



Studienrat
Herbert Brandl,
Gymnasium
Kaltenkirchen

StR Brandl, Fachlehrer für Chemie und Biologie, ist Autor und Koautor von ca. 100 Beiträgen in chemischen Fachzeitschriften und Fachlehrbüchern. Er ist auch Mitautor des Lehrwerks Chemie plus.

Zum Begriff des Säure-Base-Indikators

Säure-Base-Indikatoren sind organische Farbstoffe, die aufgrund ihrer charakteristischen Farbe anzeigen, ob eine wässrige Lösung sauer oder basisch reagiert.

Im Allgemeinen dienen synthetisch hergestellte Farbstoffe wie Methylorange, Phenolphthalein, Thymolphthalein, Bromkresolgrün etc. als Säure-Base-Indikatoren. Als ein in der Natur vorkommender (natürlicher) Indikatorfarbstoff wird im Labor meist nur Lackmusfarbstoff – als Lösung oder als getränkte Papierstreifen (Lackmuspapier) – verwendet. Für chemische Schulexperimente hingegen ist die Verwendung geeigneter, selbst extrahierter Pflanzenfarbstoffe (Blaukrautextrakt, roter Farbextrakt von Radieschen, Rotwein mit Wasser verdünnt, Curry-Gewürz etc.) viel attraktiver. Sowohl im Schulunterricht als auch in der Laborpraxis verwendet man heute vielfältig Mischungen verschiedener synthetischer Indikatorlösungen, deren Farbumschlagsgebiete so gewählt werden, dass für jeden pH-Wert eine charakteristische Farbe auftritt. Die bei der Prüfung von sauren, neutralen und basischen Lösungen auftretenden Farben solcher „Universalindikatoren“ können mit einer beigefügten Farbskala verglichen und damit auch der pH-Wert der vorliegenden wässrigen Lösung ermittelt werden.

Blaukrautsaft als natürlicher Säure-Base-Indikator [1]

Für Versuche verwendet man einen Blaukrautextrakt, den man durch Kochen von geschnitzelten Blaukrautblättern (ca. 10 Minuten zum Sieden erhitzen) und anschließendem Abkühlen leicht herstellen kann. Durch das Erhitzen werden die Membranen der Blaukrautzellen denaturiert, so dass der Farbstoff aus den Zellen ins „Kochwasser“ übertreten kann.

Zur Chemie des „Blaukrautfarbstoffes“ [1 – 4]

Der Farbstoff des Blaukrautsaftes, das Cyanidin, gehört zu den im Pflanzenreich weit verbreiteten Anthocyanen (griech. anthos – Blüte, griech. kyanos – blau). Anthocyane sind Benzopyryliumsalze, die im Zellsaft von Blüten, Früchten und Blättern gelöst sind. Anthocyane sind Glycoside, also Verbindungen eines Zuckers mit einem Chromophor, dem Aglykon. Als Aglykone fungieren hier die so genannten Anthocyanidine.

In saurem Medium liegen die Anthocyanidine in der Oxonium-Form vor. Durch eine pH-Wert-Änderung wird auch eine Änderung der Molekülstruktur und damit eine Änderung der Lichtabsorption herbeigeführt.

Anthocyanidine liegen in neutralem Medium als ungeladene Verbindungen und in schwach basischem Milieu in Chinoid-Form vor. Zwischen der Oxonium-Form und der Chinoid-Form besteht ein pH-abhängiges Gleichgewicht. Die Reaktion müsste daher reversibel sein, d. h. eine Zugabe von Säure zur blauen Chinoid-Form müsste zur roten Oxonium-Form zurückführen; dies ist hier aber nicht der Fall, da die Chinoid-Form in wässrigem alkalischen Medium durch den Luftsauerstoff rasch zu farblosen bis gelblichbraunen Polyphenolen weiteroxidiert wird.

Einschluss der Anthocyanidine

Eine solche Weiteroxidation kann jedoch durch einen Einschluss des Anthocyanidin-Farbstoffs in ein Polysaccharid verhindert werden. Als ge-

eignetes Polysaccharid verwenden wir im nachstehenden Versuch Alginat.

