel Natron und bestimmt nochmals den pH-Wert.

Ergebnisse und Diskussion

Die pH-Werte vom Leitungswasser bzw. Mineralwasser betrugen **6,5** bzw. **5,5**.

Nach dem Lösen des Natriumhydrogencarbonats stiegen sie auf pH **7,0** bzw. **8,0** an. Der Anstieg der pH-Werte, Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration, Zunahme der Hydroxidionenkonzentration, lässt sich qualitativ aus der Verschiebung von Gleichgewichten erklären.

Das Hydrogencarbonation ist eine sehr schwache Säure, d. h., nur ein geringer Anteil befindet sich infolge der Dissoziation auf der rechten Seite der Gleichung:



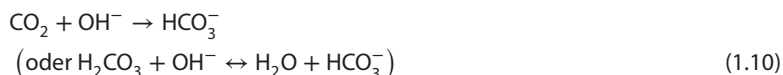
Es handelt sich um ein System mit einander verbundener (gekoppelter) Gleichgewichte, von denen das letztere (Gl. (1.8b)) den pH-Wert bestimmt. In Gl. (1.8a) wurde auf der linken Seite das für die Hydrolyse erforderliche Wasser weggelassen, da dabei wiederum Wasser (rechte Seite) entsteht. Um den Vorgang zu verdeutlichen, müssten links ein Molekül H_2O und rechts zwei Moleküle H_2O stehen:



(vereinfacht, wie in der Mathematik „gekürzt“ zur Gl. (1.8a) oben).

Im Beispiel des Experiments war die Konzentration des Hydrogencarbonats in den 50 ml Wasser jedoch relativ hoch. Damit spielt die *Hydrolyse* eine größere Rolle – der pH-Wert im Leitungswasser steigt infolge der gebildeten Hydroxidionen an.

Im Mineralwasser jedoch steigt er weniger hoch an, weil hier infolge der hohen CO_2 -Konzentration das Gleichgewicht mehr nach rechts verschoben ist – bzw. ein Teil der durch Hydrolyse gebildeten Hydroxidionen sich mit dem physikalisch gelösten CO_2 umsetzt (verbraucht wird).



Die gebildeten Hydrogencarbonationen gehen wieder in die zuvor beschriebenen Gleichgewichtssysteme ein – insgesamt also schon ein sehr kompliziertes System, dass hier zur Vereinfachung auf die Gl. (1.9) reduziert wurde!

Auch ohne quantitative Berechnungen, für die auch alle Konzentrationen bekannt sein müssten, kann man aus der qualitativen Betrachtung der Gl. (1.8) und (1.9) trotzdem verstehen, warum sich der pH-Wert durch die hohe Konzentration des gelösten Natrons bzw. der Hydrogencarbonationen mehr oder weniger erhöht.

Das Beispiel soll auch in das (zugegeben manchmal schwierige) *Denken* (und *Verstehen*) in (von) *chemischen Gleichgewichten* einführen.

EXPERIMENT 1.6: pH-Verschiebung nach dem Zusatz von Soda (Natriumcarbonat) zu einem Trink- bzw. Mineralwasser

Materialien

pH-Stäbchen pH 5,0–10,0, 50 ml Becherglas, Waschsoda (Natriumcarbonat), Teelöffel

Durchführung

In jeweils 50 ml Wasser, dessen pH-Wert zunächst bestimmt wurde, wird etwa ein halber Teelöffel Soda gelöst und danach wieder der pH-Wert ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

pH-Wert des Leitungswassers: **6,5** des Mineralwassers: **5,5**.

Nach dem Lösen des Natriumcarbonats (als kalziniertes Soda, d. h. wasserfreies Natriumcarbonat) steigt er im Trinkwasser auf **pH 10,0**. Bei der Zugabe von Soda zum Mineralwasser tritt eine starke Gasentwicklung auf. Danach hat sich der pH-Wert auf **8,5** eingestellt.

Im Trinkwasser kann das Gleichgewicht nach Gl. (1.5) ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) weitgehend nach rechts verschoben werden – daher der hohe pH-Wert.

Im Mineralwasser setzt sich dagegen die hinzugefügte Menge an Carbonationen zunächst wie folgt um, wobei Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird – es gilt zunächst die Gl. (1.3) ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$). Es findet eine Neutralisation von Oxonium- und Hydroxidionen (aus den Gln. (1.3) und (1.5)) statt, die Konzentration an Hydrogencarbonationen erhöht sich, sodass das Gleichgewicht sich in Gl. (1.3) nach links verschiebt. Da das Mineralwasser an CO_2 gesättigt, ja übersättigt ist, wird das Gas freigesetzt – **Löslichkeiten 0 °C: 3,3 g / 20 °C: 1,7 g CO_2** .

Ohne eine Betrachtung der einzelnen Gleichgewichte lässt sich dieser Vorgang auch wie folgt (vereinfacht) formulieren:



Erst wenn diese Reaktion weitgehend vollständig abgelaufen ist, d. h. die Oxoniumionen aus Gl. (1.3) verbraucht sind, sodass das Gleichgewicht $c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+}$ gilt (pH etwa 7), kann dann das Gleichgewicht nach Gl. (1.5) wirksam werden, d. h., es entsteht eine höhere c_{OH^-} als c_{H^+} .

1.2.2

Backpulver und Backtriebmittel – pH-Einstellungen nach der Zugabe von Wasser

Backpulver besteht aus einer CO_2 -Quelle und einem Säuerungsmittel (Säureträger). Als Trennmittel, um eine vorzeitige Reaktion beider Substanzen durch Feuchtigkeit zu vermeiden, wird in der Regel eine Stärke (zur Bindung von Feuchtigkeit) zugesetzt.

Als CO_2 -Quelle wird am häufigsten *Natron* (Natriumhydrogencarbonat), als Säureträger entweder Dinatriumdihydrogendiphosphat (E 450) oder Kaliumhydrogentartrat (E 336) verwendet.

Im folgenden Experiment wird die pH-Einstellung am Beispiel zweier unterschiedlicher Backpulver, sowohl bei Raum- als auch Backtemperatur bestimmt.



Abb. 1.10 Backpulver (Foto G. Schwedt).

EXPERIMENT 1.7: pH-Einstellungen bei verschiedenen Backpulvern

Materialien

pH-Teststäbchen pH 0–6,0, pH 2,0–9,0, pH 5,0–10,0, hohe Schnappdeckelgläser, kleiner Löffel, 50 ml-Bechergläser, Heizplatte, Backpulver mit Phosphat, Weinstein-Backpulver

Durchführung

Der Boden des Schnappdeckelglases wird 2–3 mm hoch mit dem jeweiligen Backpulver gefüllt. Dann gießt man etwa 5 cm hoch Leitungswasser hinzu und schwenkt das Glas kurz um, sodass eine gleichmäßige milchige Suspension entsteht.

