

Calciumcarbid – Energieträger und Grundstoff für Synthesen

Hubert Giar, Gießen

Niveau: Sek. II

Dauer: 6 Unterrichtsstunden (Doppelstunden)

Kompetenzen: Die Schülerinnen und Schüler¹ können ...

- die Struktur von Stoffen erklären, dabei insbesondere Stoffe mit kovalenten Bindungen (auch Mehrfachbindungen), Ionenbindungen und komplexen Verbindungen, sie können Reaktionen zu solchen Stoffen auch in mehreren Stufen erläutern, auch bezogen auf technische Prozesse.
- Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Stoffen mit deren Struktur in Beziehung setzen und auch bei Reaktionsgleichungen aus dem Formelumsatz auf erforderliche Mengen von Reaktionspartnern schließen.
- die Typen von Reaktionen nach der Anwendung (wie die Reaktionen zur Energiegewinnung, Synthesereaktionen und Nachweisreaktionen) einordnen, ebenso nach den Typen (wie Säure-Base-Reaktionen, Redoxreaktionen und Reaktionen zu komplexen Verbindungen).
- die Reaktionsenthalpie aus Messergebnissen und Bildungsenthalpien aus Reaktionsenthalpien berechnen (Satz von Hess), verschiedene Stoffe nachweisen, Druckänderung bei Reaktionen in geschlossenen Gefäßen vorhersagen und überprüfen, Wassergehalt in feuchten festen Stoffen bestimmen
- Reaktionsgleichungen mit der Ermittlung der Stoffmengen formulieren, Skizzen und Versuchsbeschreibungen in konkrete Handlungen umsetzen.
- die Wirkung von Sprengstoffen einordnen, die Reinheit eines Stoffes überprüfen und bewerten, die Genauigkeit einer Messmethode beurteilen und die Sicherheit eines Versuchsaufbaus beurteilen (Sicherheitsflaschen).

Der Beitrag enthält Materialien für:

- | | | |
|----------------------|------------------|-------------------------------|
| ✓ Projektunterricht | ✓ Übungsaufgaben | ✓ Schülerversuche |
| ✓ Abiturvorbereitung | ✓ Lehrerversuche | ✓ differenzierte Lernangebote |

Hintergrundinformationen

Calciumcarbid wird, wenn auch im kleinen Umfang, als Energieträger eingesetzt. Wegen dieses Bezuges ist der Stoff für Experimente zur Energie bei chemischen Reaktionen gut geeignet. Da Calciumcarbid auch Grundstoff für eine Reihe von Synthesen ist, können sowohl der energetische als auch der stoffliche Aspekt chemischer Reaktionen thematisiert werden. Ergänzt bzw. abgerundet wird das Ganze noch mit Analysemethoden mit Calciumcarbid und den Produkten daraus. Mit unmittelbarer Relevanz zu Alltag und Wirtschaft kommen grundlegende Reaktionen, von Redoxreaktionen bis zu Additions- und Substitutionsreaktionen, zur Anwendung.

Hinweise zur Didaktik und Methodik

In den ersten beiden Arbeitsblättern ist Calciumcarbid als Energieträger thematisiert. Zunächst geht es um die Herstellung des Calciumcarbids und um die Verwendung in Lampen (**M 1**) und anschließend um quantitative Betrachtungen zur Energie (**M 2**). Die nächsten

¹ Im weiteren Verlauf wird aus Gründen der einfacheren Lesbarkeit nur „Schüler“ verwendet. Schülerinnen sind genauso gemeint.

Arbeitsblätter beschäftigen sich mit Ethin als einem chemischen Grundstoff, der aus Calciumcarbid gewonnen wird. Schwerpunkte sind hierbei die Analyse (**M 3**) und eine Reihe von Synthesen mit Ethin (**M 4**). Ausführlich wird die Synthese und die Verwendung von Calciumcyanamid behandelt (**M 5**). Mit dem letzten Arbeitsblatt wird eine Methode zur Bestimmung der Restfeuchte in Baustoffen vorgestellt (**M 6**).

