Didaktische Anmerkungen

Die Schülerinnen und Schüler kennen aus der Sekundarstufe I nach einigen bundeslandspezifischen Lehrplänen das Prinzip von Titrationen mit pH-Indikatoren zur Bestimmung der Konzentration von alkalischen oder sauren Lösungen. Im Unterricht der Sekundarstufe II wird die Thematik nochmals aufgegriffen und mit der Betrachtung von Titrationskurven, die eine noch genauere Bestimmung des Äquivalenzpunktes ermöglichen, auf ein komplexeres Niveau gehoben. Sollte das Titrationsprinzip den Lernenden jedoch noch nicht bekannt sein, sollte diese Thematik vor den Beginn dieser Unterrichtseinheit geschaltet werden.

In der Sekundarstufe II bietet die Diskussion von Titrationskurven außerdem die Möglichkeit, verschiedene Inhalte aus der Säure-Base-Theorie (pH-Wert-Berechnungen, pKs- und pK_B-Werte, Unterschied zwischen starken und schwachen Säuren bzw. Basen, Pufferwirkung, Protolyse-Diagramme) in einem größeren Kontext wieder aufzugreifen und nochmals miteinander zu vernetzen. Diese Möglichkeit sollte genutzt werden!

Des Weiteren wird mit der Thematisierung der konduktometrischen Titration ein ganz neues Messprinzip eingeführt, welches in einer Hinsicht für die Schülerinnen und Schüler leichter zu verstehen ist: Es treten keine logarithmischen Skalen auf, die Sprüngen im Kurvenverlauf führen. Für eine fachliche Auffrischung der Grundlagenkenntnisse empfehlen wir den Überblick vom AK Kappenberg unter http://www.kappenberg.com/experiments/lf/pdf/d00a.pdf.

Die Fülle an möglichen Anwendungsbeispielen ist riesig - im Unterricht sollte man sich zunächst auf Beispiele konzentrieren, die die Grundgedanken der Thematik gut repräsentieren.

Möglicher Ablauf

1 *Problemstellung entdecken, Vorstellungen entwickeln*



Anhand der Thematisierung der in Deutschland herrschenden Vorschriften zum Essigsäure-Gehalt von Speiseessig kann in die Thematik eingeführt werden. Letztendlich muss, bevor Essig für den Verkauf zugelassen wird, der Essigsäuregehalt ermittelt werden.

In der Diskussionsphase zur experimentellen Vorgehensweise können je nach Vorwissensstand der Lerngruppe verschiedenste zu klärende Aspekte auftauchen, die von der Lehrkraft gesammelt und geordnet werden sollten.

- Was bedeutet die Konzentrationsangabe-Angabe „5% Säure“ auf der Flasche?
- Woran erkennt man bei einer Titration (sollte aus der Sek. I vom Prinzip her bekannt sein), ob soviel Lauge zugegeben wurde, dass alle von den Säuremolekülen erzeugbaren Oxonium-Ionen neutralisiert wurden?
- Welche Geräte werden benötigt, wenn man die Messungen möglichst präzise durchführen möchte? [Becherglas? Erlenmeyerkolben? Pipette? Messzylinder? Messkolben? Bürette? Spritze?]

Für den weiteren Unterrichtsverlauf bestünde nun die Möglichkeit, eine solche Titration zunächst praktisch durchzuführen. Möchte man als Lehrkraft diesen (legitimen) Weg einschlagen, sollte man sich bewusst machen, dass Titrationskurven nur in den Fokus gerückt werden können, wenn man selbst stark steuernd ein-

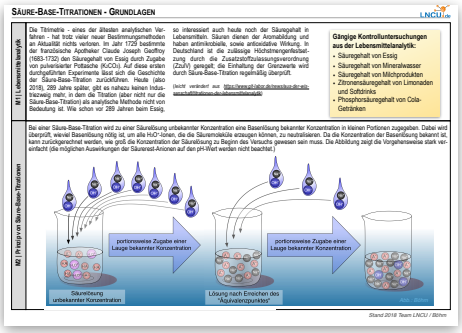
greift. Eine kontinuierliche Messung der Leitfähigkeit oder des pH-Werts während der Zugabe von Säure bzw. Lauge wird von den Schülerinnen und Schülern kaum vorgeschlagen werden; der Einsatz eines geeigneten Indikators würde aus Schülersicht vollkommen ausreichen, um den Äquivalenzpunkt zu bestimmen.
Eine ständige pH-Wert-Messung müsst also von der Lehrkraft vorgeschrieben werdne. Die resultierende Titrationskurve würde eine Reihe von Fragen aufwerfen, die die Erweiterung der Sekundarstufen I-Thematik eröffnen würde.