Der pH-Wert des verwendeten Leitungswassers wird zunächst ermittelt.

1. *Phosphathaltiges Backpulver*: Nach der Zugabe von Wasser bilden sich rasch zahlreiche Gasblasen. Man wartet die Entwicklung so lange ab, bis sich die Stärke abzusetzen beginnt – der obere Rand der milchigen Flüssigkeit wird heller. Dann bestimmt man den pH-Wert.
2. *Weinstein-Backpulver*: Nach der Zugabe von Wasser treten im Vergleich zum phosphathaltigen Backpulver weniger Gasblasen bei Raumtemperatur auf.

Beide Suspensionen werden jeweils in ein Becherglas gegeben und dann auf der Heizplatte bis auf etwa 50 °C erwärmt, sodass noch keine Verkleisterung der Stärke eintritt. Man beobachtet, dass sich aus dem Weinstein-Backpulver wesentlich mehr Gasblasen entwickeln als aus dem phosphathaltigen Backpulver.

Ergebnisse und Diskussion

Die Wirkung von Backpulvern, die im Backofen oder Waffeleisen zusammen mit einem Teig eingesetzt werden, besteht darin, dass sich mit Feuchtigkeit durch Hitze unter Bildung kleiner Gasblasen Teige auflockern.

Im Versuch wies das verwendete Leitungswasser einen pH-Wert von 6,5 auf.

Nach der Zugabe von Wasser wurde kein pH-Anstieg für beide Backpulver festgestellt. Der deutliche Unterschied besteht jedoch in der Temperaturabhängigkeit der Reaktion:

Wird bereits bei Raumtemperatur aus dem klassischen phosphathaltigen Backpulver der größte Teil des CO₂ freigesetzt, so ist dies beim Weinstein-Backpulver erst bei höherer Temperatur der Fall.

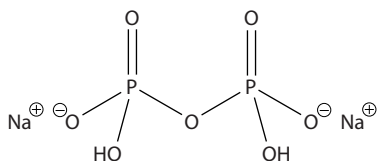
In beiden Fällen jedoch liegt offensichtlich das Natriumhydrogencarbonat im Überschuss vor, was aus dem Anstieg des pH-Wertes auf (in beiden Fällen) pH 7,5 nach dem Erwärmen schließen lässt.

Die allgemeine Reaktion lautet:



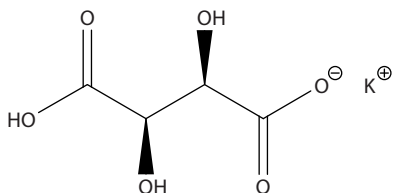
Die Säureträger sind:

Klassisches Backpulver: *Dinatriumdiphosphat* Na₂H₂P₂O₇



S 1.1 Dinatriumdihydrogendiphosphat.

Weinstein-Backpulver: *Monokaliumtartrat* KOOC–CH(OH)–CH(OH)–COOH (H: dissoziierbarer Wasserstoff der Säureträger).



S 1.2 Monokaliumtartrat.

Das saure Phosphat verfügt über zwei als Protonen abspaltbare H-Atome, liefert somit zwei hydratisierte Wasserstoffionen, das Monokaliumsalz der Weinsäure dagegen nur ein Wasserstoffion, das auch erst bei höheren Temperatur vollständig dissoziiert, wie die unterschiedliche Gasblasenentwicklung gezeigt hat. Die Mischungsverhältnisse sind aber offensichtlich so gewählt, dass in beiden Backpulvern am Ende der Reaktion – nach der Einstellung eines Gleichgewichtes – gleiche pH-Werte auftreten. Der Überschuss an Hydrogencarbonat kann dann nach Gl. (1.4) auch bei höherer Temperatur zum Carbonat zersetzt werden, wodurch der pH-Wert nochmals ansteigt (er begünstigt übrigens die beim Backprozess so wichtigen Bräunungsreaktionen).

EXPERIMENT 1.8: pH-Werte der Lösungen der Backtriebmittel Natron und Hirschhornsalz

Materialien

Zwei 30 ml-Bechergläser (mit Volumenmarkierung), Natron (Natriumhydrogencarbonat) als Haushaltsnatron, Hirschhornsalz (als Backtriebmittel), Spatellöffel, pH-Teststäbchen 2,0–9,0

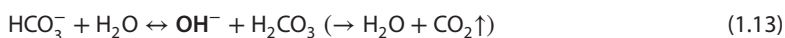
Durchführung

Je 1–2 Spatellöffel Natron bzw. Hirschhornsalz werden in 20 ml Wasser gelöst. Dann bestimmt man die pH-Werte.

Ergebnisse und Erläuterungen

In beiden Lösungen wurden pH-Werte von 8,0 ermittelt (die Ergebnisse können je nach Konzentration der Salze etwas von dem angegebenen pH-Wert abweichen).

In wässriger Lösung gilt:



Der pH-Wert des Hirschhornsalzes, das hauptsächlich aus Ammoniumhydrogencarbonat besteht, lässt sich wie folgt erklären:

Das Ammoniumion ist eine schwache Kationsäure:



sodass Ammoniumsalze starker Säuren, bei denen das Anion keine pH bestimmende Wirkung hat, schwach sauer reagieren (1 mol/l Ammoniumchlorid pH 4,63). Im Hirschhornsalz liegt zwar überwiegend das Hydrogencarbonat vor, meist sind jedoch auch

geringe Gehalte von Carbonat vorhanden, welche die schwach alkalische Reaktion verursachen. Die schwach saure Reaktion durch das Ammoniumion wird durch die Bildung von Hydroxidionen aus den Hydrogencarbonationen aufgehoben (s. auch in Abschn. 1.4 Puffersysteme).

Bei diesen beim Backen als Triebmittel verwendeten Salzen spielen somit komplexe Gleichgewichtsreaktionen eine den pH-Wert bestimmende Rolle. Beim Backen werden sie erhitzt. Hirschhornsalz zerfällt in Ammoniak, Wasser und Kohlenstoffdioxid, die aus dem Teig entweichen.

