

LEHRBUCH
DER
CHEMIE

Teil III

Lehrbuch der Chemie

Dritter Teil
für das 10.-12. Schuljahr

Bearbeitet von

Dipl.-Chem. Dr. Reinhold Scharf, Berlin

Mit 145 Abbildungen



VOLK UND WISSEN VERLAG • BERLIN / LEIPZIG

**Die Bearbeitung des vorliegenden Lehrbuches
erfolgte unter Zugrundelegung
von Scheid-Flörke, Lehrbuch der Chemie,
aus dem Verlag Quelle & Meyer, Leipzig,
dem das Verlagsrecht an diesem Werk
zusteht**

Unveränderter Nachdruck der zweiten, durchgesehenen Auflage (1949)

Bestell-Nr. 6005 5,90 DM gbd. (4,70 DM bei Lieferung über die Schule) · 118. bis 157. Tausend

Lizenz-Nr. 334 · 1000/51-I-80 b/50

Satz: B. G. Teubner, Leipzig (M 109)

Druck: Volk und Wissen Verlag, Leipzig (M 242)

Inhaltsübersicht

<p>I. Grundlagen und Zielsetzung. 9</p> <p>§ 1. Zielsetzung 9</p> <p>§ 2. Stoffe 9</p> <p>§ 3. Namengebung 10</p> <p>§ 4. Chemische Vorgänge 10</p> <p>§ 5. Gesetze, Hypothesen, Experimente 11</p> <p>Aufgaben 13</p> <p>II. Molekül und Atom 13</p> <p>§ 6. Gasdiffusion. Kinetische Hypothese 13</p> <p>§ 7. Gasgesetze 15</p> <p>§ 8. Zustandsgleichung der Gase. Normzustand 15</p> <p>§ 9. Anwendung der Zustandsgleichung 17</p> <p>§ 10. Volumbeziehungen bei Gasreaktionen 18</p> <p>§ 11. Avogadrosche Hypothese . 19</p> <p>§ 12. Mol, Molvolumen, Molekulargewicht 20</p> <p>§ 13. Bestimmung des Atomgewichts 21</p> <p>§ 14. Atomgewicht. $O = 16$. Grammatom 21</p> <p>§ 15. Versuchsfehler und Rechengenauigkeit 22</p> <p>§ 16. Wertigkeit. Bauformeln... 22</p> <p>§ 17. Chemische Gleichungen ... 23</p> <p>Aufgaben 23</p> <p>III. Sauerstoff und Wasserstoff .. 24</p> <p>§ 18. Stoffwerte. Vorkommen ... 24</p> <p>§ 19. Die technische Darstellung des Wasserstoffs 25</p> <p>§ 20. Die technische Gewinnung von Sauerstoff. Gasverflüssigung 26</p> <p>§ 21. Die Bildungswärme des Wassers 27</p> <p>§ 22. Das Verfahren des autogenen Schweißens und Schneidens und seine volkswirtschaftliche Bedeutung. 28</p>	<p>§ 23. Hitzespaltung des Wassers. Umkehrbarer Vorgang ... 29</p> <p>§ 24. Technische Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff. 30</p> <p>§ 25. Oxydation und Reduktion. Chemisches Gleichgewicht. 31</p> <p>§ 26. Geschichtliches 33</p> <p>§ 27. Das Ozon 34</p> <p>§ 28. Wasserstoffperoxyd 35</p> <p>Aufgaben 36</p> <p>IV. Schwefel und Schwefelverbindungen. Chemisches Gleichgewicht. Katalyse 36</p> <p>§ 29. Schwefelwirtschaft 36</p> <p>§ 30. Der Schwefelwasserstoff .. 37</p> <p>§ 31. Die Oxyde des Schwefels.. 39</p> <p>§ 32. Die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von Temperatur und Mengenverhältnis 40</p> <p>§ 33. Die Wirkung des Katalysators 41</p> <p>§ 34. Die technische Darstellung der Schwefelsäure 42</p> <p>§ 35. Eigenschaften der Schwefelsäure 43</p> <p>§ 36. Die Sulfate. Saure Salze .. 44</p> <p>§ 37. Geschichte der Schwefelsäuregewinnung. 45</p> <p>§ 38. Die schweflige Säure und ihre Salze. Natriumthiosulfat. 45</p> <p>Aufgaben 46</p> <p>V. Die Elementfamilie der Halogene 47</p> <p>§ 39. Die Eigenschaften der Halogene 47</p> <p>§ 40. Das Vorkommen der Halogene 48</p> <p>§ 41. Die Salzlager 49</p> <p>§ 42. Halogenide 51</p> <p>§ 43. Die Elektrolyse der Halogenide und ihre technische Bedeutung 51</p>
---	--

§ 44. Die Synthese der Halogenwasserstoffe	52	B. Phosphor. Stickstoff-Familie	85
§ 45. Die Oxydierbarkeit der Halogenwasserstoffe	53	§ 72. Vorkommen und Bedeutung des Phosphors in der Natur	85
§ 46. Die Salzsäure und ihre Salze	53	§ 73. Darstellung und Eigenschaften des Phosphors	86
§ 47. Die Flußsäure und das Fluor	55	§ 74. Zündwaren	87
§ 48. Maßanalyse	55	§ 75. Die Phosphorsäure und ihre Salze	88
§ 49. Sauerstoffverbindungen des Chlors	56	§ 76. Die Phosphordünger	88
§ 50. Die Elementfamilie der Halogene	58	§ 77. Arsen. Antimon. Stickstoff-Familie	89
Aufgaben	58	Aufgaben	91
VI. Die Alkalimetalle	59	VIII. Chemie der Lösungen	92
§ 51. Alkalien. Alkalimetalle	59	A. Die osmotischen Erscheinungen	92
§ 52. Die Soda	59	§ 78. Diffusion	92
§ 53. Die Alkalimetalle und ihre Oxyde	61	§ 79. Osmose	93
§ 54. Die Alkalihydroxyde	61	§ 80. Der osmotische Druck	94
§ 55. Die Alkalikarbonate	63	§ 81. Die osmotischen Gesetze	94
§ 56. Natriumbikarbonat	63	§ 82. Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe	95
§ 57. Weitere Alkalisalze	64	B. Elektrochemie	97
§ 58. Die Elementfamilie der Alkalimetalle	65	§ 83. Grundtatsachen der Elektrolyse	97
§ 59. Flammenfärbung	66	§ 84. Beispiele für die Anwendung der Elektrolyse	98
Aufgaben	67	§ 85. Die Lehre von den freien Ionen	99
VII. Stickstoff und Phosphor	67	§ 86. Das Faradaysche Gesetz	100
A. Die Chemie des Stickstoffs als Grundlage für die Gewinnung von Stickstoffdüngemitteln. Massenwirkung. Edelgase	67	§ 87. Dissoziationsgrad	101
§ 60. Das Stickstoffproblem	67	§ 88. Der osmotische Druck der Elektrolyte	102
§ 61. Die Bindung des Luftstickstoffs	68	§ 89. Ionenreaktionen	102
§ 62. Die Ammoniaksynthese. Gesetz vom Zwang	70	§ 90. Das Ionisierungsbestreben	104
§ 63. Reaktionsgeschwindigkeit	71	§ 91. Die Spannungsreihe	104
§ 64. Das Massenwirkungsgesetz	73	§ 92. Galvanische Elemente	106
§ 65. Die technische Durchführung der Ammoniaksynthese	75	§ 93. Energieumwandlung im galvanischen Element	106
§ 66. Eigenschaften des Ammoniaks	78	Aufgaben	107
§ 67. Ammoniumsalze	79	IX. Der stoffliche Aufbau der Erdrinde	107
§ 68. Die Salpetersäure	80	§ 94. Das Silizium	107
§ 69. Die Oxyde des Stickstoffs	81	§ 95. Quarz, Chaledon, Opal	109
§ 70. Ertragssteigerung durch künstliche Düngemittel	82	§ 96. Die Silikatminerale	110
§ 71. Die Zusammensetzung der Luft und die Edelgase	84	§ 97. Der stoffliche Aufbau der Erde	111
		§ 98. Die Erstarrungsgesteine (Eruptivgesteine)	112
		§ 99. Die chemische Verwitterung	115

§ 100. Absatzgesteine. Kristalline Schiefer	117	C. Das Eisen	159
§ 101. Keramische Werkstoffe. 117		§ 126. Die Vorgänge im Hochofen	160
§ 102. Wirtschaftliche Bedeutung der keramischen Industrie	120	§ 127. Das Roheisen	162
§ 103. Die Eigenschaften der Gläser	120	§ 128. Die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen	163
§ 104. Die Glasbereitung	122	§ 129. Schmiedbares Eisen. Stahl	165
§ 105. Der Kalkstein in der Natur. Kalkspat	124	§ 130. Die Stahlgewinnung	165
§ 106. Der Kalkstein in der Technik	127	§ 131. Verfahren zur direkten Stahlgewinnung	170
§ 107. Die Härte des Wassers	129	§ 132. Das chemische Verhalten des Eisens	171
§ 108. Der Gips	131	§ 133. Oxydation und Reduktion im weiteren Sinne	173
§ 109. Die Erdalkalimetalle	132	§ 134. Kolloide Lösungen	173
Aufgaben	133	§ 135. Darstellung und Eigenschaften kolloider Lösungen	175
X. Die Gebrauchsmetalle	134	§ 136. Eisenähnliche Metalle	176
§ 110. Überblick	134	Aufgaben	177
A. Die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium	137	XI. Der Bau der Atome	178
§ 111. Vorkommen und Gewinnung des Aluminiums	137	§ 137. Das Periodensystem der Elemente	178
§ 112. Vorkommen und Gewinnung des Magnesiums	138	§ 138. Der Aufbau des Atoms.	181
§ 113. Werkstoffeigenschaften und Verwendung von Al und Mg	139	§ 139. Die Elektronenschalen der Atome	183
§ 114. Das chemische Verhalten des Aluminiums	140	§ 140. Isotope	184
§ 115. Alaun. Mischkristalle	142	§ 141. Die Herkunft der Ionenladung	185
B. Zink, Blei, Kupfer, Silber	143	§ 142. Künstliche Radioaktivität. Atomzertrümmerung	186
§ 116. Zink-, Blei-, Kupfererze. Erzlagertstätten	143	XII. Kohlenstoff und einfache Kohlenstoffverbindungen. Mineralien, Treibstoffe, Chemische Energie	187
§ 117. Erzaufbereitung	144	§ 143. Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur	187
§ 118. Die Verhüttung der Erze von Zn, Pb, Cu, Ag	146	§ 144. Organische Chemie	188
§ 119. Die Werkstoffeigenschaften der vier Metalle	148	§ 145. Der elementare Kohlenstoff	188
§ 120. Legierungen	150	§ 146. Kohlendioxyd	189
§ 121. Die Oxyde und Hydroxyde von Zn, Pb, Cu, Ag	152	§ 147. Kohlenoxyd. Generatorgas	190
§ 122. Die Salze von Zn, Pb, Cu, Ag	153	§ 148. Karbide	192
§ 123. Der Akkumulator	154	§ 149. Methan. Azetylen. Äthylen	192
§ 124. Die chemischen Grundlagen der Photographie	156	§ 150. Kohlenwasserstoffe	194
§ 125. Verschiedene andere Metalle	158	§ 151. Entstehung und Alter der Mineralkohlen	195
		§ 152. Die technische Verwertung der Kohle	196

