

Aggregatzustandsänderung chemischer Dipole im elektrischen Feld

Wettbewerb "Jugend Forscht" 1998

Thomas Stegmaier (17 Jahre)

Arbeitsgemeinschaft "Jugend Forscht"
des Christian-Gymnasiums Hermannsburg
Leitung: StD Thomas Biedermann

Inhalt

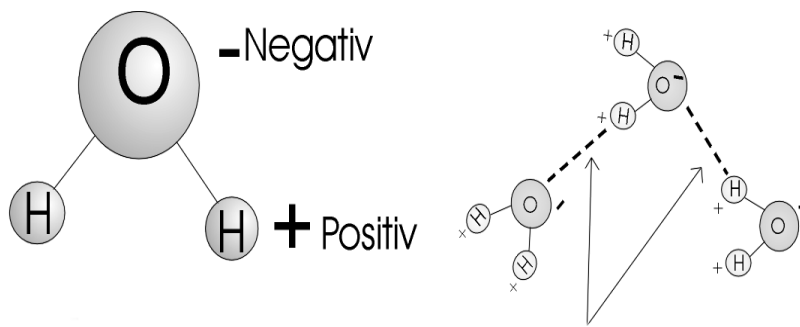
1	Einleitung	3
2	Der Aufbau	4
2.1	Der zylindrische Aufbau	4
2.2	Der Sandwich-Aufbau	5
3	Messungen und Ergebnisse	6
3.1	Wasser (destilliert)	7
3.2	Kohlenwasserstoffe	8
3.3	Erklärungsversuch der Ergebnisse	9
3.4	Noch ausstehende Versuche	9
4	Fazit	10
5	Literaturangaben	10
7	Danksagung	10

1 Einleitung

Das Geheimnis des Wassers - jeder lernt es schon früh kennen. Wasser ist nicht nur lebensnotwendig, es hat auch viele Besonderheiten gegenüber anderen Stoffen. In gefrorener Form schwimmt es als Eis, im Winter bringt es draußen Rohre zum Platzen und erlaubt Fischen unter einer Eisdecke das Überleben.

Es gibt auch andere Phänomene: Nähert man sich etwa mit einem elektrisch geladenen Gegenstand einem leichten Wasserstrahl, so wird er zu ihm hin abgelenkt.

Diese Besonderheiten haben alle den gleichen Ursprung: Die einzelnen Wassermoleküle sind chemische Dipole, haben also auf der einen Seite eine negative und auf der anderen eine positive Ladung. (Abb.1) Ein positiv geladenes Wasserstoff-Atom zieht von einem anderem H_2O -Molekül den negativ geladenen Sauerstoff an, es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen. Bei genügend geringer Moleküleigenbewegung (Wärme) kristallisiert Wasser aus, und zwar so daß möglichst jedes Wassermolekül einen 'Partner' hat. Das entstehende Gitter ist zwar nicht besonders platzsparend, aber die Wasserstoffbrückenbindungskräfte setzen sich gegen die anderen zwischenmolekularen Kräfte (van-der-Waals-Kräfte) durch. In dieser Form nennen wir das Wasser 'Eis'.



Wassermolekül und Wasserstoffbrücken

Es gibt aber eine Möglichkeit, die Wasserstoffbrücken zu beeinflussen und zwar durch eine elektrische Ladung wie im oben erwähnten Versuch. Angenommen, der geladene Gegenstand ist negativ geladen, dann zieht er nur die positiv geladene Seite des Wassermoleküls an (den Wasserstoff), die andere Seite (den Sauerstoff) stößt er ab. Dadurch wird das Wassermolekül ausgerichtet.

Der geladene Gegenstand erzeugt ein elektrisches Feld, je stärker dieses ist, desto stärker werden die Moleküle ausgerichtet. Wenn jetzt das Wasser abgekühlt wird, dann gefriert es vielleicht, ohne ein kristallines Gitter (also Eis) zu bilden. In der Praxis ist dieses wahrscheinlich aber recht schwer durchführbar. Alternativ gibt es aber andere Möglichkeiten:

-Wasser ist chemisch mit Schwefelwasserstoff verwandt, dieses sollte rein theoretisch etwa die gleiche oder sogar eine höhere Schmelz- bzw. Siedetemperatur haben. Schwefelwasserstoff siedet aber schon bei etwa -60°C . Das kommt daher, daß Schwefelwasserstoff keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, und deshalb nicht so gut 'zusammenhält'. Wenn manche Wasserstoffbrücken durch ein elektrisches Feld getrennt werden können, müßte die Siedetemperatur sinken, analog dazu auch die Schmelztemperatur.

