

1.2 Chemische Reaktionen auf Stoffebene: Stoffeigenschaften, Energieumsatz, Reaktionsgleichungen I

SILBERSULFID SYNTHESE UND ANALYSE (Zitt/Baars)

Vorbemerkungen / Hinweise

Zu Beginn eines Chemielehrgangs stellt sich die Frage, woran man chemische Reaktionen auf Stoffebene erkennt. Die Synthese und Analyse von Silbersulfid ist gut dafür geeignet um zu zeigen, dass man chemische Reaktionen an der Änderung der Stoffeigenschaften, am Energieumsatz und an der prinzipiellen Umkehrbarkeit erkennen kann. Das Experiment stammt von Johannes Zitt aus Freiburg im Breisgau, der die Erlaubnis zur Publikation erteilt hat. Die unten angegebenen Geräte und Unterlagen können bei ZITT-THOMA GMBH erworben, aber natürlich auch anderswo gekauft werden.

Z 15.01 Labormappe mit allen Versuchsunterlagen (liegt hier vor)

Z 15.02 Silberblättchen S, 6-15-0,28 mm, 99,9 %, 30 Stück im Gläschen

Z 15.03 Quarzreaktionsrohr S für die Analyse, 10-200 mm, 5 Stück

Z 15.04 Siliconstopfen für Quarzreaktionsrohr passend, 2 Stück

Bezug:

ZITT-THOMA GMBH, LABORBEDARF, GLASBLÄSEREI

HASLACHER STR. 6, 79115 FREIBURG, FON 0761-42646, FAX 0761-46734

IHR PARTNER FÜR EXPERIMENTELLEN CHEMIEUNTERRICHT

Zu den verblüffendsten Naturphänomenen gehören das «totale Verschwinden» von Stoffen und die «totale Neuentstehung» anderer Stoffe aus ihnen. Diese Phänomene wecken erstaunliche Vorstellungen und kühne Fantasien. Vermutungen werden laut, Fragen werden gestellt. Im Chemieunterricht sind diese Phänomene an Synthese- und Analyse-Experimenten mit den auffallenden und handgreiflichen Elementen Silber und Schwefel und der Verbindung Silbersulfid augenscheinlich. Dem neuen Stoff Silbersulfid fehlen die typischen Eigenschaften der Elemente, aus denen er entstanden ist. Neue Eigenschaften charakterisieren neue Stoffe! Am spannendsten werden die Phänomene bei den Deutungsversuchen, die oft in quantitative Fragestellungen münden. Brennend interessiert die Frage, ob man aus dem neuen Stoff Silbersulfid wieder Silber und Schwefel «zurückgewinnen könne». Natürlich kommt auch bei dieser Frage der quantitative Aspekt ins Spiel. Um eine Überfrachtung der Unterrichtsstunden und eine Überforderung der Schüler zu vermeiden, sollte man sich bei den Experimenten in einem ersten Durchgang vielleicht nur auf die qualitativen Beobachtungen und Deutungen beschränken. In den Versuchsbeschreibungen wird aber gleich auf die quantitativen Möglichkeiten hingewiesen. Es bleibt der Absicht und Intuition der einzelnen Lehrperson überlassen, wie weit er gleich oder erst später die quantitativen Aspekte experimentell und in der Deutung berücksichtigt. Dies wird auch von der Beteiligung der Klasse abhängen. Synthese und Analyse können sinnvoll nicht in einer einzigen Unterrichtsstunde erfolgen. Grundlegende Begriffe der chemischen Fachsprache lassen sich anhand der Experimente erarbeitet. Aus Kosten- und Sicherheitsgründen eignen sich die Experimente nicht für Schülerübungen. Sie können aber in kleineren Arbeitsgemeinschaften und in Leistungskursen auch von Schülern gemeistert werden.