§ 153. Die Entgasung der Steinkohle	197	B. Ringkohlenwasserstoffe	231
§ 154. Verschmelzung	200	§ 180. Benzol	231
§ 155. Flüssige Heiz- und Treibstoffe. Erdöl	201	§ 181. Ringkohlenwasserstoffe	232
§ 156. Treibstoffe aus Kohle. Hydrierung	202	§ 182. Halogenabkömmlinge. Isomerie	232
§ 157. Gasförmige Brennstoffe.	204	§ 183. Nitrobenzol	234
§ 158. Energieumsatz bei chemischen Vorgängen	204	§ 184. Aminobenzol	234
§ 159. Die chemische Energie und ihre praktische Bedeutung	206	§ 185. Benzolsulfonsäure	235
Aufgaben	207	§ 186. Phenol	235
XIII. Alkohol und Oxydationsprodukte. Einführung in die organische Chemie	207	§ 187. Zusammenfassung	236
§ 160. Alkohol	207	§ 188. Steinkohlenteer	237
§ 161. Elementaranalyse	209	Aufgaben	238
§ 162. Molekulargewichtsbestimmung	211	XV. Fette und Seifen	239
§ 163. Strukturuntersuchung	212	§ 189. Vorkommen und Gewinnung	239
§ 164. Halogenverbindungen	213	§ 190. Butter. Margarine	240
§ 165. Azetaldehyd. Synthese. Polymerisation	214	§ 191. Zusammensetzung der Fette	241
§ 166. Essigsäure	216	§ 192. Fettsäuresynthese	242
§ 167. Äthan	217	§ 193. Darstellung und Eigenschaften der Seife	242
§ 168. Essigester	217	§ 194. Die Waschwirkung der Seife	243
§ 169. Äther	218	§ 195. Waschmittel	244
§ 170. Azeton	219	Aufgaben	244
§ 171. Methanol	219	XVI. Die Kohlenhydrate	245
§ 172. Formaldehyd	220	A. Zucker	245
§ 173. Ameisensäure	221	§ 196. Traubenzucker	245
§ 174. Zusammenfassung. Technische Synthesen	221	§ 197. Rohrzucker. Zuckerarten	247
Aufgaben	222	§ 198. Die Zuckergewinnung	248
XIV. Das chemische Verhalten der Kohlenwasserstoffe	223	B. Stärke. Gärung. Alkoholische Getränke	250
A. Kettenkohlenwasserstoffe	223	§ 199. Stärke	250
§ 175. Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe	223	§ 200. Gärung	251
§ 176. Kohlenstoffkette. Isomerie	225	§ 201. Gärungsgewerbe	252
§ 177. Halogenabkömmlinge der gesättigten Kohlenwasserstoffe	226	§ 202. Die Bedeutung der alkoholischen Getränke	253
§ 178. Überblick über die wichtigsten Abkömmlinge der Kettenkohlenwasserstoffe	229	§ 203. Bäckerei	254
§ 179. Mehrbasische Säuren	230	C. Der Zellstoff und die Zellstoffindustrie	254
		§ 204. Vorkommen und Gewinnung der Zellulose	254
		§ 205. Chemisches Verhalten der Zellulose	256
		§ 206. Papier	258
		§ 207. Kunstseide	260
		§ 208. Zellwolle	263
		Aufgaben	265

XVII. Die Eiweißstoffe. Chemische Vorgänge im Organismus	266	§ 231. Entkeimung durch Anwendung höherer Temperaturen	291
§ 209. Eiereiweiß. Albumin .	266	§ 232. Konservieren durch keimwidrige Mittel ...	292
§ 210. Zusammensetzung. Arten	266	§ 233. Hemmung des Bakterienwachstums durch andere Kleinlebewesen	293
§ 211. Der Abbau der Eiweißstoffe	267	§ 234. Die Verhütung von Pflanzenkrankheiten durch chemische Mittel	294
§ 212. Chemische Vorgänge bei der Verdauung ...	269	§ 235. Mittel gegen tierische Schädlinge	295
XVIII. Die Chemie der Nahrung- und Genußmittel	270	§ 236. Mittel zur Unkrautbekämpfung	297
A. Die Nahrungsmittel	270	XIX. Einige technisch wichtige organische Stoffe	298
§ 213. Aufbau und Nährwert der Nahrungsmittel ..	270	A. Neue Werkstoffe	298
§ 214. Vitamine	271	§ 237. Synthetischer Kautschuk	298
§ 215. Milch	274	§ 238. Kunststoffe	300
§ 216. Butter	275	B. Farbstoffe	302
§ 217. Fetthärtung	277	§ 239. Farbstoffindustrie ...	302
§ 218. Margarine	278	§ 240. Darstellung einiger einfacher Farbstoffe	303
§ 219. Käse	278	§ 241. Alizarinsynthese	306
§ 220. Fleisch	279	§ 242. Indigo	306
§ 221. Eier	280	C. Arzneimittel	307
§ 222. Die Erweiterung der Eiweißgrundlage unserer Ernährung	281	§ 243. Arzneimittelsynthese .	307
§ 223. Mehlerzeugnisse	282	§ 244. Einige Arzneimittel ..	308
§ 224. Kartoffeln, Gemüse, Hülsenfrüchte, Obst..	284	XX. Die geschichtliche Entwicklung der Chemie. Die Bedeutung der chemischen Forschung	309
§ 225. Genußmittel	286	§ 245. Chemie des Altertums.	309
B. Erhaltung der Nahrungsmittel. Pflanzenschutz	287	§ 246. Alchimie	311
§ 226. Ursachen des Nahrungsmittelverlustes ..	287	§ 247. Iatrochemie	313
§ 227. Ausschaltung von Zersetzungserregern durch mechanisches Fernhalten und Filtration. ...	288	§ 248. Die Phlogistonlehre ..	314
§ 228. Frischhalten durch Kaltlagern und Einfrieren	289	§ 249. Die Auffindung der Grundgesetze und der Ausbau der Atom- und Molekularlehre	315
§ 229. Konservieren durch Austrocknen	289	§ 250. Die Chemie im 19. Jahrhundert	316
§ 230. Konservieren durch Wasserbindung	290	Sachverzeichnis	321
Tafel 1: Periodensystem der Elemente	333		
Tafel 2: Periodensystem der Elemente nach Prof. A. von Antropow	334		
Tafel 3: Atomgewichte	335		

Benutzte Einheiten, Formelzeichen und Abkürzungen

1. Einheiten

at	Atmosphäre (kg/cm ²)	mol	Gramm-Molekül
kcal	Kilokalorie	e	Ladung des Elektrons (= $1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
V	Volt	N	Anzahl der Moleküle in 1 mol (Loschmidtsche Zahl)
A	Ampere	R	Gaskonstante
C	Coulomb (Amperesekunde)		
W	Watt		

2. Formelzeichen

T	absolute Temperatur	c	Konzentration (mol/l)
t	Celsiustemperatur	A	Energie, Arbeit
p	Druck	Q	Elektrizitätsmenge
b	Barometerstand	U	elektrische Spannung
ρ	Dichte	I	elektrischer Strom
A	Atomgewicht	R	elektrischer Widerstand
M	Molekulargewicht	α	Dissoziationsgrad
n	Wertigkeit	Z	Ordnungszahl

3. Abkürzungen

%	Gewichtsprocente
R-%	Raumprocente
Rt	Raumteile
[2 H ₂ , O ₂]	Chemisches System (aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehend)
n-	Normal- (z. B. n-HCl = Normalsalzsäure)
⊖	Kathode
⊕	Anode
(§ 33) oder (s. § 33)	Hinweis auf § 33
Sdp.	Siedepunkt (neuerdings auch Kp = Kochpunkt)
Smp.	Schmelzpunkt (neuerdings auch Fp = Fusionspunkt)
= oder ~	Gleich- oder Wechselstrom

I. Grundlagen und Zielsetzung

§ 1. Zielsetzung

Der erste und zweite Teil des Buches behandelten die chemischen Grundbegriffe und Grundgesetze.

Auf dieser Grundlage aufbauend, gilt es weiter einzudringen in das Wesen der chemischen Vorgänge, dem Warum, Wann und Wie des chemischen Geschehens nachzugehen und so zu einem tieferen Verständnis zu gelangen. Hand in Hand damit gewinnen wir einen umfassenderen Überblick über die chemische Technik.

§ 2. Stoffe

Die Stoffe werden eingeteilt in Grundstoffe (Elemente) und Verbindungen.

Alle **Grundstoffe** bestehen aus chemisch gleichartigen Atomen. Bei der Zerlegung von Verbindungen erhält man die Grundstoffe als einfachste Bestandteile. Es gibt 92 natürliche Grundstoffe, das Vorkommen von 4 Grundstoffen ist dabei noch unsicher. Sie sind in der Tafel 3 am Ende des Buches aufgezählt. Man teilt die Grundstoffe ein in Metalle und Nichtmetalle. Von den Nichtmetallen wurden bereits betrachtet: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor, Phosphor und Kohlenstoff.

Verbindungen bauen sich aus zwei oder mehr Grundstoffen auf. Ihre Moleküle sind aus verschiedenartigen Atomen zusammengesetzt. Das Mengenverhältnis der in diesen Molekülen enthaltenen Grundstoffe ist nicht beliebig, sondern durch das Gesetz der festen und vielfachen Gewichtsverhältnisse bestimmt.

Die Verbindungen lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten zusammenfassen. So unterscheidet man z. B. anorganische und organische Verbindungen. Nach dem chemischen Verhalten bildet man u. a. die Gruppen der Säuren, Basen und Salze.

Bei **Gemischen** kann das Mengenverhältnis der Bestandteile in mehr oder weniger weiten Grenzen schwanken. Lösliche Salze werden von Wasser im allgemeinen nur in begrenzter Menge aufgenommen. Innerhalb dieser durch ihre Löslichkeit gezogenen Grenzen aber lassen sie sich mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischen. Flüssigkeiten sind entweder unbegrenzt mischbar, wie Alkohol und Wasser, oder sie haben, wie die Salze in Wasser, eine begrenzte Löslichkeit. Beispiel: In 100 g Wasser von 20° lösen sich höchstens 6,5 g Äther.

§ 3. Namengebung

Für die Namengebung anorganischer Verbindungen gelten folgende Gesichtspunkte:

a) Verbindungen aus 2 Grundstoffen erhalten die Endung -id, die an den entsprechend abgekürzten lateinischen Namen des Nichtmetalls angehängt wird (Ausnahme: Oxyd). Wo mehrere Verbindungen der gleichen Stoffe auftreten, bezeichnet man die Zahl der Nichtmetallatome durch die vorgesetzten griechischen Zahlwörter: mono = 1, di = 2, tri = 3, tetra = 4, penta = 5 usw.

Beispiele:

FeS = Eisensulfid	CO = Kohlenmonoxyd
CaC ₂ = Kalziumkarbid	CO ₂ = Kohlendioxyd
CS ₂ = Kohlenstoffsulfid	SO ₃ = Schwefeltrioxyd

b) Für Salze stehen die Endungen -id, -it und -at zur Verfügung. Salze sauerstofffreier Säuren erhalten die Endung -id; -at und -it dienen für die Salze sauerstoffreicherer bzw. sauerstoffärmerer Säuren des gleichen Nichtmetalls.

Beispiele:

HCl Chlorwasserstoff(säure)	NaCl Natriumchlorid
H ₂ SO ₃ schweflige Säure	Na ₂ SO ₃ Natriumsulfit
H ₂ SO ₄ Schwefelsäure	Na ₂ SO ₄ Natriumsulfat

Bildet ein nichtmetallischer Grundstoff weitere Säuren, so benutzt man zur Unterscheidung Vorsilben wie hypo = unter, per = über. Beispiele: KMnO₄ Kaliumpermanganat (Salz der Übermangansäure); NaClO Natriumhypochlorit (Salz der unterchlorigen Säure).

c) Tritt ein Metall in mehreren Wertigkeiten auf, dann kennzeichnet man dies durch eine hinter den Metallnamen gesetzte arabische Ziffer.

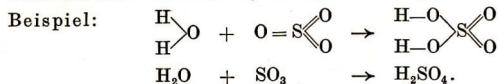
Beispiel: CuCl Kupfer-1-chlorid, gelesen „Kupfer-eins-chlorid“,
CuCl₂ Kupfer-2-chlorid, gelesen „Kupfer-zwei-chlorid“.