- Im Normalfall stört die übermäßige Teilchenbewegung das Gefrieren des Wassers, es muß also zunächst Energie in Form von Wärme abgeführt werden. Bei einer Temperatur von 0°C wäre es dann soweit, das Wasser würde gefrieren, wenn nicht ein elektrisches Feld das soweit behindern würde, das noch mehr Energie entzogen werden müßte. Das könnte sich z.B. in einer längeren Gefrierzeit äußern, oder in der schon erwähnten niedrigeren Schmelztemperatur.

Verhalten chemischer Dipole im elektrischen Feld

-Wenn man ein Glas vollständig mit Wasser füllt, kann man beobachten, daß es in der Mitte in der Höhe über den Rand hinaussteht. Genauso wenn man ein Glas vollständig mit Wasser füllt, und ein leichtes Fliegengitter darüberlegt. Wenn man dieses dann umdreht, fließt das Wasser nicht hinaus. Daß das Wasser nicht zwischen den Löchern herausfließt hängt von Kohäsion ab (Bindungskräfte innerhalb eines Stoffes). Bei Wasser ist die Kohäsion wegen der Wasserstoffbrücken so stark. Wird diese geschwächt, könnte es bei der richtigen Wahl des Fliegengitters dazu führen, daß das Wasser plötzlich doch heraussprudelt.

2 Der Aufbau

Der Versuchsaufbau sollte folgendes können: Die zu untersuchende Flüssigkeit ausreichend kühlen oder erwärmen, ein recht starkes homogenes elektrisches Feld bereitstellen, die bereits erreichte Temperatur anzeigen und prüfen können, ob die Flüssigkeit gefroren ist.

-Zur Kühlung ist ein Peltierelement geeignet, da es einfach zu handhaben ist und eine gute Kontrolliermöglichkeit bietet. Da sich nur eine Seite des Peltierelementes abkühlt, die andere sich aber erwärmt, muß dieses ebenfalls gekühlt werden. Bei diesem Aufbau verwendete ich dazu einen Kühlwasserkreislauf.

-Zum elektrischen Feld: Ein elektrisches Feld ist als Spannungsdifferenz zwischen zwei Punkten definiert:

$$E = U / d \quad E : \text{Stärke des elektrischen Feldes}$$

Daraus geht hervor, daß

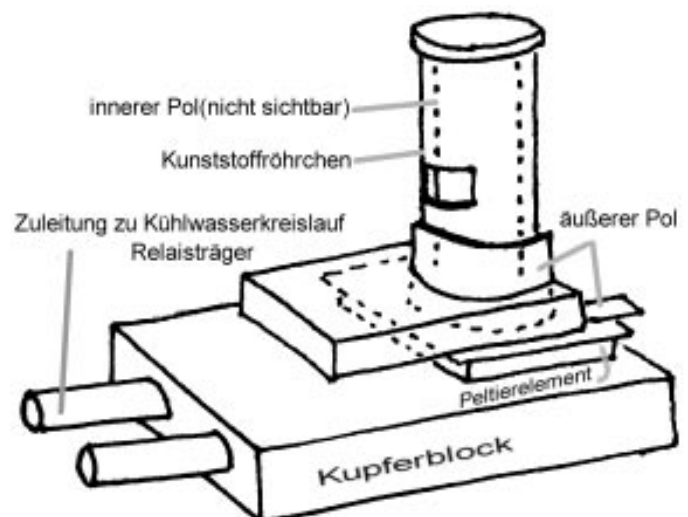
- a) die Spannungsdifferenz möglichst groß
- b) die Entfernung zwischen den Polen möglichst klein sein sollte.

Das Problem dabei: beide Punkte zusammen bedingen eine gute Isolierung der Pole.