Im hier vorgestellten Konzept wird eine andere, alternative Vorgehensweise vorgestellt: Nach der einführenden Problemstellung werden vor der praktischen Umsetzung die Grundlagen der Säure-Base-Titration in einer Art Lernaufgabe etwas zeitökonomischer erarbeitet, um anschließend mehr Unterrichtszeit für Anwendungen und Vertiefungen zur Verfügung zu haben.

Beide Vorgehensweisen bieten Vor- und Nachteile, letztendlich hängt es auch vom Vorwissen und der Art der Lerngruppe ab, welche Strategie besser „passt“. Die Materialien sind dabei so konzipiert, dass die Schülern die Inhalte selbstständig erarbeiten können; notwendige Hilfestellungen können an den anspruchsvolleren Stellen bei Bedarf auch individuell eingesetzt werden (weiter unten dargestellte Folinen könnten z.B. als Hilfekarten ausgedruckt werden).

2 *Erarbeitung der Grundlagen der Säure-Base-Titration*

Mit Hilfe von Materialien zur Säure-Base-Titration lassen sich die fachlichen Grundlagen gut erarbeiten und bieten in der Präsentationsphase diverse Möglichkeiten zur Verständniskontrolle.
Die Materialien **M1** und **M2** führen in die Thematik ein und schließen an den Unterrichtsstoff der Sekundarstufe I an. Sie sind in erster Linie für eine Plenumsdiskussion zu Beginn der Einheit gedacht, um eine gemeinsame Ausgangsbasis zu schaffen und evtl. noch vorhandene Verständnislücken zu erkennen und zu schließen.


SÄURE-BASE-TITRATIONEN - GRUNDLAGEN

M1 | Lebensmittelanalytik

Die Titrimetrie - eines der ältesten analytischen Verfahren - hat trotz vieler neuer Bestimmungsmethoden an Aktualität nichts verloren. Im Jahr 1729 bestimmte der französische Apotheker Claude Joseph Geoffroy (1685-1752) den Säuregehalt von Essig durch Zugabe von pulverisierter Pottasche (K_2CO_3). Auf diese ersten durchgeführten Experimente lässt sich die Geschichte der Säure-Base-Titration zurückführen. Heute (also 2018), 289 Jahre später, gibt es nahezu keinen Industriezweig mehr, in dem die Titration (aber nicht nur die Säure-Base-Titration) als analytische Methode nicht von Bedeutung ist. Wie schon vor 289 Jahren beim Essig, so interessiert auch heute noch der Säuregehalt in Lebensmitteln. Säuren dienen der Aromabildung und haben antimikrobielle, sowie antioxidative Wirkung. In Deutschland ist die zulässige Höchstmengenfestlegung durch die Zusatzstoffzulassungsverordnung (ZusVO) geregelt, die Einhaltung der Grenzwerte wird durch Säure-Base-Titration regelmäßig überprüft.

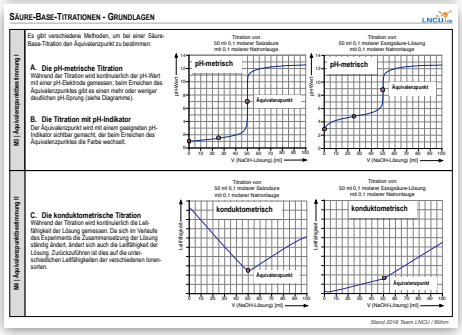
(leicht verändert aus https://www.gut-leben-in-deutschland.de/ernaehrung/lebensmittelanalytik/)

Gängige Kontrolluntersuchungen aus der Lebensmittelanalytik:
- Säuregehalt von Essig
- Säuregehalt von Mineralwasser
- Säuregehalt von Milchprodukten
- Zitronensäuregehalt von Limonaden und Softdrinks
- Phosphorsäuregehalt von Cola-Getränken

M2 | Prinzip von Säure-Base-Titrationen

Bei einer Säure-Base-Titration wird zu einer Säurelösung unbekannter Konzentration eine Basenlösung bekannter Konzentration in kleinen Portionen zugegeben. Dabei wird überprüft, wieviel Basenlösung nötig ist, um alle H_3O^+-Ionen, die die Säuremoleküle erzeugen können, zu neutralisieren. Da die Konzentration der Basenlösung bekannt ist, kann zurückgerechnet werden, wie groß die Konzentration der Säurelösung zu Beginn des Versuchs gewesen sein muss. Die Abbildung zeigt die Vorgehensweise stark vereinfacht (die möglichen Auswirkungen der Säurerest-Anionen auf den pH-Wert werden nicht beachtet.)