§ 4. Chemische Vorgänge

Ein chemischer Vorgang ist durch eine stoffliche Veränderung gekennzeichnet. Die Atome, aus denen sich die Ausgangsstoffe aufbauen, ordnen sich neu. Vorhandene Verbindungen werden gelöst, neue Bindungen entstehen. Aus den Ausgangsstoffen werden die Endstoffe. Vorgänge, bei denen eine solche Neuordnung nicht erfolgt, nennt man physikalische Vorgänge. Der chemische Vorgang kann in einem Aufbau oder einem Abbau von Molekülen bestehen. Der einfachste Aufbau (Synthese) ist die Vereinigung der Atome zweier Grundstoffe zum Molekül einer Verbindung.

Beispiel: $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$.

Es können aber auch zwei Moleküle zusammentreten, womit jedoch immer auch eine innere Neuordnung der Atome verknüpft ist.



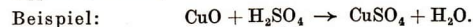
Bei einem **Abbau** (Zersetzung, Analyse) werden Moleküle aufgespalten. Im einfachsten Fall treten Grundstoffe als Spaltstücke auf.



Oft wird, wie in dem angeführten Fall, die Zerlegung durch Erhitzen bewirkt (Hitzespaltung), doch können auch andere Kräfte wirksam sein, z. B. das Licht. Der Abbau einer Verbindung kann auch durch Stoffeingriff erfolgen. Ist der Wirkstoff ein Grundstoff, dann spricht man von **einfacher Umsetzung** oder **Substitution**¹⁾.



Wirkt eine Verbindung auf eine andere ein, dann heißt der Vorgang **doppelte Umsetzung**.



Man kann dabei auch von einem **Platztausch** sprechen. In dem angeführten Fall tauschen Kupfer und Wasserstoff ihre Plätze.

Bei vielen chemischen Vorgängen beobachtet man das Freiwerden von Wärme. Beispiele: Verbrennung, Sulfidbildung. Bei anderen muß Wärme zugeführt werden. Beispiel: Zerlegung von Quecksilberoxyd. In beiden Fällen sagt man, daß der chemische Vorgang von einer **Wärmetönung** begleitet ist, die **positiv** genannt wird, wenn sich Wärme entwickelt, und **negativ**, wenn der Vorgang Wärme verbraucht. Genaue Untersuchungen lehren, daß jeder chemische Vorgang eine Wärmetönung hat. Deshalb kann man oft das Auftreten einer Wärmetönung als Anzeichen für den Ablauf eines chemischen Vorganges benutzen. Nur muß man dabei sicher sein, daß nicht gleichzeitig verlaufende physikalische Vorgänge ebenfalls eine Wärmetönung zur Folge haben.

Physikalische Vorgänge, die Wärme liefern, sind die Reibung und der Spannungsabfall in einem stromdurchflossenen Leiter. Wärmeverbrauch tritt oft beim Auflösen eines Salzes in Wasser ein.

§ 5. Gesetze, Hypothesen, Experimente

Das chemische Geschehen erfolgt nach bestimmten Gesetzen, von denen im ersten und zweiten Teil dieses Buches die sog. Grundgesetze, nämlich das Gesetz von der Erhaltung der Masse, das Gesetz der konstanten

1) substituere (lat.) = ersetzen

Gewichtsverhältnisse und das Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse behandelt wurden. Diese Gesetze fassen Erkenntnisse zusammen, die in unzähligen messenden Versuchen gewonnen wurden. Sie werden deshalb als Erfahrungsgesetze bezeichnet.

Hypothesen¹⁾ dienen der Erklärung des Naturgeschehens. Die Atomhypothese gab Antwort auf die Frage, warum bei einem chemischen Vorgang die Masse erhalten bleibt und warum die Vereinigung der Grundstoffe in bestimmten Gewichtsverhältnissen erfolgt. Sie hat sich für die Chemie als außerordentlich fruchtbar erwiesen und wurde zur umfassenden Atomlehre (Atomtheorie) ausgebaut. Diese erlaubte mit Hilfe der chemischen Zeichensprache die Zusammenfassung der durch Versuche oder Experimente²⁾ gefundenen unübersehbaren Fülle von Tatsachen und ermöglichte so erst einen Überblick.

Die Hypothese gestattet uns, experimentelle Ergebnisse unter einem bestimmten Gesichtspunkt zu ordnen. Dadurch aber, daß die Hypothese über das Wesen der Stoffe oder Vorgänge Vermutungen ausspricht, gibt sie Anlaß zu neuer Forschung, weil eben diese Aussagen der Hypothese geprüft werden müssen. Sie ist so der Ansatzpunkt für weitere wissenschaftliche Erkenntnisse.

Ohne Hypothesen liefert das Beobachten und Experimentieren nur Einzelergebnisse ohne Zusammenhang. Die Hypothese ist ebenso wie das Experiment ein Hilfsmittel der naturwissenschaftlichen Forschung.

Die Aussagen, die eine Hypothese macht, können sich bei fortschreitender wissenschaftlicher Erkenntnis als richtig oder als falsch erweisen. Im letzten Fall muß man die Hypothese durch eine andere ersetzen, die den Tatsachen besser gerecht wird. Bei der Atomhypothese hat sich z. B. die Aussage, daß die Stoffe aus Atomen aufgebaut sind, bewährt. Das Vorhandensein der Atome ist heute keine Annahme, sondern eine durch den Versuch wohl begründete Tatsache. Nicht bewährt aber hat sich die ursprüngliche Aussage, daß diese Atome nicht mehr teilbar seien. In diesem Punkte mußte die alte Atomhypothese erweitert werden.

Die auf Grund der Atomlehre entstandene chemische **Zeichensprache** liefert uns Bilder vom Aufbau der Stoffe und ermöglicht uns eine anschauliche Vorstellung von dem Ablauf der chemischen Vorgänge. Das chemische Denken wird mit ihrer Hilfe anschaulicher. Die umfassende Verwendung solcher Bilder schließt aber die Gefahr ein, daß das Bild für Wirklichkeit genommen wird und seine hypothetische Natur uns nicht immer klar genug bewußt bleibt. Deshalb müssen wir uns daran gewöhnen, bei jedem chemischen Vorgang, den wir neu kennenlernen, scharf das tatsächlich Beobachtbare zu erfassen. Zu diesem Zwecke beschreibt man einen chemischen Vorgang grundsätzlich nach folgendem Plan: 1. Versuchsordnung,

1) hypóthesis (griech.) = Vermutung

2) experimentum (lat.) = Versuch, Probe

2. Durchführung des Versuchs, 3. Zusammenstellung der wesentlichen Beobachtungen, 4. Auswertung dieser Beobachtungen, 5. chemische Gleichung.

Aufgaben

1. Stelle die bereits früher betrachteten Metalle zusammen und versuche sie zu ordnen!
2. Welche Säuren und Basen sind dir bekannt? Welches sind die zugehörigen Anhydride?
3. Zähle bekannte Verbindungen mit Angabe ihrer Formeln auf!
4. Nenne natürliche Gemische!
5. Gib weitere Beispiele für die verschiedenen Gruppen von chemischen Vorgängen!

II. Molekül und Atom

§ 6. Gasdiffusion. Kinetische Hypothese

1. Ein mit Wasserstoff gefüllter Standzylinder wird mit der Mündung auf die Öffnung eines luftgefüllten gesetzt. Man kehrt die Zylinder um, verschließt sie nach 1 Minute mit Glasplatten und weist in dem oberen, der vorher mit Luft gefüllt war, durch Entzünden den Wasserstoff nach.
2. Ein Zylinderpaar, das oben Wasserstoff und unten Luft enthält, bleibt 10 Minuten stehen. Danach läßt sich in beiden Knallgas nachweisen.
3. In einem aufrechtstehenden Standzylinder zertrümmert man ein am Boden liegendes Glaskügelchen, das etwas Brom enthält. Den Zylinder läßt man bedeckt längere Zeit stehen. Der schwere Bromdampf ist schließlich auch in den oberen Teilen des Zylinders zu sehen.
4. Strömt in einem Zimmer eine gewisse Menge Leuchtgas aus, so riecht man das Gas nach einiger Zeit in allen Teilen des Raumes.

Bei Versuch 1 sinkt die schwere Luft nach unten, während der leichte Wasserstoff nach oben steigt. Versuch 2 lehrt, daß aber auch Wasserstoffmoleküle nach unten und Luftmoleküle der Schwerkraft entgegen nach oben wandern und bei genügend langer Dauer dieses Vorgangs ein gleichmäßiges Gemisch beider Gase entsteht. Diesen Vorgang nennt man Diffusion. Er geht nur langsam vonstatten. Diffusion findet bei allen Gasen statt und erfolgt auch gegen die Wirkung äußerer Kräfte (z. B. Schwerkraft).

Berühren zwei Gase einander, so tritt allmählich Vermischung durch Diffusion ein.

Zur Erklärung nimmt man an, daß die Gasmoleküle eine geradlinig fortschreitende Bewegung besitzen. Sie sind durch Zwischenräume getrennt, die viel größer sind als der Durchmesser ihres eigenen Moleküls. Dies ist die Grundannahme der kinetischen¹⁾ Hypothese. An der Grenze zweier Gase gelangen infolge dieser Bewegung die Moleküle des einen Gases in die Zwischenräume zwischen den Molekülen des anderen.

Im Verlauf ihrer Bewegung müssen die Moleküle auf Gefäßwände und auf andere Moleküle stoßen. Da sie dabei ihre Bewegung nicht verlieren, ist zu

1) kinéin (griech.) = bewegen

schließen, daß sie sich wie vollkommen elastische Körper verhalten und zurückgeworfen werden (Vergleich: Gummiball, Billardkugel). Ihre Bahn wird dadurch zickzackförmig. Das Aufprallen der Gasmoleküle auf die Gefäßwand bewirkt den Druck des Gases. Wird das Volumen des Gases verkleinert, dann prallen in der Zeiteinheit mehr Moleküle auf die Flächeneinheit der Gefäßwand. Der Gasdruck wird also größer.

5. In die mit Papierrauch gefüllte Kammer (Abb. 1) läßt man durch die Linse einen Strahlenkegel fallen, den man von oben mit dem Mikroskop betrachtet. Die Rauchteilchen erscheinen als helle, glitzernde Pünktchen und zeigen eine zitternde Bewegung.



Abb. 1
Brownsche Bewegung

Sehr leichte Körperchen (Rauchteilchen) erhalten in Luft eine hin- und hergehende, zitternde Bewegung (Brown 1827). Sie wird durch das Aufprallen der Gasmoleküle, aus denen die Luft besteht, nach der kinetischen Theorie verständlich und ist deshalb eine Stütze dieser Theorie.

6. Über die poröse Tonzelle (Abb. 2) stülpt man ein Becherglas und leitet Wasserstoff darunter. In der Zweihalsflasche a entsteht ein Überdruck, der das Wasser bei b zum Ausfließen bringt.

In den Poren der Tonzelle berühren Wasserstoff und Luft einander, es findet eine Diffusion statt, bei der aber die Wasserstoffmoleküle rascher in die Zelle eindringen als die Luftmoleküle nach außen gelangen. Diese größere Diffusionsgeschwindigkeit läßt auf eine größere Geschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle überhaupt schließen.

Die beigefügte Tabelle enthält einige Angaben über die Bewegung der Moleküle, die auf Grund der kinetischen Theorie berechnet wurden (für 0° und 760 mm Hg).