-Die Prüfung, ob die Flüssigkeit gefroren ist, läßt sich leicht durch einen an einem Relais befestigten Stab erreichen, dieser taucht in die Flüssigkeit. Wenn die Flüssigkeit gefroren ist, kann sich der Stab nicht mehr bewegen und das Relais folglich nicht mehr anziehen, was sich etwa durch eine Leuchtdiode leicht zeigen läßt. Vorgesehen war auch, daß dieses ‚Anticken‘ des Wassers ein Gefriererzug verhindern würde, der aber in fast allen Fällen trotzdem auftrat.

2.1 Der zylindrische Aufbau

Bei dem Bau des ersten Aufbaus spielte besonders die Frage eine Rolle, wie man ein möglichst homogenes Feld erreicht, und das bei einem einfachen Aufbau (Abb.2). Ein vollständig homogenes Feld läßt sich eigentlich nur mit einer Kugel erreichen, da sich aber mit einer solchen nur schwer arbeiten läßt, ist ein Zylinder ähnlich gut geeignet. Auf einer etwa 5*5 cm großen Grundplatte aus Kupfer ist ein 2 cm hoher Kupfer-



Verhalten chemischer Dipole im elektrischen Feld

Zylinder aufgelötet (Durchmesser = 2,8 cm), in den als Gegenpol ein kleinerer Kupferzylinder gestellt wird. Zwischen beiden befindet sich als Isolation ein Kunststoffzylinder (Tablettenröhrchen). Zwischen Kunststoffrohr und innerem Zylinder bleibt eine Lücke von 2mm bestehen, in welche das Wasser gefüllt wird. Bei 4 mm Abstand zwischen beiden Polen beträgt die angelegte Spannung 6 kV (das Maximum, das sich mit dem zur Verfügung stehenden Hochspannungsnetzgerät erreichen läßt):

$$U/d = 6000 \text{ V} / 0,004 \text{ m} = 1.500.000 \text{ V/m}$$

Soweit die Theorie. In der Praxis gab es allerdings schon bei 4000 V Funkendurchschläge und das auch ohne eingefülltes Wasser. (Destilliertes Wasser sollte eigentlich nicht leiten, bei entsprechend hohen Spannungen tut es das aber doch.) Die Versuche an dem Aufbau führte ich deshalb nur mit 1,5 kV aus. Der erste Versuch zeigte dann auch schon ganz interessante Werte, bei den erforderlichen Nachmessungen floss aber ein zu hoher Strom, so daß die Spannung am netzgerät-internen Sicherheitswiderstand abfiel
Zusammengefaßt:

Vorteile: -hohe theoretische Feldstärke

Nachteile: -nicht genügend Robustheit

-keine genügende Isolierung

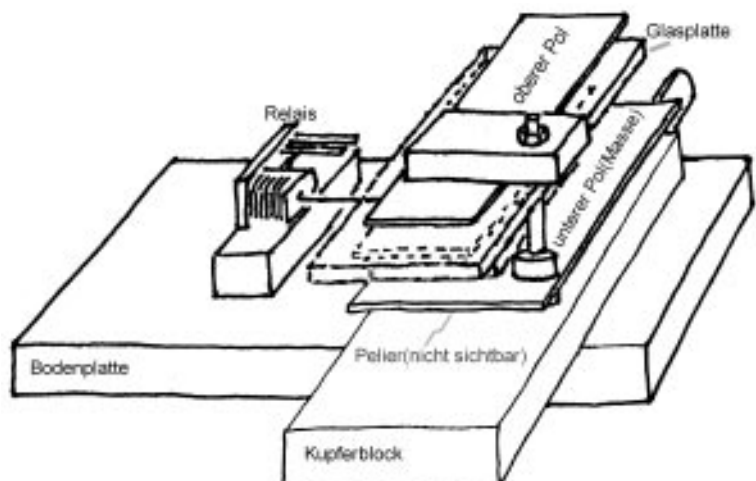
-wegen zu großem Kupfergebrauch zu langsame Abkühlung.

Diese Gründe bewogen mich dazu, einen zweiten Aufbau zu entwerfen.