1.2.3

Von Brausepuver/Brausetablette bis zu Sauren Früchtchen

Brausetablette und Brausepulver sind keine Kinder unserer Zeit. Bereits im 19. Jahrhundert wurde *Brausepulver* hergestellt. 1858 berichtete der Königlich-Sächsische Hofrat und Professor der Chemie an der Königl. Akademie für Forst- und Landwirte zu Tharandt (bei Dresden) Julius Adolph Stöckhardt (1809–1886) in seiner *Schule der Chemie* [8] unter dem Stichwort „Doppelt kohlensaures Natron“ (Natriumhydrogencarbonat):

„Um *Brausepulver* herzustellen, verreibt man 2 Theile Weinsteinsäure und 3 Theile zweifach kohlensaures Natron mit einander. Wirft man dieses Gemisch in Wasser, so bildet sich weinsteinsaures Natron und die Kohlensäure entweicht. Die jetzt so verbreiteten *getheilten Brausepulver* enthalten gewöhnlich 20 Gran feingeriebene Weinsteinsäure in weißem Papier und 30 Gran feingeriebenes doppelt kohlensaures Natron in rother oder blauer Papierkapsel.“

In *Meyers Konversationslexikon* (um 1895, [9]) ist über *Brausepulver* u. a. zu lesen:

„Die Wirksamkeit und Haltbarkeit ist davon abhängig, daß es aus scharf getrockneten Substanzen gemischt und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Zur Benutzung schüttet man einen gehäuften Theelöffel voll B. in ein reichlich zur Hälfte mit Wasser gefülltes Glas, rührt einmal um und trinkt möglichst schnell während des Brauens.

Sobald das Pulver mit Wasser in Berührung kommt, wird das doppelkohlensaure Natron durch die Weinsäure zersetzt, die letztere verbindet sich mit dem Natron und die Kohlensäure entweicht gasförmig unter lebhaftem Schäumen und Brausen. Da hierbei sehr viel Kohlensäure verloren geht und man das B. hauptsächlich der Wirkung der Kohlensäure halber genießt, so ist es bei weitem zweckmäßiger, das Pulver trocken in den Mund zu nehmen und mit Wasser hinunterzuspülen. B. zersetzt sich beim Aufbewahren schnell, weil es begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht...“

Seit 1925 wird in Deutschland ein Brausepulver mit dem Markennamen *Ahoj-Brause* (Seemannsruf ahoi) hergestellt und in Tütchen verkauft. Ursprünglicher Hersteller war die Firma *Frigeo* (Remshalden). Der Stuttgarter Kaufmann Theo-

dor Beltle sen. (geb. 1886) entwickelte das Produkt und gründete zusammen mit Robert Friedel die Firma Frigeo (heute zum Süßwarenunternehmen Katjes gehörig). Später wurde das Gemisch auch in Tablettenform angeboten – als Variante des Brausepulvers.



Abb. 1.11 Ahoj-Friedel-Brause (mit freundlicher Genehmigung von Katjes).

Heute gilt allgemein, dass als CO_2 -liefernde Komponenten neben Natriumhydrogencarbonat auch Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat Verwendung finden können. Die Säuerungsmittel können neben Weinstein vor allem die Weinsäure selbst oder Citronen- bzw. auch Äpfelsäure sein.

Für die Umsetzung der Citronensäure mit Natriumhydrogencarbonat gilt folgende Gleichung:



Brausetabletten werden für Nahrungsergänzungsmittel (Vitamin-/Mineralstoffpräparate), zur Medikamenteneinnahme und z. B. auch zur Reinigung von Zahnprothesen verwendet.

EXPERIMENT 1.9: pH-Einstellung beim Lösen einer Brausetablette

Materialien

Brausetablette (Beispiel: *sport Brausetablette*), pH-Stäbchen 2,0–9,0, 50 ml Becherglas

Durchführung

Ein Viertel einer Brausetablette wird in 50 ml Leitungs-/Trinkwasser gegeben (Anleitung zur gewählten Brausetablette: 1 Tablette in 200 ml Wasser lösen). Sofort nach dem Beginn des Auflösend (unter starkem Brausen) wird der pH-Wert bestimmt. Dann wartet man, bis sich die Tablette vollständig aufgelöst hat und keine Gasblasen auf der Oberfläche der (in diesem Fall) schwach getrübbten Lösung mehr auftreten. Abschließend wird nochmals der pH-Wert ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei einem pH-Wert von 6,5 des verwendeten Trinkwassers ist er in der Phase des „Aufbrausens“, der intensiven Entwicklung von Kohlenstoffdioxid, auf 4,0. Nachdem sich die Brausetablette vollständig aufgelöst hat und keine Gasblasen mehr sichtbar sind, wird ein pH-Wert von 4,5 festgestellt. Die Lösung bleibt auch nach Beendigung der Gasentwicklung getrübt, da der Tablette Stärke zugemischt ist. Diese hat die gleiche Funktion wie im Backpulver, nämlich die vorzeitige Reaktion bei Feuchtigkeitzutritt zu verhindern.

In der beispielhaft verwendeten Brausetablette ist als Säurebildner die *Citronensäure* angegeben. Als Inhaltsstoff ist außerdem *Vitamin C*, also die *Ascorbinsäure* vorhanden. Das Kohlenstoffdioxid liefert zwei Zutaten: *Natriumhydrogencarbonat* und *Magnesiumcarbonat*.

Der zunächst niedrigere pH-Wert ist auf die gesättigte (sogar übersättigte) Lösung von Kohlenstoffdioxid zurückzuführen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem der pH-Wert um etwa 0,5 Einheiten höher, die Wasserstoffionenkonzentration somit um eine halbe Zehnerpotenz niedriger ist.

Brausebonbons und Saure Früchte Im folgenden Experiment werden zwei unterschiedliche Produkte, die zum direkten Verzehr und nicht zum Auflösen in Wasser bestimmt sind, auf die pH-Änderungen im Trinkwasser getestet. Es handelt sich um die bereits genannte *Ahoj-Brause* in Form von *Brausebonbons* und um ein relativ neues *Dextro Energy*-Produkt, das im Untertitel mit der Bezeichnung *Schulstoff* wirbt.

Die Zutaten sind wie folgt angegeben:

Dextro Energy Schulstoff: Dextrose (83 %), Maltodextrin, Säuerungsmittel (Citronensäure), Säureregulator (Natriumhydrogencarbonat), Trennmittel (Magnesiumsalze von Speisefettsäuren), Aroma.

Brausebonbons (Frigeo) Ahoj-Brause (Zitrone): Zucker, Maltodextrine, Säuerungsmittel L(+)-Weinsäure und Citronensäure, Natriumhydrogencarbonat, Trennmittel Mono- und Diglyceride von Speisefettsäuren, Glukosesirup, Stärke, Aroma, Farbstoff E 160c [E 160c: Paprika-Extrakt].

EXPERIMENT 1.10: Brausebonbons im Wasserbad

Materialien

Trink-/Wasser)glas, die beiden genannten Produkte, pH-Stäbchen 2,0–9,0

Durchführung

Das Glas wird zur Hälfte mit Trink-/Leitungs)wasser gefüllt, dessen pH-Wert bekannt ist bzw. bestimmt wurde. Dann fügt man jeweils ein Bonbon hinzu. Zunächst beobach-

tet man die eintretende Reaktion und nach etwa 2–3 min ermittelt man den pH-Wert. Dann lässt man das Glas unter mehrmaligem Umschwenken – in jeweils 1–2 min Abstand – stehen und bestimmt abschließend nach etwa 10 min nochmals den pH-Wert.