Versuch:

Herstellung von Chamäleon-Bällchen
Man löst 2 g Natriumalginat in 100 ml Wasser und vermischt davon 20 ml mit 30 ml Blaukrautextrakt. Diese Mischung gibt man tropfenweise mit einer Pipette zu 100 ml Calciumchlorid-Lösung (1 g Calciumchlorid in 100 ml Wasser gelöst). Die Calciumchlorid-Lösung wird dabei permanent mit einem Magnetrührer gerührt. Es bilden sich in der Lösung kleine, blassblaue „Bällchen“, die durch das Rühren in der Lösung herumgewirbelt werden. Gibt man mit einer Pipette tropfenweise konzentrierte Salzsäure zu, färben sich die blauen „Bällchen“ (Neutralfarbe des Blaukrautfarbstoffs) vom Rand her immer stärker rot. Es diffundieren nämlich Hydronium-Ionen (Säure-Ionen) durch den „Alginatmantel“ ins Innere der „Bällchen“. Beim Zusammentreffen von Säure-Ionen und Anthocyanidinmolekülen gehen letztere in die roten Oxonium-Ionen über.

Gibt man nun konzentrierte Lauge im Überschuss hinzu, so kann man beobachten, dass sich zuerst ein grüner Saum um die roten „Bällchen“ legt. Nach und nach nehmen die „Bällchen“ dann vollständig eine grüne Farbe an. Das beruht darauf, dass Hydroxid-Ionen die Oxonium-Form in die grüne Chinoid-Form überführen. Bei weiterem Laugenzusatz färben sich die „Bällchen“ schließlich gelborange. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure im Überschuss lässt sich das Farbenspiel wieder umkehren. Dieser Farbwechsel lässt sich einige Male wiederholen. Da die „Alginat-Bällchen“ (eigentlich das eingeschlossene Anthocyanidin) je nach vorliegendem pH-Wert des Mediums ihre Farbe ändern, spricht man auch von „Chamäleon-Bällchen“.

Versuch: Chemische Graffiti [1, 2]

Man tränkt ein weißes, nicht mehr gebrauchtes Textil (Bettlaken, Chemiemantel etc.) mit frisch hergestelltem Blaukrautsaft. Das so imprägnierte

Textil wird auf einer Wäscheleine aufgehängt.

Nun füllt man verschiedene sauer, neutral und alkalisch reagierende Flüssigkeiten (Zitronen-, Apfel- und Sauerkrautsaft, Mineralwasser, Regenwasser, Weinessig, Pottasche-Lösung, Gurkensaft, verdünnte Salzsäure, verdünnte Natronlauge, wässrige Ammoniak-Lösung) in leere Haushaltsreinigerflaschen mit Sprühdüsen. Man besprüht das imprägnierte Textil mit den verschiedenen Lösungen und kann somit farbenprächtige Graffiti auf das Textil zaubern. Das Auftreten der unterschiedlichen Farben beruht auf den unterschiedlichen pH-Werten der aufgesprühten Flüssigkeiten, die der Indikator „Blaukrautsaft“ mit jeweils charakteristischer Farbe anzeigt.

Faszinierende Schulexperimente lassen sich aber auch mit synthetischen Indikatoren durchführen wie der folgende Versuch zeigt.

Versuch:

Das Geheimnis der weißen Rose [5]

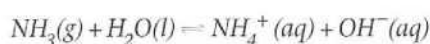
Man gibt in zwei Bechergläser je 20 ml Brennspritus. Im ersten Glas löst man 0,5 g Phenolphthalein, im zweiten sind es 0,5 g Thymolphthalein.

Je eine weiße Stoffrose wird mit der „Blüte“ in eines der beiden Bechergläser getaucht. Im Anschluss werden die feuchten Stoffrosen mit einem Fön getrocknet. Nun besprüht man die beiden Stoffrosen mit einer 3-prozentigen Ammoniak-Lösung (Sprühflasche mit Sprühdüse).