2.2 Der Sandwich-Aufbau

Den zweite Aufbau habe ich aus Gründen der Einfachheit wie ein Sandwich aufgebaut (Abb.3):

- ganz unten der kühlende Kupferblock aus dem letzten Aufbau
 - darüber das Peltierelement
 - dieses wurde bedeckt von einem etwas größeren Alustück als negativen Pol. Diese Variante kühlt schneller ab, da Aluminium eine geringere Wärmekapazität hat als Kupfer, und nicht so schnell oxidiert.
 - darüber befindet sich ein Plexiglaskasten als Flüssigkeitsbehälter, dieser ist unten mit Silikon abgedichtet (zunächst war darunter als Isolation ein Objektträger, der aber die Wärme zwischen Flüssigkeit und Aluminiumplatte nicht genügend gut leitete).
 - darauf liegt eine wesentlich größere Glasplatte als Isolation und Wärme- bzw. Kälteschutz.
 - oben befindet sich der positive Pol.
- Zusammengehalten wird dieser Aufbau von einer durchgehenden Schraube, die gleichzeitig als Masse dient. An der Sei-



Verhalten chemischer Dipole im elektrischen Feld

te des Flüssigkeitsbehälters befinden sich zwei Löcher, eins für den Temperaturfühler und eins für den beweglichen Stift/Draht vom Relais. Der Abstand zwischen beiden Polen beträgt jetzt etwa 8mm, also ist die Stärke des elektrischen Feldes

$$U/d = 6000 \text{ V} / 0,008 \text{ m} = 750.000 \text{ V/m}$$

Durch die hohe Spannung zeigen die beiden Pole die Eigenschaft eines Plattenkondensators, dieser wird bei Abstellen der Hochspannung durch das parallel geschaltete Voltmeter entladen. Außerdem ist der gesamte Aufbau geerdet.

Vorteile:

- schnelles Abkühlen.
- mechanisch stabiler
- verträgt wegen der Glasisolation höhere Spannungen

Nachteil:

- geringere Feldstärke

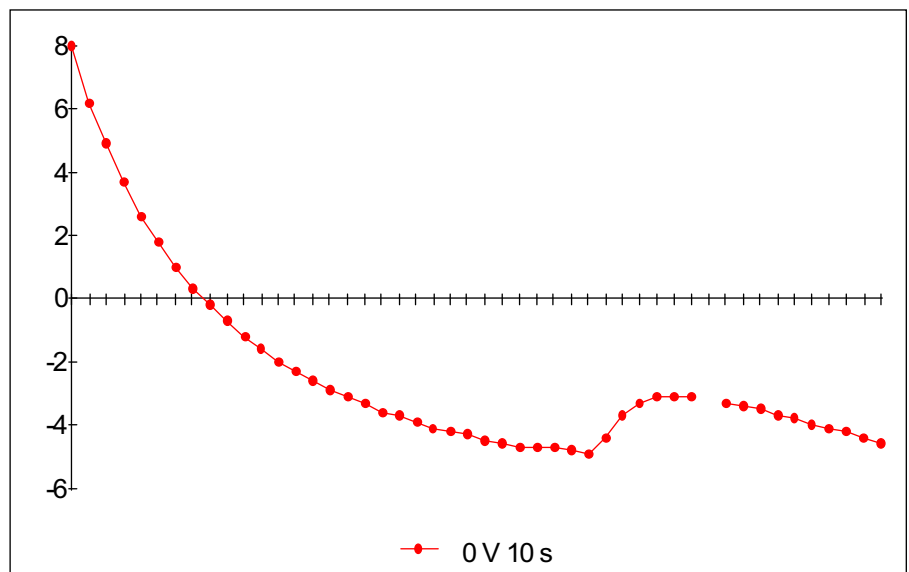
3 Messungen und Ergebnisse

Da Wasser nicht der einzige Stoff ist, der Wasserstoffbrücken bildet, sind auch Versuche mit anderen chemischen Dipolen möglich, etwa mit Alkanolen oder organischen Säuren. Methansäure etwa weist noch eine stärkere Elektronegativitätsdifferenz als Wasser. Die Versuche mit Wasser wurden alle mit destilliertem Wasser ausgeführt, um störende Einwirkungen durch Fremdstoffe zu vermeiden. Da die

Kohlenwasserstoffe im Normalfall schon bei Temperaturen unter -10°C schmelzen, habe ich zwei verschiedene Versuche gemacht:

- Abkühlen bis zur Eisbildung
- Erwärmung von 10 auf 50°C .