Beobachtungen und Ergebnisse

Bei einem pH-Wert des Trinkwassers von 6,5 erniedrigt sich der pH-Wert auf Werte von **6,0** (*Dextro Energy*) bzw. **5,5** (*Brausebonbon Ahoj*). Man beobachtet nur eine geringe bzw. auch langsame Bildung kleiner Gasblasen; das Brausebonbon hält die Gasblasen zunächst an seiner Oberfläche fest, wodurch es auch über dem Boden des Glases schwebt („aufschwimmt“).

Nach 10 min wird ein End-pH-Wert von **4,5** für beide Produkte ermittelt.

Erläuterungen

Der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Produkte besteht vor allem in den *Säuerungsmitteln* – Citronensäure bzw. L(+)-Weinsäure und Citronensäure. Beide Produkte enthalten wie auch das Backpulver und die Brausetabletten Trennmittel, um eine vorzeitige Reaktion zwischen Säuerungsmittel und Natriumhydrogencarbonat durch Feuchtigkeit zu verhindern. Beim Brausebonbon mit den zwei Säuren tritt die pH-Erniedrigung schneller ein; die End-pH-Werte unterscheiden sich nicht, da nach 10 min offensichtlich eine Sättigung des

Wassers durch Kohlenstoffdioxid und damit auch ein *Gleichgewicht* erreicht wird.

EXPERIMENT 1.11: Saure Früchte

Bei der als *Saure Früchte* bezeichneten *Süßware* handelt es sich um *Gummibonbons* aus Gelatine mit folgenden *Säuerungsmitteln*: Citronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure – und einem Säureregulator: Calciumcitrate.

Die drei organischen Säuren weisen unterschiedliche Dissoziationskonstanten auf:

- Äpfelsäure (Hydroxybernsteinsäure; 2-Hydroxybutan-1,4-disäure) E 296 – pK_{s1} : 3,46; pK_{s2} : 5,10
- Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure; 2-Hydroxypropansäure) E 270 – pK_s : 3,90
- Citronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure) E 330 – pK_{s1} : 3,13; pK_{s2} : 4,76; pK_{s3} : 6,4.

Von diesen drei Säuren bestimmt die Citronensäure mit dem niedrigsten pK_s -Wert, somit der stärksten Dissoziation der ersten Stufe, den pH-Wert in wässriger Lösung.

Bei der Citronensäure handelt es sich um eine mehrbasige Säure, sie kann durch Protonenübertragung vom Wasser drei Oxoniumionen bilden. Daher existieren auch mehrere Salze.

Materialien

Saure Frucht (beispielsweise fast farblos oder gelb), kleines Becherglas, dest. Wasser, Citronensäure krist.

pH-Indikatorstäbchen pH 0–6,0 bzw. pH 2,0–9,0

Durchführung

Eine *saure Frucht* wird im Becherglas mit dest. Wasser bedeckt.

Man stellt sofort bzw. innerhalb weniger Minuten nach einmaligem Umschwenken den pH-Wert fest und ermittelt ihn (nach mehrmaligem Umschwenken des Glases) noch einmal nach etwa 1 h.

Zum Vergleich löst man einen kleinen Spatellöffel Citronensäure in ca. 20 ml dest. Wasser und bestimmt ebenfalls den pH-Wert der Lösung.

Ergebnisse und Erläuterungen

Sofort nachdem sich von der *sauren Frucht* ein wenig der Substanzen von der Oberfläche im Wasser gelöst hat, wird ein pH-Wert von 4,5 ermittelt, der nach 1 h auf pH 3,0 sinkt.

Die pH-Erniedrigung verdeutlicht den langsam verlaufenden *Lösungsvorgang* der zum Teil in der Gelatine eingeschlossenen Säuren.

Die Lösung der reinen Citronensäure ist noch saurer – der pH-Wert beträgt 1,5 bis 2,0. Da es sich bei dem Produkt um ein komplexes Gemisch aus Säuren und auch Fruchtextrakten handelt und wahrscheinlich auch nur ein geringer Anteil an Citronensäure in Lösung geht, wird dieser pH-Wert nicht erreicht. Auch trägt der Säureregulator bei, der auch hier an einem *Puffersystem* (s. Abschn. 1.4) beteiligt sein kann. Handelt es sich beispielsweise um ein Trinatriumcitrat, so kann dieses Salz infolge der geringen Dissoziation der dritten Stufe der Citronensäure auch Oxoniumionen binden.

EXPERIMENT 1.12: Orangendragees im Wasserbad**Materialien**

Orangendragees (tictac®) mit *Säuerungsmittel L(+)-Weinsäure* (...) und *Ascorbinsäure*, kleines Schnappdeckelglas, dest. Wasser, pH-Indikatorstäbchen 0–6,0 bzw. 2,0–9,0

Durchführung

Ein Dragee wird in dem zur Hälfte mit dest. Wasser gefüllten und verschlossenen Gläschen 30 s kräftig geschüttelt. Dann bestimmt man den pH-Wert. Danach schüttelt man noch mehrmals kräftig, bis eine intensiv getrübe Suspension entstanden ist, und ermittelt abschließend erneut den pH-Wert.

Beobachtungen und Erläuterungen

Der pH-Wert nach 30 s Schütteln beträgt **4,0**.

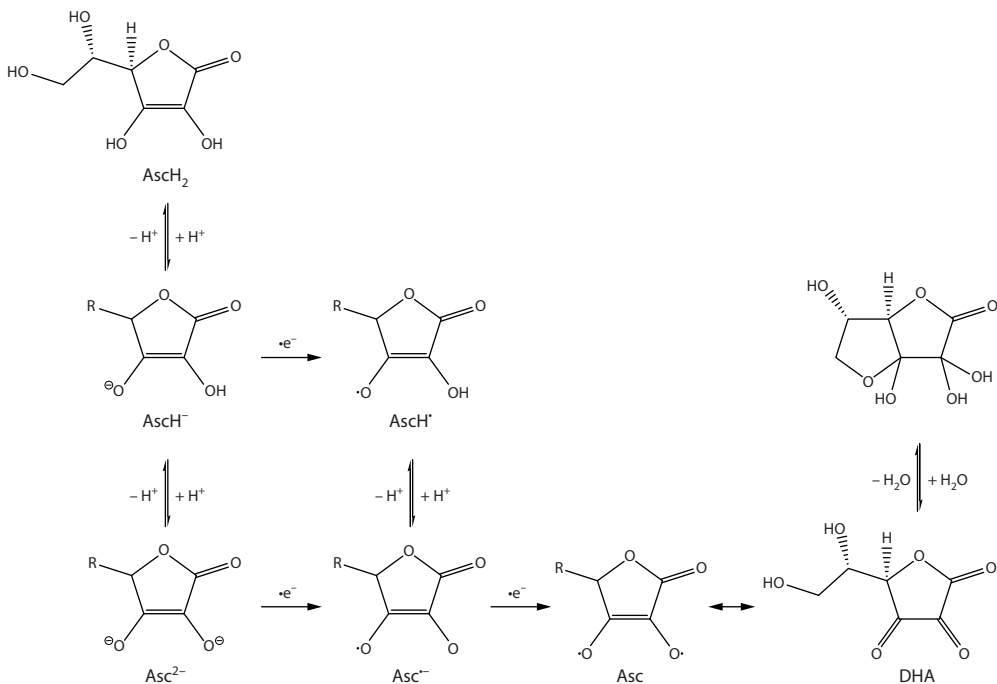
Die Weinsäure (2,3-Dihydroxybutan-1,4-disäure) E 353 ist eine zweibasige Säure mit pK_{s1} : 2,98 und pK_{s2} : 4,34 – s. auch Exp. 1.8 (Weinstein-Backpulver).