Die meisten Arbeitsblätter enthalten ein oder mehrere Experimente in Form von Anleitungen für Schülerversuche, Lehrerversuche oder in Form von Versuchsprotokollen. Die Schülerversuche sollten in Gruppen von jeweils drei bis fünf Lernenden durchgeführt werden. Während ein Teil der Lerngruppe das Experiment eines Arbeitsblattes durchführt, kann der andere Teil das Versuchsprotokoll bearbeiten. Anschließend kann gewechselt werden. Zu den Schülerversuchen und Lehrerversuchen sind Chemikalienlisten und Gerätelisten angegeben. Versuchsprotokolle mit den Versuchsergebnissen sind ergänzt, damit Messergebnisse für die Auswertung sicher vorliegen. Jedes Arbeitsblatt hat einen Aufgabenteil. Darin werden die Beschreibungen, Auswertungen oder Interpretationen der Versuche strukturiert. In der Regel sollten die Aufgaben mit den Angaben, den ermittelten Messwerten und natürlich mit der unterrichtlichen Basis zum jeweiligen Thema ohne weitere Recherche möglich sein. Es ist empfehlenswert, die Aufgaben eines Arbeitsblattes in der vorgegebenen Reihenfolge zu bearbeiten. Öfter sind vorher ermittelte Ergebnisse für die Lösungsweg notwendig. Daher ist es auch besser, die Arbeitsblätter in der angegebenen Reihenfolge zu bearbeiten. Einzelne Themen in Aufgaben, wie bestimmte Nachweisreaktionen oder die Gasgesetze, wiederholen sich in nachfolgenden Arbeitsblättern auf einem höheren Anspruchsniveau, so dass sich die Kompetenzen der Lernenden entwickeln können. Einfache Aufgaben sind mit einem Stern (★) gekennzeichnet, mittelschwere mit zwei Sternen (★★) und schwere mit drei Sternen (★★★).

Die Versuchsergebnisse sind bei den Lösungen ab Seite 15 angegeben. Damit lassen sich alle Arbeitsblätter mit diesen Zusatzinformationen auch als **Hausaufgabe** bearbeiten. Die Kernthemen der Arbeitsblätter werden öfter durch Teilaufgaben zu peripheren Themen erweitert.

Hinweise zum fachübergreifenden Unterricht

In den Fächern Physik und Chemie können gemeinsame Projekte zu den Themen Energie und Energieträger durchgeführt werden. Die Bestimmung der Restfeuchte mit der Anwendung des allgemeinen Gasgesetzes in einem anschaulichen Kontext ist ebenfalls für ein gemeinsames Projekt beider Fächer interessant.

Literatur

Vogel, J. H.; Schulze, A.: Carbid und Acetylen: Als Ausgangsmaterial für Produkte der Chemischen Industrie, Springer Verlag, Softcover reprint of the original 1st ed. 1924 (4. Oktober 2013).

Dieses Buch ist ein Zeitdokument zur Acetylenchemie zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Es gibt einen Überblick über Eigenschaften und Verwendung des Acetylens. Eingeschoben sind immer wieder die Patentansprüche im Wortlaut für ausgewählte Synthesen.

Bezugsquellen

Kalkstickstoffdünger (mit Calciumcyanamid und Calciumoxid) werden auch in kleinen Gebinden in Baumärkten angeboten. Nicht selten sind in Haushalten oder beim Hausmeister der Schule kleine Reste des Düngers eingelagert.

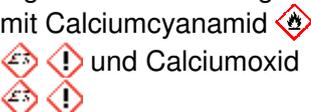
Materialübersicht

⌚ V = Vorbereitungszeit SV = Schülerversuch Ab = Arbeitsblatt/Informationsblatt

⌚ D = Durchführungszeit LV = Lehrerversuch

Die [Gefährdungsbeurteilungen](#) finden Sie auf **CD 53**.