Beim Abkühlen fiel schon bei den ersten Meßreihen ein Problem auf; das Wasser kühlte bis zu mehreren Kelvin unterhalb des Gefrierpunktes ab, kristallisierte dann aber aus, wobei die Temperatur wieder auf 0°C anstieg. Dieser Gefrierpunktverzug blieb höchst unregelmäßig und ließ sich auch durch das Bewegen des Relais nicht aufhalten, hierzu wären wahrscheinlich stärkere Bewegungen nötig.



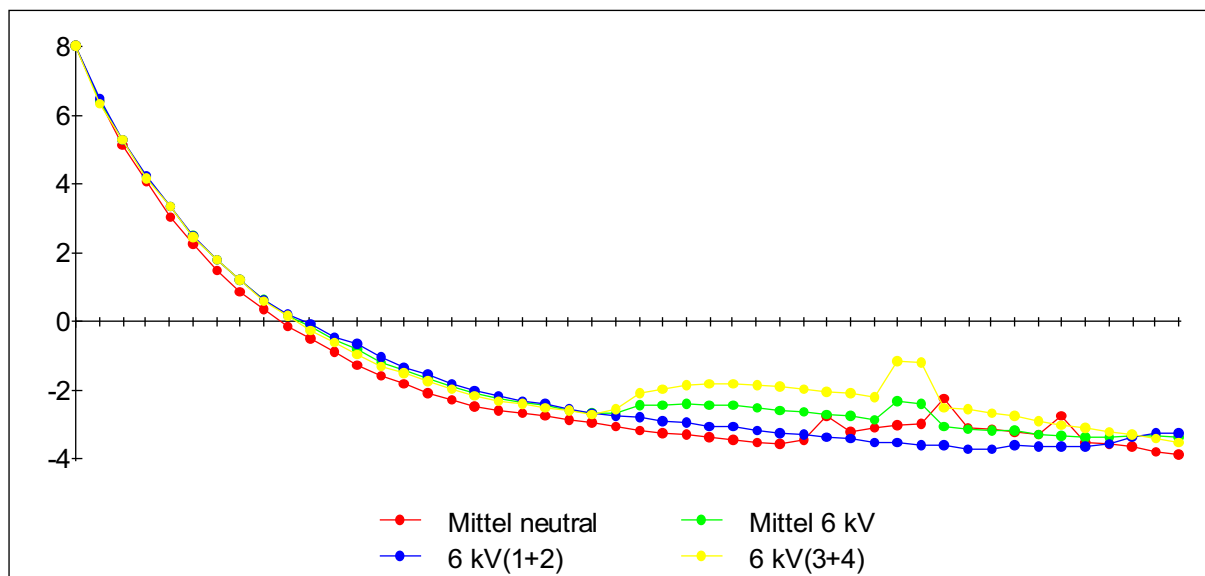
Ein typischer Gefrierpunktverzug

Verhalten chemischer Dipole im elektrischen Feld

Die Temperatur wurde mit einem Bausatz eines elektronischen Thermometers (KTY-Meßfühler) gemessen, da kein anderes Thermometer vorhanden war, welches im Bereich von -10 bis +10 mit ausreichender relativer Genauigkeit messen konnte. Da dieses erst geeicht werden mußte, sind die Werte von den Messungen nur relativ und nicht absolut gesehen genau. Die Wärmeträgheit des Peltierelementes versuchte ich durch das Abkühlen von einer höheren Temperatur aus auszugleichen. Um sicherzustellen, daß sich die Temperatur nicht allein schon durch das elektrische Feld erhöht, habe ich den Aufbau bei eingeschalteter Hochspannung einige Minuten stehenlassen; die Temperatur änderte sich nicht.