In der ersten Dissoziationsstufe ist sie noch stärker dissoziiert als die Citronensäure (s. Exp. 1.10).

Nach häufigerem und kräftigem Schütteln ist eine stark getrübe Suspension (Lösung) entstanden, und das Dragee hat sich weitgehend aufgelöst. Der pH-Wert beträgt jetzt **3,0**.

Die Dragees sind mit einem Naturharz, dem Carnaubawachs umhüllt, daher löst sich anfangs nur wenig von der darunter enthaltenen Weinsäure bzw. auch Ascorbinsäure.

Die Ascorbinsäure hat hier die Funktion des Antioxidationsmittels (Schutz von gegen Sauerstoff empfindlichen Aromastoffen). Ihr pK_{s1} -Wert beträgt 4,02 (stärker sauer als Essigsäure – s. folgendes Experiment).



S 1.3 Ascorbinsäure.

Dissoziationsgleichgewicht der Ascorbinsäure, die zwei acide Wasserstoffatome enthält, von denen nur ein Wasserstoff infolge der Protonenübertragung (s. folgendes Experiment) auf ein Wassermolekül den sauren pH-Wert verursacht.

Durch das kräftige Schütteln wird jedoch von einem große Anteil der Ascorbinsäure die zweite Funktion bzw. Eigenschaft, die Oxidierbarkeit, eine Rolle gespielt haben, sodass der pH-Wert vor allem durch die Weinsäure verursacht wurde.

EXPERIMENT 1.13: Äpfel- bzw. Citronensäure aus Kaubonbons

Materialien

Kaubonbons (Mamba, Fa. Storck) mit Säuerungsmittel Citronen- bzw. Äpfelsäure, pH-Indikatorstäbchen pH 2,0–9,0; 50 ml-Bechergläser

Durchführung

Je 1 Kaubonbon wird in 20 ml Trink(/Leitungs)wasser gelegt. Nach 15 min werden die pH-Werte bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Es entstehen milchig trübe Suspensionen. Die pH-Werte betragen 4,5 (mit Citronensäure) bzw. 3,5 (Äpfelsäure).

Die pK_s -Werte sind in Exp. 1.11 aufgeführt. Danach ist die Citronensäure die stärkere Säure als die Äpfelsäure. Hier weist jedoch der Extrakt aus den äpfelsäurehaltigen Kaugonbons den niedrigeren pH-Wert auf, d. h., dass im Extrakt offensichtlich eine höhere Konzentration als im Extrakt aus den citronensäurehaltigen Bonbons erreicht wurde. Die übrigen Inhaltsstoffe, die Zutaten (s. Aufschrift auf der Verpackung), unterscheiden sich bei den beiden Bonbons nicht. Nach längerem Stehenlassen sinken die pH-Werte noch weiter, der Unterschied von etwa einer pH-Einheit bleibt jedoch bestehen.

(Man prüfe, ob man auch beim Kauen der Bonbons einen Unterschied im „sauen“ Geschmack feststellt.)

EXPERIMENT 1.14: Sprudelbad und der Haut-pH-Wert

Materialien

Badetablette („Sprudelbad“ mit den „Ingredients: Sodium Bicarbonate, ..., Citric Acid...“), kleines Becherglas, pH-Indikatorstäbchen 2,0–9,0 sowie 0–6,0.

Durchführung

In 30 ml Leitungswasser wird ein kleines Stück der Badetablette gegeben und sofort nach Beginn der Reaktion (Gasentwicklung) der pH-Wert (pH-Indikatorstäbchen 2,0–9,0) bestimmt. Wenn keine Gasblasen mehr zu sehen sind, wird der pH-Wert erneut bestimmt.



Abb. 1.12 Selbstgemachte Badebrausetabletten (Fotolia, Heike Rau).

Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn der (oft heftigen) Reaktion wird noch ein pH-Wert über 7 (8–9) festgestellt. Nachdem ein Gleichgewicht eingetreten ist, liegt er zwischen 5,5 und 6,5.

Der pH-Wert der menschlichen Hautoberfläche ist schwach sauer und beträgt 5,5. Um diesen sog. Säureschutzmantel nicht zu zerstören, sollten auch Bäder keine wesentlich höheren pH-Werte aufweisen. Seifenlauge weist pH-Werte zwischen 8 und 12 auf. Der

Säureschutzmantel wirkt als Schutz vor Krankheitserregern. Waschlotionen anstelle von Seifen sollten auf pH-Werte um 5 eingestellt sein.

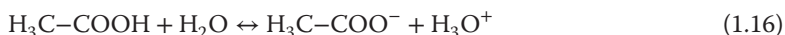
Bei der Badetablette bestimmt im Wesentlichen das Verhältnis aus Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure den End-pH-Wert nach dem vollständigen Auflösen.

1.3

Flüchtige Säuren

In Alltagsprodukten sind als *flüchtige Säuren* außer der *Kohlensäure* vor allem die Essigsäure, aber auch die Ameisensäure verbreitet. Als einfache aliphatische Carbonsäuren mit den Formeln HCOOH (Ameisensäure – Methansäure) bzw. $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ (Essigsäure – Ethansäure) besitzen sie niedrige Siedepunkte von 101 bzw. 118 °C und sind mit Wasserdampf flüchtig.

Infolge der *Protolyse* in wässriger Lösung reagieren sie sauer:



Nach der IUPAC-Nomenklatur bezeichnet man diesen Vorgang korrekterweise als *Protonentransfer-* oder *Protonenübertragungsreaktion*.

