



**Fonds für Unterrichts- und Schulentwicklung
(IMST-Fonds)**

S5 „Entdecken, Forschen und Experimentieren“

UMWELTCHEMIE IM SCHÜLER/INNENEXPERIMENT UNTER EINSATZ KOSTENSPARENDER MIKROMETHODEN

ID 1359

Dipl. Ing. Dr. Albrecht Sotriffer



Wien, Juli 2009

INHALTSVERZEICHNIS

ABSTRACT	3
1 EINLEITUNG	4
1.1 Ausgangssituation.....	4
1.2 Ziele des Projekts	4
1.2.1 Durchführung von Analysen.....	4
1.2.2 Bezug von chemischen Parametern zu Umwelt und Alltag.....	5
1.2.3 Darstellung von Kreisläufen	5
2 DURCHFÜHRUNG	6
2.1 Analysenmethoden	6
2.1.1 Bestimmung von Nitrat.....	6
2.1.2 Bestimmung von Nitrit	10
2.1.3 Bestimmung von Ammonium	10
2.1.4 Bestimmung von Phosphat	13
2.1.5 Bestimmung von Karbonathärte.....	14
2.1.6 Bestimmung des pH Werts	14
2.1.7 Bestimmung von CO ₂	14
2.1.8 Bestimmung von gelöstem O ₂	15
2.2 Bezug von Analysenergebnissen zu Alltag und Umwelt	15
2.2.1 Nitrat und Umwelt	15
2.2.2 Phosphat und Umwelt.....	15
2.2.3 Ammonium im Schwimmbeckenwasser.....	16
2.3 Kreisläufe im Modellsystem Aquarium	17
2.3.1 Kohlenstoff und Sauerstoffkreislauf	18
2.3.2 Stickstoffkreislauf	20
3 EVALUATION	22
4 REFLEXION UND AUSBLICK	23
5 LITERATUR	24

ABSTRACT

Basierend auf den Ergebnissen der Vorgängerprojekte wurden Analysemethoden für umweltrelevante Parameter (Nitrat, Nitrit, Ammonium, Phosphat, Karbonathärte und gelöstem CO₂) ausgearbeitet, die auf der Verwendung kostengünstiger Kunststoffartikel und dem Arbeiten im microscale Bereich beruhen. Sie sind also ohne großen finanziellen Aufwand und mit einem hohen Maß an Sicherheit durchführbar. Basierend auf diesen Materialien wurden Konzepte ausgearbeitet, die es ermöglichen so erhaltene Ergebnisse in den Zusammenhang eines Ökosystems zu stellen. Anhand eines Aquariums als Modellsystem können diese Zusammenhänge demonstriert werden.

Da es sich bei diesem Projekt um ein Konzeptionsprojekt handelt, d.h. ein Einsatz der Materialien im Unterricht noch nicht erfolgt ist, wurde eine abschließende und umfassende Evaluation nicht durchgeführt.

Schulstufe: 9-10

Fächer: Angewandte Chemie und Ökologie

Kontaktperson: Dipl. Ing. Dr. Albrecht Sotriffer

Kontaktadresse: TGM Schule der Technik Wexstraße 19-23 1200 Wien

1 EINLEITUNG

1.1 Ausgangssituation

Im Lauf der letzten Jahre wurden – mit Unterstützung des IMST Fonds - eine Reihe von Arbeitstechniken entwickelt bzw. adaptiert, die den Einsatz von Schülerexperimenten im Unterricht in manchen Bereichen überhaupt erst ermöglichen, da sie durch konsequenten Einsatz von microscale Techniken ein mit konventionellen Mitteln nicht erreichbares Maß an Sicherheit erreichen und weiters extrem kostengünstige Experimentiermaterialien einsetzen.

Bisher wurden Materialien zu den Bereichen Stöchiometrie, Säure Basen Reaktionen, Kinetik, Destillation, Gas Chromatographie, Flammenfärbung und Elektrochemie erarbeitet.¹

Eine große Lücke bleibt unter anderem im Bereich der analytischen Chemie bzw. im Bereich der Umweltchemie.

1.2 Ziele des Projekts

Im Mittelpunkt des Projekts stand die Entwicklung von Analysemethoden und Überlegungen für deren sinnvollen Einsatz im Chemieunterricht. Die Ziele sind vielfältig und betreffen unterschiedliche Bereiche:

- Durchführung von Analysen
- Bezug von chemischen Parametern zur Umwelt
- Darstellung von Kreisläufen

1.2.1 Durchführung von Analysen

Die hier erarbeiteten Materialien sollen SchülerInnen in die Lage versetzen Analysen durchzuführen und zu beurteilen. Sie sollen in die Lage versetzt werden, die prinzipielle Vorgangsweise der analytischen Chemie zu verstehen, wie aus chemischen Reaktionen, Stöchiometrie und der Änderung von Stoffeigenschaften, sowie verschiedener physikalischer Größen (z.B. Durchlässigkeit für Licht) auf das Vorhandensein und die Konzentration bestimmter Stoffe geschlossen werden kann.

Dafür muss eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die angewandte Methodik muss ausreichend einfach und schnell erlernbar sein, um im Unterricht erfolgreich angewendet zu werden.
- Die Verfahren müssen einem sehr hohen Sicherheitsanspruch genügen, um das Arbeiten in größeren Gruppen zu ermöglichen.

¹ http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/2/26/56_Langfassung_Sotriffer.pdf (13.7.09)
http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/6/6f/371_Langfassung_Sotriffer.pdf (13.7.09)
http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/3/35/559_Langfassung_Sotriffer.pdf (13.7.09)
http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/c/c9/1082_Langfassung_Sotriffer.pdf (13.7.09)

- Black Boxes sollten wo immer möglich vermieden werden, das heißt fertige Testsets, die nicht ausreichend dokumentiert sind, tragen nur wenig zum Verständnis bei.
- Die zugrunde liegenden Reaktionen sollten nach Möglichkeit einem interessierten Schüler (einer interessierten Schülerin) im Rahmen des Schulwissens erklärt werden können. Das heißt selbstverständlich nicht, dass komplexe organische Reaktionsgleichungen als verbindlicher Lehrstoffinhalt gelten sollten. Für die (wahrscheinlich wenigen) nachfragenden SchülerInnen muss aber die Möglichkeit bestehen nachzuvollziehen, warum es z.B. zu einer Farbänderung kommt. Die in weiterer Folge angeführten Reaktionsgleichungen sind also in erster Linie als Information für die Unterrichtenden gedacht.

Weiters sollten die SchülerInnen in die Lage versetzt werden, die von ihnen erarbeiteten Ergebnisse zu bewerten. Das heißt sie werden zwangsläufig auf Probleme mit der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Ergebnisse stoßen und sich darüber Gedanken machen.

1.2.2 Bezug von chemischen Parametern zu Umwelt und Alltag

Der vielleicht wichtigste didaktische Wert dieses Projekts ist der Versuch, Zusammenhänge zwischen Ergebnissen, die im Labor erhalten wurden und dem alltäglichen Leben zu finden. Eine Reihe von Fragen können hier behandelt werden:

- Was bedeutet der Nitratgehalt im Trinkwasser?
- Warum enthält z.B. die Alte Donau mehr Phosphat als die Donau und was bewirkt das?
- Warum steigt der Nitratgehalt in einem Aquarium mit Pflanzen langsamer?
- Was brauchen Pflanzen zum Wachsen?

Überall hier können Bezüge zu direkt erfassbaren Größen, die in einigen Fällen auch unseren Alltag beeinflussen hergestellt werden. Es gehörte zu den wichtigsten Zielrichtungen hier über den „Umweg“ des Experiments ein Interesse für das Größere Ganze zu fördern. Andererseits kann über die Bezüge zum alltäglichen Leben ein Interesse an den chemischen Fragestellungen geweckt werden. Im Kapitel 2.2 werden Vorschläge für alltagsbezogene Themen gebracht, die sich dafür eignen, die in diesem Projekt entwickelten Analysemethoden anzuwenden.