M 1	Ab, LV, 2 GBU[#]	<u>Eine Carbidlampe aus Laborgeräten</u>
⌚ V: 15 min	<input type="checkbox"/> 10 g Calciumcarbid  	<input type="checkbox"/> Zweihalsrundkolben (250 ml)
⌚ D: 15 min	<input type="checkbox"/>  Sauerstoff  	<input type="checkbox"/> Tropftrichter (100 ml)
		<input type="checkbox"/> Stopfen mit gebogenem Glasrohr
		<input type="checkbox"/> Magnetrührer mit Rührfisch
		<input type="checkbox"/> Kunststoffrohr (15 ml) mit zwei Stopfen und zwei spitzen Stahlstiften
		<input type="checkbox"/> Kunststoffspritze (2 ml) mit zwei Kanülen
		<input type="checkbox"/> Funkengeber mit zwei Kabeln und zwei Klemmen
M 2	Ab, SV, GBU[#]	<u>Energiegewinnung aus Calciumcarbid</u>
⌚ V: 15 min	<input type="checkbox"/> 0,5 g Calciumcarbid 	<input type="checkbox"/> Dewargefäß (200 ml) mit Thermometer (digital mit Messeinheit)
⌚ D: 15 min	<input type="checkbox"/> 100 g Salpetersäure (2 mol/l)   	<input type="checkbox"/> Trichter
		<input type="checkbox"/> Waage
		<input type="checkbox"/> Magnetrührer mit Rührfisch
M 3	Ab, SV, 2 GBU[#]	<u>Analysen zu Ethin</u>
⌚ V: 30 min	<input type="checkbox"/> Reagenzlösung (0,5 g Kupfer(I)-oxid   werden mit 2 ml konz. Salzsäure   umgesetzt, anschließend wird Ammoniaklösung (10%ig)   zugegeben, bis eine tiefblaue Lösung entsteht, ggf. wird mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt)	<input type="checkbox"/> Apparatur zur Erzeugung von Ethin (aus M 1)
⌚ D: 40 min	<input type="checkbox"/> Universal-Indikatorpapier	<input type="checkbox"/> 1 Gaswaschflasche
	<input type="checkbox"/> etwa 10 ml Essigsäure (10%ig)  	<input type="checkbox"/> 1 Sicherheitsflasche
	<input type="checkbox"/> 3 ml Ammoniumoxalat-Lösung (10%ig) 	<input type="checkbox"/> 2 Reagenzgläser
	<input type="checkbox"/> Sauerstoff  	<input type="checkbox"/> 2 Trichter mit Filterpapier
	<input type="checkbox"/> Gas (Ethin   aus M1)	<input type="checkbox"/> 2 Kunststoffspritzen (100 ml)
		<input type="checkbox"/> Balkenwaage mit Massestückchen (etwa 50 mg in kleiner Stückelung)
		<input type="checkbox"/> Spatel
		<input type="checkbox"/> Fäden zum Befestigen der Spritzen

M 4	Ab	<u>Syntheseprodukte aus Calciumcarbid</u>	
M 5	Ab, LV, GBU[#]	<u>Kalkstickstoff – Dünger aus Calciumcarbid</u>	
	⌚ V: 15 min ⌚ D: 30 min	<input type="checkbox"/> 2 g Kalkstickstoffdünger mit Calciumcyanamid  <input type="checkbox"/> Universal-Indikatorpapier <input type="checkbox"/> etwa 10 ml Essigsäure (10%ig)  <input type="checkbox"/> 2 ml Ammoniumoxalat-Lösung (10%ig)  <input type="checkbox"/> etwa 50 ml Salzsäure (verd.)  <input type="checkbox"/> etwa 10 ml Natronlauge (verd.)  <input type="checkbox"/> eine Spatelspitze Urease	<input type="checkbox"/> Erlenmeyerkolben (100 ml) <input type="checkbox"/> Trichter mit Filterpapier <input type="checkbox"/> 3 Reagenzgläser <input type="checkbox"/> Porzellanschale <input type="checkbox"/> Bunsenbrenner mit Dreifuß und Tondrahtnetz
M 6	Ab, SV, GBU[#]	<u>Bestimmung der Restfeuchte in Baustoffen</u>	
	⌚ V: 15 min ⌚ D: 15 min	<input type="checkbox"/> 3 g Calciumcarbid  <input type="checkbox"/> 20 g Probenmaterial (Sand, frischer aber erhärteter Estrich oder Beton)	<input type="checkbox"/> Saugflasche (300 ml) mit Stopfen <input type="checkbox"/> Kolbenprober mit Verbindungsschlauch <input type="checkbox"/> Waage <input type="checkbox"/> Trichter <input type="checkbox"/> Thermometer, Manometer

Minimalplan

Ihnen steht nur wenig Zeit zur Verfügung? Dann lässt sich die Unterrichtseinheit auf **zwei Doppelstunden** kürzen. Die Planung sieht dann wie folgt aus:

1./2. Stunde (M 1, M 2)	Zeigen Sie zunächst den Versuch zur Herstellung von Ethin aus Calciumcarbid (M 1). Führen Sie dann den Versuch mit dem Calciumcarbid im Dewargefäß vor (M 2). Thematisieren Sie die Bedeutung des Calciumcarbids und des Ethins als Energieträger. Die Aufgaben aus M 2 können ggf. als Hausaufgaben bearbeitet werden.
3./4. Stunde (M 4, M 5)	Stellen Sie die Texte zu den Synthesen (M 4, M 5) als Arbeitsmaterial zusammen. Lassen Sie die Aufgaben zu diesen Synthesen in Gruppen bearbeiten.
ggf. weitere Stunden (M 2, M 3, M 5, M 6)	Lassen Sie ggf. von einzelnen Lernenden kleine Vorträge (Referate) zu den Themen Restfeuchte (M 6), Sprengstoffe (M 1), Initialzündler (M 3), Nachweisreaktionen (M 3, M 5) oder molare Masse (M 3) ausarbeiten und vortragen.