EXPERIMENT 1.15: Kohlen- und Phosphorsäure in Cola-Getränken

Materialien

Cola-Getränk (Zutaten: Wasser, Zucker, Kohlensäure, Farbstoff E 150d, Säuerungsmittel Phosphorsäure, natürliches Aroma, Aroma Coffein), 50 ml-Becherglas (mit Volumenmarkierung), Heizplatte, pH-Teststäbchen 0–6,0

Durchführung

30 ml des Cola-Getränkes werden in das Becherglas gefüllt und der pH-Wert bestimmt. Dann erhitzt man bis zum Sieden und 1–2 min darüber hinaus auf der Heizplatte. Nach dem Abkühlen unter fließendem Wasser wird erneut der pH-Wert ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Der pH-Wert des Cola-Getränkes beträgt 2,0. Nach dem Sieden und Abkühlen erhöht er sich nur geringfügig auf pH 2,5.

Erläuterungen

Die Phosphorsäure ist eine nichtflüchtige mittelstarke (dreibasige) Säure mit einem $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert der ersten Dissoziationsstufe von 2,16 (somit saurer als die Essigsäure). Der pH-Wert im Cola-Getränk wird von der Phosphorsäure bestimmt, da er sich auch nach dem Austreiben der flüchtigen *Kohlensäure*, des Kohlenstoffdioxids, kaum verändert. Das Kohlenstoffdioxid ist überwiegend physikalisch gelöst und trägt zum pH-Wert nur wenig bei.

EXPERIMENT 1.16: Flüchtigkeit der Essigsäure – Pufferwirkungen von Essigsäure-Acetat-Lösungen

Materialien

pH-Indikatorstäbchen pH 0–6,0 sowie pH 2,0–9,0, zwei 50 ml (hohe) Bechergläser (mit Volumenmarkierung), Heizplatte, Natron (Natriumhydrogencarbonat – z. B. auch als „Haushalts-Natron“), dest. oder entmin. Wasser, Plastikpipette, Laborlöffel, Haushaltsessig (5 % Säure)

Durchführung

20 ml des Haushaltssessigs werden in das Becherglas (bis zur Markierung) gefüllt. Der pH-Wert wird bestimmt. Dann erhitzt man für 5–10 min auf der Heizplatte zum Sieden, bis sich das Volumen auf etwa 5 bis unter 10 ml verringert hat. Nach dem Abkühlen füllt man mithilfe der Plastikpipette mit dest. Wasser wieder auf 20 ml auf und bestimmt erneut den pH-Wert.

Im zweiten Teil des Experiments löst man in 20 ml dest. Wasser Natron (bis sich ein geringer Bodensatz nicht mehr auflöst) und bestimmt wiederum den pH-Wert. In der essigsäuren Probe wird so viel an Natron gelöst, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Dann wird der pH-Wert ermittelt.

Ergebnisse

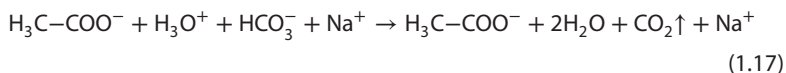
Der Haushaltssessig weist einen pH-Wert von etwa 2,5 auf. Nach dem Abdestillieren (und wieder Auffüllen auf das Ausgangsvolumen) hat er sich kaum verändert – auf etwa 2,5–3,0.

Die gesättigte Lösung an Natriumhydrogencarbonat weist einen pH-Wert von 8,5 auf. In der durch Natriumhydrogencarbonat „neutralisierten“ Essigprobe wird ein pH-Wert von 7,5 ermittelt.

Erläuterungen

Durch die Verflüchtigung von Essigsäure hat sich zwar die Konzentration im Wasser geändert, jedoch der pH-Wert kaum – es gilt die Gl. (1.16), der pK_s -Wert beträgt 4,76, sie ist somit eine schwächere Säure als die Citronensäure (s. Exp. 1.13). Der Dissoziationsgrad der Säure ist von der Konzentration abhängig. Er nimmt mit der Verdünnung zu.

Die Umsetzung der Essigsäure mit Natron erfolgt nach folgender Gleichung:



„Kürzt“ man die Gleichung, so vereinfacht sie sich auf:



Nun kann der pH-Wert durch folgende Reaktion bestimmt werden:



Hier handelt es sich wiederum um eine *Protonenübertragungsreaktion*, nun vom Wasser auf das Acetation, wodurch sich infolge der entstehenden Hydroxidionen ein

pH-Wert über 7, nämlich von ermittelten 7,5 ergibt. Er kann aber nicht durch weitere Hydrogencarbonationen erhöht werden, deren Gleichgewichtssysteme durch die Gl. (1.8a) und (1.8b) wiedergegeben werden und zu einem pH-Wert von 8,5 führen. Solange nämlich undissoziierte Essigsäuremoleküle zur Verfügung stehen, findet die Reaktion in Gl. (1.18) bei der Bildung zusätzlicher Hydroxidionen aus dem Hydrogencarbonat (nach den Gln. (1.4) und (1.5)) von rechts nach links statt (*Pufferwirkung* von Essigsäure-Acetat-Puffern – s. folgenden Abschn. 1.4).

1.4

pH-Puffer-Systeme

Als ein *chemisches Puffersystem* wird ein Stoffgemisch in wässriger Lösung bezeichnet, in welchem sich bei der Zugabe einer Säure bzw. einer Base der pH-Wert weniger stark ändert als in reinem Wasser – oder allgemein in einem ungepufferten System. Eine chemische Pufferlösung stellt ein Gemisch aus einer schwachen Säure und dessen Salz dar.

Die Wirkung ergibt sich daraus, dass Wasserstoffionen mit den Anionen der schwachen Säure undissoziierte Moleküle bilden können (für Gemische aus schwachen Basen und deren Salzen gilt das Gleiche).

Definiert man *Säuren* als *Protonendonatoren* und *Basen* als *Protonenakzeptoren* so lässt sich Folgendes zu der Wirkung von Puffersystemen daraus ableiten.

Das Gleichgewicht, das sich aus der Dissoziation einer Säure ergibt, wird auch als ein *korrespondierendes Säure-Base-Gleichgewicht* bezeichnet:



Der Vorgang ist eine sogenannte *Protolyse*. Die schwache Säure HA überträgt ihren dissoziierbaren Wasserstoff (Proton) auf das Wasser, das somit hier als Base wirkt (Protonenakzeptor). Es bildet sich ein Oxoniumion H_3O^+ und als *korrespondierende Base* das Anion A^- , das wiederum als Protonenakzeptor, also als Säure wirken kann. Das Oxoniumion kann ein Proton abgeben, ist somit die korrespondierende Säure zu HA.

Schwache Säuren neigen wenig zur Bildung von Oxonium-, schwache Basen kaum zur Bildung von Hydroxidionen. Das heißt, sie weisen Dissoziationskonstanten über 4 auf – als $\text{p}K_{\text{s/b}}$ -Werte dargestellt (= negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstanten – vergleichbar mit dem pH-Wert).

