

Düngemittelanalyse durch thermometrische Titration - Ein Vorschlag für einen Chemieleistungskurs

1. Vorbemerkungen

1.1. Die Kursstrukturpläne Chemie (KSPCh) des Landes Hessen

Seit August 1979 befinden sich in Hessen die überarbeiteten Kursstrukturpläne (KSP) für die Gymnasiale Oberstufe in „verbindlicher Erprobung“. Für das Aufgabenfeld III, Chemie, wird in einer 55seitigen Broschüre [1] zunächst eine Begründung des Kursstrukturplans gegeben, sodann werden Grundforderungen für die inhaltliche Gestaltung und die anzuwendenden Arbeitsweisen im Chemieunterricht der Oberstufe ausgeführt und schließlich methodische und inhaltliche Skizzen für 24 Grund- bzw. Leistungskurse wiedergegeben. Wie bei jedem neuen Richtlinienkatalog entzündete sich auch am KSP Chemie der Streit um pädagogische Freiheit, politische Bestimmtheit und praktische Durchführbarkeit [2]. Unangefochten blieben dabei jedoch die prinzipiellen Forderungen für die Kursplanung, nach denen jeder einzelne Kurs

- typische Denk- (und Arbeits-)weisen der Chemie,
- ihre allgemeinen Prinzipien und
- ihre gesellschaftlichen Bezüge berücksichtigen muss (KSPCh, S. 6).

Eine vertiefte Auseinandersetzung der Schüler und eine "wissenschaftsorientierte- Bearbeitung und Durchdringung der Inhalte soll gewährleistet werden

- durch problemorientiertes Vorgehen und
- weitgehend selbständige Planung, Durchführung und Auswertung von Experimenten und Untersuchungsanordnungen.

„Demonstrationsexperimente durch den Lehrer sollten nur durchgeführt werden, wenn äußere Bedingungen, gefährliche bzw. komplizierte Versuche oder kostspielige Apparaturen eine Durchführung des Versuchs durch Schüler ausschließen“ (KSPCh, S.6).

Unter diesen Prämissen werden für die Jahrgangsstufen 11-13 alternative Kurssequenzen vorgeschlagen, und zwar unter folgenden (wissenschaftsorientierten) Leitthemen:

- Analytik und Strukturaufklärung (I)
- Chemische Energetik und Kinetik (II)
- Die Korrelation Struktur-Eigenschaften (III)
- Chemische Reaktionen unter biochemischen Aspekten (IV)
- Modellvorstellungen über Atome und Moleküle (V) (KSPCh, S. 10).

Die eher formalen, theorie- und methodenorientierten Ausführungen zur Organisation der einzelnen Kurse rufen gerade dazu auf, die vorgegebenen Lernziele an geeigneten Inhalten (Problemen/Gegenständen) für die Schüler konkret werden zu lassen. Hier ist auch der Ort der Berücksichtigung der erwähnten "gesellschaftlichen Bezüge-, nämlich bei der Bestimmung gerade solcher Inhalte, die über ihre wissenschaftliche Bedeutung hinaus für den Schüler das Verhältnis von Chemie und Gesellschaft erkennbar und bearbeitbar werden lassen und „eine kritische Auseinandersetzung mit den

Auswirkungen der Chemie auf den Lebensbereich des Einzelnen und auf die Allgemeinheit ermöglichen“ (KSPCh, S. 2).

1.2. Zum Leistungskurs „Analysen- und Trennungsmethoden“

Der folgende Vorschlag bezieht sich allgemein auf die Leitthemen I (insbesondere „Analytik“) und II (speziell „chemische Energetik“). Versucht wird die inhaltliche Konkretisierung des Leistungskurses „Analysen- und Trennungsmethoden“ (Klasse 13). Entsprechend den Forderungen des KSPCh (4.2.1., S. 18) wird am Gegenstand „chemischer Dünger“ eine „stufenweise Heranführung an die Analysen und Trennungsmethoden der heutigen Chemie“ (S. 19) entwickelt. Dabei wird ausgegangen von der exemplarischen Anwendung klassischer analytischer Methoden (qualitative und quantitative Analyse), wobei auch Arbeitstechniken, Fehlerquellen und -grenzen, sowie die Zuverlässigkeit und Genauigkeit analytischer Methoden thematisiert werden können. Vor einer ausführlichen Behandlung von „Stofftrennungsmethoden“ und der „modernen Analytik zur Strukturaufklärung“ (S. 19) erscheint es uns jedoch angebracht, als Beispiel moderner „Alltagsanalytik“ die Bestimmung von Ammonium- und Kalium-Ionen als kationische Hauptbestandteile chemischer Dünger zu behandeln. Das anzuwendende Verfahren, die thermometrische Titration, eignet sich nicht nur hervorragend zur praktischen quantitativen Bestimmung der genannten Ionen durch Schülerexperimente, sondern es bietet auch Gelegenheit, wichtige Prinzipien moderner instrumenteller Analytik (unter Vermeidung aufwendiger Stofftrennung) zu erarbeiten. Dem Verständnis des Chemie-Alltags ist dies sicher zuträglicher, als eine auf „optische Methoden“ beschränkte Strukturaufklärung, wie sie in dem KSPCh vorgeschlagen wird (S. 19). Insbesondere ergibt sich hierbei die „Anwendung der Analysen- und Trennungsmethoden zur selbständigen Untersuchung eines kleineren Problems“ (KSPCh, S. 19). Bevor der mögliche Gang des vorgeschlagenen Leistungskurses skizziert wird, sollen im folgenden zunächst