Die Erläuterungen und Lösungen zu den Materialien finden Sie [hier](#).

M 2 Energiegewinnung aus Calciumcarbid

Die Reaktion zur Bildung des Calciumcarbids ist stark endotherm. Die Reaktion des Calciumcarbids mit Wasser und die Verbrennungsreaktion des Ethins sind exotherm. Insofern kann die bei der endothermen Reaktion investierte Energie über den Energieträger Calciumcarbid an anderer Stelle (bequem) genutzt werden.

Schülerversuch: Reaktionsenthalpie Vorbereitung: 15 min Durchführung: 15 min

Chemikalien / Gefahrenhinweise	Geräte
<input type="checkbox"/> 0,5 g Calciumcarbid   	<input type="checkbox"/> Dewargefäß (200 ml) mit Thermometer (digital mit Messeinheit)
<input type="checkbox"/> 100 g Salpetersäure (2 mol/l)  	<input type="checkbox"/> Trichter
	<input type="checkbox"/> Waage
	<input type="checkbox"/> Magnetrührer mit Rührfisch

 **Achtung:** Schutzbrille tragen!

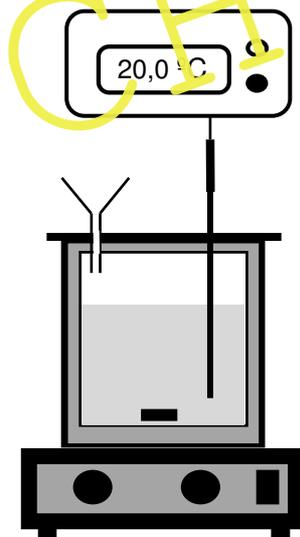
Entsorgung: Calciumcarbid vollständig umsetzen, neutrale Rückstände in den Abfluss.

Versuch 1 – Versuchsdurchführung

Das Dewargefäß mit Rührer und Thermometer wird entsprechend der Abbildung aufgebaut. Es werden 100 g Salpetersäure eingefüllt. Die Temperatur der Säure wird exakt bestimmt. Dann wird unter Rühren 0,5 g fein zerkleinertes Calciumcarbid hinzugefügt. Sobald die aktuelle Temperatur wieder unter den Maximalwert absinkt, ist der Versuch beendet. Die Temperaturdifferenz wird aus dem Maximalwert und dem Anfangswert berechnet.

Versuch 2 – ein Versuchsprotokoll

Die 100 g Salpetersäure aus Versuch 1 wurden durch 100 g Wasser ersetzt. Dazu wurde 0,5 g Calciumcarbid gegeben. Das verwendete Dewargefäß inklusive Rührer und Thermometer hat einen Wasserwert von 13 g. Am Anfang wurde die Temperatur mit 20,2 °C festgestellt, am Ende mit 22,3 °C.



Hinweise: Für die Berechnung der Wärmemenge, die in der Umgebung auftritt (Q_U), gilt:

$$Q_U = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Das Symbol c_p steht für die spezifische Wärmekapazität. Für Wasser und alle verdünnten wässrigen Lösungen wird hier der Wert 4,18 kJ/(kg·K) eingesetzt. Das Symbol m steht für die Masse der erwärmten Stoffe.

In Versuch 1 und 2 werden die wässrige Lösung (100 g) erwärmt und das Dewargefäß mit Rührer und Thermometer. Diese Geräte verhalten sich bezüglich ihrer Wärmekapazität wie eine bestimmte Masse an Wasser. Dieser Wert wird als Wasserwert bezeichnet. Oft ist der Wasserwert auf den Geräten angegeben (z. B. 13 g). ΔT steht für die ermittelte Temperaturdifferenz in Kelvin (K).

Weiterhin gilt mit Q_S für die aus dem System austretende Wärmemenge: $Q_U = -Q_S$

und schließlich für die Berechnung der Reaktionsenthalpie (ΔH_R): $\Delta H_R = Q_S / n$

Für n wird die Stoffmenge des umgesetzten Calciumcarbids eingesetzt: $n = m / M$

Aufgaben

- ★ 1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zu den Reaktionen beider Versuche.
2. ★★ a) Tragen Sie die Werte in die Tabelle ein. Berechnen Sie die Wärmemengen, die hier in der Umgebung auftreten.