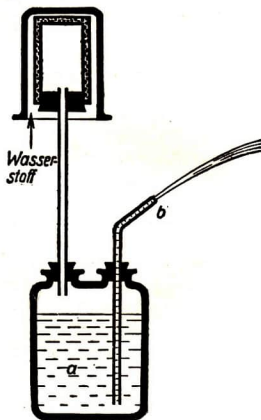


Abb. 2
Diffusionsgeschwindigkeit
des Wasserstoffs

Gas	Mittlere Geschwindigkeit	Mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle	Durchmesser
Wasserstoff	1692 m/s	$1123 \cdot 10^{-8}$ cm	$2,3 \cdot 10^{-8}$ cm
Sauerstoff	425 m/s	$647 \cdot 10^{-8}$ cm	$2,9 \cdot 10^{-8}$ cm
Stickstoff	454 m/s	$599 \cdot 10^{-8}$ cm	$3,1 \cdot 10^{-8}$ cm

§ 7. Gasgesetze

Eine Gasmenge kann man durch ihr Gewicht und ihr Volumen¹⁾ messen. Volummessungen sind besonders leicht durchzuführen. Sie liefern aber nur ein eindeutiges Ergebnis, wenn Temperatur und Druck, bei denen die Messung durchgeführt wurde, bekannt sind; das Volumen eines Gases wird nämlich, wie die Physik lehrt, durch Temperatur- und Druckänderungen stark beeinflußt, und zwar nimmt für jeden Grad der Temperaturerhöhung das Produkt aus Druck und Volumen einer bestimmten Gasmenge um $\frac{1}{273}$ des Wertes bei 0° zu. Kühlt man die Gasmenge ab, so nimmt das Produkt ebenfalls um $\frac{1}{273}$ des Wertes von 0° ab. Mathematisch formuliert lautet diese Gesetzmäßigkeit, wenn man mit p_t den Druck der Gasmenge, mit v_t ihr Volumen und mit t ihre in Grad Celsius gemessene Temperatur bezeichnet:

$$p_t \cdot v_t = p_0 v_0 + \frac{1}{273} \cdot t \cdot p_0 v_0.$$

Setzt man hierbei $\frac{1}{273} = \alpha$ und klammert $p_0 v_0$ aus, so erhält man

$$p_t \cdot v_t = p_0 v_0 (1 + \alpha t).$$

α wird auch als **Ausdehnungskoeffizient** der Gase bezeichnet.

Bleibt in der letzten Formel das Volumen konstant, also $v_0 = v_t$, so ergibt sich

$$p_t \cdot v_t = p_0 \cdot v_t (1 + \alpha t),$$

durch v_t gekürzt:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t),$$

d. h. der Druck einer Gasmenge wächst bei konstant gehaltenem Volumen um $\frac{1}{273}$ seines Wertes bei 0° für jeden Grad der Temperatursteigerung.

Halten wir dagegen in der obigen Formel den Druck konstant, also $p_0 = p_t$, so ergibt sich

$$p_t \cdot v_t = p_t \cdot v_0 (1 + \alpha t)$$

durch p_t gekürzt:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t)$$

d. h. das Volumen einer bestimmten Gasmenge ändert sich bei konstant gehaltenem Druck um $\frac{1}{273}$ seines Wertes bei 0° für jeden Grad der Temperaturdifferenz.

§ 8. Zustandsgleichung der Gase. Normzustand

Sollen Gasvolumina miteinander verglichen werden, so muß das bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur geschehen. Man hat sich dabei auf den Druck 760 mm Hg und die Temperatur 0° geeinigt und nennt diesen Zustand den Normzustand (früher sagte man „Normalzustand“). Für den

1) Einzahl: das Volumen, Mehrzahl: die Volumina oder die Volumina, neuerdings auch das Volum, Mehrzahl die Volume, als Bestimmungswort in Zusammensetzungen stets Volum-

Chemiker ergibt sich oft die Aufgabe zu errechnen, wie groß eine Gasmenge, die er bei t° und bei p_t mm Hg Druck gemessen hat, im Normzustand ist. Dies kann nach der Formel

$$p_t \cdot v_t = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

geschehen. Die Formel läßt sich vereinfachen, wenn man die Celsiusstemperatur t durch die absolute Temperatur T ersetzt. Beide hängen miteinander zusammen durch die Beziehung

$$T = t + 273 \text{ oder } t = T - 273 \text{ (Abb. 3).}$$

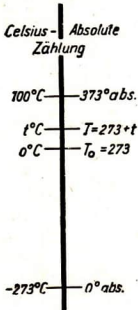


Abb. 3
Temperaturzählung

Wird $t = T - 273$ in die Formel eingesetzt, so ergibt sich

$$\begin{aligned} p_t \cdot v_t &= p_0 v_0 \left[1 + \frac{1}{273} (T - 273) \right] \\ &= p_0 v_0 \left[1 + \frac{T - 273}{273} \right] \\ &= p_0 v_0 \left[\frac{273}{273} + \frac{T - 273}{273} \right] \\ &= p_0 v_0 \frac{273 + T - 273}{273} \\ &= p_0 v_0 \frac{T}{273} \end{aligned}$$

In absoluter Zählung ist 273° auch 0°C , wir können daher statt dessen auch T_0 schreiben. Die Formel lautet dann

$$p_t \cdot v_t = p_0 v_0 \frac{T}{T_0}$$

oder:

$$\frac{p_t \cdot v_t}{T} = \frac{p_0 v_0}{T_0}$$

Die letzte Gleichung heißt **Zustandsgleichung**. Hierin bedeutet

- v_t das bei t° und p_t mm Hg gemessene Volumen,
- T die absolute Temperatur des Gases,
- v_0 ist das Volumen im Normzustand (0° und 760 mm Hg),
- $p_0 = 760$ mm Hg,
- $T_0 = 273^{\circ}$ abs.

Aus der Zustandsgleichung erhält man die **Reduktionsformel** für eine bestimmte Gasmenge:

$$v_0 = \frac{p_t v_t \cdot T_0}{T \cdot p_0}$$

oder, da $T_0 = 273^{\circ}$ abs. und $p_0 = 760$ mm Hg ist:

$$v_0 = \frac{p_t \cdot v_t \cdot 273}{T \cdot 760}$$

§ 9. Anwendung der Zustandsgleichung

a) Litergewicht eines Gases

1. In einer mit 2 Hähnen verschließbaren Glaswalze wird Sauerstoff gewogen. Das Gewicht der Glaswalze (luftleer) ist vorher festzustellen.

Beispiel eines Versuchs: $v_t = 1,209$ l Sauerstoff wogen bei $t = 24^\circ$ und $p_t = 743$ mm Hg Druck 1,545 g. Im Normzustand hätten die 1,545 g Sauerstoff $v_0 = \frac{1,209 \cdot 743 \cdot 273}{297 \cdot 760} = 1,086$ l Raum beansprucht.

1 l des Gases wiegt demnach im Normzustand $\frac{1,545}{1,086} = 1,422$ g (genauer Wert 1,429 g).

b) Äquivalentgewicht von Zink und Chlor

2. Im Gerät der Abb. 4 wird ein an dem Glasstab g hängendes gewogenes Stück Zinkblech durch Eintauchen in die Salzsäure s gelöst. Den entwickelten Wasserstoff fängt man im Glockengasometer G auf und bestimmt sein Volumen, nachdem durch entsprechendes Eintauchen für gleichen Wasserstand innen und außen gesorgt war. Der Druck des Wasserstoffes ist dann gleich dem äußeren Luftdruck, der am Barometer abgelesen wird. Seine Temperatur ist gleich der Temperatur der Umgebung.

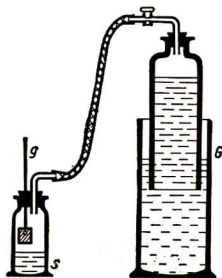


Abb. 4. Äquivalentgewicht von Zink

Beispiel eines Versuchs: 1,400 g Zink lieferten 540 cm^3 Wasserstoff bei 19° und 730 mm Hg. Im Normzustand sind das $\frac{540 \cdot 730 \cdot 273}{292 \cdot 760} = 485 \text{ cm}^3$. Da 1 l Wasserstoff 0,089 g wiegt, machte das Zink $0,485 \cdot 0,089 = 0,043$ g Wasserstoff frei. Die Zinkmenge, die 1 g Wasserstoff ersetzt, erhält man aus:

$$0,043 : 1,400 = 1 : x, \quad \text{daraus: } x = 32,6 \text{ g.}$$

32,6 g ist das Äquivalentgewicht des Zinks (genauer Wert 32,7 g).

3. Die bei dem Versuch erhaltene Zinkchloridlösung verdampft man in einer geeigneten Porzellanschale zur Trockne und wägt die Schale mit dem Zinkchlorid.

Beispiel eines Versuchs: 1,400 g Zink lieferten 2,927 g Zinkchlorid, in dem also 1,527 g Chlor enthalten waren. Diese Chlormenge war vorher mit 0,043 g Wasserstoff verbunden:

$$0,043 : 1,527 = 1 : y, \quad \text{daraus: } y = 35,5 \text{ g.}$$

35,5 g ist das Äquivalentgewicht des Chlors (genauer Wert 35,46 g).

Weitere Versuchszahlen (Schülerversuche)

	Gewicht des Zinks in g	Gewicht des Zinkchlorids in g	Volumen des Wasserstoffs in cm ³
1.	1,272	2,618	490 18 ^o /736 mm Hg
2.	1,484	3,095	555 19 ^o /732 mm Hg
3.	1,495	3,102	570 21 ^o /723 mm Hg
4.	1,479	3,042	555 18 ^o /721 mm Hg

§ 10. Volumbeziehungen bei Gasreaktionen

1. In dem Doppelhahnrohr (Abb. 5) wird ein Gemenge aus gleichen Raumteilen (Rt) Chlor und Wasserstoff 1—2 Tage lang im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt. (Vorsicht: Im direkten Sonnenlicht explodiert der Inhalt des Rohres!) Steckt man dann das eine Ende der Röhre in Quecksilber, so zeigt ein Öffnen



Abb. 5 Quantitative Synthese des Chlorwasserstoffs

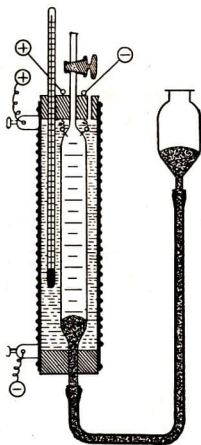
des Hahnes, daß keine Druckveränderung stattgefunden hat, wenn die äußeren Bedingungen sich nicht ändern. Das bedeutet, daß das Gasvolumen gleichgeblieben ist. Nach Schließen des Hahnes taucht man das Rohrende in Wasser und öffnet wieder. Das Wasser steigt in der Röhre hoch und füllt sie ganz aus. Die Flüssigkeit ist sauer. Chlor und Wasserstoff haben sich vollständig zu Chlorwasserstoff vereinigt:



2. In dem Gerät der Abb. 6 wird in dem Meßrohr mit Funkenstrecke ein Gemisch aus 1 Rt Sauerstoff und 2 Rt Wasserstoff mittels Quecksilbers abgesperrt. Durch elektrische Heizung wird die Temperatur des Gasgemisches über 100° gebracht. Bei einer Temperatur von etwa 130° wird das Volumen des Gasgemisches abgelesen und anschließend das Gemisch durch einen überspringenden Funken gezündet, nachdem vorher durch Tiefstellen des Niveaugefäßes für Unterdruck gesorgt wurde. Die nach der Zündung übrigbleibende Menge Wasserdampf beträgt nur zwei Drittel des Raumes des Knallgasgemisches:



3. In dem Gerät der Abb. 6 wird mittels Quecksilbers eine bestimmte Menge Ammoniak abgesperrt und durch längeres Überschlagen des Funkens in Stickstoff und Wasserstoff gespalten.