1.2.3 Darstellung von Kreisläufen

Ökosysteme sind ungemein komplexe Gebilde, in denen eine Vielzahl unterschiedlicher Kreisläufe ineinander greifen und so ein – mehr oder weniger – stabiles System bilden.

Selbst in einem kleinen geschlossenen System – wie z. B. einem Aquarium - lassen sich zahlreiche dieser Kreisläufe beobachten. Eine vollständige Erarbeitung aller Zusammenhänge würde aber den zur Verfügung stehenden zeitlichen Rahmen sprengen. Teilbereiche- wie z.B. der Kohlenstoffkreislauf und der Stickstoffkreislauf - lassen sich aber gut erarbeiten und ermöglichen so ein vertieftes Verständnis.

2 DURCHFÜHRUNG

2.1 Analysemethoden

Die exakte Durchführbarkeit der Analysemethoden beruht auf der Tatsache, dass das Tropfenvolumen aus den modifizierten Einweg PE Pasteurpipetten sehr gut reproduzierbar ist. Es liegt bei ca. 0,014ml.

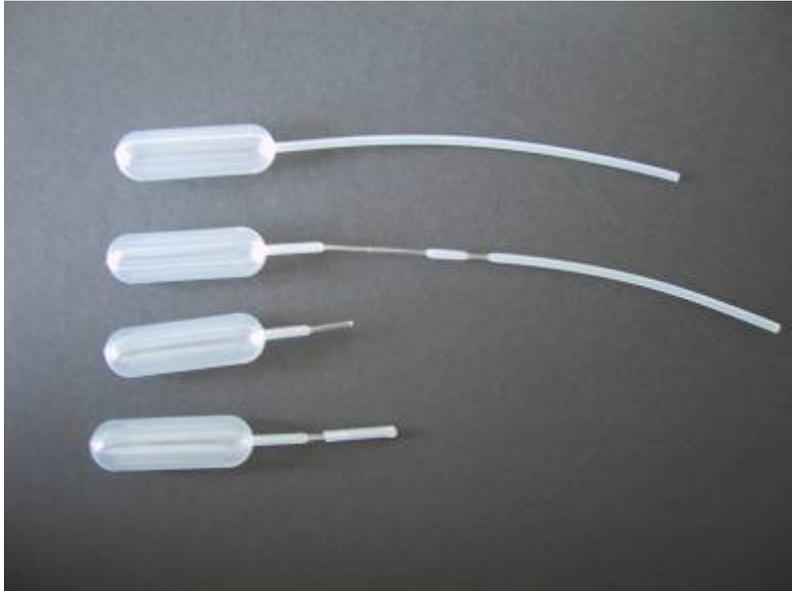


Abb. Modifikation der Einweg Pipetten

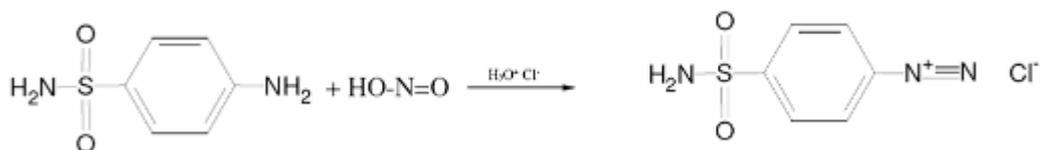
2.1.1 Bestimmung von Nitrat

Für die Bestimmung von Nitrat kommt eine Reihe von Reaktionen in Frage

2.1.1.1 Bestimmung von Nitrat mit N-(1-Naphthyl)ethyldiamin und Sulfanilamid

Reaktionsprinzip:²

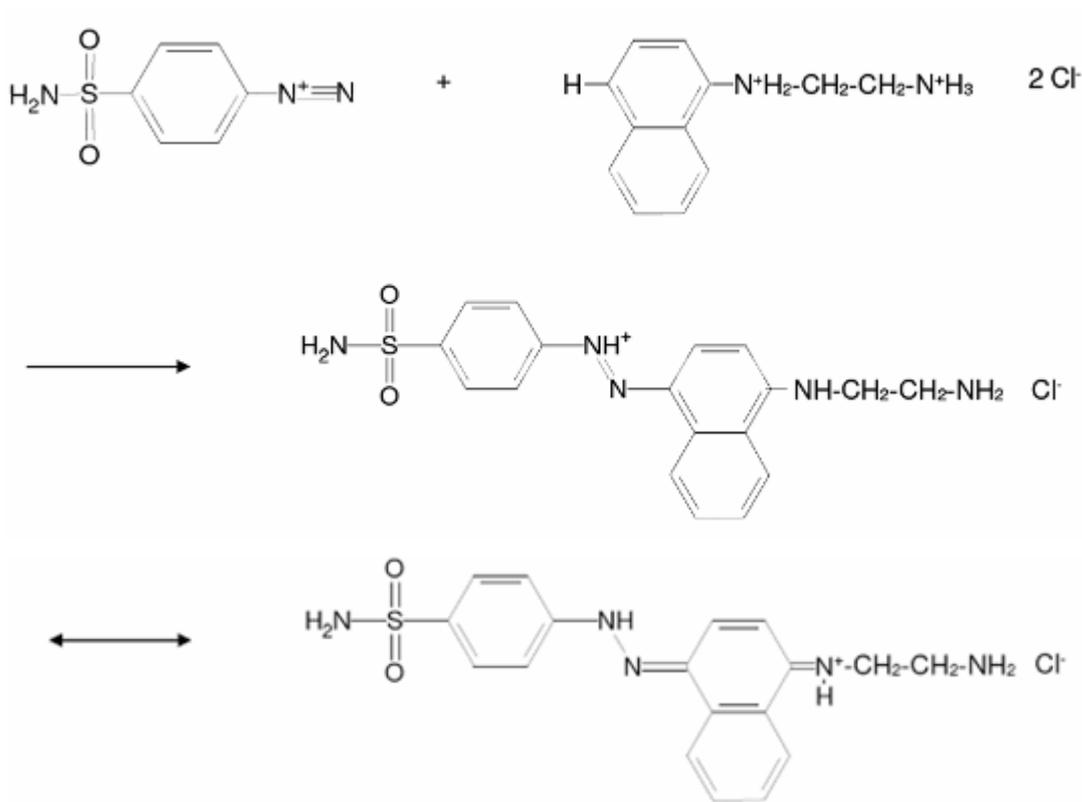
Die Bestimmung von Nitrat mit den oben genannten Reagenzien beruht auf der Diazotierung des Sulfanilamids und der Kopplung mit N-(1-Naphthyl)ethyldiamin. Dazu muss das Nitrat zu Nitrit reduziert werden, was durch Zinkpulver und eine damit verbundene Bildung von Wasserstoff in statu nascendi möglich ist.



² <http://www.campus-suderburg.de/einrichtungen/labore/Chemie/Nitrit.pdf> (13.7.09)

J.Fries, H.Getrost; Organische Reagenzien für die Spurenanalyse, E. Merck Darmstadt 1977

Die Salpetrige Säure diazotiert das Sulfanilamid



Das aus der Sulfanilsäure gebildete Diazoniumsalz koppelt mit einem aromatischen Amin (N-(1-Naphthyl)ethylenediamin) unter Bildung eines Diazofarbstoffs, der durch sein ausgedehntes delokalisiertes π Elektronensystem im Licht im sichtbaren Bereich absorbiert.