Stand 2018 Team LNCU / Böhm


SÄURE-BASE-TITRATIONEN - GRUNDLAGEN

M3 | Äquivalenzpunktbestimmung I

Es gibt verschiedene Methoden, um bei einer Säure-Base-Titration den Äquivalenzpunkt zu bestimmen:

A. Die pH-metrische Titration
Während der Titration wird kontinuierlich der pH-Wert mit einer pH-Elektrode gemessen; beim Erreichen des Äquivalenzpunktes gibt es einen mehr oder weniger deutlichen pH-Sprung (siehe Diagramme).

B. Die Titration mit pH-Indikator
Der Äquivalenzpunkt wird mit einem geeigneten pH-Indikator sichtbar gemacht, der beim Erreichen des Äquivalenzpunktes die Farbe wechselt.

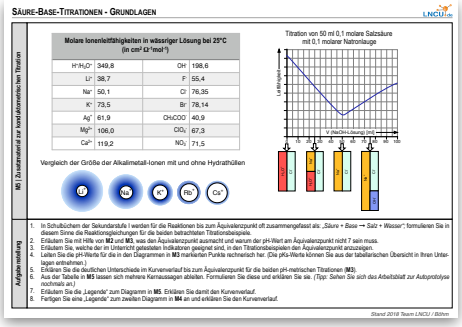
Titration von 50 ml 0,1 molarer Salzsäure mit 0,1 molarer Natronlauge
pH-metrisch
Äquivalenzpunkt
pH-Wert
V (NaOH-Lösung) [ml]
Titration von 50 ml 0,1 molarer Essigsäure-Lösung mit 0,1 molarer Natronlauge
pH-metrisch
Äquivalenzpunkt
pH-Wert
V (NaOH-Lösung) [ml]

M4 | Äquivalenzpunktbestimmung II

C. Die konduktometrische Titration
Während der Titration wird kontinuierlich die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Da sich im Verlaufe des Experiments die Zusammensetzung der Lösung ständig ändert, ändert sich auch die Leitfähigkeit der Lösung. Zurückzuführen ist dies auf die unterschiedlichen Leitfähigkeiten der verschiedenen Ionensorten.

Titration von 50 ml 0,1 molarer Salzsäure mit 0,1 molarer Natronlauge
konduktometrisch
Äquivalenzpunkt
Leitfähigkeit
V (NaOH-Lösung) [ml]
Titration von 50 ml 0,1 molarer Essigsäure-Lösung mit 0,1 molarer Natronlauge
konduktometrisch
Äquivalenzpunkt
Leitfähigkeit
V (NaOH-Lösung) [ml]

Stand 2018 Team LNCU / Böhm


SÄURE-BASE-TITRATIONEN - GRUNDLAGEN

M5 | Zusatzmaterial zur konduktometrischen Titration

Molare Ionenleitfähigkeiten in wässriger Lösung bei 25°C (in $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$)

H_3O^+	349,8	OH^-	198,6
Li^+	38,7	F^-	55,4
Na^+	50,1	Cl^-	76,35
K^+	73,5	Br^-	78,14
Ag^+	61,9	CH_3COO^-	40,9
Mg^{2+}	106,0	ClO_4^-	67,3
Ca^{2+}	119,2	NO_3^-	71,5

Vergleich der Größe der Alkalimetall-Ionen mit und ohne Hydrathüllen

Titration von 50 ml 0,1 molarer Salzsäure mit 0,1 molarer Natronlauge
Leitfähigkeit
V (NaOH-Lösung) [ml]

Aufgabenstellung

1. In Schulbüchern der Sekundarstufe I werden für die Reaktionen bis zum Äquivalenzpunkt oft zusammengefasst als „Säure + Base → Salz + Wasser“ formulieren Sie in diesem Sinne die Reaktionsgleichungen für die beiden betrachteten Titrationsbeispiele.
2. Erläutern Sie mit Hilfe von **M2** und **M3**, was den Äquivalenzpunkt ausmacht und warum der pH-Wert am Äquivalenzpunkt nicht 7 sein muss.
3. Erläutern Sie, welche der im Unterricht gebräuchlichen Indikatoren geeignet sind, in den Titrationsbeispielen den Äquivalenzpunkt anzuzeigen.
4. Lesen Sie die pH-Werte für die in den Diagrammen in **M3** markierten Punkte rechnerisch her. (Die pKs-Werte können Sie aus der tabellarischen Übersicht in Ihren Unterlagen entnehmen.)
5. Erklären Sie die deutlichen Unterschiede im Kurvenverlauf bis zum Äquivalenzpunkt für die beiden pH-metrischen Titrationen (**M3**).
6. Aus der Tabelle in **M5** lassen sich mehrere Kernaussagen ableiten. Formulieren Sie diese und erklären Sie sie. *(Tipp: Sehen Sie sich das Arbeitsblatt zur Autoprotolyse nochmals an.)*
7. Erläutern Sie die „Legende“ zum Diagramm in **M5**. Erklären Sie damit den Kurvenverlauf.
8. Fertigen Sie eine „Legende“ zum zweiten Diagramm in **M4** an und erklären Sie den Kurvenverlauf.