- die Prinzipien der thermometrischen Titration,
- die apparative Durchführung und Auswertung und
- die Anwendung in der Düngermanalyse dargestellt werden.

2. Prinzipien der thermometrischen Titration

Da die theoretischen Grundlagen der thermometrischen Titration bereits an anderer Stelle ausführlich dargestellt wurden [3, 4], soll hier nur ein kurzer Überblick gegeben werden:

- Chemische Reaktionen sind (außerhalb von Gleichgewichtszuständen) immer von einer Änderung der freien Enthalpie ΔG begleitet, meist auch von einer Änderung der Enthalpie ΔH (Wärmetönung).
- ΔH ist eine extensive Größe, d. h. sie ist abhängig von der Menge der umgesetzten Substanz.
- ΔH ist proportional ΔT , d. h. die messbare Temperaturänderung ist (unter sonst gleichen Versuchsbedingungen) der Enthalpieänderung proportional: $-n \times \Delta H = \Delta T \cdot C_p$ (C_p : Wärmekapazität des Systems bei konstantem Druck).
- So, wie sich bei bekannten molaren Mengen n und bekanntem C_p aus gemessenen Temperaturänderungen ΔT die Reaktionsenthalpie bestimmen lässt, kann bei bekanntem ΔH und C_p aus gemessenen ΔT -Werten die umgesetzte molare Menge berechnet werden.

Diese einfachen Beziehungen können für quantitative analytische Bestimmungen in Lösungen in zweifacher Weise nutzbar gemacht werden:

1. Bei einer spontanen Umsetzung von Titer- und Probenlösungen gleicher Ausgangstemperatur kann aus der auftretenden Temperaturänderung ΔT direkt der Gehalt der zu untersuchenden Lösung bestimmt werden, vorausgesetzt, dass ΔH und C_p bekannt sind oder Eichmessungen vorliegen. Da hierbei über ΔT die Gesamtenthalpieänderung gemessen wird, spricht man von einer „enthalpiometrischen Titration“.

Beispiel: Lösungen unterschiedlichen Gehalts an Natronlauge werden mit überschüssiger Salzsäure-Titerlösung versetzt. Aus dem gemessenen ΔT -Wert ergibt sich die Molarität der Natronlauge (Abb. 1). 2. Bei kontinuierlicher Zugabe der Titerlösung ändert sich die Temperatur so lange, bis die gesamte Analysesubstanz umgesetzt ist. Aufgrund dieser „temperatur-indizierten“ Endpunktbestimmung bezeichnet man das Verfahren als „thermometrische Titration“.

Bei dieser Methode muss eine kontinuierliche und kontrollierte Titerzugabe gewährleistet sein; die Kenntnis von ΔH und C_p ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Beispiel: Abb. 2 zeigt den Kurvenverlauf einer thermometrischen Titration von Eisen(II)-Ionen mit Kaliumpermanganat-Titerlösung.

Aus der pro Zeiteinheit zugefügten Titermenge und dem Endpunkt der Temperaturkurve lässt sich die Konzentration der Untersuchungslösung bestimmen.