Abb. 6
Gerät zur Wasserdampfsynthese

Aus 1 Rt Ammoniak entstehen durch Zerlegung 2 Rt eines Gemenges von Stickstoff und Wasserstoff. In diesem Gemenge verhalten sich die Volumina von Wasserstoff und Stickstoff, wie genaue Analysen lehren, wie 3:1. Die 2 Rt Gemenge enthalten also $\frac{3}{2}$ Rt Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Rt Stickstoff. Durch Verdopplung auf beiden Seiten erhalten wir:



Nicht nur in den behandelten 3 Fällen, sondern auch bei allen anderen Gasreaktionen stehen die Volumina im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen. Das hat als erster Gay-Lussac erkannt und im Jahre 1808 als Gesetz ausgesprochen (Gay-Lussacsches Volumgesetz).

§ 11. Avogadrosche Hypothese

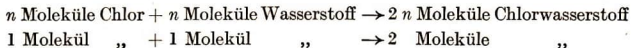
Das eigentümliche Verhalten der Gase, das wir in §§ 6, 7, 10 kennenlernten, veranlaßte den italienischen Physiker Avogadro in Turin 1811 zur Aufstellung einer Hypothese, die von großer Bedeutung für die Chemie wurde. Sie lautet:

Gleiche Raummengen aller Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleichviel Moleküle.

Die Anwendung der Avogadroschen Hypothese auf die in § 10 behandelten Gasreaktionen erlaubt wichtige Schlußfolgerungen.

1. 1 Rt Chlor + 1 Rt Wasserstoff \rightarrow 2 Rt Chlorwasserstoff.

Nach Avogadro schreiben wir dafür:

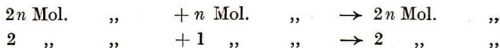


Jedes Chlorwasserstoffmolekül muß mindestens 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff enthalten. Das Chlor- sowohl wie das Wasserstoffmolekül müssen also aus 2 Atomen bestehen, ihre Formeln sind demnach Cl_2 und H_2 zu schreiben.

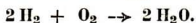


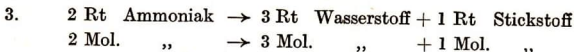
Für die Grundstoffe Chlor und Wasserstoff ist also Atom und Molekül nicht dasselbe. Ihre Moleküle setzen sich aber im Gegensatz zu den Molekülen einer Verbindung aus gleichen Atomen zusammen.

2. 2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff \rightarrow 2 Rt Wasserdampf



Da jedes Wasserdampfmolekül mindestens 1 Atom Sauerstoff enthalten muß, ist auch das Sauerstoffmolekül zweiatomig zu schreiben:





Hier muß für das Stickstoffmolekül ebenfalls Zweiatomigkeit gefordert werden:



Die gasförmigen Grundstoffe Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor bestehen aus zweiatomigen Molekülen.

Dieses Ergebnis darf, wie später zu zeigen sein wird, nicht verallgemeinert werden.

§ 12. Mol, Molvolumen, Molekulargewicht

Unter einem Grammolekül oder einem Mol (1 mol) versteht man soviel Gramm eines Stoffes, wie sein Molekulargewicht angibt (Definition).

Das Molekulargewicht berechnet man aus der Formel, indem man die Gewichte der Atome, die die Moleküle aufbauen, addiert.

1 mol H ₂ wiegt 2 g	1 mol HCl wiegt 1 + 35,5 = 36,5 g
1 mol O ₂ wiegt 32 g	1 mol NH ₃ wiegt 14 + 3 = 17 g
1 mol N ₂ wiegt 28 g	1 mol CO ₂ wiegt 12 + 2 · 16 = 44 g
1 mol Cl ₂ wiegt 70,9 g	1 mol SO ₂ wiegt 32 + 2 · 16 = 64 g

Da 1 l Wasserstoff 0,089 g wiegt, beansprucht 1 mol Wasserstoff im Normzustand 22,4 l. Den gleichen Wert erhält man für jedes Gasmol, da ja die Zahl der in einem Grammolekül enthaltenen wirklichen Moleküle immer dieselbe sein muß.

Das Molvolumen beträgt im Normzustand 22,4 Liter.

Diese Zahl ist von großer Bedeutung, da sie uns gestattet, das unbekanntes Molekulargewicht eines gas- oder dampfförmigen Stoffes zu ermitteln. Wir brauchen nur festzustellen, wieviel 22,4 l davon wiegen, was bei Gasen ohne weiteres möglich ist (s. § 9). Für Dämpfe wird an späterer Stelle ein Bestimmungsverfahren angegeben.

Im Normzustand beträgt das Gewicht von 22,4 l eines Gases 1 mol.

Beispiel: In der Glaswalze wurde das Gewicht von $V_t = 1,170$ l Kohlendioxyd bei 20,0° und 734 mm Hg zu 2,10 g bestimmt.

$$V_0 = \frac{1,170 \cdot 734 \cdot 273}{293 \cdot 760} = 1,052 \text{ l.}$$

$$1,052 : 22,4 = 2,10 : x, \quad \text{daraus: } x = 44,8.$$

Der genaue Wert für das Molekulargewicht des CO₂ ist 44.

Auf verschiedenen Wegen konnte festgestellt werden, daß in 1 mol eines Stoffes $6,02 \cdot 10^{23}$ Moleküle enthalten sind. Diese Zahl heißt **Loschmidtsche Zahl**; sie wird mit L bezeichnet.

§ 13. Bestimmung des Atomgewichts

Unter dem Atomgewicht eines Grundstoffs verstanden wir die Zahl, die angibt, wieviel mal so schwer das betreffende Atom wie das Wasserstoffatom ist. Das Gewicht des Wasserstoffatoms wurde dabei zu 1 angenommen.

Das Chloratom bindet 1 Atom Wasserstoff (s. § 11). Das Äquivalentgewicht des Chlors wurde zu 35,5 g bestimmt (s. § 9), d. h. 35,5 g Chlor binden 1 g Wasserstoff. Demnach ist 35,5 das Atomgewicht des Chlors. Atom- und Äquivalentgewicht sind also hier gleich.

Das Sauerstoffatom bindet, wie wir gesehen haben (s. § 11) 2 Atome Wasserstoff. Das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs ergab sich früher zu 8 g, d. h. 8 g Sauerstoff binden 1 g Wasserstoff. Da aber vom Sauerstoffatom 2 Wasserstoffatome gebunden werden, muß sein Gewicht $2 \cdot 8 = 16$ sein. In diesem Falle ist demnach das Atomgewicht das Doppelte des Äquivalentgewichts.

Das Stickstoffatom bindet 3 Atome Wasserstoff. Das Äquivalentgewicht des Stickstoffs kann durch Zerlegung des Ammoniaks zu 4,67 g bestimmt werden. Sein Atomgewicht ist also $3 \cdot 4,67 = 14,01$, es ist das Dreifache des Äquivalentgewichts.

Die Avogadro'sche Hypothese erlaubt uns in vielen Fällen die Berechnung des Atomgewichts eines Grundstoffs aus seinem mit großer Genauigkeit bestimmbareren Äquivalentgewicht.

§ 14. Atomgewicht. $O = 16$. Grammatom

Sehr genaue Untersuchungen haben gezeigt, daß das Gewichtsverhältnis, in dem sich Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen, nicht genau 1 : 8, sondern 1 : 7,94 oder **1,0081 : 8** ist. Das Atomgewicht des Sauerstoffs müßte also mit 15,88 bezeichnet werden. Da aber weitaus öfter Atomgewichte aus Sauerstoffverbindungen ermittelt werden als aus Wasserstoffverbindungen, ist man übereingekommen, für Sauerstoff den Wert 16 beizubehalten und dafür das Atomgewicht des Wasserstoffs 1,0081 zu schreiben. Die Begriffsbestimmung des Atomgewichts muß deshalb lauten:

Das Atomgewicht eines Grundstoffes gibt an, wieviel mal so schwer wie $\frac{1}{16}$ Atom Sauerstoff sein eigenes Atom ist.

Die Verfahren zur Atomgewichtsbestimmung werden dauernd verfeinert und verbessert. Eine internationale Atomgewichtskommission prüft jedes Jahr die neu bekannt gewordenen Werte und trägt ihnen bei der Aufstellung der „Internationalen Atomgewichte“ für das betreffende Jahr Rechnung. Die Tafel 3 am Ende des Buches enthält diese Zahlen. Die Anzahl der angegebenen Dezimalstellen spiegelt die Genauigkeit wieder, mit der man den betreffenden Wert ermittelt hat.

Unter einem **Grammatom** versteht man so viel Gramm eines Grundstoffes, wie sein Atomgewicht angibt, also z. B. 16 g Sauerstoff, 12,010 g Kohlenstoff usw. Jedes Grammatom enthält $L = 6,02 \cdot 10^{23}$ Atome (vgl. § 12).

§ 15. Versuchsfehler und Rechengenauigkeit

Allgemein gilt als Regel, daß man bei Zahlenwerten, die aus experimentellen Ergebnissen berechnet worden sind, nur so viel Stellen angibt, daß die vorletzte sicher, die letzte wegen der unvermeidbaren Versuchsfehler unsicher ist. Je nach der erreichbaren Genauigkeit sind also mehr oder weniger Stellen erlaubt. Über ihre Anzahl muß von Fall zu Fall entschieden werden. Beispiel: Bei der Bestimmung des Äquivalentgewichts von Zink (s. § 9) ergaben sich aus 1,400 g Zink und überschüssiger Salzsäure im Glockengasometer 540 cm³ Wasserstoff. Die Teilung des Gasometers schreitet von 10 zu 10 cm³ fort, der Ablesefehler kann 5 cm³ betragen. Bei der Berechnung von v_0 wären nun unter Benutzung der üblichen 4stelligen Logarithmentafel leicht 4 Stellen zu erhalten, nämlich 484,9 cm³. Ein solcher Wert ist unsinnig, da die Rechengenauigkeit die Meßgenauigkeit übersteigt. Mit dem **Rechenstab** erhält man sehr viel rascher den der Meßgenauigkeit entsprechenden Wert 485. Für chemische Rechnungen im Schullaboratorium genügt die Genauigkeit des Rechenstabs in den allermeisten Fällen.

§ 16. Wertigkeit. Bauformeln

Das Chloratom bindet 1, das Sauerstoffatom 2, das Stickstoffatom 3 Atome Wasserstoff; man nennt deshalb Chlor einwertig, Sauerstoff zweiwertig und Stickstoff dreiwertig.

Die **Wertigkeit (Valenz)** gibt an, wieviel Atome Wasserstoff oder diesem gleichwertige Atome das Atom eines Grundstoffs binden oder ersetzen kann.

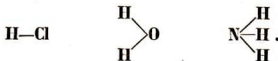
Aus § 13 ergibt sich, daß die Wertigkeit der Quotient aus Atomgewicht und Äquivalentgewicht ist.

$$\text{Wertigkeit} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$$

Ein anschauliches Bild von der Wertigkeit erhält man, wenn man sich vorstellt, daß von jedem Atom Bindekräfte (Affinitätskräfte) in der durch seine Wertigkeit gegebenen Zahl ausgehen, und wenn man dann diese Kräfte in Form von Strichen am chemischen Zeichen des Atoms darstellt:



Unter Verwendung dieser Schreibweise erhält man für die Moleküle **Bauformeln** (Strukturformeln):



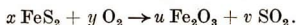
Es handelt sich bei dieser Darstellung um Bilder, deren Verwendung das chemische Denken erleichtern soll und die sich vor allem in der organischen

Chemie als außerordentlich fruchtbar erwiesen haben. Sie sollen aber über das wahre Wesen der Bindekräfte, die, wie wir heute wissen, elektrischer Natur sind, nichts aussagen.