Für das Säure-Base-Gleichgewicht einer Säure HA gilt:

$$K_{\text{s}} = [\text{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \text{c}(\text{A}^-)] : \text{c}(\text{HA}) \quad (1.20)$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz müsste im Nenner (s. Gleichung oben) auch die Konzentration des Wassers stehen. Sie ist jedoch im Vergleich zu den übrigen Konzentrationen so hoch (55,6 mol/l), dass sie als konstant angesehen wird und definitionsgemäß nicht berücksichtigt wird.

Die Oxoniumionen-Konzentration ergibt sich nach Umformung der Gl. (1.20) mit:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_s \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

$$(\text{logarithmiert:}) \text{pH} = \text{p}K_s \cdot \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (1.21)$$

Puffersysteme sind z. B.:

- Kohlensäure-Bicarbonat-Puffer (pH 6,2–8,6)
- Essigsäure-Acetat-Puffer (pH 3,7–5,7)
- Phosphatpuffer: $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 5,4–8,0).

Der sogenannte *Carbonatpuffer* spielt im Blut eine wichtige Rolle. Er sorgt dafür, dass der pH-Wert des Blutes zwischen 7,35 und 7,45 konstant gehalten wird und gleicht die durch den Stoffwechsel entstehenden Schwankungen aus. Eine *Azidose* liegt vor, wenn der pH-Wert im Blut unter 7,35 sinkt, über 7,45 handelt es sich um eine *Alkalose*. Der Tod tritt bei pH-Werten unter 6,8 bzw. über 8,0 ein. Carbonatpuffer wirken auch im Hinblick auf die Kohlenstoffdioxidkonzentrationen zwischen Atmosphäre, Ozeanen und die Biosphäre.

Zu unterscheiden sind *offene* und *geschlossene* Puffersysteme.

Beim Essigsäure-Acetat-Puffer als geschlossenem Puffersystem werden Wasserstoff- bzw. Hydroxidionen im Puffersystem unter Bildung der entsprechenden korrespondierenden Säure bzw. Base abgefangen – Wasserstoffionen vom Acetation unter Bildung von undissoziierter Essigsäure, Hydroxidionen von der undissoziierten Essigsäure unter Bildung von Wasser und Acetationen.

Bei einem offenen Puffersystem wie dem Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer findet ein Austausch mit der Umgebung unter Abgabe von Kohlenstoffdioxid statt. Wasserstoffionen setzen Kohlenstoffdioxid frei, Hydroxidionen reagieren mit im Wasser gelöstem Kohlenstoffdioxid unter Bildung von Hydrogencarbonationen.

Acetatpuffer:



Carbonatpuffer:



EXPERIMENT 1.17: Der Carbonatpuffer**Materialien**

Natriumhydrogencarbonat (Natron), Hirschhornsalz aus Exp. 1.7; 2,0 mol/l Salzsäure, Plastikpipette, pH-Teststäbchen 2,0–9,0, kleines Becherglas, Spatellöffel

Durchführung

In 20 ml Wasser werden zwei Spatellöffel Natron gelöst und der pH-Wert bestimmt. Dann fügt man zunächst 2 Tropfen der verd. Salzsäure hinzu, rührt um und ermittelt erneut den pH-Wert. Tritt keine oder nur eine geringe pH-Veränderung auf, so werden weitere Tropfen an Salzsäure hinzupipettiert und jedes Mal der pH-Wert bestimmt. Im Vergleich dazu wird die Lösung aus Exp. 1.7 mit Hirschhornsalz auf die gleiche Weise analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die pH-Werte beider Lösungen betrugen 8,0. Nach der Zugabe von 2 Tropfen Salzsäure erniedrigte sich der pH-Wert auf 7,5 – nach 5 Tropfen in der Hirschhornsalzlösung bereits auf pH 7,0; in dem *Carbonatpuffer* jedoch blieb er bei 7,5 konstant. Schon an diesem Punkt zeigt sich der Unterschied beider Systeme. Es wird die geringe Pufferlösung der ammoniumhydrogencarbonathaltigen Lösung deutlich. Zur Erläuterung des Carbonatpuffers s. o.

EXPERIMENT 1.18: Magnesiumtrisilicat in einer Magentablette als Puffersystem**Materialien**

Magentablette mit dem Wirkstoff Magnesiumtrisilicat, 50 ml-Becherglas, 2 mol/l Salzsäure in Tropfflasche, pH-Teststäbchen pH 2,0–9,0 und 0–6,0, Spatellöffel

Durchführung

Man lässt eine Tablette im Becherglas in 40 ml Wasser zerfallen und bestimmt dann den pH-Wert. Dann tropft man 2, 5 oder mehr (gezählte) Tropfen der Salzsäure hinzu und ermittelt jeweils nach dem Umrühren den pH-Wert.

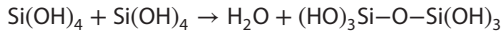
Ergebnisse und Diskussion

Die durch unlösliche Bestandteile der Tablette (wie Maisstärke, mikrokristalline Cellulose – s. Angaben über Bestandteile auf der Verpackung) getriebene Suspension (nicht lösliche Anteile vor der pH-Messung am Boden des Glases absitzen lassen) weist einen pH-Wert von 8,0 auf. Nach dem Zusatz von 2 Tropfen an Salzsäure beträgt er bereits 4,5, nach 5 Tropfen sogar 2,5.

(Leitungs-)Wasser gleichen Volumens ohne die Tablette weist nach dem Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure einen pH-Wert von 2,0 auf – eine schwache Pufferwirkung ist somit nachweisbar. Lässt man die Suspension der Tablette unter mehrmaligem Umrühren länger stehen, so erhöht sich der pH-Wert auf 4,0.

Im folgenden Experiment wird sie mit der Pufferwirkung von Natron sowie von einem aluminiumhaltigen Präparat verglichen.

Magnesiumtrisilicat wird (mit wechselnder Zusammensetzung) in der Pharmazie mit der Formel $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ angegeben. Geht man jedoch von der Bildung der Triokieselsäure durch Kondensation der Monokieselsäure (H_4SiO_4) aus, so müsste sie die Formel $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$ haben:



Allgemeine Formel: $\text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}$.

Die Pufferfunktion des Salzes besteht in der Bindung von Wasserstoffionen, wobei Magnesiumionen freigesetzt werden und die kaum dissoziierte Säure entsteht.

Aus dem beschriebenen Experiment wird die Zeitabhängigkeit infolge der geringen Löslichkeit des Magnesiumtrisilicats deutlich, da die zunächst festgestellte Erniedrigung des pH-Wertes nach 5 Tropfen Salzsäure auf zunächst pH 2,5 nach kurzer Zeit wieder aufgehoben wird und ein pH-Wert von 4,5 erreicht wird.