Arbeitsmaterialien Synthese

Zwei normale Brenner; schwer schmelzbares Reagenzglas 16-160 mm; dazu saubere Reagenzglasbürste oder Trichter mit weitem langem Rohr, um den Schwefel so in das Reagenzglas zu transportieren, dass keine Spuren an der Innenwand des Reagenzglases haften; Pinzette, geeignet, um das Silberblättchen im Reagenzglas zu greifen; Stativ mit Muffe und Klammer; Porzellanschälchen; Gerätekombination zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit an festen Stoffen

Chemikalien Synthese

Silber

Schwefel, kristallin



Arbeitsmaterialien Analyse

Analyse-Versuch zusätzlich: Erdgas-Gebläsebrenner; Sauerstoff-Druckflasche mit Reduzierventil (oder Druckluft); rostfreier Hammer; kleiner rostfreier Ambos oder Edelstahlunterlage; Fahrradspeiche oder ähnliches zum Ausstoßen des Silberkügelchens aus dem Quarzrohr; kleine Wanne; Spritzflasche; Unterlage aus Pappe. Zur quantitativen Durchführung: Hochempfindliche elektronische Waage (1mg), möglichst mit Großanzeige. Gerätekombination zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit an festen Stoffen

Chemikalien Analyse

Silbersulfid

Sauerstoff

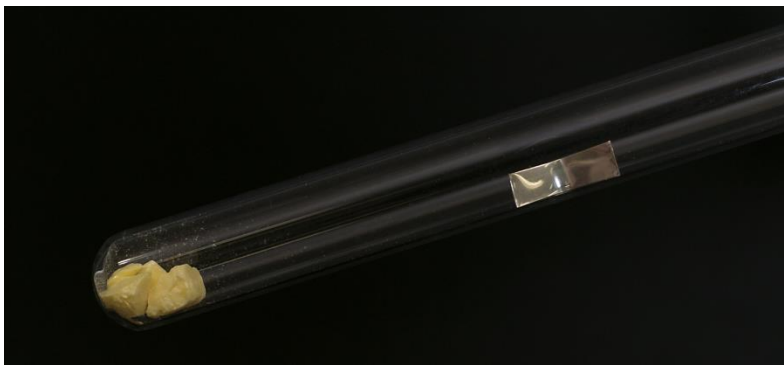
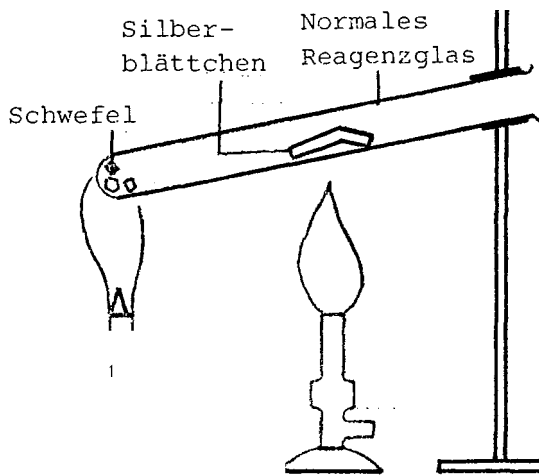


Muster einer Tabelle, die beliebig verkürzt oder verlängert werden kann:

	Silber	Schwefel	Silbersulfid
Stoffklasse	Metall	Nichtmetall	Salz
Aussehen	weiss, glänzend	gelb, glänzend	schwarzgrau
mechanisches Verhalten	biegsam	spröde	spröde
Dichte in g/cm ³	10.5	2.0	7.3
t_m in °C	962	110	845
t_b in °C	2212	445	
elektrisches Verhalten	leitend	nicht leitend	nicht leitend
Masse in mg vor der Synthese			
Masse in mg nach der Synthese			

Versuchsbeschreibung: Synthese von Silbersulfid

Versuchsaufbau 1 (Am Ende findet sich die unbeschriftete Skizze mit Kopiererlaubnis.):



Reaktion von Silber mit Schwefel; links: Versuchsanordnung; rechts Aufglühen des Silbers während der Reaktion