Der Methode der thermometrischen Titration kommt für schulische und labormäßige Bedingungen wegen ihrer geringen Fehleranfälligkeit und der leichten Handhabbarkeit eine besondere Bedeutung zu. Die Durchführung derartiger Titrations wird im nächsten Abschnitt erläutert. Die berechnete Frage nach der Angemessenheit der Mittel - pH-Indikatoren z. B. sind doch viel billiger und leichter einsetzbar! - soll jedoch schon an dieser Stelle beantwortet werden:

Der Vorzug thermometrischer Verfahren liegt in der geringen Empfindlichkeit gegen Begleitsubstanzen. Die Methode ist unabhängig vom Lösungsmittel und vom Zustand der Lösung; so lassen sich auch trübe und gefärbte Lösungen leicht analysieren. Gerade bei technischen Produkten oder natürlichen Gemischen und Lösungen (z. B. Gewässerproben) sind thermometrische Titrations daher klassischen Verfahren überlegen. Das Anwendungsspektrum thermometrischer Titrations reicht von Säure/ Base-, Fällungs-, Redox- und Komplexbildungsreaktionen über Titrations in nichtwässrigen Medien bis hin zu Untersuchungen biochemischer Fragestellungen [5].

3. Apparatives

Zur Durchführung thermometrischer Titrations werden benötigt:

- a) ein thermisch gut isoliertes Reaktionsgefäß,
- b) eine Vorrichtung zur schnellen Durchmischung des Reaktionsraumes,
- c) eine Anordnung zur kontrollierten, kontinuierlichen Titerzugabe
- d) eine Temperaturmess- und -registriereinrichtung.

Die einfachste Version eines entsprechenden Titrierstandes besteht aus einem Styroporbecher (a), einem Glasstab (b), einer Bürette (c) und einem Thermometer (d) [4, S. 119]. Diese Anordnung ist besonders für halbquantitative Versuche geeignet. Eine labormäßige entwickelte Version wurde von uns in der „Fachzeitschrift für das Laboratorium“ [6] beschrieben und besteht aus einem styropor-

isolierten großen Reagenzglas mit Schutzkasten (a), einem Magnetrührer (b), einer automatischen Bürette mit Vorratsgefäß und regelbarem Motor (c) und einem Temperaturfühler (Thermistor) mit Messverstärker und x-t-Schreiber (d). Die im folgenden für Unterrichtszwecke in der Sekundarstufe 11 beschriebene Version berücksichtigt schulische Gegebenheiten und vorhandene Geräte, ohne dabei Kompromisse hinsichtlich der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Methode einzugehen. Lediglich die Empfindlichkeit (Erfassungsgrenze) ist geringfügig eingeschränkt.

a) Als Reaktionsgefäß (Abb. 3) eignet sich ein großes Reagenzglas, dessen Boden zur Verbesserung der Rührleistung des Magnetrührstabes leicht abgeplattet wird. Zur Isolierung wird das Reagenzglas in ein 1000-ml-Becherglas (hohe Form) gebracht und der Zwischenraum mit Moltopren0 oder ähnlichen Kunststoffen ausgeschäumt. Der Abstand zwischen Becherglas- und Reagenzglasboden sollte 1 cm nicht überschreiten.

b) Zur schnellen Durchmischung des Reaktionsraumes verwendet man zweckmäßig ein Magnetrührgerät mit Rührstab. Dieser kann zur Laufstabilisierung in eine kurze offene Plastikhülse quer eingepasst werden.

c) Zur kontrollierten, kontinuierlichen Titerzugabe können verschiedene Vorrichtungen benutzt werden.

Neben automatischen Titrierständen (z. B. von der Fa. Metrohm) eignen sich die von den Autoren in anderen Arbeiten beschriebenen Apparaturen aus Kolbenprobern [3] bzw. einer umgebauten halbautomatischen Bürette [6]. Der hohe Preis des automatischen Titrierstandes bzw. der enorme Zeit- und Arbeitsaufwand (Metall- und elektronische Arbeiten!) bei den beiden letzten Apparaturen sind dem Einsatz im Schulunterricht allerdings nicht gerade förderlich.

A b. 4 zeigt eine von uns zuletzt sehr erfolgreich eingesetzte und ohne größeren Aufwand zu realisierende Zulaufbürette:

Aus einem als Niveaugefäß geeigneten Vorratsbehälter wird die Titerlösung entnommen und der Titerfluss z. B. mittels eines Quetschhahns reguliert. Ein zweiter Hahn dient zur Unterbrechung der Titerzugabe. Bei geeigneter Anbringung des Vorratsgefäßes Höhenunterschied zum Reaktionsgefäß > 1 in und langsamer Ausflussgeschwindigkeit fällt die Änderung des hydrostatischen Drucks infolge der Senkung des Flüssigkeitsspiegels nicht ins Gewicht. Allerdings müssen für die verschiedenen Titerlösungen Eichmessungen der Zulaufgeschwindigkeit durchgeführt werden.