§ 17. Chemische Gleichungen

Wenn bei einem chemischen Vorgang alle Stoffe, die daran teilhaben, ihrer Zusammensetzung (Formel) nach bekannt sind, kann man die chemische Gleichung aufstellen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß von den einzelnen Grundstoffen eine gleiche Anzahl Atome rechts und links auftreten. Die Zahl der Moleküle ist dementsprechend zu wählen. Die in den Gleichungen vorhandenen Zeichen und Formeln erhalten deshalb Koeffizienten (= Faktoren), deren Größe oft entweder sofort zu übersehen ist oder aber durch einfache Überlegung rasch gefunden werden kann. In schwierigen Fällen bedient man sich zweckmäßig eines mathematischen Verfahrens, das dann sicherer und schneller zum Ziele führt. Es sei an einem Beispiel erläutert:

Beim Rösten des Eisenkieses, FeS_2 , entstehen rotes Eisenoxyd, Fe_2O_3 , und Schwefeldioxyd, SO_2 . Da die Zahl der reagierenden Moleküle zunächst unbekannt ist, schreiben wir die Gleichung:



Die Gleichung muß rechts und links von jeder Atomart die gleiche Anzahl aufweisen, sonst ist das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts nicht erfüllt. Es gilt also für

$$\text{Fe} \quad x = 2u,$$

$$\text{S} \quad 2x = v,$$

$$\text{O} \quad 2y = 3u + 2v.$$

Das sind 3 Gleichungen mit 4 Unbekannten. Trotzdem können diese ermittelt werden, da es nur auf ihr Verhältnis ankommt. Wir setzen willkürlich $x = 1$; dann ist $u = \frac{1}{2}$, $v = 2$, $y = \frac{11}{4}$. Um zu ganzzahligen Werten zu gelangen, vervierfachen wir und erhalten:



Aufgaben

1. Das Manometer einer Sauerstoffflasche, deren Rauminhalt 10 l ist, zeigte 117 at Druck an. Wieviel Sauerstoff von gewöhnlichem Druck (1 at) können daraus entnommen werden? Wieviel wiegt der Sauerstoffinhalt der Flasche?
2. Nenne aus Beobachtungen des täglichen Lebens Beispiele für Gasdiffusion!
3. Der Schmelzpunkt des Schwefels beträgt $114,5^\circ$, der Siedepunkt des Schwefeldioxyds -10° . Wieviel Grad sind das in absoluter Zählung?
4. Wie hoch muß man ein Gasvolumen, das bei 0° gemessen ist, erhitzen, damit es seinen Raumanpruch bei gleichem Druck verdoppelt?

5. 190 cm³ Sauerstoff wogen bei 19° und 731 mm Hg 0,252 g. Wie groß ist das Gewicht von 1 l im Normzustand? Weiteres Beispiel: 245 cm³, 21° und 726 mm Hg, 0,324 g (Schülerversuch).
6. 0,400 g Magnesium machten aus Salzsäure 410 cm³ Wasserstoff (19° und 747 mm Hg) frei. Wie groß ist das Äquivalentgewicht des Magnesiums? Weiteres Beispiel: 0,482 g, 510 cm³, 21° und 723 mm Hg (Schülerversuch).
7. Wieviel Gramm sind 1 mol Kochsalz, Kupfervitriol, Schwefelsäure?
8. Berechne aus folgenden Litergewichten (Schülerversuche) die Molekulargewichte: HCl: 1,695 g/l, SO₂: 2,830 g/l, CO₂: 1,93 g/l! Für O₂ verwende das Ergebnis von Aufgabe 5.
9. Wieviel Moleküle sind in 1 cm³ Wasserstoff enthalten?
10. Wie wird das Versuchsergebnis bei der Bestimmung des Ersatzgewichts von Zink (s. § 9) beeinflusst, wenn bei der Volummessung ein Fehler von 5 cm³ und bei der Wägung ein Fehler von 3 mg gemacht werden und beide in derselben Richtung auf das Ergebnis wirken?
11. Schwarzes Eisenoxyd, Fe₃O₄, läßt sich durch Aluminium zu Eisen reduzieren. Dabei entsteht Aluminiumoxyd, Al₂O₃. Stelle die chemische Gleichung auf!

III. Sauerstoff und Wasserstoff

§ 18. Stoffwerte. Vorkommen

Wasserstoff (Hydrogenium) H = 1,0081, 1 l wiegt im Normzustand 0,08987 g. Smp. — 257,1° (bei 51 mm Hg), Sdp. — 252,7°, krit. Temp. — 240°, krit. Druck 12,8 at, Molekül H₂ = 2,0162, Löslichkeit: 1 l Wasser löst bei 0° und 760 mm Hg 21,5 cm³ Wasserstoff.

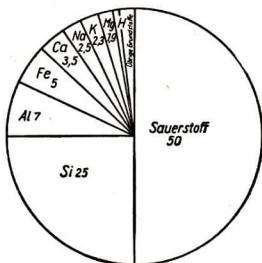


Abb. 7 Anteil der Grundstoffe am Aufbau der Gesteinshülle der Erde

Sauerstoff (Oxygenium) O = 16,0000, 1 l wiegt im Normzustand 1,42892 g. Smp. — 218,4°, Sdp. — 183°, krit. Temp. — 118,8°, krit. Druck 49,7 at, Molekül O₂ = 32,0000, 1 l Wasser löst bei 0° und 760 mm Hg 49 cm³ Sauerstoff.

An den uns zugänglichen Teilen der Erde hat der Sauerstoff den größten Anteil. Die Lufthülle enthält davon in den unteren Teilen 20,9 Raum-%, die Wasserhülle 88,8 Gew.-%, die Gesteinshülle (Abb. 7) rund 50 Gew.-%. Wasserstoff ist vor allem im Wasser enthalten (11,1%), dann aber auch in manchen Mineralien, insbesondere Kristallwasser enthaltenden, z. B. Gips, CaSO₄ · 2 H₂O, oder Carnallit, KCl · MgCl₂ · 6 H₂O. Für den Aufbau der Lebewesen haben beide Grundstoffe große Bedeutung.

§ 19. Die technische Darstellung des Wasserstoffs

Als Rohstoff für die technische Gewinnung kommt nur Wasser in Frage.

1. In einem Eisenrohr leitet man über erhitzte Eisenspäne Wasserdampf.
2. Im Gerät der Abb. 8 wird das mit feinkörniger Holzkohle beschickte Quarzrohr R in einem Ofen mittels eines Schnittbrenners hoch erhitzt (etwa 1000°). Im Kolben K entwickelt sich Wasserdampf, der bei a entweicht. Saugt man mit dem Gasometer G einen Teil dieses Dampfes durch das Quarzrohr, so sammelt sich in G ein Gas an. Dieses Gas verbrennt nach dem Anzünden mit blauer Flamme zu Wasser und Kohlendioxyd.

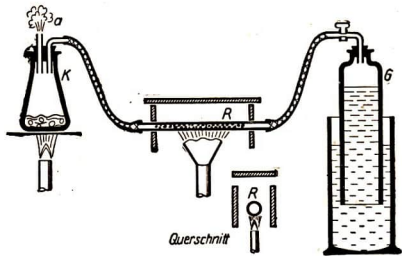
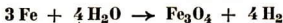


Abb. 8 Darstellung von Wassergas

Aus Wasser erhält man Wasserstoff durch Reduktion mit Eisen oder Kohle:



Aus dem beim Eisenverfahren entstehenden Eisenoxyd gewinnt man durch Reduktion mit Kohlenoxyd das Eisen wieder zurück. Das zweite Verfahren liefert Wassergas, ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Raumverhältnis 1:1 (gleichviel Moleküle!). Das Kohlenoxyd trennt man nach besonderen Verfahren vom Wasserstoff (§ 65).

3. Läßt man im Hofmannschen U-Rohr (Abb. 9) den elektrischen Strom durch verdünnte Natronlauge fließen, so erhält man im Kathodenschenkel 2 Rt Wasserstoff, im Anodenschenkel 1 Rt Sauerstoff. (Mit reinem Wasser gelingt der Versuch bei niedrigen Spannungen nicht.)
4. Führt man die Elektrolyse nach Abb. 10 durch, wobei die Kathode mit Quecksilber bedeckt ist, so geht die Wasserstoffentwicklung am Quecksilber nach Abschalten des Stromes noch einige Zeit weiter.
5. Eine gewogene Menge Natronlauge von bekannter Dichte wird einige Stunden elektrolysiert und der Gewichtsverlust durch zugegebenes Wasser wieder ausgeglichen. Die Dichte ist dann wieder dieselbe wie zu Beginn.

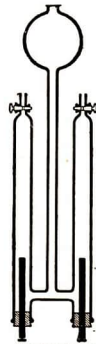


Abb. 9 Wasserzersetzungsgesetz

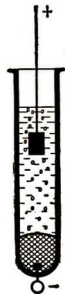
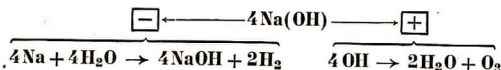


Abb. 10 Elektrolyse von NaOH

Wird Natronlauge durch den elektrischen Strom zerlegt [Elektrolyse¹⁾], so entsteht Sauerstoff an der positiven (Anode) und Wasserstoff an der negativen Elektrode (Kathode). Die beiden Gase stehen in dem Raumverhältnis, in dem sie im Wasser gebunden sind. Wasser allein läßt sich nur schwer zerlegen, wohl aber wird bei der **Elektrolyse der Natronlauge** in Versuch 5 nur Wasser verbraucht. Beim Versuch 4 scheidet sich zunächst Natrium an der Kathode ab, das sich mit dem Quecksilber legiert. Diese Legierung wird durch das Wasser der verdünnten Natronlauge weiterersetzt, auch wenn der Strom abgeschaltet ist.



Als Endstoffe werden nur Wasserstoff und Sauerstoff sichtbar.

Wasserstoff entsteht auch als Nebenprodukt bei der **Elektrolyse** wäßriger Lösungen des **Kochsalzes** (NaCl), die zur Gewinnung von Natronlauge und Chlor im großen durchgeführt wird (§ 43).

§ 20. Die technische Gewinnung von Sauerstoff. Gasverflüssigung

1. Wird **Schwefeldioxyd** in ein Prüfglas geleitet, das in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz steht, so verflüssigt es sich (Sdp. — 10,1°).

Ein Gas läßt sich verflüssigen, indem man es unter seinen Siedepunkt abkühlt.

2. Im Gerät der Abb. 11 erzeugt man bei P mit einer Luftpumpe (Fußballpumpe) einen Druck, der sich durch das Quecksilber auf die Luft L und das Schwefeldioxyd S in den beiden anderen Schenkeln fortpflanzt. Bei etwa 3 at (das Luftvolumen ist auf $\frac{1}{3}$ zusammengeschrunpft) verflüssigt sich das Schwefeldioxyd.

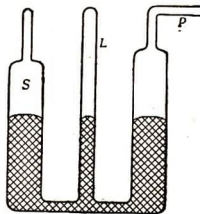


Abb. 11
Druckverflüssigung von SO₂

Druck erhöht den Siedepunkt. Manche Gase kann man deshalb bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck verflüssigen. Diese Erhöhung hat aber eine obere Grenze, die **kritische Temperatur** heißt; Gase, deren kritische Temperatur tiefer als die Versuchstemperatur liegt, lassen sich durch Druck allein nicht verflüssigen.

Für Stickstoff liegt der normale Siedepunkt bei — 195,7°, die kritische Temperatur dagegen bei — 147°. Für Sauerstoff sind die entsprechenden Werte — 183° und — 118,8°. Luft läßt sich also erst nach starker Abkühlung durch Druck verflüssigen.

1) λύειν (griech.) = lösen, spalten

3. In die mit wenig Wasser beschickte Flasche der Abb. 12 bläst man mit dem Munde Luft und schließt den Hahn. Nach kurzer Zeit öffnet man den Hahn wieder. Es tritt Nebelbildung ein, die auf eine Abkühlung schließen läßt. Bläst man erneut Luft ein, so verschwindet der Nebel (Erwärmung).