Stand 2018 Team LNCU / Böhm

Die Materialien **M3** bis **M5** dienen dann der eigentlichen Erarbeitung der Thematik. Die Aufgabenstellungen verlangen dabei explizit eine Vernetzung mit schon behandelten Unterrichtsinhalten (Berechnung von pH-Werten, Funktionsweise von pH-Indikatoren, Autorprotolyse), die so wiederholt und gefestigt werden.

Fachwissenschaftlich neue Aspekte tauchen in **M5** im Zusammenhang mit den molaren Ionenleitfähigkeiten auf. Hier sollte in der Diskussion der Aufgaben sauber herausgearbeitet werden, wie die erkennbaren Gesetzmäßigkeiten zu erklären sind. (Als Leitgedanke kann die Überlegung dienen, wie schnell bestimmte Ionen wieviel Ladung durch eine Lösung transportieren können.)

Zusätzliche Verständnistest-Phasen und Hilfestellungen können die Gefahr reduzieren, dass Inhalte nur unvollständig erfasst wurden (die Mateialien können sowoh während der Erarbeitungsphasen als auch während der Präsentationsphasen eingesetzt werden). Für einige möglichen Aspekte könnten die Vertiefungen folgendermaßen gestaltet werden:

Zu Aufgabe 1:
Verschiedene Darstellungsweisen der Reaktion sollen bewertet werden. Welche Darstellungen stellen die realen Verhältnisse gut dar (B, C)- welche Darstellungen stellen stellen die realen Verhältnisse schlecht dar (A) [weder HCl-Gas noch festes NaCl oder festes NaAc treten auf]

Vorschlag A:

$HCl + NaOH \rightleftharpoons H_2O + NaCl$

$HAc + NaOH \rightleftharpoons H_2O + NaAc$

Vorschlag B:

$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O + Na^+ + Cl^-$

$H_3O^+ + Ac^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O + Na^+ + Ac^-$

Vorschlag C:

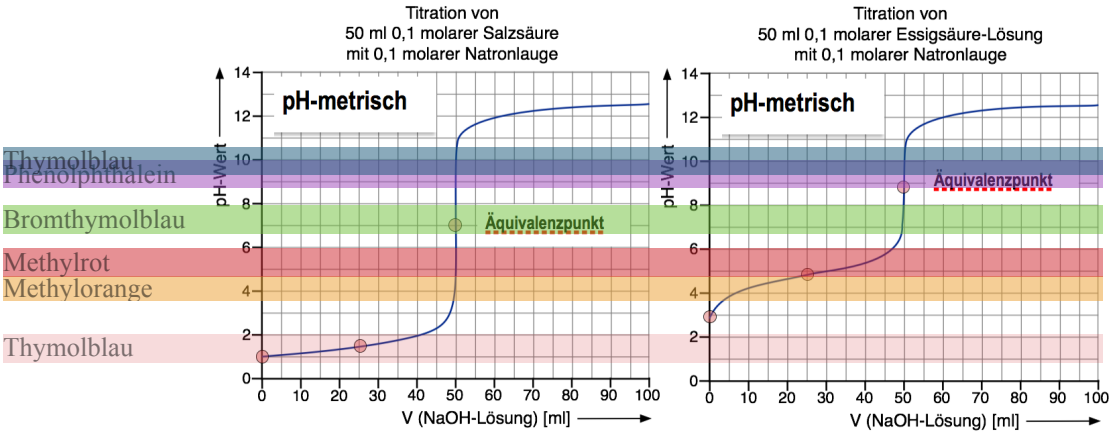
$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O + Na^+ + Cl^-$

$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$

$H_3O^+ + Ac^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O + Na^+ + Ac^-$