d) Die Temperaturmessung erfolgt am günstigsten mit Widerstandsthermometern. Von uns wurden Thermistoren der Firma Siemens, Bezugsquelle: z. B. Fa. Schuricht, Postfach 5643, 3000 Hannover, verwendet (Kenndaten: Thermistor $10\text{ k}\Omega$ bei 25°C ; Zeitkonstante: $0,2\text{ s}$; Eigenerwärmungskonstante: $0,8\text{ mW}/^\circ\text{C}$). Der Widerstand eines solchen Thermistors ändert sich bei einer Temperaturänderung um 1°C um 4% (hier also um 400 n) im Gegensatz zu $0,4\%$ bei Metallwiderstandsthermometern.

Die der Temperaturänderung in erster Näherung proportionale Widerstandsänderung wird mit einer *Wheatstoneschen Brückenschaltung* (Abb. 5) gemessen und mit Hilfe eines hochohmigen Schreibers in Form von Temperatur-Zeit-Kurven registriert.

Abb. 6 zeigt eine Skizze des Reaktionsgefäßes mit Thermistoren und Titerzulaufschlauch.

Einen Eindruck des gesamten Titrierstandes vermittelt Abb. 7.

4. Durchführung und Auswertung thermometrischer Titrationsen

4.1. Allgemeine Hinweise

Für die vorgeschlagene Versuchsanordnung haben sich folgende allgemeine Bedingungen als günstig erwiesen:

- Das Volumen der vorgelegten Probelösung sollte 10-20 ml betragen; der Verbrauch der Titerlösung sollte in der gleichen Größenordnung liegen.
- Daraus folgt, dass die Konzentrationen von Probe- und Titerlösung von vergleichbarer Größe sein müssen.
- Für die meisten Reaktionen in Lösung ($\Delta H \cong 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) liegt die optimale Konzentration der Titerlösung bei 0,1 mol l⁻¹.
- Die Zulaufgeschwindigkeit der Titerlösung sollte zwischen 2 und 5 mL pro Minute liegen.
- Der Papiervorschub des Schreibers ist auf 210 cm pro Minute einzustellen. Die Registrierung (Verstärker und Schreiber) sollte 1 Minute vor Beginn der Titration in Gang gesetzt werden (Vorwärmzeit des Schreibers beachten!).
- Der Verstärkungsfaktor und die Empfindlichkeit (des Schreibers) sollten so gewählt werden, dass der Start- und der Endpunkt der Titration scharf erkennbar sind, die Schwankungen durch die Rühreinrichtung jedoch klein gehalten werden.

4.2. Arbeitsablauf

Bei der Durchführung thermometrischer Titrationsen ist die Einhaltung der skizzierten Reihenfolge des Arbeitsablaufs empfehlenswert:

1. Vorlegen der Probelösung in das gereinigte Reaktionsgefäß.
2. Einschalten des Rührmotors.
3. Einschalten von Verstärker und Schreiber.
4. Einsetzen des Stopfens mit Temperaturfühler und Titerzulaufschlauch.
5. Temperaturnausgleich abwarten. 6. Start der Titerzugabe.
7. Abschalten des Titerzulaufs (bzw. der ganzen Apparatur) nach erfolgter Titration.

4.3. Auswertung

Die Strecke l zwischen Start- und Endpunkt einer Titrationskurve wird parallel zur Laufrichtung des Papiers ausgemessen und nach der folgenden Formel in den Verbrauch an Titerlösung (x) umgerechnet:

$$\frac{l \text{ [mm]}}{P_v \text{ [mm min}^{-1}\text{]}} = \frac{x \text{ [ml]}}{t_z \text{ [mL min}^{-1}\text{]}} \quad (\text{a})$$

$$P_v = \text{Papiervorschub [mm min}^{-1}\text{]}$$

$$t_z = \text{Titerzulauf [mL min}^{-1}\text{]}$$

$$x = \text{Titerverbrauch (= Titervolumen } V_t) \text{ [mL]}$$

Die Konzentration c_a der Analysenlösung ergibt sich dann aus der Beziehung:

$$c_t V_t = c_a V_a \quad (b)$$

c_t = Konzentration der Titerlösung [mol · l⁻¹]

V_t = Verbrauch an Titerlösung (= x) [mL]

c_a = Konzentration der Analysenlösung [mol · l⁻¹]

V_a = Volumen der Analysenlösung [ml]

In der Regel sollten die Bestimmungen dreimal durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt werden. Unter den angegebenen Bedingungen ist ein Fehler von 2 % zu erwarten.