Die mit Phenolphthalein imprägnierte Stoffrose färbt sich augenblick-

lich prachtvoll rot; die mit Thymolphthalein dagegen nimmt eine schöne blauviolette Färbung an. Dreht der Experimentator „scheinbar nervös“ die Rosen in seinen Händen, so beginnen sich die Rosen nach kurzer Zeit wieder zu entfärben, um nach einigen Minuten wieder rein weiß zu sein.

Worin liegt nun das Geheimnis der weißen Rosen? Ammoniakgas reagiert mit Wasser gemäß



unter Bildung von Ammoniumhydroxid, einer Base. Die Indikatoren Phenolphthalein bzw. Thymolphthalein zeigen Basen durch Rot- bzw. Blaufärbung an. Die große Oberfläche der Stoffrosen und der niedere Siedepunkt des Ammoniaks sorgen für eine rasche Verdunstung des Ammoniaks; die Rosen entfärben sich wieder.

Aber ist es notwendig, Säuren und Basen immer mit Indikatoren im herkömmlichen Sinne nachzuweisen?

Eine der im Chemieunterricht am häufigsten angewandte Nachweisreaktion auf Alkalilaugen ist der Nachweis ihrer Entstehung bei der Reaktion der Alkalimetalle mit Wasser. Die Versuchsbedingungen und der Versuchsablauf sind jeder Chemielehrerin und jedem Chemielehrer bekannt: Kleine, gut entzündete Alkalimetallstücke (Lithium, Natrium und Kalium) werden in eine zur Hälfte mit Wasser gefüllte Kristallierschale gebracht. Dem Wasser sollten einige Tropfen eines Detergenz beigefügt sein, damit das schmelzende Alkalimetall, das angetrieben durch den

bei der Reaktion frei werdenden Wasserstoff (Rückstoßprinzip) als Kugel über die Wasseroberfläche „fährt“, sich nicht an der Gefäßwand festsetzt und durch Hitzestau dort zu einer Knallgasexplosion mit Wegschleudern des Alkalimetalls führt.

Gewöhnlich setzt man bei diesem Versuch dem Wasser als Indikator für die sich bildende Lauge Lackmus- oder Phenolphthalein-Lösung zu. Dort wo die Metallkugel sich im Wasser bewegt, treten dann blaue (Lackmus) bzw. rote (Phenolphthalein) Schlieren auf.

Haben die Schüler den Chemismus dieser Reaktion verstanden, kann man diese Reaktion noch einmal, aber wesentlich spektakulärer demonstrieren:

Versuch: Nächtliche Leuchtspuren auf Wasser (s. Abb. S. 14)