Größe	Masse der erwärmten Stoffe ¹⁾		Temperaturänderung		Wärmemenge in der Umgebung	
Symbol	m		ΔT		Q_U	
Einheit	g		K		J	
Versuch	1	2	1	2	1	2
Wert						

¹⁾Wasserwert beachten

- ★★ b) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie (ΔH_R) für beide Reaktionen (für 1 mol CaC_2).
- ★★★ c) Vergleichen Sie beide Reaktionsenthalpien. Erörtern Sie das Ergebnis.

★★ 3. Bei höherem Druck kann Ethin explosionsartig in die Elemente zerfallen. Die Reaktionsenthalpie dieser Zerfallsreaktion ist $-227,9 \text{ kJ/mol}$ (bei Standardbedingungen). In „Gasflaschen“ wird Ethin daher nicht mit hohem Druck eingefüllt, sondern in Aceton gelöst. Mit Schweißbrennern für autogenes Schweißen wird Ethin mit reinem Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser (flüssig) umgesetzt. Die Temperatur, die beim Schweißen erreicht wird, ist mit mehr als 3000 °C enorm hoch.

Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie für diese Verbrennungsreaktion. Dabei sollen die Reaktionsprodukte bei Standardbedingungen vorliegen.

★★ 4. In großtechnischen Anlagen zur Gewinnung von Ethin aus Calciumcarbid wird das als Nebenprodukt anfallende Calciumhydroxid zu Calciumoxid aufbereitet. Die Reaktion von Calciumhydroxid zu Calciumoxid und Wasser verläuft endotherm.

Berechnen Sie die Wärmemenge, die bei der Umsetzung von einer Tonne Calciumhydroxid zu Calciumoxid aufgewendet werden muss.

5. In der chinesischen Hafenstadt Tianjin kam es im August 2015 zu einem verheerenden Chemieunfall. In mehreren Wellen haben die dort in großen Mengen gelagerten Chemikalien Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat und Calciumcarbid explosionsartig reagiert. Insbesondere durch den Einsatz von Löschwasser soll es zu einer weiteren Explosion gekommen sein.

★★ a) Beurteilen Sie das Gefährdungspotenzial der genannten Stoffe in Hinblick auf einen Brand und die Verwendung von Löschwasser.

★★★ b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Gesamtreaktion von Calciumcarbid, Wasser und Sauerstoff zu den Produkten Kohlenstoffdioxid und Calciumhydroxid. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie für diese Reaktion (bei Standardbedingungen).

Angaben: Bildungsenthalpien bei Standardbedingungen

Stoff	CO_2	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
ΔH_f in kJ/mol	-398	-242	-286	-635	-986