5. Anwendung thermometrischer Titrations bei der Düngermanalyse

Die Bestimmung von Ammonium- und Kaliumanteilen in Düngern ist in der Praxis ebenso bedeutsam wie schwierig. Gewöhnlich wird der Gehalt an Ammonium-Ionen nach *Kjeldahl* bestimmt (Versetzen der Probe mit Natronlauge, Auffangen des freigesetzten Ammoniaks in Salzsäure und Rücktitration der überschüssigen Salzsäure). Die Kaliumanalyse geschieht gravimetrisch mit Natrium-tetraphenylborat (Kalignost). Beide Verfahren sind langwierig und für ungeübte Anwender fehleranfällig.

Bei der thermometrischen Bestimmung von Kalium- und Ammonium-Ionen nutzt man die Tatsache, dass beide Bestandteile mit Kalignost als Kalium- bzw. Ammonium-tetraphenylborat ausgefällt werden. Beide Reaktionen sind mit einer erheblichen Wärmetönung verbunden [7]:



Nach einer Summenbestimmung der Kalium- und Ammonium-Ionen mit Kalignost setzt man in einer zweiten Probe die Ammonium-Ionen mit Formaldehyd (Bildung von Hexamethylenetetramin) um und führt in gleicher Weise die Einzeltitration des Kaliums durch.

5.1. Praktische Durchführung

Proben handelsüblicher Blumendünger (Compo0, Blumenborn9 usw.) werden zur Kalium- und Ammoniumbestimmung mit destilliertem Wasser etwa im Verhältnis 1 : 10 verdünnt. Zur Ausschaltung störender Fremdmetall-Ionen werden vor der Titration je 2-5 mL einer Hilfslösung zugesetzt, die man durch Auflösen von 1 g Natriumfluorid in 100 mL Titriplex-III-Lösung (Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA), $c = 0,1 \text{ mol/L}$, erhält. Dadurch werden insbesondere Fe^{+2} -Ionen maskiert und Erdalkalimetall- sowie andere Me^{+2} -Ionen komplexiert.

Als Titerlösung verwendet man eine Kalignostlösung, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, die man durch Auflösen von 3,3 g Natrium-tetraphenylborat p. a. (Fa. Merck, Darmstadt) in 100 mL Wasser erhält. Eine Filtration der stets trüben Lösung ist nicht erforderlich. Die Bestimmung des genauen Titergehalts erfolgt thermometrisch gegen eine eingestellte Kaliumchlorid- oder Kaliumbromid-Lösung.

Zur Summenbestimmung der Kalium- und Ammonium-Ionen wird die leicht saure Probe mit der Hilfslösung versetzt und wie beschrieben titriert. Abb. 8 zeigt eine entsprechende Titrationskurve.

Aufgrund von Verdünnungseffekten steigt bei Titrationsen mit Kalignost die Temperatur auch nach Beendigung der Ausfällung weiter an, dennoch ist der Endpunkt (Knickpunkt) deutlich erkennbar.

An einer Blindprobe überzeuge man sich vom Ausmaß des deutlich exothermen Verdünnungseffektes.

Zur Entfernung der Ammonium-Ionen gibt man zu einer zweiten, analog zur Summenbestimmung vorbereiteten Probe 5 ml 10%ige Formaldehydlösung und versetzt das Ganze bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge, $c = 2 \text{ mol/L}$. Dadurch werden die Ammonium-Ionen quantitativ, wie in den Gleichungen 1-3 beschrieben, als Hexamethylentetramin gebunden:

Die sich anschließende Kaliumbestimmung zeigt infolge des veränderten Lösungsmilieus einen von der Summenbestimmung deutlich abweichenden Verlauf der Titrationskurve, der als Überlagerung der exothermen Bildung des Kalium-tetraphenylborats mit endothermen Mischungseffekten von Untersuchungs- und Titerlösung zu deuten ist. Auch hier kann die Interpretation der Titrationskurve (Abb. 9 b) durch Vergleich mit einer Blindprobe (Abb. 9a) anschaulich gemacht werden.

5.2. Auswertung und charakteristische Ergebnisse

Die Auswertung der Titrationskurven erfolgt prinzipiell wie unter 4.3. beschrieben. Im folgenden werden die notwendigen Schritte am Beispiel der Untersuchung des CompoO-Universalblumendüngers (BASF) demonstriert:

Als Stammlösung wurden angesetzt: 8,5 g Compo[®] auf 100 mL Wasser.