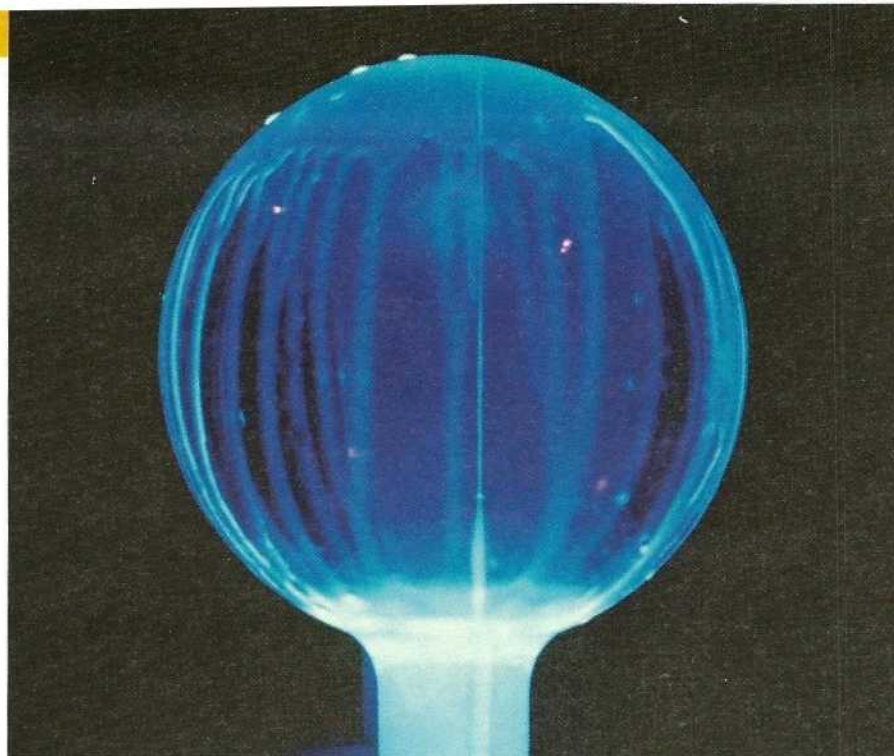
Anstelle eines der üblichen Indikatoren wird bei diesem Versuch Luminol (3-Aminophthalhydrazid) zugesetzt. Luminol hat die Eigenschaft, bei seiner alkalischen Oxidation in Anwesenheit komplexer Eisenverbindungen (rotes Blutlaugensalz und speziell Hämin) als Katalysatoren im Dunkeln ein herrliches, kaltes blaues Leuchten ($\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$) zu emittieren. Man füllt eine große Kristallierschale zur Hälfte mit Wasser (Detergenzzusatz!), fügt einen Spatel Luminol und ca. 10 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (30%ig) sowie eine kleine Spatelspitze Hämin hinzu. Diese Mischung leuchtet im Dunkeln nicht. Bringt man nun ein etwa erbsengroßes, gut entzündetes Stück Natriummetall (Schutzbrille, Schutzabdeckung!) auf das Wasser, so fährt die sich bildende „Natriumkugel“ wie gewohnt auf der Wasseroberfläche herum unter Bildung heller blauer Leuchtspuren. Man kann so auf der nachtdunklen Wasseroberfläche die Bahnen der „Natriumkugel“ an ihren blauen Leuchtspuren exakt verfolgen [6].

Eine weitere spektakuläre Einsatzmöglichkeit von Luminol anstelle üblicher Indikatoren bietet der Versuch „Ammoniak-Springbrunnen“.

Das Prinzip des Ammoniak-Springbrunnens beruht auf der exzellenten Löslichkeit von Ammoniak in Wasser.

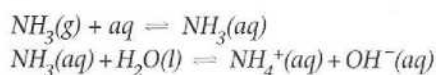


Imprägnierte Stoffrose vor und nach dem Besprühen mit einer Ammoniak-Lösung



„Luminol-Springbrunnen“

So lösen sich bei Raumtemperatur 520 g Ammoniak pro Liter Wasser gemäß



Bei Verwendung von Luminol anstelle der üblichen Indikatoren lässt sich ein chemolumineszenter Springbrunnen demonstrieren.

Versuch:

Ammoniak-Springbrunnen mit Chemolumineszenz-Effekt [7, 8]

Man baut die Versuchsanordnung (gemäß Foto) zusammen. Der Reaktionskolben wird unter dem Abzug mit konzentrierter wässriger Ammoniak-Lösung versetzt und durch Einstellen in ein warmes Wasserbad wird Ammoniakgas im Kolben erzeugt. Nach Ausgießen der Ammoniak-Lösung wird der Kolben sofort in die Versuchsanordnung eingebaut.

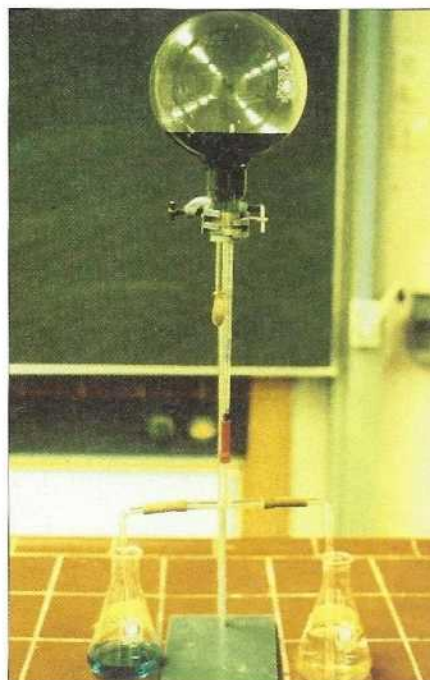
In einem der beiden Vorratsgefäße (siehe Foto) befindet sich Lösung I, im anderen Lösung II.