3.1 Wasser (destilliert)

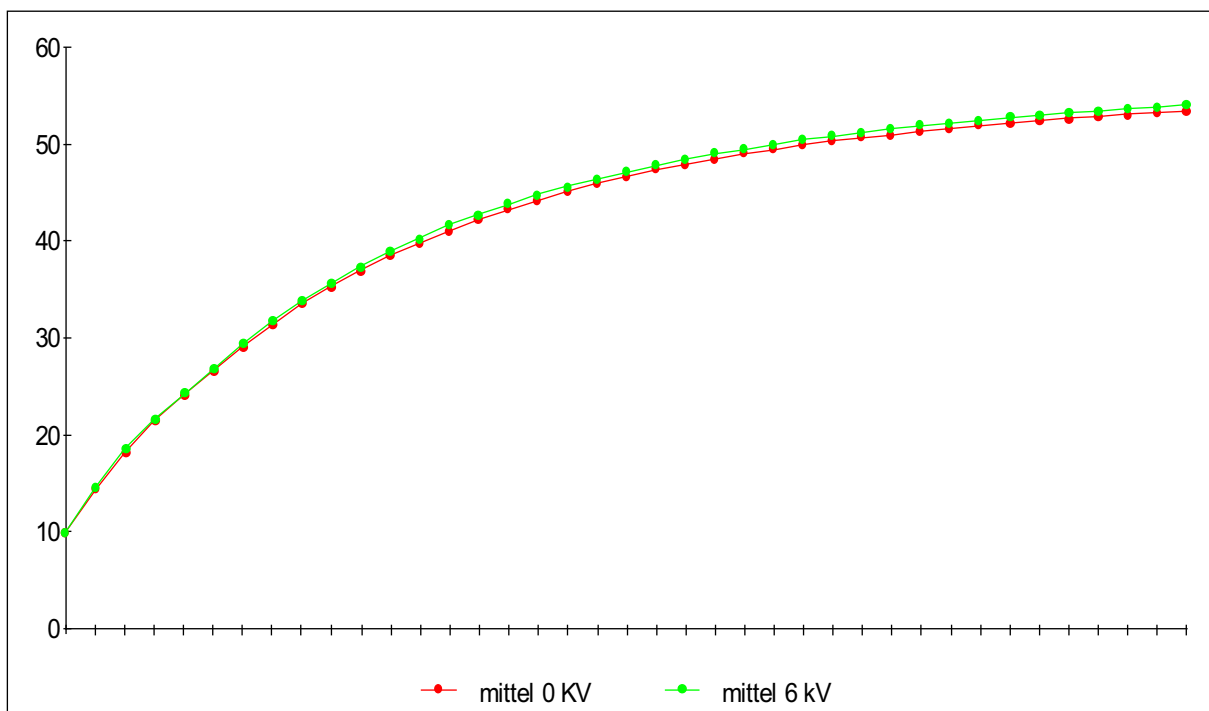
Bei dem ersten Aufbau blieb es bei den abkühlenden Messungen, die zu ungenau waren für eine Analyse. Bei dem neuen Aufbau ist vor allem eine Meßreihe interessant. Sie besteht aus jeweils 4 Messungen mit und ohne angelegte Hochspannung, die einzelnen Meßwerte liegen 10 s auseinander. Störend wirkt hier wie auch bei anderen Meßreihen der Gefrierverzug. Die Grundform des Graphen (Temperatur / Zeit) ähnelt einer fallenden Exponentialfunktion, was daher kommt, daß das Peltierelement bei der zunächst höheren Temperatur noch stark kühlen kann. Mit steigender Kälte wird es aber immer schwerer, noch weiter herunterzukühlen. Besonders interessant ist hier die Unähnlichkeit der Hochspannungsgraphen zueinander, die ersten Zwei sind sich ähnlich und die letzten Zwei auch, doch unterscheiden sich die ersten beiden von den letzten beiden erheblich. Während bei 1+2 mit Hochspannung kein plötzliche Auskristallisation eintrat und erst bei 3+4 erschien, gab es unerwarteterweise bei der dritten neutralen Messung keine sofortige plötzliche Kristallisation. Im Ganzen gesehen aber liegt die Kurve bei Hochspannung deutlich über der ohne, was mit anderen Messreihen in Einklang ist. Die drei Zacken bei den Versuchen ohne Hochspannung zeigen den Zeitpunkt der Auskristallisation an, welcher bei allen Dreien unterschiedlich war.