5.2.1. Gesamtbestimmung K^+ und NH_4^+

Es wurden jeweils 2 mL Stammlösung vorgelegt, mit Salzsäure auf pH 3-4 eingestellt und mit dest. Wasser auf 10 mL aufgefüllt. Durchgeführt wurden 3 Titrationsen.

Ergebnis des Schreiberprotokolls: 1 = 54,5 [mm] (Mittelwert).

Untersuchungsbedingungen:

$$\begin{aligned}P_v &= 50 \text{ [mm min}^{-1}\text{]} \\t_z &= 4,4 \text{ [mL min}^{-1}\text{]} \\c_z &= 0,1 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$

Titerverbrauch (Kalignost, $c = 0,1 \text{ mol/L}$):

$$\begin{aligned}x \text{ [ml]} &= 1 \text{ [mm]} - t_z \text{ [ml min}^{-1}\text{]} / P_v \text{ [mm min}^{-1}\text{]} \\&= 54,5 - 4,4 / 50 \text{ [mL]} \\&= 4,79 \text{ [mL]}\end{aligned}$$

Gesamtkonzentration der Stammlösung (K^+/NH_4^+):

$$\begin{aligned}C_a \text{ [mol L}^{-1}\text{]} &= c_i \text{ [mol L}^{-1}\text{]} V_t \text{ [mL]} / V_a \text{ [mL]} && \text{(b)} \\&= 0,1 \times 4,79 / 2 \text{ [mol L}^{-1}\text{]} \\&= 0,240 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$

d. h. die Stammlösung hat einen Gehalt von 0,240 mol (K^+/NH_4^+) pro Liter.

5.2.2. Bestimmung von K^+

Es wurden jeweils 5 ml Stammlösung vorgelegt, mit 8 ml 10%iger Formaldehyd-Lösung, 2 mL Hilfslösung und 1 mL Natronlauge, $c = 2 \text{ mol/L}$, versetzt. Durchgeführt wurden 3 Bestimmungen. Ergebnis des Schreiberprotokolls: $1 = 69,5 \text{ [mm]}$ (Mittelwert)

$$Pv = 50 \text{ [mm} \cdot \text{min}^{-1}\text{]}$$

$$Tz = 4,4 \text{ [ml min}^{-1}\text{]}$$

$$c_z = 0,1 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$$

Titerverbrauch (Kalignost, $c = 0,1 \text{ mol/L}$):

$$\begin{aligned} X \text{ [mL]} &= 69,5 \times 4,4 \text{ [mL]} / 50 \\ &= 6,12 \text{ [mL]} \end{aligned}$$

Konzentration der Stammlösung an Kalium-Ionen:

$$C_a = 0,1 \times 6,12 / 5 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$$

d. h. die Stammlösung hat einen Gehalt von $0,122 \text{ mol } K^+$ pro Liter.

5.2.3 Die Berechnung de Ammonium-Konzentration

$$c_{NH_4^+} = c_{ges} - c_{K^+}$$

$$c_{NH_4^+} \text{ [mol L}^{-1}\text{]} = 0,240 - 0,122$$

$$= 0,118 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$$

d. h. die Stammlösung hat einen Gehalt von $0,1118 \text{ mol } NH_4^+$ pro Liter.

Die weitere Auswertung für die Analyse von Flüssigdüngern kann nach folgendem Schema erfolgen:

Umrechnungsschema: (Beispielwerte bezogen auf Compo[®]-Universalblumendünger)

Der Universaldünger Compo[®] enthält demnach $5,61 \text{ Gew.-% } K^+$ und $2,5 \text{ Gew.-% } NH_4^+$

Zum Vergleich von Herstellerangaben und Untersuchungsergebnissen sind in Tabelle 1 einige handelsübliche Produkte aufgeführt. Die Abweichungen sind z. T. auf Chargenunterschiede zurückzuführen, z. T. aufgerundete Herstellerangaben in anderen Einheiten (etwa „2% N“ oder „10% K_2O “). Z.B. bedeutet nach Auskunft der Thompson-Siegel-GmbH die Angabe für Blumenborn[®]-Blumendünger 7-4-4, dass Präparate in Gew.-% 7% Stickstoff, bewertet als N, 4% Phosphor, bewertet als P_2O_5 , sowie 9% Kalium, bewertet als K_2O , enthält. Der Stickstoffanteil umfasst dabei noch die Summe von Ammoniak und Nitratgehalt. Die eigenen Analysenwerte wurden zur Sicherheit mit unabhängigen Methoden überprüft. Die Zuverlässigkeit der Methode ($\pm 2\%$ relativ) konnte bestätigt werden.