Durchführung:

2ml Probe werden in ein Reaktionsgefäß einer großen Mikrotiterplatte gegeben. Nun werden 15 Tropfen Eisessig und jeweils 6 Tropfen einer 1%igen N-(1-Naphthyl)ethylenediamindihydrochlorid Lösung und einer 1%igen Sulfanilamidlösung zugegeben. Anschließend wird eine Spatelspitze Zinkpulver zugegeben und umgerührt. Nach ca. 5 min und dem Absetzen des Zinkpulvers kann die gebildete Rosafärbung mit Standards verglichen werden.

Diese Methode verwendet zwar teurere Reagenzien, ist aber aus Gründen der Sicherheit und dem schnelleren Erhalt der Ergebnisse der Methode mit der Salicylsäure vorzuziehen.



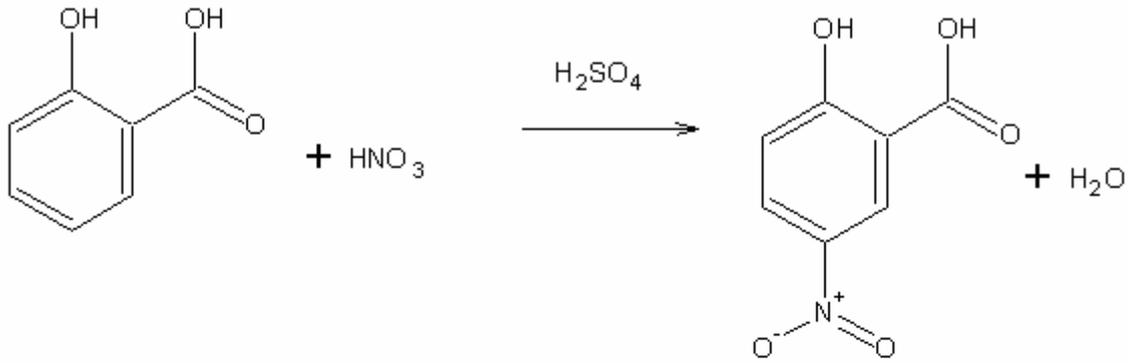
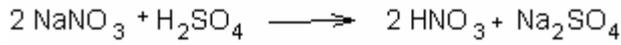
Abb.: In der oberen Reihe Nitratkonzentrationen von 100, 50, 20, 10, 5, 2 mg/l in der 2. Reihe eine Probe von – offensichtlich sehr nitratarmem – Wiener Leitungswasser

2.1.1.2 Bestimmung von Nitrat mit Salicylsäure

Die folgende Reaktion verwendet im Gegensatz zu allen anderen Reaktionen konzentrierte Säuren und Laugen. Sie ist daher nur bedingt für den Einsatz im Schülerexperiment geeignet. Sie wird dennoch hier angeführt, weil einerseits ganz alltägliche, leicht zu beschaffende Substanzen verwendet werden, auf der anderen Seite auch die zugrunde liegende Reaktion sehr einfach und mit Schulwissen unmittelbar verständlich ist. Weiters ergeben sich didaktische Anknüpfungspunkte zur Funktionsweise eines Säure Basen Indikators. In Unterrichtssituationen, welche die Arbeit mit konzentrierten Säuren und Basen durch SchülerInnen nicht zulassen sei auf die im vorhergehenden Punkt (2.1.1.1) angeführte Diazotierungsreaktion verwiesen.

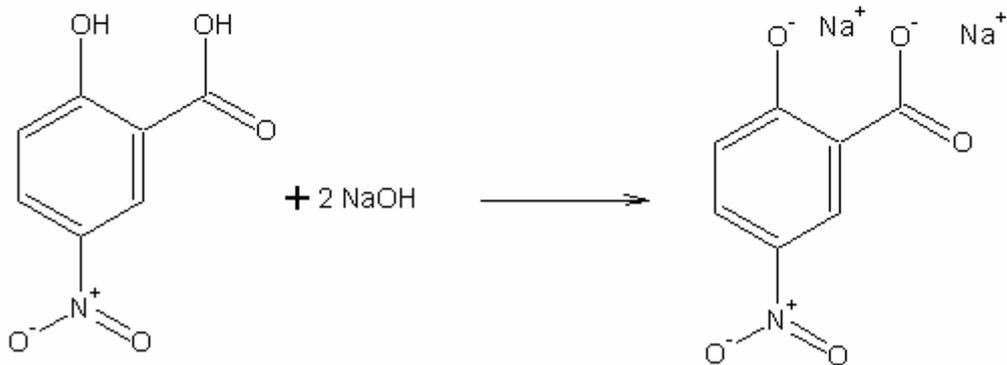
Salicylsäure reagiert mit Salpetersäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu farbloser p - Nitrosalicylsäure. Durch Zugabe von Natronlauge wird das Salz erhalten, das gelb gefärbt ist. Durch Farbvergleich bzw. mit einem Photometer kann also die Konzentration bestimmt werden.³

³ N.N. Die Untersuchung von Wasser; E. Merck Darmstadt 1974



p - Nitrosalicylsäure

farblos



p- Natriumnitrosalicylat

gelb

Der Vorteil der Methode liegt vor allem darin, dass nur wenige und leicht verfügbare Chemikalien verwendet werden müssen. Natriumsalicylat kann auch durch Acetylsalicylsäure (Aspirin) ersetzt werden. Außerdem ist die zugrunde liegende Reaktion sehr einfach (Nitrierung) und gehört zum Schulstoff im Bereich organische Chemie.

Erstellung der Vergleichslösungen:

Zuerst wird eine Stammlösung hergestellt, indem man 1,370g trockenes Natriumnitrat oder 1,631g trockenes Kaliumnitrat in genau 1 l destilliertem Wasser auflöst. 1ml dieser Lösung enthält genau 1 mg Nitrat.

Aus dieser Stammlösung werden die Vergleichslösungen wie folgt hergestellt:

1/2/5/10/20/50 ml der Stammlösung werden mit destilliertem Wasser auf genau 250ml verdünnt.

Man erhält so Lösungen mit einem Gehalt von 4, 8, 20, 40, 80 und 200 mg/l Nitrat

Durchführung der Bestimmung:

1 ml der Wasserprobe bzw. der Vergleichslösung werden in eine Mikrotiterplatte dosiert (z.B. mit einer Spritze). Anschließend wird ein Tropfen Natronlauge 0,2 mol/l und 6 Tropfen Natriumsalicylatlösung (0,5% frisch! 0,5g werden in 100ml destilliertem Wasser gelöst) zugegeben. Die Lösung wird über Nacht im Trockenschrank bei ca. 50°C eingedampft.

Zu dem trockenen Rückstand werden 7 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure (ätzend!!) zugegeben. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der gesamte Rückstand benetzt wird.

Nach 10 min. werden vorsichtig 40 Tropfen destilliertes Wasser zugegeben (Vorsicht Hitzeentwicklung), anschließend 1ml Natronlauge 30% (ätzend!! Vorsicht Hitzeentwicklung).

Statt Na- Salicylat kann auch Aspirin verwendet werden. Dabei lässt eine herkömmliche Aspirin 500 mg Tablette in ca. 20 ml Wasser zerfallen und gibt 1 ml ca. 30%ige NaOH zu. Die unlöslichen Bestandteile lässt man entweder absetzen oder filtriert sie ab. Die Lösung wird auf 100 ml verdünnt und wie Na- Salicylatlösung verwendet. Die enthaltene Natronlauge spaltet beim Eindampfen Essigsäure ab und es wird so Na-Salicylat erhalten. Da NaOH im Überschuss vorliegt kann auf die Zugabe des Tropfens von 0,2molarer NaOH vor dem Eindampfen verzichtet werden.

Durch Farbvergleich lässt sich so der Nitratgehalt bestimmen.

Im Interesse der Sicherheit ist es vor allem bei größeren Gruppen notwendig, dass die Zugabe von konzentrierten Säuren oder Basen durch den Lehrer durchgeführt wird.