Abkühlen von Wasser mit und ohne elektrischem Feld, $\Delta t = 10s$

Verhalten chemischer Dipole im elektrischen Feld

Eine zweite Messreihe mit Wasser (jeweils 3) sollte zeigen, ob beim Erwärmen ein Unterschied zwischen beiden Möglichkeiten besteht. Da der Messaufbau und insbesondere das Peltierelement (noch) keine höheren Temperaturen aushält, habe ich das Wasser nur von 10°C auf etwas über 50 °C erwärmt. Ausnahmsweise war es nötig, die Spannung und nicht den Strom zum Peltierelement konstant zu halten, da die Versuche selbst auf geringe Stromschwankung reagierten. (Anfangsstrom : 2 A) Die Durchschnittsmessreihen zeigen noch wesentlich geringere Unterschiede als beim Abkühlen, dafür gab es aber auch keine direkten „Ausrutscher“, die Temperaturen mit Hochspannung liegen ausnahmslos über den entsprechenden ohne Hochspannung. Das gilt aber nur für den „wärmeren“ Bereich oberhalb von 30 °C, darunter ist die Erwärmung etwa gleich stark. Die Differenz zwischen beiden Graphen würde wahrscheinlich mit steigender Temperatur noch zunehmen, wenn das Peltierelement noch genügend stark heizen könnte.



Erwärmen von Wasser mit und ohne elektrischem Feld, $\Delta t = 10s$

3.2 Kohlenwasserstoffe

Wie schon erwähnt handelt es sich auch bei manchen Kohlenwasserstoffen um Dipole, manche organische Säuren können sogar höhere Elektronegativitätsdifferenzen aufweisen als Wasser. Alkane dagegen sind unpolar und lassen sich deshalb gut für Vergleichstests gebrauchen, weil sie überhaupt keine Änderungen zeigen dürften. Da von keinen der allgemein erhältlichen Alkanen die Schmelztemperatur im passenden Bereich liegt, muss auf die Siedetemperatur ausgewichen werden. Hexan eignet sich hierfür, da es eine Siedetemperatur von 69 °C besitzt. Ich wollte allerdings nur bis knapp unter die Siedegrenze gehen, da ein zwangsläufiges Nachfüllen nach dem Sieden nicht nur zeitraubend ist, sondern auch die Vergleichbarkeit der Messungen stark herabsetzt. Das Hexan zeigte aber auch ohne Abkühlung oder Erwärmung unerwarteterweise, daß bei einem Anschalten der Spannung die Temperatur um etwa 1 °C sinkt (bei etwa

Verhalten chemischer Dipole im elektrischen Feld

-2 °C) sinkt. Schaltete man die Spannung ab, so stieg die Temperatur wieder (scheinbar?) auf den vorherigen Wert. Ein Nachprüfen, ob es sich mit Wasser ähnlich verhalten könnte, fiel negativ aus. Leider verdampfte ich das Hexan gleich beim ersten Erwärmen, was darauf hindeutet, dass die absolute Genauigkeit des Thermometers noch nicht ausreichend ist.

Der folgende Versuch mit Methansäure zerstörte mir leider den Plexiglasbehälter in meinem Aufbau, ich hatte vorher nicht lange genug geprüft, ob die Säure das Plexiglas angreifen würde. Damit schloß sich die Möglichkeit weiterer Messungen erst einmal aus.

3.3 Erklärungsversuch der Ergebnisse

Bei den Versuchen zum Gefrieren von Wasser schien zusätzlicher Energieentzug nötig zu sein um das Wasser zu gefrieren. Dafür spricht, dass das Wasser bei gleicher Abkühlung länger brauchte als das „normale“ Wasser. Natürlich wäre es auch möglich, dass durch das Wasser doch ein Strom geflossen ist und dieser das Wasser erwärmte. Dagegen spricht aber, daß

- a. eine hohe Spannung bei einem großen Widerstand einen niedrigen Strom voraussetzt
- b. bei einer Vorabmessung sich das Wasser über mehrere Minuten hinweg bei voller Spannung nicht erwärmte.

Ein weiterer Einwand wäre die Messgenauigkeit, schließlich könnte es auch Zufall sein, wie es besonders bei einer Versuchsreihe auch der Fall war. Trotzdem zeigte sich auch bei der Messung eine erstaunliche Tendenz.