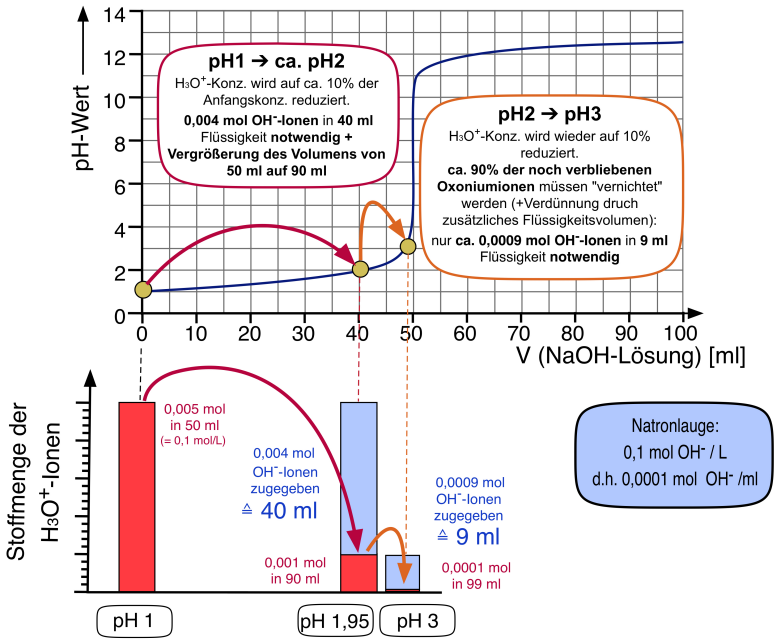
Zu Aufgabe 3:
Visualisierung der Farbumschlagsbereiche der verschiedenen pH-Indikatoren, die Indikator sollte so gewählt werden, dass die Farbe umschlägt, wenn der ÄP erreicht ist.



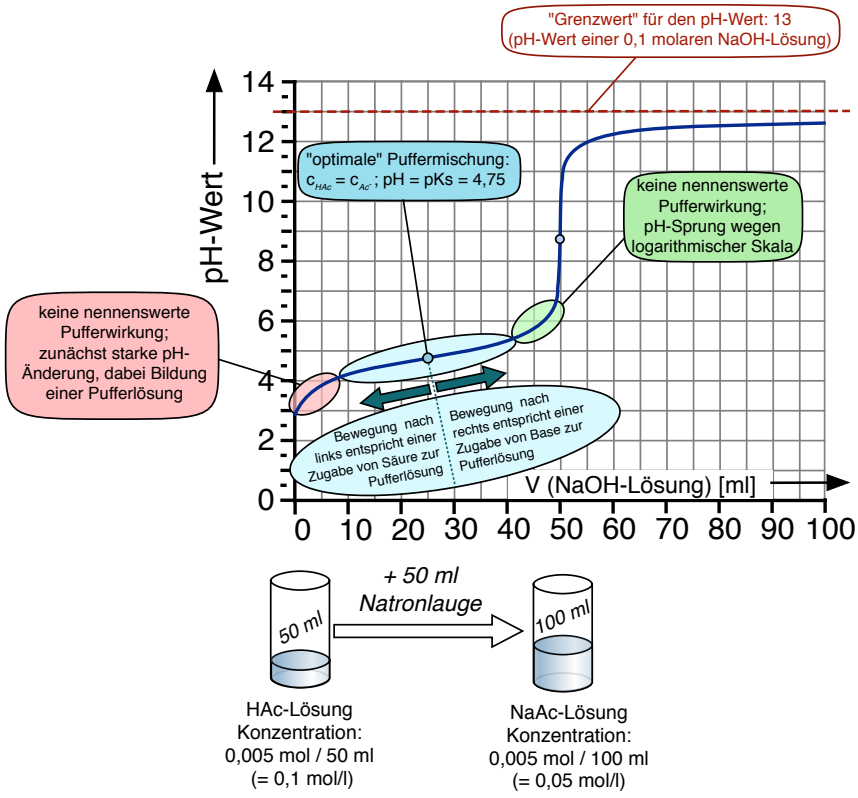
Zu Aufgabe 4:
Falls Fehler bei den pH-Wert-Berechnungen auftreten, werden sie meist darauf zurückzuführen sein, dass nicht beachtet wird, dass sich im Verlaufe der Titration das Gesamtvolumen der Lösung ändert. (Bis zum ÄP verdoppelt sich das Volumen…)

Zu Aufgabe 5:
Für die Erklärung der Kurvenverläufe bis zum ÄP wird ein Teil der Lernenden vermutlich individuelle Hilfestellungen benötigen, zur Besprechung (oder auch während der Erarbeitungsphasen) können zusätzliche Visualisierungen eingesetzt werden.