- 1 Ein Silberblättchen wird dem Vorratsglas entnommen und beschrieben; die gute Biegsamkeit (Duktilität) wird besonders gezeigt; das Metall ist elektrisch leitend (experimentell); die Masse beträgt $m = \dots\dots\dots$ mg (Wägung). Silber ist ein chemisches Element. Protokoll, z. B. in Form der vorgegebenen Tabelle.
- 2 Kristalliner Schwefel wird in ein Reagenzglas 16-160 mm gegeben, knapp 1cm hoch, 1-1.5 g. An der Innenwand des Reagenzglases soll kein Schwefel haften (mit geeignetem Trichter einfüllen oder mit Reagenzglasbürste innen nachfahren). Vielleicht sind die Stoffeigenschaften von Schwefel schon bekannt. In jedem Fall sollte hier das Protokoll um einige Aussagen über das Element Schwefel ergänzt werden.
- 3 Mit der Versuchsaufbau I (vorstehende Skizze) soll Schwefeldampf mit erhitztem Silber in «Berührung» kommen. Bevor der Versuch beginnt, muss sichergestellt werden, dass man das gebogene Silberblättchen mit der Pinzette greifen kann.
- 4 Schüler mit Schutzbrillen stellen sich als Beobachter um den Lehrperson! Das Reagenzglas wird an der Stelle des Silberblättchens mit entleuchteter Flamme kräftig erwärmt; die Flamme rauscht nicht und erreicht kaum das Reagenzglas. Wenn das Silberblättchen jetzt schon schwarz wird, waren Schwefelkörnchen an der Reagenzglaswand.

- 5 Nach etwa zwei Minuten wird das Reagenzglas zusätzlich an der Stelle des Schwefels mit rauschender Flamme erhitzt etwa eine Minute lang!

Beobachtungen

- Der Schwefel schmilzt, wird dunkelrot und verdampft. Der Dampf kriecht zur Öffnung des Reagenzglases.
- Das Silberblättchen überzieht sich dabei mit einer schwarzen Schicht.
- An der Reagenzglasöffnung entsteht eine schwache Verpuffung (Schwefeldampf-Luft-Mischung).
- Plötzlich beginnt das Blättchen an einer Stelle zu glühen und glüht dann durch und durch (das Durchglühen ist nur kurz und schwach; man muss genau hinsehen.).
- Gleich nach dem Durchglühen wird das Blättchen mit der Pinzette gegriffen und schnell aus dem Reagenzglas gezogen. Eventuell verbrennt jetzt etwas anhaftender Schwefel an der Luft mit blauer Flamme.
- Damit wirklich kein Schwefel am Blättchen haften bleibt, wird dieses mit der Pinzette dreimal langsam durch die entleuchtete Brennerflamme gezogen. Spätestens nach dem dritten Mal tritt kein blaues Flämmchen mehr auf. Beide Brenner werden abgestellt. Das Blättchen erkaltet in einem Porzellanschälchen. Wägung. Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit. Biegeversuch. Beschreibung.
- Im Reagenzglas ist unverbrauchter Schwefel übrig.
- Es ist ein schwarzes Blättchen entstanden, das beim Biegeversuch in zwei Teile zerbricht. (Das Silbersulfid kann aber auch als «Klumpen» vorliegen, vgl. folgende Abbildung.)
- Silbersulfid leitet den elektrischen Strom nicht.
- Wäageergebnis in Tabelle eintragen. Das schwarze Blättchen ist schwerer als das Silberblättchen.



Silberblech und Silbersulfid

Interpretation

- 1 Mit wenig Schwefeldampf am Anfang des Versuchs reagiert nur die Oberfläche des Silberblättchens.
- 2 Mit viel Schwefeldampf reagiert das ganze Blättchen durch und durch. Am Glühen erkennt man, dass dabei Wärmeenergie frei wird; der Vorgang ist exotherm. Die beiden Brenner erzeugen die nötige Aktivierungsenergie. Dabei entsteht ein einziger neuer Stoff, den man nach seinen Herstellungselementen Silbersulfid nennt (Sulfid nach lat. *sulfur* = Schwefel).
- 3 Silbersulfid ist ein ganz neuer Stoff mit ganz neuen Eigenschaften. Die typischen Eigenschaften von Silber und Schwefel sind total verschwunden. Nur der Name erinnert daran, dass der Stoff aus den Elementen Silber und Schwefel entstanden ist. Eventuell Tabelle ergänzen.