Als *Magensäure* wird die zu 0,5 % im Magensaft vorhandene Salzsäure bezeichnet. Der pH-Wert in einem *nüchternen* Magen beträgt 1–1,5, nach dem Essen steigt er auf 2–4 an.

EXPERIMENT 1.19: Magentabletten mit Aluminiumhydroxid

Materialien

Magentabletten *Kompensan*® (mit Wirkstoff Carbaldrat), Kautabletten *Talcid*® (mit Hydrotalcit), 50 ml-Bechergläser, Spatellöffel, 2 mol/l Salzsäure (in Tropfflasche), pH-Indiaktorstäbchen pH 2,0–9,0

Durchführung

Man lässt je eine Tablette in 40 ml Wasser zerfallen und bestimmt danach die pH-Werte. Dann tropft man wie im Exp. 1.17 zunächst 2, dann 5 Tropfen der Salzsäure hinzu und ermittelt nach dem Umrühren die pH-Werte. Nach ca. 15 min und mehrmaligem Umrühren werden dann nochmals die pH-Werte bestimmt.

Ergebnisse

Die Talcid-Tablette zerfällt leicht, und in der dichten Suspension wird ein pH-Wert von 7,0 ermittelt.

Auf der Wasseroberfläche der Suspension bildet sich am Rand eine kleine Schaum-schicht.

Die Kompensan-Tablette muss zerstoßen werden, bevor sie vollständig zerfällt.

Hier zeigt sich die Suspension wesentlich lockerer; nach der Zugabe von Salzsäure steigt ein Teil der flockigen Suspension auf, und es entsteht über dem Bodensatz eine klare Lösung.

Zwei bzw. 5 Tropfen der Salzsäure verschieben in der Suspension der Talcid-Tablette die pH-Werte auf 5,0 bzw. 4,5. Nach 15 min steigt der pH-Wert auf 5,5 an.

Die Kompensan-Tablette weist nach dem weitgehenden Zerfall einen pH-Wert von 8,0 auf. Zwei bzw. 5 Tropfen Salzsäure verschieben hier den pH-Wert nach 4,5 bzw. 2,5. Nach 15 min erhöht er sich auf 4,5–5,0.

Erläuterungen

Bei dem Wirkstoff *Hydrotalcit* handelt es sich um ein Magnesium-Aluminium-hydroxid-carbonat-hydrat der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das in der Natur auch als Mineral vorkommt. Es ist in Wasser praktisch unlöslich und besitzt die Eigenschaft, durch graduelle Abgabe von Aluminiumhydroxid Säuren zu binden. Da bedeutet, dass hier eine sogenannte heterogene Reaktion, eine Reaktion zwischen der Lösung mit Oxoniumionen und dem Feststoff stattfindet, die relativ langsam verläuft – wie die pH-Messungen gezeigt haben. Eine Pufferwirkung ist jedoch deutlich feststellbar.

Der Wirkstoff *Carbaldrat* der Kompensan-Tablette wird als Dihydroxy-aluminium-natrium-carbonat $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ angegeben. Auch hier findet langsam eine Umsetzung mit den OH-Ionen bzw. dem Aluminiumhydroxid statt, wobei in beiden Fällen durch die Anwesenheit von Carbonat auch Kohlenstoffdioxid in geringer Menge entstehen kann. Die Beschaffenheit dieser Tablette unterscheidet sich wie beschrieben wesentlich von derjenigen der Talcid-Tablette. Es entsteht im Verlauf der ebenfalls heterogenen Reaktion ein lockeres Gebilde von überwiegend Aluminiumhydroxid, wohingegen bei der Talcid-Tablette nach dem jeweiligen Umrühren sich ein Bodenkörper absetzt. Auch hier ist jedoch nach 15 min ebenfalls ein deutlicher Puffereffekt nachweisbar, nachdem sich der pH-Wert zunächst nach der Zugabe von 5 Tropfen Salzsäure in der Suspension stärker als in derjenigen der Talcid-Tablette erniedrigt hat.

EXPERIMENT 1.20: Das historische *Bullrich Salz* gegen Sodbrennen

Materialien

Bullrich Salz®, 2 mol/l Salzsäure, Plastikpipette, 100 ml-Becherglas, Teelöffel, pH-Indikator-Stäbchen 2,0–9,0 sowie 5,0–10,0

Durchführung

Nach der Vorschrift auf der Verpackung wird ein gestrichener Teelöffel des Pulvers in etwa 80–100 ml Wasser gelöst. Nach der vollständigen Auflösung des Pulvers ermittelt man den pH-Wert, fügt dann 2 und danach weitere 3 Tropfen an Salzsäure hinzu. Nach dem Umrühren wird jeweils der pH-Wert bestimmt.

Ergebnisse

Der pH-Wert der Lösung beträgt 8,5–9,0. Nach der Zugabe der Salzsäure bilden sich an der Eintropfstelle sofort Gasblasen. Der pH-Wert verschiebt sich nur auf pH 8,0 und erniedrigt sich auch nach 10 Tropfen Salzsäure kaum.

Erläuterungen

Beim *Original-Bullrich-Salz* handelt es sich um das Natriumhydrogencarbonat, das seit 1827 werbewirksam von dem Berliner Apotheker (I. Klasse) August Wilhelm *Bullrich* (1802–1859) als Therapeutikum gegen eine Übersäuerung des Magens (Sodbrennen und allgemein Magenbeschwerden) eingeführt wurde.

Im Unterschied zu den Magentabletten in Exp. 1.18 tritt hier eine sofortige Wirkung ein (homogene Reaktion), jedoch begleitet von der Entstehung von Kohlenstoffdioxid, und es wird darüber hinaus das bereits in Exp. 1.15 beschriebene *Carbonatpuffersystem* wirksam.

Literatur

- 1 Thilorier, C. (1835) *Comptes Rendus*, **1**, 194–196.
- 2 Eurammon, Initiative für natürliche Kältemittel (2011) „Kohlendioxid – CO₂ – R 744 – (Kohlensäure) Zur Geschichte eines interessanten Stoffes. *eurammon-Information* **11**.
- 3 Brockhaus, F.A. (Hrsg.) (1838) *Bilder-Conversations-Lexikon*, Brockhaus-Verlag, Leipzig.
- 4 (1905) *Meyers Großes Konversations-Lexikon*, Leipzig, 6. Aufl.
- 5 Carlé, W. (1975) *Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa*, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- 6 Adamczyk, K., Prémont-Schwarz, M., Pines, D., Pines, E. und Nibbering, E.T.J. (2009) *Science*, **326** (5960), 1690–1694.
- 7 Priestley, J. (1772) *Philos. Trans.*, **62**, 147–264.
- 8 Stöckhardt, J.A. (1858) *Schule der Chemie, oder Erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung...*, 10. Aufl.
- 9 (1895) *Meyers Konversationslexikon*, Leipzig, 5. Aufl.