Abb. 12 Abkühlung beim Entspannen von Luft

Wird ein Gas zusammengepreßt, so erwärmt es sich; dehnt es sich aus, so findet eine Abkühlung statt.

Entzieht man einem stark zusammengedrückten Gas die Pressungswärme durch Kühlung und entspannt es wieder, dann erreicht man recht tiefe Temperaturen. Linde baute im Jahre 1896 eine Maschine, in der ihm durch technische Verwertung dieser Tatsache die **Verflüssigung der Luft** gelang. Zum Kühlen der gepreßten Luft (300 at) dient erst Wasser und dann die durch Entspannung bereits vorgekühlte Luft. Diese umspült die Rohre, durch die die Preßluft strömt, in entgegengesetzter Richtung. Da der Stickstoff einen niedrigeren Siedepunkt hat als der Sauerstoff, kann man durch Absiedelassen den Stickstoff aus flüssiger Luft entfernen, so daß reiner Sauerstoff zurückbleibt.

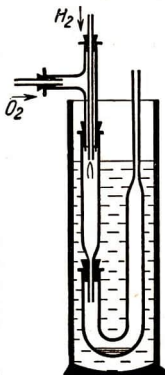


Abb. 13 Bildungswärme des Wassers

§ 21. Die Bildungswärme des Wassers

Ein weiter Standzylinder (Abb. 13) enthält eine abgewogene Menge Wasser G von bekannter Temperatur. In das Wasser ist ein U-Rohr eingetaucht, in dessen linkem Schenkel, der aus Quarz besteht, eine Wasserstoffflamme brennt. Von links seitlich wird der Flamme durch das T-Rohr Sauerstoff zugeführt. Der bei der Verbrennung gebildete Wasserdampf verdichtet sich im U-Rohr. Man ermittelt die Menge des Kühlwassers und seine Temperaturerhöhung (Δt).

Beispiele	1.	2.	3.	4.	5.
Menge des Kühlwassers (G kg)	0,975	0,900	0,935	1,160	1,060
Temperaturerhöhung des Kühlwassers (Δt°)	5,6	7,25	6,4	4,0	2,6
Aufgenommene Wärmemenge ($G \cdot \Delta t$ kcal)	5,46	6,53	5,98	4,64	2,76
Entstandene Wassermenge (a g)	1,45	1,72	1,54	1,25	0,72
Wärmemenge bei Bildung von 1 mol = 18 g Wasser in kcal	68	68	70	67	69

Bei der Bildung von 1 mol (= 18 g) Wasser werden, wie genaue Messungen ergeben haben, 68,3 kcal frei, wenn das Wasser flüssig erhalten wird:



Die Wärmetönung (s. S. 11), die bei der Bildung eines Mols einer Verbindung aus den Elementen auftritt, nennt man Bildungswärme der Verbindung.

Die große Wärmemenge, die beim Verbrennen des Wasserstoffs entsteht, bedingt auch die hohe Temperatur der Wasserstoffflamme, die noch gesteigert wird, wenn Wasserstoff in reinem Sauerstoff verbrennt. Dabei entsteht zwar keine größere Wärmemenge, aber die Temperatur steigt höher an, weil die Verbrennung rascher erfolgt und deshalb weniger Wärme an die Umgebung abgegeben wird und weil die gegebene Wärmemenge sich einer kleineren Stoffmenge (es ist ja kein Stickstoff vorhanden!) mitteilt. In der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme herrschen Temperaturen von rund 2500°. Zu ihrer Erzeugung benutzt man besondere Brenner, in denen die beiden Gase wegen der Explosionsfähigkeit des Gemisches erst kurz vor dem Austritt zusammentreffen (Knallgasgebläse).

Die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme verwendet man wegen ihrer hohen Temperatur zum Schmelzen von Quarz (Smp. etwa 1700°). Aus ihm stellt man Gefäße und Geräte für das chemische Laboratorium und die Industrie her, die sich durch Unempfindlichkeit gegen schroffen Temperaturwechsel und durch Hitzebeständigkeit auszeichnen. Weiter verwendet man die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme beim Schmelzen von Platin (Smp. 1773°), bei der Herstellung künstlicher Rubine (Al_2O_3 , Smp. 2046°) sowie beim autogenen Schweißen und Schneiden.

§ 22. Das Verfahren des autogenen Schweißens und Schneidens und seine volkswirtschaftliche Bedeutung

Der Schmied verschweißt zwei Eisenstücke, indem er ihre Enden glühend macht, sie dann übereinanderlegt und durch heftige Hammerschläge zusammenfügt und verknetet. Beim autogenen (selbsttätigen) Schweißen erfolgt die Verbindung durch flüssiges Metall der gleichen Art. (Beim Löten benutzt man im Gegensatz dazu ein leichter schmelzendes Lötmetall.) Die Schweißnaht wird mit dem

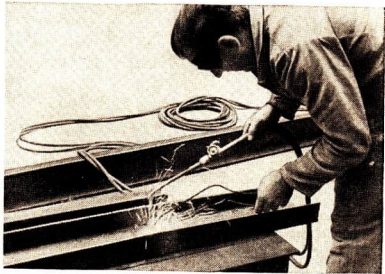


Abb. 14 Ein Eisenträger wird geschnitten.

Schweißbrenner genügend erhitzt und dann ein Schweißdraht in der Flamme zum Schmelzen und Abtropfen gebracht. Dabei darf die Flamme keinen Sauerstoffüberschuß haben, da sich sonst in und an der Schweißstelle sprödes Eisenoxyd bildet.

Das autogene Schweißen wurde ursprünglich nur für Eisen verwendet. Heute kann man fast alle Metalle, auch Aluminium und neuerdings sogar Zink, schweißen. Beim autogenen Schweißen ist Form und Größe der zu verbindenden Stücke gleichgültig. Es hat große wirtschaftliche Bedeutung. So gestattet es die Ausbesserung zersprungener Gußstücke, z. B. des Motorblocks eines Kraftwagens. Auch ermöglicht es bei Gegenständen, die früher genietet werden mußten (Kessel, Träger), eine sehr bedeutsame Einsparung an Metall, weil die Überlappung und die Nieten selbst in Wegfall kommen.

Beim autogenen Schneiden oder **Brennschneiden** (Abb. 14) wird die Schnittstelle mit dem Schneidbrenner zunächst hoch erhitzt und dann innerhalb der Flamme aus einer zentralen Öffnung ein Sauerstoffstrahl auf das Eisen gerichtet. Das Eisen entzündet sich, verbrennt, und das Oxyd schmilzt in der Schneidfuge weg. Das autogene Schneiden erspart viel Zeit, Kraft und Werkzeuge (Sägen, Meißel, Bohrer usw.).

Zur autogenen Metallbearbeitung wurde ursprünglich nur die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme verwendet. Heute ersetzt man den Wasserstoff meist durch Acetylen, das man am Arbeitsort aus Kalziumkarbid und Wasser erzeugt (Abb. 15).

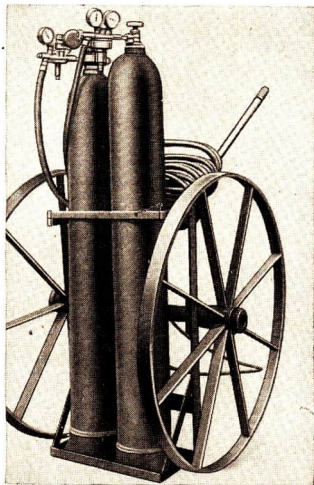


Abb. 15 Fahrbares Acetylen-schweißgerät. Vorn der Acetylenentwickler, dahinter die Sauerstoffflasche

§ 23. Hitzespaltung (thermische Dissoziation) des Wassers. Umkehrbarer Vorgang

In einem Kolben (Abb. 16) wird Wasser zum lebhaften Sieden erhitzt. Wenn alle Luft verdrängt ist, bringt man den Nernststift a durch einen elektrischen Strom (Gleich- oder Wechselstrom) zu heller Glut. Im Prüfglas P sammelt sich dann Knallgas an. (In der Auffangwanne muß ausgekochtes Wasser verwendet werden.)

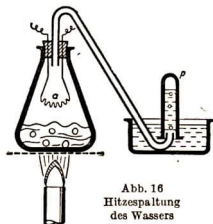
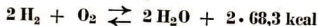


Abb. 16 Hitzespaltung des Wassers

Bei hoher Temperatur wird Wasser in seine Grundstoffe Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Cgenaue Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Zerlegung bei den erreichbaren Hitzegraden nicht vollständig erfolgt. Mit steigender Temperatur nimmt sie zu. Von 100 Teilen Wasserdampf zerfallen bei 1000° 0,002, bei 1200° 0,02, bei 1900° 1,2, bei 2500° 10 und bei 2700° 17 Teile. Den Abbau einer Verbindung allein durch Erhitzen nennt man **Hitzespaltung** oder thermische Dissoziation¹⁾.

Die Hitzespaltung des Wassers ist die Umkehrung seiner Bildung. Man sagt, die beiden Vorgänge seien **umkehrbar**, und drückt das in der chemischen Gleichung durch den Doppelpfeil aus. Man hat festgestellt, daß für die Zerlegung die gleiche Wärmemenge zugeführt werden muß, die bei der Bildung frei wird. Bildungs- und Zersetzungswärme sind also entgegengesetzt gleich.

Dies bringt man dadurch zum Ausdruck, daß man der mit dem Doppelpfeil geschriebenen Gleichung des umkehrbaren Vorganges die Wärmetönung in üblicher Weise auf der rechten Seite hinzufügt. Die Gleichung



bedeutet, daß bei der Vereinigung von 2 mol Wasserstoff und 1 mol Sauerstoff 2 · 68,3 kcal frei werden. Umgekehrt gelesen sagt sie, daß aus 2 mol Wasser unter Hinzufügung von 2 · 68,3 kcal 2 mol Wasserstoff und 1 mol Sauerstoff entstehen, was man für sich allein auch so schreiben kann:



§ 24. Technische Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff

Wasserstoff wird zum autogenen Schweißen verwendet (s. § 22).

Er kommt unter 150 at Druck in Stahlflaschen in den Handel, die 10–40 l Rauminhalt haben. Aus einer 40-Liter-Flasche kann man nach dem Druck-Volum-Gesetz $40 \cdot 150 = 6000\text{l}$ Wasserstoff von normalem Druck entnehmen. Diese Gasmenge wiegt rund 0,5 kg, die Flasche aber etwa 75 kg, so daß bei der Verfrachtung von Wasserstoff sehr viel totes Gewicht mitgeschleppt werden muß. Dies ist mit ein Grund dafür, daß man zu Autogenarbeiten heute meist Azetylen verwendet. Um Verwechslungen zu vermeiden, sind Wasserstoffflaschen rot angestrichen und haben Linksgewinde am Anschlußstutzen.

In der chemischen Großindustrie ist der Wasserstoff in den letzten Jahrzehnten zu einem sehr wichtigen Rohstoff geworden. Man braucht ihn zur Herstellung von Ammoniak, zur Synthese von Benzin und zur Umwandlung flüssiger in feste Fette.

Sauerstoff kommt im verdichteten Zustand in Stahlflaschen in den Handel. Der Füllungsdruck ist wie beim Wasserstoff 150 at. Der Anstrich der Fla-

1) dissociatio (lat.) = Trennung

schen ist blau, ihr Anschlußstutzen hat Rechtsgewinde. Verdichteter Sauerstoff darf wegen Explosionsgefahr nicht mit Fett, Öl, Glycerin oder Leder in Berührung kommen. Die Ventile sind daher nicht zu ölen, und die Dichtungen müssen aus Vulkangas bestehen. An den Ventilen darf mit öligen Händen oder mit ölgetränkter Putzwolle nicht hantiert werden.

Verwendung findet der Sauerstoff zum autogenen Schweißen und Schneiden, zur künstlichen Atmung und für Atmungsgeräte.