Acetylen und Sauerstoff in Stahlflaschen zum autogenen Schweißen

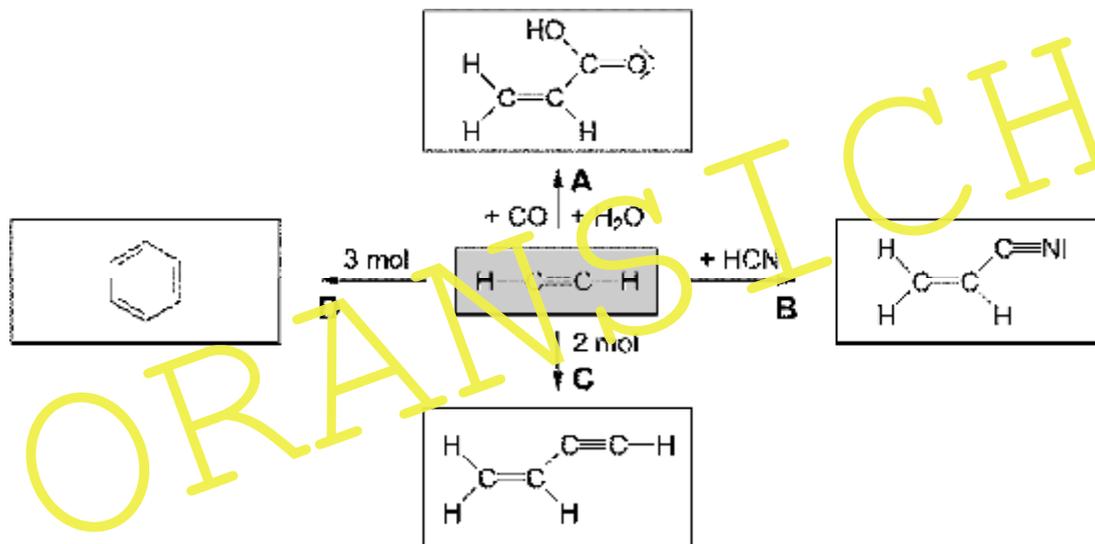
Colourbox.com

M 4 Syntheseprodukte aus Calciumcarbid

Das aus dem Calciumcarbid hergestellte Ethin (Acetylen) war bei der Entwicklung der chemischen Industrie zu Beginn des 20. Jahrhunderts einer der wichtigsten Rohstoffe. Es war die Epoche der sogenannten Acetylenchemie. Ausgehend von Kohle konnte über Calciumcarbid und Ethin eine umfangreiche Produktpalette chemischer Grundstoffe synthetisiert werden. Heute wird dieser Prozess der Kohleveredlung zugeordnet. In der Entwicklung der Chemie wurde der Rohstoff Ethin durch Stoffe der Erdölindustrie, insbesondere von Ethen und Propen, abgelöst. Da die Epoche des Erdöls ihren Zenit scheinbar überschritten hat, werden Kohle und Produkte der Kohleveredlung für die Synthese von Grundstoffen der chemischen Industrie wieder interessant.

Synthesen aus Ethin (Acetylen)

Die Acetylenchemie ist eng verbunden mit dem Namen Walter Reppe (deutscher Chemiker, 1892–1969). In der sogenannten Reppe-Chemie wird Ethin bei hohem Druck und speziellen Katalysatoren mit unterschiedlichen Reaktionspartnern umgesetzt.



Aufgaben

- ★ 1. Geben Sie den Namen des Produktes der Reaktion A an.
- ★★ 2. Das Produkt der Reaktion B heißt Acrylnitril. Es ist der Ausgangsstoff für die Synthese von Polyacrylnitril. Erläutern Sie die Reaktion zu diesem Polymer. Geben Sie einen Formelausschnitt dieses Polymers an.
- ★★ 3. Das Produkt der Reaktion C kann weiter zu Chloropren (C₄H₅Cl) umgesetzt werden. Chloropren wiederum ist der Ausgangsstoff für die Synthese von Neopren (Chloropren-Kautschuk). Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Reaktion zu Chloropren. Wählen Sie dazu einen geeigneten Reaktionspartner aus. Benennen Sie den Reaktionstyp dieser Reaktion.
- ★★★ 4. Die Reaktion D ist eine Cyclisierung (aus drei Molekülen Ethin wird ein Sechsering gebildet). Das Edukt und das Produkt dieser Reaktion werden jeweils mit einer wässrigen Lösung von Brom zusammengebracht. Das gasförmige Edukt wird dazu in die Bromlösung eingeleitet. Eine Probe des flüssigen Produktes wird mit etwas Bromlösung kurz geschüttelt. Erläutern Sie, welche Reaktionen ggf. dabei ablaufen.

Durch Cyclisierung kann aus dem Acetylen auch das Cyclooctatetraen entstehen. Erläutern Sie, ob eine Reaktion dieses cyclischen Kohlenwasserstoffes mit Brom zu erwarten ist.

M 5 Kalkstickstoff – Dünger aus Calciumcarbid

Anfang des 20. Jahrhunderts war es für die Chemiker in Deutschland eine besondere Herausforderung, stickstoffhaltige Düngemittel herzustellen. Zum einen sollte die Produktivität in der Landwirtschaft gesteigert werden, um die Ernährung der anwachsenden Bevölkerung zu sichern, zum anderen wollte Deutschland seine Abhängigkeit von Importen solcher Düngemittel aus Übersee beenden. Stickstoff, in scheinbar unerschöpflichen Mengen in der Luft enthalten, musste dafür in Stoffe umgesetzt werden, die von Pflanzen aufgenommen werden konnten. Mit der Herstellung von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) ist das zum ersten Mal gelungen. Kurze Zeit später wurde die Ammoniumsynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren und die Umsetzung des Ammoniaks zu Salpetersäure nach dem Ostwald-Verfahren entwickelt.



Colourbox.com

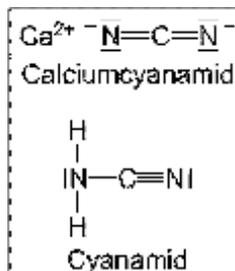
Calciumcyanamid aus Calciumcarbid und Stickstoff

Beim Erhitzen an der Luft auf Temperaturen von über 1000 °C reagiert Calciumcarbid zunächst mit dem Sauerstoff zu Calciumoxid und Kohlenstoffmonoxid und dann mit dem Stickstoff zu Calciumcyanamid (CaCN_2) und Kohlenstoff.