2.1.2 Bestimmung von Nitrit

Die Bestimmung von Nitrit erfolgt völlig analog zur Bestimmung von Nitrat mit Sulfanilamid und N-Naphtylethylendiamin, jedoch ohne die Zugabe von Zink.

2.1.3 Bestimmung von Ammonium

2.1.3.1 Bestimmung von Ammonium mit Na- Salicylat⁴

Prinzip:

NH₃ bildet mit Cl₂ ein Chloramin. Dieses reagiert mit der Salicylsäure analog wie unter 2.1.2.2 beschrieben unter Bildung eines blauen Farbstoffs. (Siehe Bestimmung von Ammonium mit Thymol)

Reagenzien:

- 1) Citratlösung:
20g Trinatriumcitrat und 2g NaOH in destilliertem Wasser lösen und auf 100 ml auffüllen (Lösung ist gekühlt mehrere Wochen haltbar)
- 2) Natriumnitroprussid / Natriumsalicylat Lösung:
0,2g Natriumnitroprussid (giftig) 17g Natriumsalicylat in dest. Wasser lösen und auf 100ml auffüllen (Lösung frisch ansetzen)

⁴ http://iae.unileoben.ac.at/download/skripten/laboruebg/UE2_Ammonium.pdf (13.7.09)

3) Chlorlösung:

0,5g Na - Dichlorisocyanurat in dest. Wasser lösen, auf 100ml auffüllen. Chlorgranulat für Schwimmbäder besteht üblicherweise zu 95% aus Na - Dichlorisocyanurat und ist vollkommen ausreichend. (Lösung frisch ansetzen)

Standards:

0,2965 g Ammonchlorid NH_4Cl werden in 1l Wasser gelöst. Entspricht 100mg/l NH_4^+
Standards zwischen 0,1 und 10mg/l werden durch Verdünnen hergestellt.

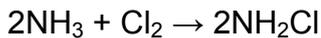
Durchführung

2 ml Probe werden mit 5 Tropfen Citratlösung, 1 Tropfen Chlorlösung und 6 Tropfen Salicylatlösung versetzt. Nach etwa 90 min ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Es bildet sich eine Blaufärbung.

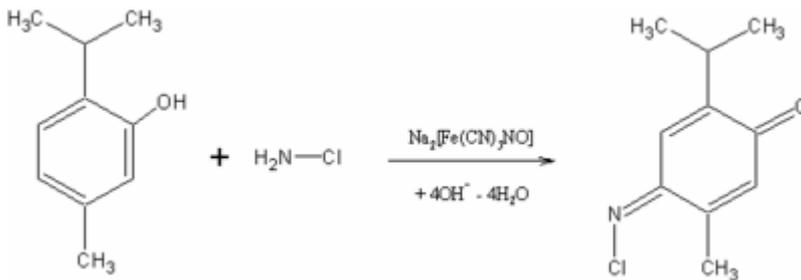
2.1.3.2 Bestimmung von Ammonium mit Thymol⁵

Da die Reaktion im alkalischen Medium ($\text{pH} = 13$) stattfindet liegen alle Ammonium-
ionen als Ammoniak vor und kein Ammoniak als Ammonium-ion.

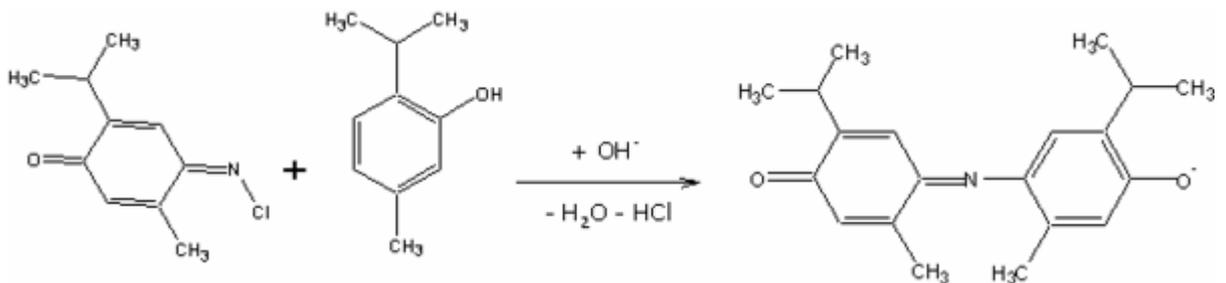
Ammoniak reagiert im zweiten Schritt mit freiem Chlor zu Monochloramin:



Im dritten Schritt reagiert das Monochloramin mit Thymol zu N-Chlor-2-isopropyl-5-methylchinon-monoimin. (Diese Reaktion wird vom Katalysator katalysiert.)



Im vierten Schritt reagiert N-Chlor-2-isopropyl-5-methylchinon-monoimin mit einem weiteren Thymolmolekül zum entsprechenden Indophenol. Im alkalischen Medium liegt das entstandene Indophenolmolekül in seiner blauen Basenform vor:



⁵ <http://de.wikipedia.org/wiki/Berthelot-Reaktion> (13.7.09)

M.Okomura, K. Fujinaga, Y. Seike, S.Honda; Fesenius J. Anal. Chem. (1999),365 S.467-469

Durchführung:

- 1) Pufferlösung (pH10):
0,794g Na_2CO_3 und 0,504g NaHCO_3 werden in 100 ml Wasser gelöst (Lösung ist haltbar)
- 2) Chlorlösung:
0,53g Na Dichlorisocyanurat (Schwimmbadqualität ist ausreichend) werden in 100ml Wasser gelöst (Lösung frisch ansetzen)
- 3) Nitroprussidlösung:
2g Nitroprussidnatriumdihydrat werden in 100 ml Wasser gelöst (Lösung frisch ansetzen) (Vorsicht: Nitroprussidnatrium ist giftig (LD50 Ratte 300mg/kg))
- 4) Thymollösung: 3g Thymol werden in 100ml 2n NaOH gelöst (gekühlt mehrere Wochen haltbar)

2ml Probe werden in einer Mikrotiterplatte mit 6 Tropfen Pufferlösung und 3 Tropfen Nitroprussidlösung versetzt. Nach der Zugabe von 1 Tropfen Chlorlösung wird umgerührt. Nach 3 Minuten werden 6 Tropfen Thymollösung zugegeben. Nach ca. 3 min ist die Reaktion vollständig abgelaufen und die Konzentration der Probe kann durch Vergleich der Grünfärbung mit den Standards bestimmt werden.