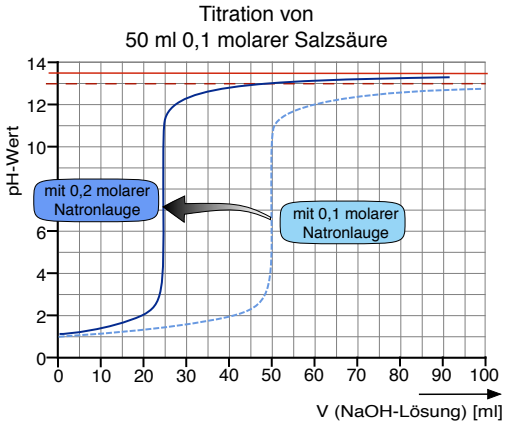
Salzsäure + Natronlauge

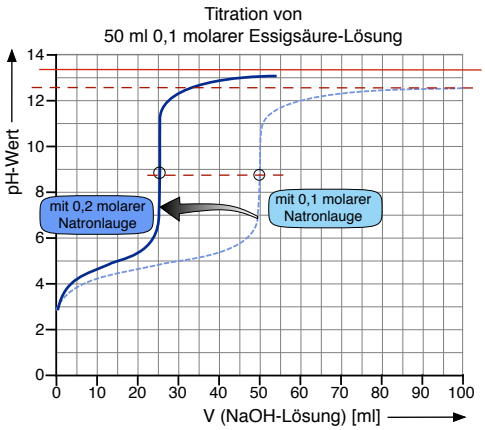


Essigsäure-Lösung + Natronlauge



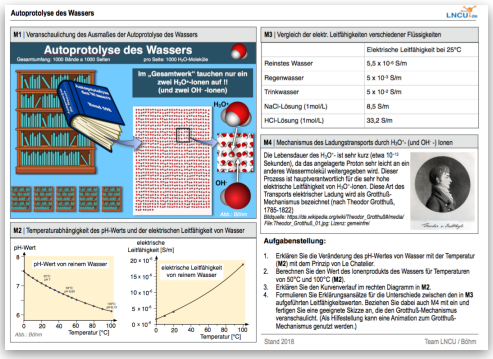
Ein zusätzlicher Verständnistest kann darin bestehen, die Veränderungen im Kurvenverlauf für verschiedene Änderungen im Versuchsansatz vorherzusagen (z.B. der Einsatz von 0,2 molarer Natronlauge an Stelle der 0,1 molaren Natronlauge, statt 50 ml werden 100 ml Salzsäure vorgegeben usw.)

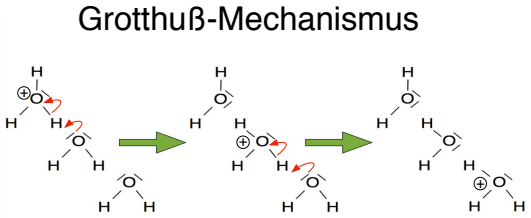




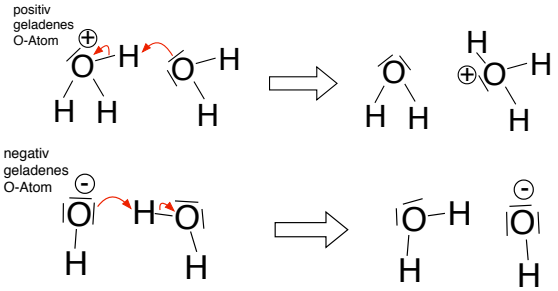
Anschließend sind analoge Diskussionen für weitere Veränderungen (andere Säure, andere Konzentration der Säure) denkbar: Anhand markanter Punkte der Titrationskurven (Startwert, Halb-ÄP, ÄP. Grenzwert für den pH-Wert) lässt sich der prinzipielle Kurvenverlauf vorhersagen.

Zu Aufgabe 6:





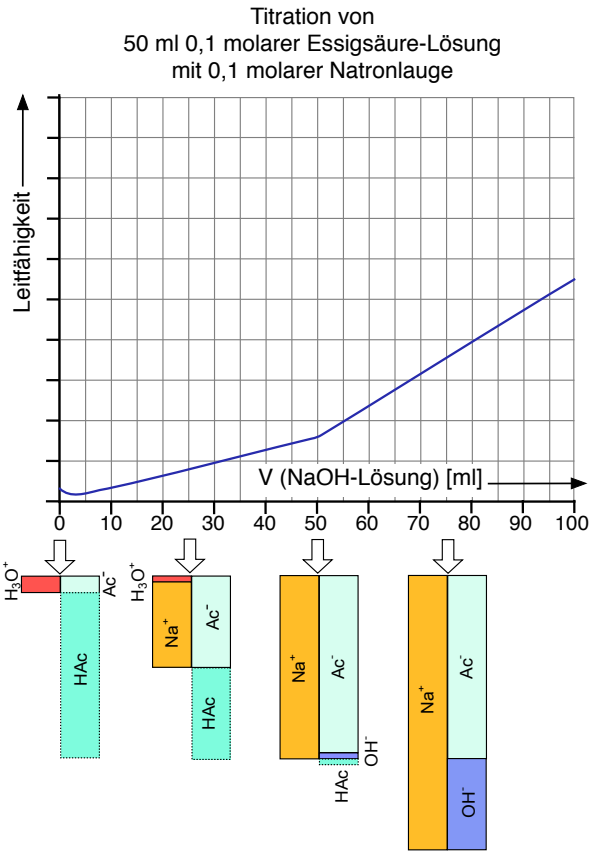
Wurde der Grotthuß-Mechanismus nicht im Zusammenhang mit der Autoprotoylse besprochen, kann er an dieser Stelle diskutiert werden.