Zur Herstellung des Düngemittels Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) wird zum Starten der Reaktion ein Teil des Calciumcarbids in reinem Stickstoff auf Rotglut (etwa 1000 °C) erhitzt. Da diese Reaktion stark exotherm ist, erfolgt die vollständige Umsetzung ohne weitere externe Energiezufuhr.

Calciumcyanamid liefert den Pflanzen Nährstoffe

Nach dem Ausbringen des Düngemittels aus den Erdboden wird das Calciumcyanamid mit Wasser aus der Bodenfeuchte in Calciumhydroxid und Cyanamid (H_2CN_2) umgesetzt. Durch weitere Reaktionen mit Wasser entsteht aus dem Cyanamid zunächst Harnstoff und dann Ammoniumcarbonat (Ammonium-Ionen und Carbonat-Ionen). Das Ammoniumcarbonat reagiert mit dem Calciumhydroxid und dem Sauerstoff im Boden weiter zu Calciumcarbonat, Calciumnitrat und Wasser.



In einem Experiment soll das Düngemittel mit Wasser umgesetzt werden. Die dann vorliegenden Reaktionsprodukte sollen nachgewiesen werden.

Schülerversuch: Kalkstickstoff

Vorbereitung: 15 min

Durchführung: 30 min

Chemikalien / Gefahrenhinweise

- 2 g Kalkstickstoffdünger mit Calciumcyanamid
- Universal-Indikatorpapier
- etwa 10 ml Essigsäure (10%ig)
- 2 ml Ammoniumoxalat-Lösung (10%ig)
- etwa 50 ml Salzsäure (verd.)
- etwa 10 ml Natronlauge (verd.)
- eine Spatelspitze Urease
- Wasser

Geräte

- Erlenmeyerkolben (100 ml)
- Trichter mit Filterpapier
- 3 Reagenzgläser
- Porzellanschale
- Bunsenbrenner mit Dreifuß und Tondrahtnetz

Achtung: Schutzbrille tragen!

Entsorgung: neutrale Lösungen in den Abfluss

Versuchsdurchführung

- Eine Aufschlämmung mit 2 g Düngemittel und 10 ml Wasser wird in einem Erlenmeyerkolben einige Minuten erhitzt. Dabei wird das entweichende Wasser ständig ersetzt.
- Der etwas abgekühlte Inhalt des Erlenmeyerkolbens wird anschließend filtriert. Der Filtrerrückstand sollte den Kohlenstoff enthalten, der produktionsbedingt in dem Düngemittel enthalten ist, und die Hauptmenge des in Wasser schwerlöslichen Calciumhydroxids.
- Zum Nachweis des gelösten Anteils des Calciumhydroxids wird mit Universal-Indikatorpapier der pH-Wert des Filtrats überprüft.
- Weiterhin wird dazu in einem Reagenzglas eine 2-ml-Probe des Filtrats mit Essigsäure angesäuert und mit 2 ml Ammoniumoxalat-Lösung versetzt.
- Zum Nachweis des bei der Hydrolyse entstandenen Harnstoffs wird in einem weiteren Reagenzglas das restliche Filtrat mit Salzsäure neutralisiert, in eine Porzellanschale gefüllt und vorsichtig eingedampft.
- Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen. Mit Universal-Indikatorpapier wird auch der pH-Wert dieser Lösung geprüft.
- In einem dritten Reagenzglas wird in die Lösung etwas Urease eingeführt. Nach einigen Minuten wird der pH-Wert erneut geprüft.
- Der letzte Teil des Versuches kann mit Wasser anstelle der (vermuteten) Harnstofflösung wiederholt werden (Blindprobe).

Anmerkungen: Bei zu starkem Erwärmen kann die Hydrolyse bis Ammoniumcarbonat fortschreiten. Nach dem Versetzen mit Salzsäure und dem Eindampfen bleibt ein Rückstand aus Ammoniumchlorid. Nach dem Versetzen dieses Rückstandes mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniakgas, das am Geruch zu erkennen ist, besser aber mit feuchtem Indikatorpapier nachgewiesen werden kann.

Aufgaben

★★ 1. Erläutern Sie die Nachweisreaktionen von Calciumhydroxid und Harnstoff als Inhaltsstoffe im Hydrolysat des Düngemittels (so wie im Schülerversuch gemacht).

★★ 2. Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) kann letztlich in mehreren Reaktionsschritten aus den Rohstoffen Kalk (Calciumcarbonat), Kohle (Kohlenstoff) und Stickstoff hergestellt werden. Entwickeln Sie zu dieser Synthese unter Berücksichtigung aller Zwischenstufen ein Reaktionsschema. Geben Sie in diesem Schema die Formeln aller beteiligten Stoffe an.