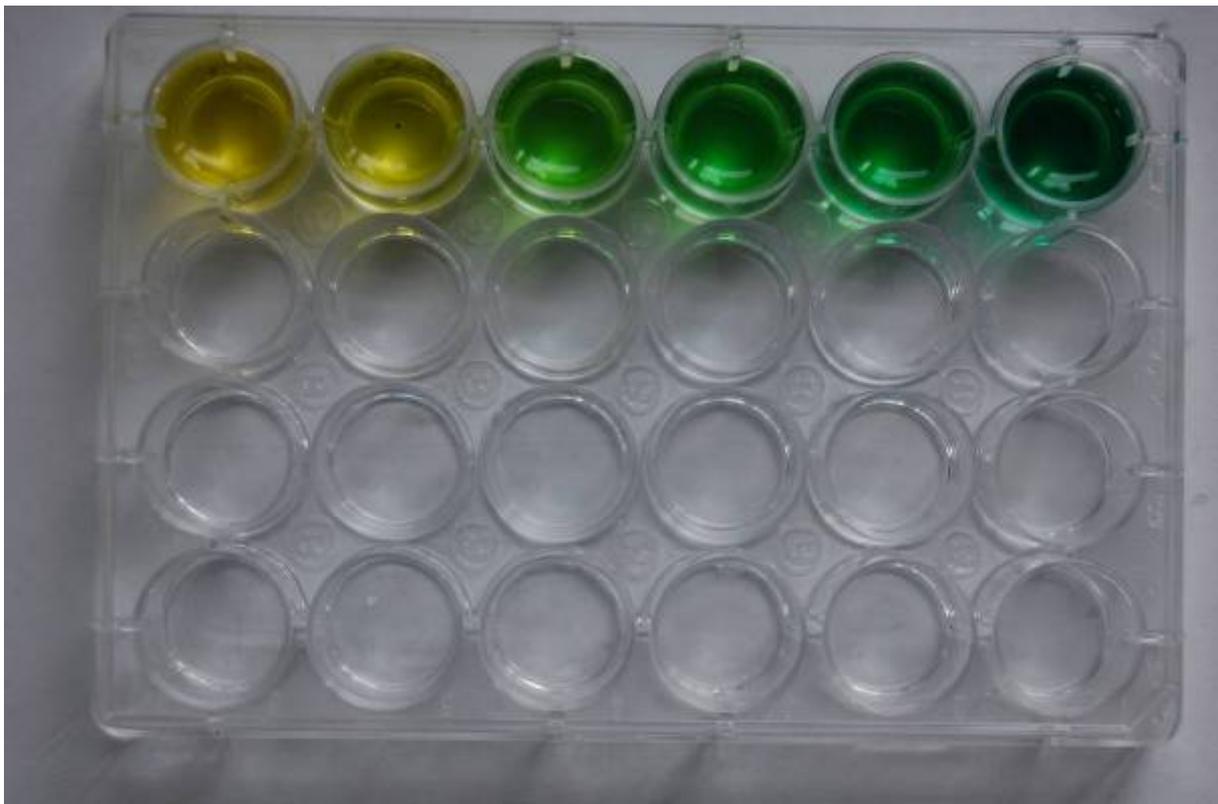


Abb. Bestimmung von Ammonium (NH_4^+) mit der Thymolmethode Konzentrationen: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5 und 5 mg/l

Der gravierende Vorteil dieser Methode liegt in der rascheren Entwicklung des Farbstoffs.

Um die Durchführung zu vereinfachen können Pufferlösung, Chlorlösung und Nitroprussid Lösung im entsprechenden Verhältnis bereits vorgemischt werden. Dies vereinfacht die Durchführung im Schülerbetrieb, die Mischungen müssen aber täglich

frisch angesetzt werden, während die einzelnen Lösungen außer der Chlorklösung deutlich stabiler sind.

2.1.4 Bestimmung von Phosphat

Bestimmung von Phosphat⁶

Reagenzien:

1) Schwefelsäure ca. 4,5 molar:

75 ml destilliertes Wasser vorlegen. 25ml konzentrierte Schwefelsäure (95-97%) vorsichtig eingießen (Hitzeentwicklung nicht umgekehrt !!!!!) abkühlen lassen.

2) Ascorbinsäurelösung:

1g Ascorbinsäure (Vitamin C) in 5 ml dest. Wasser lösen, 5ml 4,5 m Schwefelsäure zufügen.

(Gekühlt ca. 1 Woche haltbar)

3) Molybdatlösung:

1g Ammoniumheptamolybdat in 7,5 ml dest. Wasser lösen und 22,5 ml 4 m Schwefelsäure lösen. (ev. werden 25mg Kaliumantimonyltartrat als Katalysator zugegeben) Gekühlt mehrere Monate haltbar.

Standards:

143,3 mg Kaliumdihydrogenphosphat gelöst in 1l dest. Wasser ergibt 100mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$

Durch Verdünnen werden Standards zwischen 0,1 und 10 mg/l hergestellt.

Durchführung:

Genau 2ml Probe werden mit 1 Tropfen Ascorbinsäure und 1 Tropfen Molybdatlösung versetzt.

Nach 5 Stunden (ohne Katalysator bei Raumtemperatur) kann die blaue Farbe beurteilt werden.

Die lange Reaktionszeit kann auf zwei Arten beschleunigt werden: Erhitzt man die Proben in einem siedenden Wasserbad entwickelt sich die Farbe bereits nach ca. 20 Minuten. Alternativ kann Kaliumantimonyltartrat (giftig) als Katalysator eingesetzt werden.

Statt Ascorbinsäure kann auch SnCl_2 als Reduktionsmittel eingesetzt werden.⁷ Dazu muss jedoch der pH Wert sorgfältig eingestellt werden. Die Farbentwicklung erfolgt dann in ca. 10 min.

Das Hauptproblem an der Methode ist jedoch die – für die Beurteilung mit freiem Auge – zu geringe Empfindlichkeit.

Die Erfassungsgrenze liegt bei ca. 0,1mg PO_4/l . Das heißt, dass der typische Phosphorgehalt eines eutrophierten Gewässers wie z.B. der alten Donau gerade noch

⁶ <http://www.campus-suederburg.de/einrichtungen/labore/Chemie/ortho-Phosphat.pdf>

⁷ <http://www.lrz-muenchen.de/~michler/script2/#W12> (13.7.09)

nachweisbar ist.⁸ Günstiger ist die Situation, wenn ein Photometer zur Verfügung steht, das auch im nahen IR Bereich (880nm) messen kann. Dadurch steigt die Empfindlichkeit beträchtlich (ca. 1 Zehnerpotenz)

2.1.5 Bestimmung von Karbonathärte⁹

Die Bestimmung der Karbonathärte ist eine einfache Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indikator. Aufgrund der Tatsache, dass die Tropfengröße aus modifizierten Einweg PE Pasteurpipetten sehr konstant ist, lässt sich dies auch in der Mikrotiterplatte durchführen.

2ml Wasser und 1 Tropfen einer 0,5%igen Methylorangelösung werden vorgelegt. Nun wird tropfenweise 0,05n HCl zugefügt bis zum Umschlag. Bei einer Tropfengröße von 0,0144ml (typisch sind 0,013 bis 0,015 bei der Verwendung der modifizierten Pipetten) entspricht ein Tropfen einem Grad dH.

2.1.6 Bestimmung des pH Werts

Die Bestimmung des pH Werts erfolgt am sinnvollsten mit einem pH Meter, da Teststreifen nicht über die nötige Genauigkeit verfügen

2.1.7 Bestimmung von CO₂¹⁰

Der CO₂ Gehalt lässt sich aus pH und Karbonathärte berechnen. Diese indirekte Bestimmung ist nicht sehr genau, für qualitative Betrachtungen reicht aber meist die Verfolgung des pH Werts

⁸ <http://www.wien.gv.at/umwelt/wasserbau/stehende-gewaesser/ab1994.html> (13.7.09)

⁹ http://www.bingo-ev.de/~kh3515/kh_test.html (13.7.09)

¹⁰ <http://www.aquamax.de/HG11UG05.htm> (13.7.09)