Bei Hydroxid-Ionen tritt er zwar auf, aber wohl weniger extrem als bei Oxonium-Ionen. Dies kann über die unterschiedlichen „Situationen“ der O-Atome in den Ionen erklärt werden. Oxoniumionen dürften deutlich kurzlebiger in einer wässrigen Lösung sein als Hydroxid-Ionen und daher eine viel größere Tendenz zu den Protonenübertragungsreaktionen haben. (Eine positive Formalladung am O-Atom ist energetisch ungünstiger als eine negative Formalladung wegen des sehr hohen EN-Wertes.)

Zu Aufgabe 7:

Für die Erarbeitung der Lösung der Aufgabe muss der entscheidende Unterschied zur vorher behandelten Titrationskurve klar erfasst werden: nur ein kleiner der HAc-Moleküle ist am Anfang der Titration dissoziiert.



- Durch den zunächst relativ stark steigenden pH-Wert auch Abnahme der Leitfähigkeit.
- Dann Einsetzen der Pufferwirkung: H_3O^+-Konz. nimmt langsam ab, gleichzeitig aber ständig steigende Zunahme der Konz. von Na^+- und Ac^- -Ionen. (Ac^- -Ionen-Konz.-Zunahme wegen der ständigen Verschiebung des Puffergleichgewichts)
- Am ÄP schon geringe Konz. von OH^- -Ionen durch Protolyse-Reaktion der Ac^- -Ionen (aber sehr sehr wenig.....ca. 10^{-5} mol/L)
- Dann stärkere Zunahme der Leitfähigkeit durch zusätzlich auftretende Na^+- und OH^- -Ionen (vor allem natürlich durch Hydroxid-Ionen)

Zur Vertiefung können weitere Titrationen thematisiert werden, oder Variationen der hier behandelten analog zur pH-metrischen Titration:

- Wie würden sich andere Ausgangsvolumina auf den Kurvenverlauf auswirken?
- Wie würden sich andere Konzentrationen auf den den Kurvenverlauf auswirken?
- Wie sähe der Kurvenverlauf aus, wenn ein schwer lösliches Salz bei der Titration entsteht?

etc.

3 *Titrimetrische Bestimmung der Essigsäurekonzentration in Essig*

A. Vorüberlegungen:

1. Konzentration laut Etikett errechnen

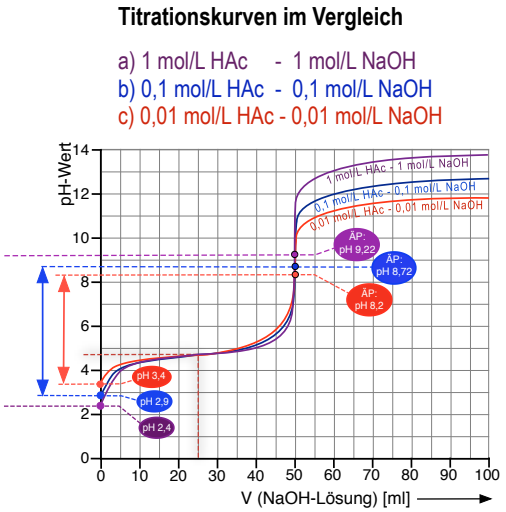


Um eine geschickte Durchführung der Messungen planen zu können (mit welchen Volumina arbeitet man am besten, welche Konzentration sollte die zum Titrieren verwendete Natronlauge haben..), sollte man vorher überlegen, welches Ergebnis (also welche Konzentration des Essigs) zu erwarten ist.
Zu klären: Was bedeutet 5% Säure?
Bei Prozentangaben gibt es verschiedene Deutungen; Wenn nichts weiter dabei steht (wie z.B. Massenprozent oder Volumenprozent) ist gemeint:
Masse in g pro 100 ml Volumen
(d.h. 5 g Essigsäure in 100 ml Essig)

Über die Molmasse von Essigsäure (60 g/mol) kann dann die Konzentration in mol/l errechnet werden: 0,833 mol/L, d.h. etwas kleiner als 1 mol/L

2. Konsequenzen für den Titrationsansatz diskutieren

D.h wenn man mit 1 molarer Natronlauge arbeitet, müsste bei purem Essig das Volumenverhältnis bis zum ÄP etwa kleiner als 1:1 sein. Um mit weniger aggressiven Lösungen arbeiten zu können, kann im Verhältnis 1:10 verdünnt werden. (In diesem Zusammenhann kann auch diskutiert werden, dass mit stärkerer Verdünnung der pH-Sprung auch immer kleiner ausfällt und die Auwertung etvl. ungenauer wird.)