★★ 3. Entwickeln Sie für den Abbau des Kalkstickstoffs (Calciumcyanamid) im (feuchten und gut durchlüfteten) Erdboden zu Calciumcarbonat und Calciumnitrat ebenfalls ein Reaktionsschema.

★ 4. Das Cyanamid, das im Boden aus dem Calciumcyanamid gebildet wird, hemmt die Entwicklung von Schadpilzen im Boden ebenso wie die Entwicklung von Eiern und Larven von Weideparasiten. Es wirkt damit zusätzlich noch als Pflanzenschutzmittel und Antiparasitikum. Cyanamid ist bei Raumtemperatur fest und in Wasser leicht löslich. In der wässrigen Lösung bildet sich ein Gleichgewicht von Cyanamid und Carbodiimid aus. Imide haben die typische Gruppe C=NH. Bei kleinen pH-Werten bildet das Cyanamid Kationen, bei höheren pH-Werten Anionen.

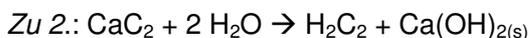
Beschreiben Sie das tautomere Gleichgewicht mit Formeln. Erläutern Sie die Veränderungen in der Struktur des Cyanamids in wässriger Lösung beim Absenken des pH-Wertes in den sauren Bereich und beim Anstieg des pH-Wertes in den alkalischen Bereich.

Erläuterungen und Lösungen

Erläuterung (M 1)

Zunächst werden Proben des an der Apparatur austretenden Gasgemisches in einem Reagenzglas gesammelt, mit dem Daumen verschlossen und dann direkt über einer Bunsenbrennerflamme geöffnet. Reagiert das Gemisch mit einem Knall, ist noch Sauerstoff in der Apparatur. Das direkte Verbrennen des aus der Apparatur ausströmenden Ethins erfolgt mit einer stark rußenden Flamme. Die Reaktion mit reinem Sauerstoff sollte daher hier bevorzugt werden. Auch das im Chemikalienhandel vertriebene Calciumcarbid liefert in der Regel verunreinigtes Ethin und führt bei der Umsetzung zu einer starken Geruchsbelastung.

Lösungen (M 1)



Zu 3.: **Ethin** ist ein Molekül mit ausschließlich kovalenten Bindungen. Zwischen den beiden C-Atomen ist eine C-C-Dreifachbindung ausgebildet, mit einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen. Die C-Atome sind dabei sp-hybridisiert. Alle Bindungswinkel betragen 180° . Die Moleküle haben mit 26 u eine relativ kleine molare Masse und sind unpolar. Bei Standardbedingungen ist der Stoff gasförmig. Im **Calciumcarbid** bilden die beiden C-Atome das zweifach negativ geladene Ethinid-Anion. Dem steht das zweifach positiv geladene Calcium-Kation gegenüber. Viele dieser Anionen und Kationen bilden ein Ionengitter aus. Der Stoff ist bei Standardbedingungen fest.



Zu 5.: Wie die Reaktionsgleichung zeigt, beträgt die Stoffmenge des Sauerstoffs das 2,5-fache der Stoffmenge des Ethins. Bei Gasen sind bei gleichen Bedingungen in gleichen Volumina gleiche Stoffmengen enthalten. Somit beträgt das Volumen des Sauerstoffs auch das 2,5-fache des Volumens des Ethins:

$$V(\text{O}_2) = 2,5 \cdot V(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,5 \cdot 10 \text{ ml} = 25 \text{ ml}$$

Zu 6.:

Name	Natriumcarbid	Natriumcyanid	Natriumazid	Blei(II)azid
Summenformel	$\text{Na}_2\text{C}_{2(s)}$	$\text{NaCN}_{(s)}$	$\text{NaN}_{3(s)}$	$\text{Pb}(\text{N}_3)_{2(s)}$
Name	Ethin (Acetylen)	Cyanwasserstoff (Blausäure)	Stickstoffwasserstoffsäure	Salzsäure(gas)
Lewisformel	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{N}} \\ \updownarrow \\ \text{H}-\ddot{\text{N}}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N} \end{array}$	$\text{H}-\ddot{\text{Cl}}$
Name	Tetracyanidonickolat(II)-Anion		Dicyanidoargentat(I)-Anion	
Formel	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$

Zu 7.: Für die vollständige Umsetzung von Ammoniumnitrat mit Sauerstoff lautet die Reaktionsgleichung:



Für die molaren Massen gilt: $M(\text{NH}_4\text{NO}_{3(s)}) = 80 \text{ g/mol}$; $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$.