KH (°d)	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0
1	32	25	20	16	13	10	8	6	5	4	3	3	2	2	1	1	1	1	1	0	0
2	64	50	40	32	25	20	16	13	10	8	6	5	4	3	3	2	2	1	1	1	1
3	95	76	60	48	38	30	24	19	15	12	10	8	6	5	4	3	2	2	2	1	1
4	127	101	80	64	51	40	32	25	20	16	13	10	7	6	5	4	3	3	2	2	1
5	159	126	100	80	63	50	40	32	25	20	16	13	10	8	6	5	4	3	3	2	2
6	191	151	120	96	76	60	48	38	30	24	19	15	12	10	8	6	5	4	3	2	2
7	222	177	140	111	89	70	56	44	35	28	22	18	14	11	9	7	6	4	4	3	2
8	254	202	160	127	101	80	64	51	40	32	25	20	16	13	10	8	6	5	4	3	3
9	286	227	180	143	114	90	72	57	45	36	29	23	18	14	11	9	7	6	5	4	3
10	318	252	200	159	126	100	80	63	50	40	32	25	20	16	13	10	8	6	5	4	3
11	350	278	221	175	139	111	88	70	55	44	35	28	22	18	14	11	9	7	6	4	3
12	381	303	241	191	152	121	96	76	60	48	38	30	24	19	15	12	10	8	6	5	4
13	413	328	261	207	164	131	104	82	65	52	41	33	26	21	16	13	10	8	7	5	4
14	445	353	281	223	177	141	112	89	70	56	44	35	28	22	18	14	11	9	7	6	4
15	477	379	301	239	190	151	120	95	76	60	48	38	30	24	19	15	12	10	8	6	5
16	508	404	321	255	202	161	128	101	81	64	51	40	32	25	20	16	13	10	8	6	5
17	540	429	341	271	215	171	136	108	86	68	54	43	34	27	22	17	14	11	9	7	5
18	572	454	361	287	228	181	144	114	91	72	57	45	36	29	23	18	14	11	9	7	6
19	604	480	381	303	240	191	152	120	96	76	60	48	38	30	24	19	15	12	10	8	6
20	635	505	401	318	253	201	160	127	101	80	64	50	40	32	25	20	16	13	10	8	6

2.1.8 Bestimmung von gelöstem O₂

Die Sauerstoffbestimmung nach Winkler ist nicht auf eine Mikromethodik umsetzbar. Deshalb wird hier eine elektrochemische Bestimmung über eine O₂ sensitive Elektrode empfohlen.

2.2 Bezug von Analyseergebnissen zu Alltag und Umwelt

Bevor die relativ komplexen Kreisläufe besprochen werden sollten die einzelnen erhobenen Parameter in einen direkten Zusammenhang mit dem Alltag und der Umwelt gestellt werden. Vor allem eignen sich hier die Parameter Nitrat und Phosphat.

2.2.1 Nitrat und Umwelt

Für den Parameter Nitrat bietet sich ein Einstieg über das Thema Trink- und Grundwasser an, vor allem da in diesen Bereichen – vor allem in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft – häufig ein unmittelbarer Berührungspunkt gefunden werden kann. Ein erhöhter Nitratgehalt im Trinkwasser ist der häufigste Grund dafür, dass Hausbrunnen nur eingeschränkt genutzt werden können und daher ein Anschluss an eine zentrale Wasserversorgungseinrichtung notwendig wird.

Als Einstieg können unterschiedliche Wasserproben analysiert werden und anschließend der Themenkomplex umfassender behandelt werden

2.2.2 Phosphat und Umwelt

Hier bietet sich ein Einstieg über die Eutrophierung von Gewässern an. In Wien liegt beispielsweise ein Vergleich des Phosphatgehalts von Donau, Alter Donau und Entlastungserinne nahe. Anhand dieses Vergleichs kann die Thematik von Phosphat

als Pflanzennährstoff besprochen werden, sowie Phosphat in Waschmitteln bzw. die Phosphatelimination in Kläranlagen

2.2.3 Ammonium im Schwimmbeckenwasser

Anhand der Bestimmung des Ammoniumgehalts von Schwimmbeckenwasser können zwei vertraute Bereiche im Zusammenhang mit Schwimmbädern veranschaulicht werden:

Dieser typische Chlorgeruch von Schwimmbädern wird nämlich weitaus weniger durch Chlor selbst verursacht, als durch Chloramine (vor allem Trichloramin).¹¹ Diese Reaktion spielt auch bei der Ammoniakbestimmung eine Rolle.

Ammonium im Schwimmbad bildet sich ausschließlich aus Harnstoff, der über Schweiß und Urin eingetragen wird (im Schnitt ca. 22g Harnstoff/l Urin). Hydrolysiert man also den Harnstoff durch Urease oder durch Kochen mit einer starken Säure oder einer starken Base, kann man den Ammoniumgehalt bestimmen und so zur wenig appetitlichen Erkenntnis gelangen, wie viele Menschen in das Schwimmbad uriniert haben. (Nach großflächigeren Untersuchungen ist es in etwa jede(r) Zehnte.)

Auch kann man zeigen, dass Wasser mit dem zur Desinfektion nötigen Chlorgehalt so gut wie nicht nach Chlor riecht, was sich nach der Zugabe geringer Mengen Harnstoff ändert.

¹¹ http://www.rheno.ch/media/pdf/2006_03_07_trichloramininderhallenbadluft.pdf (13.7.09)

2.3 Kreisläufe im Modellsystem Aquarium¹²

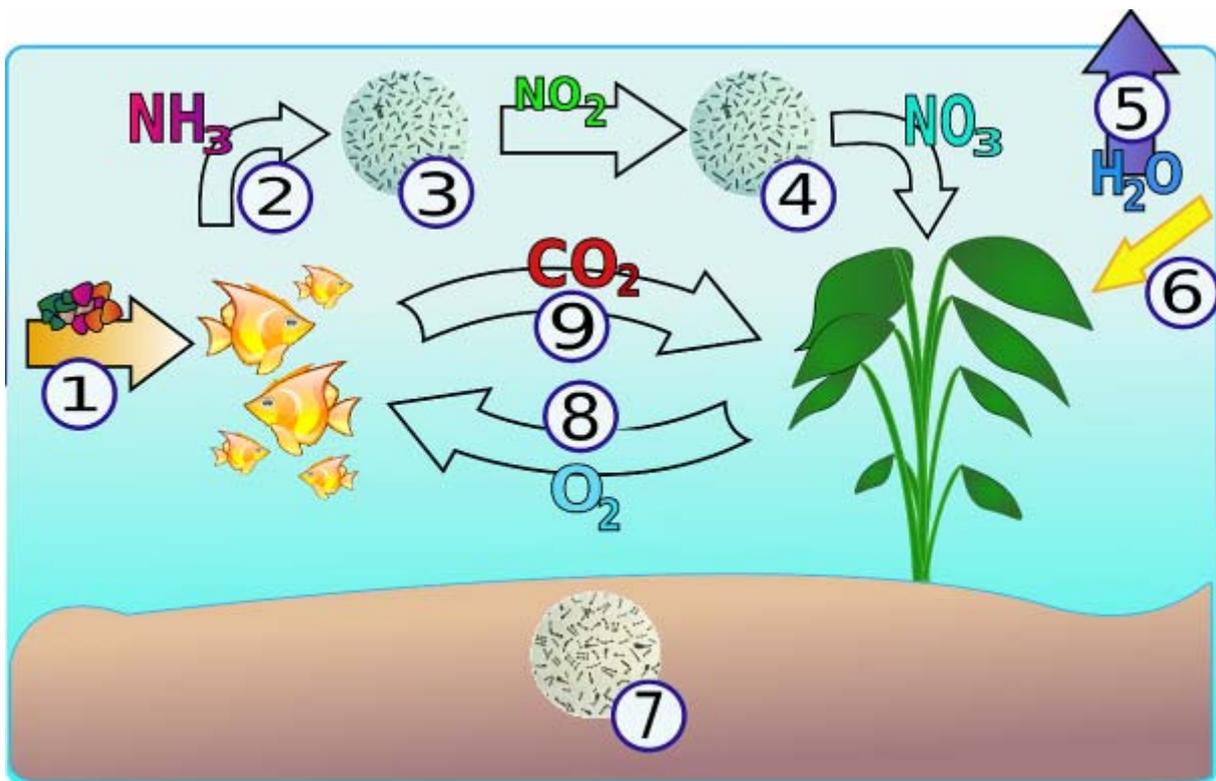


Abb. Kreisläufe in einem Aquarium (vereinfacht)

In der obigen Abbildung sind vereinfacht die Kreisläufe in einem Aquarium dargestellt. Sie gelten natürlich genauso für alle anderen Ökosysteme.