4 Reaktionsgleichung (Wortgleichung):

Silber + Schwefel \rightarrow Silbersulfid $\Delta H < 0$ (exotherme Reaktion)

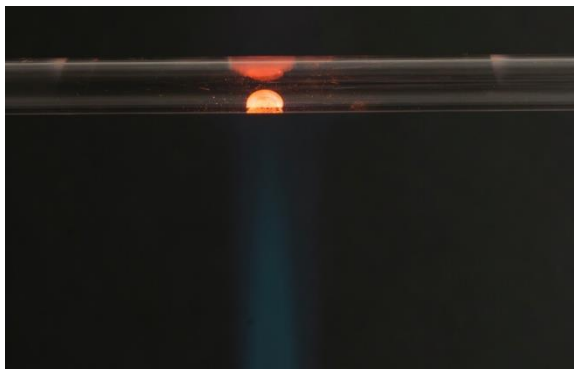
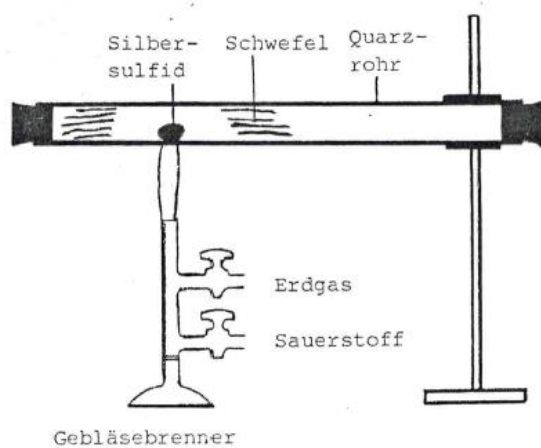
Hintergrundwissen für den Lehrer

Reaktionsgleichung: $2 \text{Ag(s)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S(s)}$ $\Delta H = -33 \text{ kJ/mol}$ (Silbersulfid)

Die Diskussion spitzt sich fast immer auf die Frage zu: Sind die Ausgangselemente ein für alle Mal verloren oder sind sie im Silbersulfid noch irgendwie verborgen enthalten? Vielleicht kann man die Elemente durch einen chemischen Kunstgriff wiederentdecken und zurückgewinnen? Schließlich macht der Lehrer den Vorschlag, eine extrem heiße Flamme auf das Silbersulfid in einem Quarzrohr zu richten.

Versuchsbeschreibung: Analyse von Silbersulfid

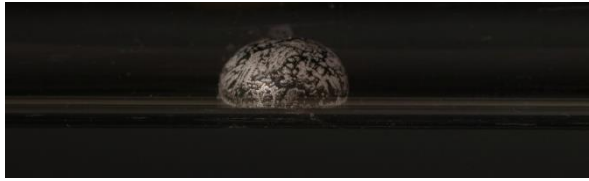
Versuchsaufbau 2 (Im Anhang findet sich die unbeschriftete Skizze mit Kopiererlaubnis.):



- 1 Versuchsaufbau nach obiger Skizze. Das Silbersulfid vom vorausgegangenen Versuch wird mit einer Fahrradspeiche 5 cm weit in das horizontale Quarzrohr geschoben.
- 2 Das Quarzrohr wird beidseitig mit Siliconstopfen verschlossen, sodass keine Substanz hinzutreten oder entweichen kann.
- 3 Jetzt wird ein Erdgas-Sauerstoff-Gebläse so vorbereitet, dass eine dünne blaue Stichflamme entsteht, die etwa 20 cm lang ist. Die Flamme muss nicht laut rauschen oder gar knattern.
- 4 Schüler mit Schutzbrillen stellen sich als Beobachter um den Lehrer.
- 5 Die Flamme wird etwa eine Minute lang auf die Stelle des Quarzrohres gerichtet, wo sich das Silbersulfid befindet. Dann wird der Sauerstoff am Gebläse abgestellt, indem man das Endventil der Druckflasche schließt.

Beobachtungen

- Das Silbersulfid schmilzt und läuft zu einem glühenden Tropfen zusammen.
- Etwa 2 cm rechts und links vom Tropfen hat sich ein fester gelber Beschlag gebildet.
- Der wieder erstarrte Tropfen ist grau bis schwarz.