Tab. 1. Kalium-Ionen- und Ammonium-Ionen-Gehalt von Blumendüngern (in Gew.-%)		
Name Analysen	Hersteller	Herstellerangaben
Blumenborn® 4,2% K ⁺ 3,1% NH ₄ ⁺	Thomson-	3,3% K ⁺
	Siegel-GmbH	3,4% NH ₄ ⁺
Compo® 5,6% K ⁺ 2,5% NH ₄ ⁺	BASF	6% K ⁺
		2,7% NH ₄ ⁺
Wuxal® 8-8-6 Super 5,4% K ⁺ 4,8% NH ₄ ⁺	Philips-Duphor-GmbH	6% K ₂ O = 5% K ⁺
		8% N ¹⁾
Alkrisal® 11,2% K ⁺ 13,8% NH ₄ ⁺	Philips-Duphor-GmbH	12% K ₂ O = 9,95% K ⁺
		18% N ¹⁾
1) Angaben beziehen sich auf Ammonium- und Nitrat-Stickstoff		

Die Untersuchung von Volldüngern kann ganz entsprechend durchgeführt werden. Im allgemeinen ist dabei eine Umrechnung aus den technischen Angaben (K₂O) in chemische erforderlich.

6. Verlaufsskizze eines Chemie-Leistungskurses „Düngemittel“ unter Einbeziehung thermometrischer Titrations

Die Einbindung der bisher dargestellten methodischen und praktischen Elemente aus dem Bereich der thermometrischen Titration in einen Leistungskurs Chemie, der unter Berücksichtigung der Kursstrukturpläne entworfen wurde, soll in der folgenden Verlaufsskizze angedeutet werden. Auf weitergehende detaillierte Ausführungen wurde verzichtet, einmal wegen der notwendigen Anpassung an andere Länder-Richtlinien, zum anderen unter dem Gesichtspunkt, dass eine konkrete Planung unter Einbeziehung der Lerngruppe selbst und deren Voraussetzungen erfolgen sollte (KSPCh, S. 8).

Verlaufsskizze:

Inhaltliche Stichpunkte	Methodenbezogene Stichpunkte	Materialien/ Literatur
<p><i>Pflanzenbau und Düngung</i> - - Welternährung</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pflanzennährstoffe - Düngung und Ertrag - historische Aspekte landwirtschaftlicher Produktion - ökonomische Aspekte landwirtschaftlicher Produktion - alternativer Landbau 	<p>Problemanalyse unter außerfachlichen und fachlichen Gesichtspunkten, Literaturbearbeitung (Arbeitsgruppen)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Kursbausteine der Fa. Hoechst AG (kostenlos erhältlich) - <i>K. Isermann</i> "Neuere Erkenntnisse der Pflanzenernährung", ChiuZ, 13, 97-110 (1979) und "Neuentwicklungen der Düngemittelforschung", ChiuZ, 13, 129-141 (1979) - <i>S. Hellweger</i> und <i>R. Malz-Teske</i> "Die Bedeutung der Haber-BoschSynthese für die Ernährung der Menschheit" NiU-P/C ~28, 21 30 (1980) und einschlägige Lehrbücher
<p><i>Chemischer Dünger</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Entwicklung (<i>Liebig/HaberBosch</i>) - Rohstoffe - Gewinnung und Aufbereitung - industrielle Produktion - Untersuchung von Düngerproben 	<p>weitere Literatarbeit, qualitative Analysen : NH_4^+, K^+, Na^+, Ca^{+2}; PO_4^{-2}, Cl, SO_4^{-2}, NO_3^{-2}; evtl. Spuren anderer Ionen) (Laborarbeitsgruppen)</p>	<p>Historische Abhandlungen, Schriftenreihe "Kali-Briefe" erhältlich über Fa. Kali & Salz, Kassel) Lehrbücher der anorganischen Analytik</p>
<p><i>Notwendigkeit gezielter Düngung</i></p>	<p>Literaturarbeit (Arbeitsgruppen)</p>	<p>Beiträge aus Chemie in der Schule</p>
<p>Inhaltliche Stichpunkte</p> <ul style="list-style-type: none"> - ökologische Probleme (Eutrophierung, Bodenversalzung etc.) - Gesetz des Minimums - Bodenanalyse und Düngerelementzusammensetzung 	<p>Vorbereitung quant. Analysen</p>	<p>Landwirtschaft (BASF-Symposium 1979), Köln 1980 (Verlag Wissenschaft und Politik): z. B. Düngung und Umwelt (S, 145-170)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Biologischer Landbau eine Alternative (S. 113-149) u. a.
<p><i>Düngemittelanalyse</i> Probleme der quantitativen Analyse</p>	<p>"klassische" Analysen von: NH_4^+, K^+, Ca^{+2}, PO_4^{-2}, Cl evtl. NO_3^{-2}</p> <p>(Laborarbeitsgruppen)</p> <p>Reproduzierbarkeit Auf-</p>	<p>Lehrbücher der anorganischen Analytik, z. B.</p> <ul style="list-style-type: none"> - <i>Jander, Jahr, Knoll</i>, Maßanalyse. Berlin (Gösehen Bd. 221/221 a) - <i>G. O. Müller</i>, Prakti-