- 1) Zugabe von Futter (meist mit hohem Protein-, d.h. auch hohem Stickstoffgehalt)
- 2) Die Nahrung wird von den Fischen aufgenommen und verstoffwechselt. Als Endprodukte treten dabei Harnstoff und CO_2 und Wasser auf. Harnstoff wird rasch zu NH_3 umgesetzt. Das Verhältnis NH_3 (giftig für Fische) zu NH_4^+ (weitgehend ungiftig) wird durch den pH Wert bestimmt
- 3) Nitrosomas setzt NH_3 zu Nitrit um und verbraucht dabei Sauerstoff. Das gebildete Nitrit ist giftig
- 4) Nitrobacter setzt Nitrit zu Nitrat um. Dafür wird Sauerstoff und ein optimaler pH Bereich benötigt (7,0-8,6)
- 5) Wasser verdunstet
- 6) Licht bewirkt in der Pflanze Photosynthese und Wachstum. Dabei wird CO_2 verbraucht (hebt den pH Wert) und Nitrat als Nährstoff in die Biomasse der Pflanze eingebaut (Proteinsynthese)

¹² <http://de.wikipedia.org/wiki/Aquarium> (13.7.09)

http://www.prodbio.fr/allemand/epuration_bio.htm (13.7.09)

- 7) Bodenbakterien (und die Bakterienbesiedelung des Filters) verarbeiten Stickstoffverbindungen und binden organische Verbindungen (ähnliche Vorgänge wie in einer Kläranlage)
- 8) Pflanzen bilden Sauerstoff im Rahmen der Photosynthese. Dabei verbrauchen sie CO_2 , was zu einer Anhebung des pH Werts führt.
- 9) O_2 wird von Fischen und Bakterien verbraucht, die dabei (u.a.) CO_2 bilden, was wiederum den pH Wert senkt.

Außer den in der Graphik angegebenen Zusammenhängen gibt es also noch eine Reihe von anderen Zusammenhängen, die ein extrem komplexes Zusammenspiel aller Größen bewirken. Manche dieser sich ergebenden Kettenreaktionen sind unerwartet und spielen vor allem bei der Neueinrichtung eines Aquariums (dem Einfahren) eine große Rolle. So kann z.B. üppiges Pflanzenwachstum aufgrund guter Verfügbarkeit von Nährstoffen zu einer signifikanten Abnahme des CO_2 Gehalts und damit zu einem Anstieg des pH Werts führen, was in weiterer Folge die Nitrifikation von Nitrobacter hemmt. Dies führt zu einem Anstieg von Nitrit im Wasser und damit zu Bedingungen, die mit dem Weiterleben der Fische nicht vereinbar sind.

Diese Kreisläufe können in Modellexperimenten veranschaulicht werden:

2.3.1 Kohlenstoff und Sauerstoffkreislauf¹³

Die Photosynthese kann eindrucksvoll mit Wasserpest veranschaulicht werden. Der gebildete Sauerstoff kann dabei mittels einer Glimmspanprobe nachgewiesen werden. Die Rolle, die CO_2 dabei spielt, kann auf zwei verschiedene Arten nachgewiesen werden: Erstens über die Änderung des pH Werts und andererseits über den Einfluss der CO_2 Konzentration auf die Bildung von Sauerstoff.

¹³

<http://www.chemie-master.de/FrameHandler.php?loc=http://www.chemie-master.de/pse/pse.php?modul=O> (13.7.09)

http://www.schule-bw.de/unterricht/faecher/biologie/projekt/wald/fotosynthese_wasserpest_arbeitsblatt.html (13.7.09)



Abb. : Bildung von Sauerstoff an Wasserpest durch Photosynthese

2.3.1.1 Änderung des pH Werts durch CO₂ Verbrauch¹⁴

In einem ausreichend kleinen Gefäß (Becherglas 250ml hohe Form) kann die Änderung des pH Werts aufgrund der Bildung von Sauerstoff mit einem pH Meter verfolgt werden. Der pH Wert sinkt. Die Verwendung eines hochwertigen pH Meters ist von Vorteil. Dieser Vorgang lässt sich am besten in wenig gepufferten (weichem) und CO₂ reichem Wasser beobachten. (vgl. Tabelle bei der Bestimmung von gelöstem CO₂). Dies lässt sich z.B. durch die Verdünnung von Mineralwasser mit Deionat erreichen.

2.3.1.2 Beschleunigung der O₂ Bildung durch Änderung des CO₂ Gehalts

Beobachtet man die Sauerstoffbildung aus Wasserpest im Vergleich zwischen Deionat, abgestandenem Leitungswasser, frischem Leitungswasser und mit CO₂ angereichertem Leitungswasser, so lässt sich ein deutlicher Unterschied in der Geschwindigkeit der O₂ Bildung feststellen.

2.3.1.3 Beobachtung der Sauerstoff und CO₂ Bildung im Aquarium

Die oben geschilderten Vorgänge lassen sich auch direkt im Aquarium beobachten, indem man den Tagesgang von pH und Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit der Beleuchtung im Wasser verfolgt. Mit dem Ausschalten der Beleuchtung wird kein CO₂ mehr verbraucht und kein Sauerstoff mehr gebildet, aber weiterhin CO₂ gebildet und O₂ verbraucht. Der pH Wert sinkt also leicht, während der O₂ Gehalt leicht abnimmt. Das Gegenteil geschieht, wenn durch das Einschalten der Beleuchtung die Photosynthese wieder in Gang kommt. Eine Belüftung des Aquariums – wie sie häufig angewandt wird – verfälscht die Ergebnisse. Auf der einen Seite wird CO₂ ausgeblasen, auf der anderen Seite wird Sauerstoff ständig nachgeliefert.

¹⁴ http://de.wikipedia.org/wiki/Biogene_Entkalkung (13.7.09)

2.3.2 Stickstoffkreislauf

Der Stickstoffkreislauf ist bedeutend schwieriger zu erfassen und die Zwischenprodukte Ammoniak und Nitrit sind eigentlich nur in einem noch nicht eingefahrenen Aquarium feststellbar – oder wenn es gravierende Probleme mit der Nitrifikation gibt. Da solche Zustände allerdings mit dem Ableben der Aquarienbewohner verbunden sind verbietet es sich, diese Zustände experimentell herbeizuführen (wie z.B. durch gründliches Auswaschen des Filters mit heißem Wasser, wodurch die wichtigen Bakterien abgetötet werden). Dennoch gibt es Möglichkeiten den Stickstoffkreislauf zu veranschaulichen:

2.3.2.1 Bilanzierung des Stickstoffs zwischen zwei Wasserwechseln¹⁵

Bestimmt man den Nitratgehalt im Aquarienwasser unmittelbar nach einem und unmittelbar vor dem folgenden Teilwasserwechsel, so wird man eine Differenz (normalerweise einen Anstieg) des Nitratgehalts feststellen können. Als einziger Eintrag von Stickstoffverbindungen kommt das Futter in Frage. Der Stickstoffgehalt des Futters ist leicht aus der Deklaration auf Grund folgender Überlegung ableitbar: Der Proteingehalt wird üblicherweise auf den Futterdosen angegeben und dieser wird von den Futtermittelfirmen bestimmt, indem der Stickstoffgehalt gemessen wird (Kjeldahl) und der erhaltene Gehalt mit 6,25 multipliziert wird. Futter mit 40% Protein enthält also 6,3% Stickstoff.

Wird also die Futterdose am Anfang und am Ende der Beobachtungsperiode gewogen, so kann man genau den Eintrag an Stickstoffverbindungen berechnen.