Wie ist es dann zu erklären, daß bei wahrscheinlich gleicher Gefriertemperatur die Menge an Energie größer ist, die gebraucht wird bzw. entzogen wird, um das Wasser zu gefrieren?

Eine Möglichkeit wäre, daß Wasser in einem elektrischen Feld eine größere Menge an Wärme aufnimmt, was mit ersten Überlegungen durchaus auch zu erklären wäre. Aber das Wasser zeigte beim Erwärmen ein genau entgegengesetztes Verhalten: Bei gleicher Energiezufuhr stieg die Temperatur schneller, auch wenn es bei dem Versuch wirklich im Bereich der Messungenauigkeit gewesen sein könnte. Hier ist ein Widerspruch, der sich wahrscheinlich am Besten durch weitere Experimente klären lassen könnte.

3.4 Noch ausstehende Versuche

Verschiedene Versuche stehen noch aus, abgesehen davon, daß man die Versuche der Genauigkeit halber wiederholen könnte, z.B. die Versuche mit den Kohlenwasserstoffen:

- Wirkt sich das elektrische Feld auf polare organische Säuren aus, wie etwa Ameisen- oder Essigsäure, und wenn ja, auch bei ebenfalls schwach polaren Alkanolen?
- Wieso zeigte das Hexan bei dem einen kurzen Versuch eine Reaktion? Lag es am Aufbau?
- Der schon in der Einleitung erwähnte Versuch mit der Kohäsion.
- Der elektrische Widerstand könnte sich ändern.
- Wenn sich das Wasser in der Dichte strukturell ändert, bricht es das Licht anders als vorher, was sich

Verhalten chemischer Dipole im elektrischen Feld

erstens nachweisen läßt und zweitens eine Möglichkeit wäre, die Temperatur zu messen.

Zumindest die ersten beiden dieser Versuche lassen sich auch ohne größeren Aufwand nachholen, so daß ich hoffe, bis zur Ausstellung in den beiden Fragen einige Antworten gefunden zu haben.

4 Fazit

Es ist schon lange bewiesen, daß ein elektrisches Feld eine Auswirkung auf Wasser hat. Die ausgeführten Versuche zeigen, daß es ebenso eine Auswirkung bei Temperaturänderungen gerade im Bereich der Aggregatzustandsänderung bewirken kann, was aber noch genauer nachgewiesen werden soll. Ebenso ist es möglich, daß sich dies nicht nur allein auf Wasser erstreckt, sondern auch andere Stoffe mit einbezieht.

Doch gerade bei Wasser ist es immer wieder besonders faszinierend, was für außergewöhnliche Eigenschaften dieses so häufig vorkommende und lebenswichtige „Element“ offenbart.

5 Literaturangaben

- Schrödel 10614: Chemie heute-Grundlagen der organischen Chemie (unser Schulbuch)
- kodierte Zettel, die sich in meinem Chemieheft befinden, deren Ursprung sich aber meist nicht mehr ermitteln läßt.

7 Danksagung

Abschließend noch ein kräftiges DANKESCHÖN an Herrn Biedermann und Familie und denen die mir bei diesem Projekt geholfen haben. (Herr Uhlig, Frau Webel, und die anderen JuFos)

Kurzfassung:

Bei dieser Arbeit ging es darum, festzustellen, ob ein starkes elektrisches Feld chemische Dipole, wie z.B. Wasser, in ihrem Siede- bzw. Gefrierverhalten beeinflusst. Der Grundgedanke war, daß ein elektrisches Feld Stoffe, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, anzieht und damit die einzelnen Moleküle ausrichtet. Zu diesem Zweck habe ich eine Versuchsanordnung gebaut, die unter einem starken elektrischen Feld eine Flüssigkeit abkühlen oder erwärmen kann und anzeigt, welche Temperatur gerade erreicht ist und ob die Flüssigkeit gefroren ist. Bei den Messungen zeigte sich deutlich ein Unterschied zwischen den Meßkurven mit und ohne Feld, allerdings ist eine Erklärung wegen teilweise widersprüchlicher Ergebnisse recht schwierig.