	wand/Nutzenrelation	kum der quantitativen chemischen Analyse. Leipzig 1968 - <i>Jander-Blasius</i> , Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart, 8. Aufl., 1969
<i>Alternativen der quantitativen Bestimmung</i> - Parameter chemischer Reaktionen - (Niederschlagsbildung - elektrisches Potential - Temperatur - Indikatoren etc.)	Verfolgung chemischer Reaktionen durch Untersuchung und Betrachtung verschiedener Parameter z. B. an Hand einer Säure-Base-Reaktion	
Thermometrische Titrationsen	Verfolgung der Temperaturänderung bei chemischen Reaktionen (Thermometer, Thermoelement an Beispielen (Kap. 2))	[3], [4], [5], [6]
<i>Düngeranalyse mittels thermometrischer Titration</i>	- Aufbau einer funktionsfähigen Apparatur - Ansetzen von Lösungen - Eichung - Ausführung der Bestimmungen - Auswertung	siehe vorausgegangene Abschnitte
<i>Probleme chemischer Düngung</i> - Entwicklungsländer - Ökologische evtl. Rollenspiel Aspekte (incl. Energie)	Dokumentation, u. U. Darstellung der Ergebnisse	Lit. wie im ersten Abschnitt <i>Hellweger/ MalzTeske (s. o.)</i>

Hinweise auf weitere fachdidaktische Literaturbeiträge:

E. Bader, Beitrag zur Behandlung des Themas „Düngemittel und ihre Herstellung“ im Chemie-Unterricht. NiU 19 (1971)

H. Raaf, Dünger und Antidünger. NiU 18, 26-31 (1970)

Hinweise auf weitere Literatur zum Thema Düngemittel:

- F. Allmer*, Umwelt ohne Gift? Verlag Chemie, Weinheim 1974
H.-W. Baer, Biologische Versuche im Unterricht. Verlag Volk und Wissen, Berlin 1976
D. Hoffmann, Elf Jahrzehnte Deutscher Kalibergbau. Verlag Glückauf GmbH, Essen 1972
A. Jabot, Kali-Gewinnung und Anwendung der Kalidüngersalze. Verlag 1. Neumann, Melsungen 1955
K. Mengel, Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. G. Fischer Verlag, Jena 1978
F. Sierp, Die gewerblichen und industriellen Ahrwässer. Springer Verlag, Heidelberg 1967
Kali-Taschenbuch, Verlagsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke GmbH, Hannover

Literatur

- [1] Kursstrukturpläne, Gymnasiale Oberstufe, Aufgabenfeld 1114. Chemie, Hessischer Kultusminister. Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt
[2] vgl. Diskussion in der Hessischen Lehrerzeitung, insbesondere die Hefte 10/77, 8/79, 12/79, 1/80 und *A. Kremer*, Wo der Landeselternbeirat zuschlägt. In: Soznat 2, 12(1979)
[3] *H. J. Morgret*, *G. Thiel* und *H. Wöhrmann*, Thermometrische Titrationsen. MNU 32, 478 (1979)
[4] *L. Stäudel*, *A. Stille* und *H. Wöhrmann*, Thermometrische Titrationsen - Ein Einstieg in die Thermochemie im Sekundarstufen-I-Unterricht. NiU/PC 28, 118 (1980)
[5] *G. A. Vaughan*, Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry. van Nostrand Reinhold, London 1973
[6] *L. Stäudel*, *A. Stille* und *H. Wöhrmann*, Thermometrische Titrationsen von Alkalimetall- und Ammoniumionen mit Natriumteträphenylborat (Kalignost). GIT Fachz. Lab. 23, 291 (1979)
[7] *P. W. Carr*, The enthalpy of precipitation of univalent cations with tetraphenylborate by titration calorimetry. Thermochim. Acta 2, 505 (1971)