Wird z.B. in einem Zeitraum von einer Woche 10g Futter mit 40% Protein verfüttert, so entspricht das einem Eintrag von 0,63g Stickstoff. Diese Menge zu 100% in Nitrat umgewandelt wird zu 2,79 g Nitrat. In einem 100l Aquarium bedeutet das, dass der Nitratgehalt um 27,9 mg/l steigt.

Im Normalfall findet man etwas weniger als diese Menge:

Pflanzen verbrauchen Nitrat als Nährstoff

Fische verbrauchen beim Wachstum Protein

In Abwesenheit von Sauerstoff können denitrifizierende Bakterien Nitrat in Stickstoff umwandeln. Dies spielt in einem Aquarium – außer in speziellen Fällen mit besonderen Filtersystemen – keine Rolle

In einem natürlichen Ökosystem würden sich Eintrag und Verbrauch von Stickstoffverbindungen die Waage halten. Ein Aquarium ist aber im Vergleich zu einem natürlichen Ökosystem „überbevölkert“ – schließlich will man die Fische ja auch zu Gesicht bekommen.

¹⁵ <http://de.wikipedia.org/wiki/Futtermittelanalytik#Rohprotein> (13.7.09)

<http://www.aquamax.de/HG11UG03.asp> (13.7.09)

2.3.2.2 Aquarienfilter als Kläranlage

Im Filter eines Aquariums laufen ähnliche Vorgänge ab wie in einer Kläranlage, die jedoch in einem herkömmlichen Aquarium von vielen anderen Vorgängen überlagert sind.

Gibt man jedoch einen gut eingefahrenen Filter eines Aquariums in ein nur mit Wasser gefülltes Becken, so lassen sich die Abbauvorgänge in einer Kläranlage gut veranschaulichen. Als Modellabwasser eignet sich verdünnte Magermilch, die z.B. über eine Infusionsflasche tropfenweise zudosiert wird. Die Abbauleistung kann über den Nitratgehalt im Becken und über den KMnO_4 Verbrauch des Wassers verfolgt werden. Leider erfordert die Bestimmung des KMnO_4 Verbrauchs Siedehitze. Aus diesem Grund scheint eine Bestimmung in Mikrotiterplatten nicht möglich.¹⁶ (Korrekt wäre eigentlich die Verfolgung des CSB (chemischen Sauerstoffbedarfs) der aber aufgrund der Verwendung problematischer Stoffe wie Quecksilber und Cr(VI) Verbindungen in einer Schule keinen Platz haben sollte.

¹⁶ http://www.lutter-leben.de/html/kmno4_verbrauch.html

3 EVALUATION

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfassende Materialien zum Themenbereich Wasseranalytik entwickelt. In den Punkten Einfachheit und Kosten entsprechen sie weitgehend den Vorgaben. Auf die Verwendung gefährlicher Chemikalien konnte nicht vollständig verzichtet werden. Durch Verwendung von Kleinstmengen in Verbindung mit üblichen Sicherheitsvorkehrungen wie Schutzbrille und gründlicher Aufklärung lässt sich allerdings das Risiko soweit minimieren, dass ein Einsatz im Schulbetrieb möglich ist.

Da es sich bei diesem Projekt um ein Konzeptionsprojekt handelt, d.h. ein Einsatz der Materialien im Unterricht noch nicht erfolgt ist, kann eine abschließende und umfassende Evaluation noch nicht erfolgen.

4 REFLEXION UND AUSBLICK

Die hier erarbeiteten Methoden geben eine Reihe von Möglichkeiten und diese müssen erst mit Leben erfüllt werden. Außer den hier angeführten Einsatzmöglichkeiten – die auch erst in der Praxis erprobt werden müssen – ergeben sich noch weitere wie z.B. die Beurteilung von Bodenproben, die Themenbereiche Dünger und Düngung. In allen diesen Bereichen können alltagsbezogene Inhalte mit chemischen Inhalten verknüpft – und so der Alltagsbezug der Chemie manifestiert werden.

Das heißt also, dass diese Arbeit mehr als der Anfangspunkt einer längeren Entwicklung zu betrachten ist, an dem sich eine Fülle von Möglichkeiten ergibt, die noch ausgeschöpft werden muß.

Auch auf der Seite der Arbeitsmethodik ergeben sich noch sinnvolle Weiterentwicklungsmöglichkeiten, wie der Bau eines einfachen Photometers auf der Basis von LED's als „monochromatischer“ Lichtquelle. Vorarbeiten zeigen, dass es möglich sein sollte ein solches Gerät für weniger als 20.-€/Stück zu bauen und so auf der einen Seite die Empfindlichkeit und auf der anderen Seite auch die Genauigkeit der Ergebnisse zu verbessern. Weiters ließe sich so – bei entsprechend einfachem Aufbau – ein grundlegendes Verständnis für ein Messprinzip, das einer ganzen Reihe von Analysenverfahren zugrunde liegt, erreichen.

5 LITERATUR

A. Sottriffer: „Zeitsparende und kostengünstige Schülerexperimente“; Chem. Sch. (Salzbg.) 22(2007) No. 2 ,16-19

A. Sottriffer: „Die Einweg Destillationsapparatur“; Chem. Sch. (Salzbg.) 22(2007) No. 3 ,13f

A. Sottriffer: „Flammenfärbung einmal anders, der Selbstbau und Einsatz eines Handspektroskops“; Chem. Sch. (Salzbg.) 25(2008) No. 3 ,5-9

http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/2/26/56_Langfassung_Sottriffer.pdf (13.7.09)

http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/6/6f/371_Langfassung_Sottriffer.pdf

(13.7.09)

http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/3/35/559_Langfassung_Sottriffer.pdf

(13.7.09)

http://imst.uni-klu.ac.at/imst-wiki/images/c/c9/1082_Langfassung_Sottriffer.pdf

(13.7.09)

N.N. Die Untersuchung von Wasser; E. Merck Darmstadt 1974

<http://www.campus-sudenburg.de/einrichtungen/labore/Chemie/Nitrit.pdf> (13.7.09)

J.Fries, H.Getrost; Organische Reagenzien für die Spurenanalyse, E. Merck Darmstadt 1977

http://iae.unileoben.ac.at/download/skripten/laboruebg/UE2_Ammonium.pdf (13.7.09)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Berthelot-Reaktion> (13.7.09)

M.Okomura, K. Fujinaga, Y. Seike, S.Honda; Fesenius J. Anal. Chem. (1999),365 S.467-469

<http://www.campus-sudenburg.de/einrichtungen/labore/Chemie/ortho-Phosphat.pdf>

(13.7.09)

<http://www.lrz-muenchen.de/~michler/script2/#W12>(13.7.09)

<http://www.wien.gv.at/umwelt/wasserbau/stehende-gewaesser/ab1994.html> (13.7.09)

http://www.bingo-ev.de/~kh3515/kh_test.html (13.7.09)

<http://www.aquamax.de/HG11UG05.htm> (13.7.09)

http://www.rheno.ch/media/pdf/2006_03_07_trichloramininderhallenbadluft.pdf

(13.7.09)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Aquarium> (13.7.09)

http://www.prodibio.fr/allemand/epuration_bio.htm (13.7.09)

<http://www.chemie-master.de/FrameHandler.php?loc=http://www.chemie-master.de/pse/pse.php?modul=O> (13.7.09)

http://www.schule-bw.de/unterricht/faecher/biologie/projekt/wald/fotosynthese_wasserpest_arbeitsblatt.html (13.7.09)

http://de.wikipedia.org/wiki/Biogene_Entkalkung (13.7.09)

<http://de.wikipedia.org/wiki/Futtermittelanalytik#Rohprotein> (13.7.09)

<http://www.aquamax.de/HG11UG03.asp> (13.7.09)

http://www.lutter-leben.de/html/kmno4_verbrauch.html (23.7.09)