Interpretation

- Der gelbe Beschlag ist Schwefel, der aus dem Silbersulfid stammen muss.
- Eigentlich müsste der erstarrte Tropfen jetzt aus Silber bestehen. Die schwarze Färbung zeigt jedoch an, dass immer noch Silbersulfid darin enthalten sein muss. Hier empfiehlt sich die Mitteilung: Im flüssigen Zustand können sich Silber und Silbersulfid vermischen. Die Farbe der Mischung ist wegen des noch vorhandenen Silbersulfids dunkel.

Hintergrundwissen für den Lehrer

- Zahlreiche quantitative Untersuchungen haben gezeigt, dass nach dem beschriebenen Verfahren meist weniger als 10 % des gebundenen Schwefels abgegeben werden. Zurück bleibt eine erstarrte Schmelze, eine homogene Mischung aus Silber und Silbersulfid, die als Niello bezeichnet wird. Silbersulfid löst sich in Silber in jedem Verhältnis. Niello wurde schon im Mittelalter als Material für Schrift-, Bild- und Kunsthandwerk verwendet (Abeggs Handbuch der Anorganischen Chemie II, Leipzig, 1908, Verlag von S. Hirzel). Auch nach längerem Erhitzen ist durch Thermolyse so kein reines Silber zu gewinnen. Eher wird das Quarzrohr angeschmolzen. Deshalb wird vorgeschlagen, beim weiteren Erhitzen einen schwachen Luftstrom durch das Rohr zu leiten, um so den frei werdenden Schwefel von der Reaktionsstelle zu entfernen und gleichzeitig zu verbrennen. Möglicherweise findet dabei kurzzeitig auch eine Art «Rösten» und sogar Sulfatbildung statt. Letztlich bleibt aber reines Silber übrig. Silberoxid bildet sich nicht, da es bei der hohen Temperatur nicht existieren kann: $2 \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Ag} + \text{O}_2 \quad t > 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei weiterem Erhitzen im Luftstrom löst sich im flüssig glühenden Silbertropfen Sauerstoff, sodass das Volumen des Tropfens deutlich zunimmt. Noch während der Erhitzungsphase, spätestens beim Abkühlen, wird der Sauerstoff wieder abgegeben. Dabei kann es zum «Spratzen» des flüssigen Metalls kommen, d. h. es zerspritzt. Der Haupttropfen bleibt aber zusammen.
- Die Stopfen am Quarzrohr werden abgenommen. Dicht an der Stativhalterung des Quarzrohres (vgl. Skizze) wird eine Wasserstrahlpumpe oder Vakuumpumpe mit einem normalen weiten Schlauch angeschlossen. Ein Druckschlauch ist eher hinderlich. Die Pumpe wird vorsichtig in Aktion gesetzt und soll nur einen schwachen Luftstrom erzeugen.
- Das Gebläse wird erneut betätigt. Zuerst werden die Schwefelbeschläge durch Erwärmen der entsprechenden Rohrstellen beseitigt. Dann richtet man die Gebläseflamme wieder gezielt auf die Stelle des erstarrten Tropfens; Weissglut. Nicht zu stark erhitzen, damit das Quarz nicht schmilzt.
- Nach etwa zwei Minuten werden Gebläse und Pumpe abgestellt. Man stellt rasch eine Schale unter das Quarzrohr und träufelt mit der Spritzflasche Wasser über die Stelle des glühenden Tropfens. Durch dieses Vorgehen entstehen geringe Spannungen, die später das Ausstoßen des erstarrten Tropfens erleichtern.

- Das erkaltete Rohr wird senkrecht auf eine Kartonunterlage gestellt. Mit einer Fahrradspitze wird von oben her der erstarrte Tropfen von der Rohrwand abgestossen. Sollte sich der erstarrte Tropfen nicht von der Quarzwand trennen lassen, so muss man das Rohr nochmals mit dem Gebläse auf helle Rotglut erhitzen. Dabei lässt sich der glutflüssige Tropfen etwas von der Haftstelle bewegen. Anschließend wird das Rohr sofort unter dem fließenden Wasserhahn abgeschreckt. Jetzt lässt sich der erstarrte Tropfen leichter abstossen.
- Betrachten! – Wägen! – Schmieden! – Biegen! – elektrische Leitfähigkeit prüfen? – Protokollieren!