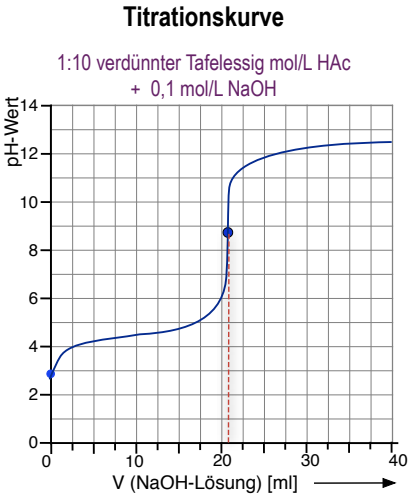
B. Durchführung des Experiments:

A. 10 ml Haushaltsessig mit Pipette in Messkölbchen geben, dann auf 100 ml auffüllen
B. Mit Pipette 25 ml entnehmen und in Becherglas geben (evt. noch etwas auffüllen, damit die Messelektrode auch komplett eintauchen kann…das ändert nichts an der Menge an der zu neutralisierenden Menge Säure)

Es bietet sich bei dieser Gelegenheit an, die Eignung und den Gebrauch der verwendeten Geräte zu diskutieren.

- *Warum verwendet man Büretten, Pipetten und Messkolben zum Abmessen? Warum nicht Bechergläser oder Messzylinder? [Je kleiner der Durchmesser an der Ablesestelle, desto kleiner der Ablesefehler….]*
- *Wie nutzt man den Schellbachstreifen?*

C. Mit Bürette (oder mit kleiner Insulinspritze) zunächst in 1 ml - Schritten 0,1 molare Natronlauge zutropfen.
D. Wenn man sich dem Äquivalenzpunkt nähert….etwas unter 20 ml (die Natronlauge sollte ja etwas höher konzentriert sein als die Essigsäurelösung), dann evtl. auch in 0,5 ml-Schritten Ergebnisse notieren.



Ergebnis der Titration:
Der Äquivalenzpunkt wurde mit der Zugabe von ca. 21 ml Natronlauge erreicht. Die eigenständige Auswertung stellt einen letzten Verständnistest dar. Als Konzentration der Essigsäure wurde demnach 0,84 mol/L ermittelt, was gut mit dem erwarteten Wert von 0,833 mol/L übereinstimmt.)

Optional können hier auch Methoden diskutiert werden, wie der ÄP aus der Graphik möglichst präzise abgeleitet werden kann; erste Informationen sind z. B. zu finden unter:

- *http://www.unics.uni-hannover.de/analytik/Lehre/Qualiquanti/Auswertung_-Potentiometrie.pdf*
- *AK Kappenberg: https://www.youtube.com/watch?time_continue=46&v=L-uTld-QqM1E*

Natürlich kann parallel zu pH-metrischen Titration auch eine konduktometrische Titration durchgeführt werden.

4 *Titration mehrprotoniger Säuren*

Im Anschluss an die Titrationen einprotoniger Säuren kann das Abstraktionsniveau gesteigert werden, indem der Fokus auf mehrprotonige Säuren gelenkt wird. Auch hier bieten sich viele mögliche Beispiele zur unterrichtlichen Behandlung an. Betrachtet man parallel zu den Titrationskurven auch die Protolysediagramme, wird der Blick der Lernenden automatisch auf die jeweils relevanten Gleichgewichte gelenkt und der Bezug zum Prinzip von Le Chatelier kann leicht hergestellt werden. Ein Vergleich mehrprotoniger Säuren mit relativ weit auseinderliegenden pKs-Werten und von Säuren mit relativ kleinen pKs-Wert-Differenzen ist dann problemlos von den Schülern zu bewältigen. Optional können auch Struktur-Eigenschafts-Beziehungen thematisiert werden, indem erarbeitet wird, worauf die unterschiedlichen pKs-Wert-Differenzen zurückzuführen sind (+I- und -I-Effekte, mögliche intramolekulare H-Brücken….)
Bei der Bearbeitung der Aufgaben kann auch die Thematik rund um die Berechnung von pH-Werten wieder aufgegriffen werden, um so die schon erworbenen Kenntnisse anzuwenden und zu festigen.
Die hier vorgeschlagenen Arbeitsmaterialien sollten von den Lernenden weitestgehend eigenständig zu bearbeiten sein, da das notwendige Basiswissen mit den verangegangenen Unterrichtsabschnitten geschaffen worden sein sollte. Die beiden Säuren wurden ausgewählt, da hierdurch ein Wiederaufgreifen einer Thematik möglich wird, die in vorangegangenen Unterrichtseinheiten (Säure-Base-Theorie

der Sek. I und Chemische Gleichgewicht) behandelt wurde: Der Einfluss von Citronensäure auf den Zahnschmelz (Modellhafte Betrachtung von $Ca_3(PO4)_2$)