Lösung I enthält: 4 g Natriumcarbonat, 0,2 g Luminol, 24 g Natriumhydrogencarbonat, 0,5 g Ammoniumcarbonat und 0,5 g Kupfer(II)-sulfat-5-Hydrat gelöst in 1 l Wasser.

Lösung II enthält: 1 l Wasser und 5 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (30%ig).

Man dimmt das Raumlicht herunter und drückt mit Hilfe der Tropfpipette ca. 10 ml Wasser in den mit Am-

moniakgas gefüllten Reaktionskolben. Da sich das Ammoniakgas begierig in Wasser löst, entsteht im Kolben ein starker Unterdruck, der die beiden Lösungen I und II aus den Vorratsgefäßen ansaugt. Beim Austreten des Flüssigkeitsgemisches aus dem Kapillarrohr ergießt sich eine im Dunkeln prachtvoll blau chemolumineszierende Fontäne in den Reaktionskolben. Setzt man zu der Luminol-Lösung die Fluoreszenzfarbstoffe Fluorescein bzw. Rhodamin B (auch Eosin) zu, so leuchtet die Fontäne grün bzw. rötlich [8].



Versuchsaufbau für Ammoniak-Springbrunnen mit Chemolumineszenz-Effekt

Bei der Oxidation von Luminol in ammoniakalischer Lösung dienen speziell Kupfer(II)-Komplex-Ionen als Katalysatoren. Die Lichtemission beruht auch hier auf dem Übergang des elektronisch angeregten 3-Aminophthalat-Dianions (angeregter Singulettzustand) in seinen Grundzustand. Bei diesem Übergang wird blaues Licht ($\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$) emittiert.

Resümee

Experimente zum Thema „Säure-Base-Indikator“ zählen zu den „Highlights“ des Chemieunterrichts. Durch die breite Palette von Farben und deren Ästhetik lässt sich die Aufmerksamkeit und das Interesse auch solcher Schülerinnen und Schüler gewinnen, die ansonsten nicht so „chemiebegeistert“ sind. Die hier vorgestellten und in der Praxis erfolgreich erprobten Experimente zeichnen sich durch Aktualität und Originalität aus. Sie bringen in der Tat viel Licht und Farbe in den Chemieunterricht und sind vielseitig einsetzbar: im Rahmen von Schülerübungen, in Chemie-Arbeitsgemeinschaften, bei Projekttagen oder „Chemie-Shows“ anlässlich von Schulfesten.

Literatur

- [1] H. Brandl: *Trickkiste Chemie*, Bayerischer Schulbuch Verlag GmbH München, 1. Auflage 1998, S. 160 ff.
- [2] B. Schumacher: *Neue und allseits bekannte Versuche, Anregungen zum Chemieunterricht der Sekundarstufe I – Vortrag auf der MNU/IPTS-Tagung des Landes Schleswig-Holstein und Kiel (10.09.1996)*
- [3] H. Schicker: *Blütenzauber – dem Geheimnis des Cyanidins auf der Spur*, PdN-Ch 8/47, S. 39–42, 1998
- [4] A. Höll, R. Höll: *Experimentelle Untersuchung von Blütenfarbstoffen*, PdN-Bio 2/39, S. 31–37, 1990
- [5] V. Davydov (Pädagogische Hochschule Tscheljabinsk, Russland), *Persönliche Mitteilung*
- [6] H. Brandl: *Über die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Luminol-Reaktion im naturwissenschaftlichen Unterricht*, PdN-Ch 1/80, S. 7–11, 1980
- [7] N. C. Thomas: *J. Chem. Educ.* Vol 57, 4, 339, 1990
- [8] H. Brandl: *Ammoniak-Springbrunnen mit Chemolumineszenz-Effekt*, PdN-Ch 4/42, S. 16–18, 1993