Beobachtungen

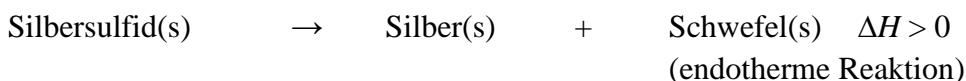
- Bei weiterem Erhitzen im Luftstrom verschwindet der Schwefelbeschlag.
- Nach nochmaligem starkem Erhitzen im Luftstrom bleibt ein glutflüssiges Tröpfchen zurück, das nach dem Erkalten weiß-metallisch glänzt, schmiedbar ist und den elektrischen Strom leitet.
- Es ist deutlich leichter als das Silbersulfidblättchen und fast so schwer wie das ursprüngliche Silberblättchen.

Interpretation

- Das erstarrte Tröpfchen ist Silber.
- Es ist genau die Silberportion, die ursprünglich als Silberblättchen vorhanden war. Die etwas kleinere Masse ist durch erkennbare Verluste an der Quarzrohrwand erklärbar.

Ergebnis

Aus Silbersulfid kann durch eine chemische Reaktion wieder Silber und Schwefel zurückgewonnen werden. Bei der vorausgegangenen Synthese der beiden Elemente bleiben diese also doch irgendwie in einem verborgenen Zustand erhalten. Wir sagen: Die Elemente sind im Silbersulfid chemisch miteinander verbunden und bilden so einen neuen Stoff. Oder: Silbersulfid ist eine chemische Verbindung aus den Elementen Silber und Schwefel. Chemische Verbindungen sind Reinstoffe. Sie können nur mit chemischen Methoden in die Elemente zerlegt werden.



Nachbereitung

Das wiedergewonnene Silber wird in einem besonderen Glas gesammelt. Das Quarzrohr stellt man einige Zeit in ein enges Reagenzglas mit konz. Salpetersäure (Abzug!). Dabei lösen sich anhängende Silberreste. Beim Spülen mit chloridhaltigem Leitungswasser entsteht dann eine Trübung aus Silberchlorid. Falls das Quarzrohr an der Reaktionsstelle zu sehr verdorben ist, kann man es trotzdem an der gegenüberliegenden Seite wieder verwenden.

Nach mehrmaligem Gebrauch ist das Quarzrohr so trübe, sodass es verworfen werden muss (Hausmüll). Die Salpetersäure wird verdünnt, neutralisiert und mit Leitungswasser im Ausguss weggespült. Es lohnt sich kaum, das Reagenzglas mit den wenigen Schwefelresten aus dem Synthese-Versuch mit Wasser und Bürste zu reinigen. Es wird sinnvoller sein, das Reagenzglas in den Hausmüll zu geben.

Schlussbemerkungen

Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, eignet sich die Synthese von Silbersulfid auch zur experimentellen Bestätigung des Gesetzes der konstanten Massenverhältnisse. Es ist pädagogisch klug und methodisch richtig, wenn der Lehrer die eigenen Versuchsergebnisse in die Tabelle früherer Versuchsergebnisse einträgt und diese dadurch erweitert. Das eigene Versuchsergebnis kann dann mit früheren bzw. fremden Ergebnissen verglichen und so auch gewürdigt werden. Abweichungen bis zu 10 % vom Mittelwert sind bei Unterrichtsversuchen durchaus üblich und sollten entsprechend positiv bewertet werden. Im Falle der Silbersulfid-Synthese liegt der Mittelwert erstaunlich nahe am stöchiometrisch berechneten Literaturwert:

$$m(\text{Silber}) : m(\text{Schwefel}) = 6.72 : 1$$

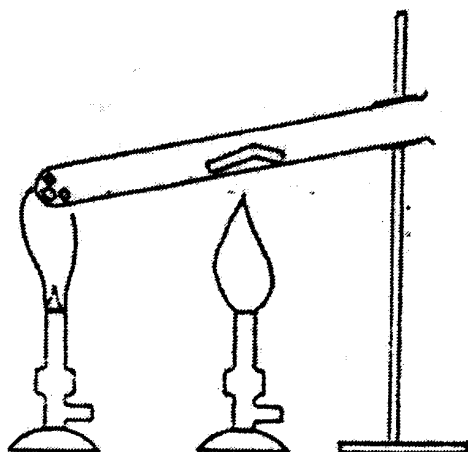
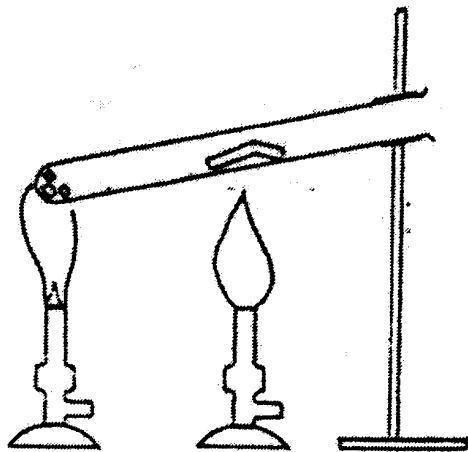
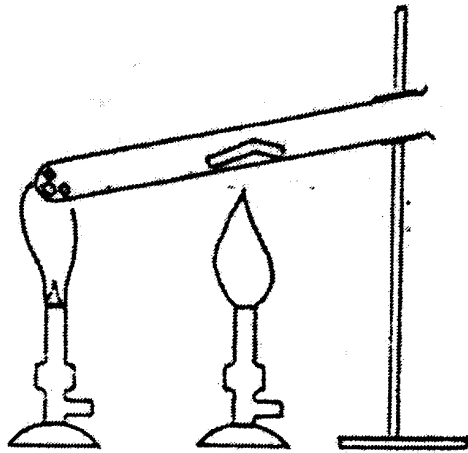
Die Tabelle lässt sich auch zur Ermittlung der Verhältnisformel von Silbersulfid (Ag_2S) nutzen, wenn die Atommassen der Elemente als bekannt vorausgesetzt oder vorgegeben werden.

Schließlich stehen die Wägeregebnisse des Silbers und des Silbersulfids vor und nach den Versuchen im Einklang mit dem Satz von der Erhaltung der Masse. Die Masse der zurückgewonnenen Silberportion muss um einige Prozent kleiner sein als theoretisch erwartet, wenn am Ende im Quarzrohr Silberspuren erkennbar sind.

Tabelle mit Versuchsergebnissen am Kepler-Gymnasium Freiburg Glaser / Zitt 1982 bis 1993:

<i>m</i> Silber in mg	<i>m</i> Silbersulfid in mg	<i>m</i> Schwefel in mg	Massenverhältnis $m(\text{Ag}):m(\text{S})$	Abweichung vom Mittelwert absol. in %	<i>m</i> Silber zurückgewonnen in mg (Verlust)
367	422	55	6.7 : 1	-0.05 0.7 %	330 (37 = 10 %)
334	383	49	6.8 : 1	0.05 0.7 %	302 (32 = 10 %)
298	343	45	6.6 : 1	-0.15 2.2 %	270 (28 = 9 %)
308	350	42	7.3 : 1	0.55 8.1 %	293 (15 = 5 %)
227	261	34	6.7 : 1	-0.05 0.7 %	205 (22 = 10 %)
235	269	34	6.9 : 1	0.15 2.2 %	223 (12 = 5 %)
318	366	48	6.6 : 1	-0.15 2.2 %	317 (1 = 0.3 %)
281	323	42	6.7 : 1	0.05 0.7 %	275 (6 = 2 %)
268	309	41	6.5 : 1	0.25 3.7 %	263 (5 = 2 %)
260	298	38	6.8 : 1	0.05 0.7 %	249 (11 = 4 %)
290	333	43	6.7 : 1	-0.05 0.7 %	273 (17 = 6 %)

Mittelwert= 6.75 : 1; Abweichung des Mittelwerts vom Literaturwert 0.5 %



Kopiervorlage