§ 25. Oxydation und Reduktion. Chemisches Gleichgewicht

Unter einer Oxydation versteht man die Vereinigung mit Sauerstoff. Von Reduktion spricht man, wenn einer sauerstoffhaltigen Verbindung Sauerstoff entzogen wird. Die Hitzespaltung des Quecksilberoxyds und des Wassers sind in diesem Sinne auch Reduktionen. Oxydationen können mit freiem oder gebundenem Sauerstoff erfolgen. Im letztgenannten Falle läuft stets eine Reduktion des sauerstoffabgebenden Stoffes, des Oxydationsmittels, parallel.

1. Ein Gemenge von 3 g Eisenpulver und 6 g Kupferoxyd (CuO) wird in ein Prüfglas gefüllt und an einer Stelle erhitzt. Unter langsam fortschreitendem Aufglühen spielt sich eine Reduktion ab, bei der rotes metallisches Kupfer entsteht.
2. Käufliches Thermitgemisch (Eisenoxyd und Aluminium) wird in einem Tontiegel, der in einem Sandkasten steht, entzündet. Unter intensiver Hitzewirkung brennt das Gemisch ab. Im Tiegel findet man eine Eisenkugel und dunkel gefärbtes Aluminiumoxyd. Das Aluminium hat das Eisenoxyd reduziert.

Eisen vermag Kupferoxyd unter Wärmeentwicklung zu reduzieren. Die Reduktion des Eisenoxyds durch Aluminium ist von einer bedeutend größeren positiven Wärmetönung begleitet. Das reduzierte Oxyd hat in beiden Fällen eine geringere Bildungswärme als das entstehende. Die Differenz der Bildungswärmen ist die Wärmetönung der Reaktion.



$$3 \cdot 38,5 \text{ kcal} \qquad 198,5 \text{ kcal}$$



$$3 \cdot 267 \text{ kcal} \qquad 4 \cdot 380 \text{ kcal}$$

3. Im schwerschmelzbaren Rohr leitet man über schwarzes Eisenoxyd (Fe_3O_4) Wasserstoff und erhitzt, nachdem die Knallgasprobe Luftfreiheit angezeigt hat. An den kalten Stellen des Rohres schlagen sich Wassertröpfchen nieder.

Eisenoxyd wird durch Wasserstoff bei erhöhter Temperatur reduziert. Da bei der Bildung von Eisenoxyd Wärme entsteht, so muß zu seiner Zerlegung Wärme aufgewendet werden; ihr Betrag ist 267 kcal/mol. Die Bildung der

gleichzeitig entstehenden 4 mol Wasser liefern dagegen Wärme, und zwar $4 \cdot 68,3 = 273$ kcal. Für die Gesamtreaktion ergibt sich so eine kleine positive Wärmetönung (+ 6 kcal).



267 kcal

4 · 68,3 kcal

Die kleine Wärmetönung ist der Grund dafür, daß auch der umgekehrte Vorgang, nämlich die Reduktion des Wassers durch Eisen, leicht verwirklicht werden kann. Wir haben hier wieder einen **umkehrbaren Vorgang**:



Um zu ergründen, von welchen Bedingungen es abhängt, ob der eine oder der andere Vorgang verläuft, machen wir ein Gedankenexperiment.

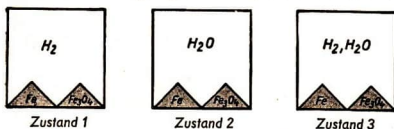


Abb. 17 Zur Erläuterung des chemischen Gleichgewichts

Wir denken uns in einem allseits geschlossenen Reaktionsraum Eisenoxyd und Eisen in solcher Menge untergebracht, daß beide Stoffe nicht völlig verbraucht werden können.

Dann füllen wir (Abb. 17) den Raum einmal nur mit H_2 (Zustand 1), ein andermal nur mit H_2O -Dampf (Zustand 2). Beide Male bringen wir den Raum auf die gleiche Temperatur. Da Wasserstoff Eisenoxyd zu reduzieren vermag, müßte aus Zustand 1 schließlich Zustand 2 entstehen. Da aber Eisen auch den Wasserdampf zu reduzieren vermag, müßte in gleicher Weise aus Zustand 2 Zustand 1 hervorgehen. Dies ist unmöglich, weil dann ja die Reaktion immer wieder von neuem einsetzen müßte, denn die angenommenen Endzustände entsprechen den Anfangszuständen. Also ist nur ein, und zwar in beiden Fällen der gleiche Endzustand denkbar, bei dem Wasserstoff und Wasserdampf gleichzeitig vorhanden sind.

Gehen wir also vom Zustand 1 aus, so bildet sich Wasserdampf, bis dieser schließlich ein gewisses Mengenverhältnis zu Wasserstoff erreicht hat. Umgekehrt bildet sich beim Ausgehen vom Zustand 2 zunächst Wasserstoff, bis wiederum das gleiche Mengenverhältnis erreicht ist. Nach einiger Zeit herrscht **chemisches Gleichgewicht**. Ob der eine oder andere Vorgang sich abspielt, hängt also davon ab, welcher der beiden Stoffe zu Beginn im Überschuß vorhanden ist. Sorgen wir dagegen, wie wir das bei den Versuchen taten, dafür, daß ständig Wasserstoff (Überleiten von H_2) oder Wasserdampf (Überleiten von H_2O -Dampf) im Überschuß ist, dann kann sich niemals Gleichgewicht einstellen, und die Reaktion verläuft praktisch nur in einer Richtung.

§ 26. Geschichtliches

Der **Sauerstoff** wurde von Scheele in den Jahren 1771/72 aus Kalisalpeter durch Hitze abgeschieden und auf seine Eigenschaften untersucht. Da aber die Veröffentlichung seiner Beobachtungen erst im Jahre 1777 erfolgte, schreibt man sehr häufig dem Engländer Priestley und dem Franzosen Lavoisier die Entdeckung zu, die ihre Untersuchungen schon vor Scheele bekanntgaben. Lavoisier entwickelte 1774–1777 auf Grund seiner Untersuchungen seine auch heute noch anerkannte Verbrennungslehre. Vor Lavoisier hatte nämlich Stahl die Theorie aufgestellt, daß beim Verbrennen ein in allen verbrennlichen Stoffen enthaltener Stoff, das **Phlogiston**, entweiche. Danach waren die Verbrennungsprodukte die einfachen, die verbrennenden Substanzen aber die zusammengesetzten Stoffe. Die Gewichtszunahme beim Verbrennen erklärten Stahl und seine Schüler dadurch, daß sie dem Phlogiston negatives Gewicht zuschrieben.

Karl Wilhelm Scheele wurde 1742 in Stralsund geboren, das damals zu Schweden gehörte. Er wurde Apotheker in Schweden und leistete bahnbrechende Arbeit auf dem Gebiet der Chemie. Die Entdeckungen des Sauerstoffs, des Chlors, des Mangans und des Bariums sind sein Verdienst. Er starb schon 1786. — Georg Ernst Stahl wurde 1660 zu Ansbach geboren.



G. E. Stahl

Er war Arzt und starb 1734 in Berlin. Seine Phlogistonhypothese ermöglichte die Zusammenfassung vieler bekannter Tatsachen und gab Antwort auf eine große Zahl von Fragen. Dadurch wirkte sie außerordentlich befruchtend auf den Fortschritt der chemischen Forschung.

Joseph Priestley (1773–1804) war von Beruf Sprachlehrer und Theologe. Er wandte sich erst später nebenberuflich dem naturwissenschaftlichen Studium zu und entwickelte dabei eine hervorragende Gabe zum Experimentieren. Er entdeckte, daß Pflanzen im Sonnenlichte Sauerstoff ausatmen, und erzeugte Sauerstoff durch Erhitzen von rotem Quecksilberoxyd.

Antoine Lavoisier (1743–1794) war einer der bedeutendsten französischen Chemiker. Er hat besonders die Oxydations- und Reduktionserscheinungen gründlich und erfolgreich studiert und kann gleichzeitig als einer der Begründer der organischen Chemie gelten; er legte die Grundsätze der organischen Elementaranalyse und die organische Nomenklatur fest.

Wasserstoff war schon dem berühmten deutschen Naturforscher und Arzt Paracelsus (1493–1541) bekannt. Man entwickelte ihn aus verdünnten Säuren durch Einwirkung auf Metall, hatte aber noch keine klare Vorstellung von seinem Wesen. Erst der englische Physiker Cavendish (1731–1810) erkannte im Jahre 1766, daß Wasserstoff beim Verbrennen Wasser liefert.

Er wies nach, daß Wasserstoff eine besondere „Luftart“ ist, und untersuchte seine Eigenschaften näher. 1785 zerlegte Lavoisier das Wasser mit glühendem Eisen.

§ 27. Das Ozon

1. Die doppelwandige Ozonröhre (Abb. 18) hat außen und innen Metallbeläge, an die mit Hilfe eines Transformators (Funkeninduktors) eine hohe Wechsel- (oder Gleich-)spannung angelegt wird. Leitet man Sauerstoff durch die Röhre, so tritt ein eigenartiger Geruch auf. Es bildet sich Ozon.

Unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen, die zwischen den Metallbelägen der Ozonröhre auftreten, verwandelt sich Sauerstoff z. T. in Ozon. Das Ozonmolekül muß also aus Sauerstoffatomen bestehen. Sein Molekulargewicht ist zu 48 bestimmt worden, woraus sich die Formel O_3 für Ozon ergibt. Bei der Bildung von Ozon wird elektrische Energie verbraucht. Setzt man den Wärmegleichwert dafür, dann heißt die Gleichung:

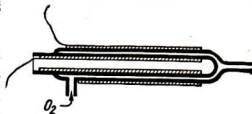


Abb. 18 Ozonröhre



Der Vorgang verläuft mit negativer Wärmetönung (Wärme wird aufgenommen). Man nennt solche Vorgänge auch *endotherm*¹⁾, während man bei positiver Wärmetönung von *exothermen*²⁾ Vorgängen spricht.

2. Ozon zerstört Gummi (Schlauchstück), entfärbt Indigo und schwärzt Silber. Aus Kaliumjodidlösung macht es Jod frei, das mit Stärke nachgewiesen werden kann (Blaufärbung!); daneben entsteht KOH (Lackmus!).

Diese Ozonwirkungen beruhen auf Oxydationen; das Ozon ist ein starkes Oxydationsmittel. Dabei kommt aber, wie genaue Untersuchungen gelehrt haben, meist nur eines der 3 Sauerstoffatome zur Wirkung. Wir haben uns dies so vorzustellen, daß ein Ozonmolekül in ein Sauerstoffmolekül und ein Sauerstoffatom zerfällt, wobei Energie frei wird. Das Sauerstoffatom hat freie Wertigkeiten und vermag deshalb unmittelbar andere Atome zu binden, während bei einer Oxydation durch ein Sauerstoffmolekül dieses erst aufgespalten werden muß, wozu Energie aufzuwenden ist. Die Schwärzung des Silbers rührt von der Bildung von Silberperoxyd, Ag_2O_2 ($Ag-O-O-Ag$), her.

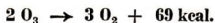


3. Ozonisierter Sauerstoff wird durch eine erhitzte Glasröhre geleitet. Er zeigt danach weder den Geruch noch die Oxydationswirkung des Ozons.

1) *éndon* (griech.) = drinnen

2) *éxo* (griech.) = nach außen

Ozon zerfällt beim Erhitzen, wobei Energie frei wird. Konzentriertes Ozon explodiert bei raschem Erwärmen:



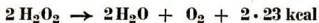
Im Ozon haben wir einen gasförmigen Grundstoff vor uns, dessen Molekül 3atomig (s. § 11) ist. O_2 und O_3 nennt man *allotrope*¹⁾ Modifikationen des Sauerstoffs.

Das Ozon wurde 1840 von Schönbein in Basel entdeckt. Es findet sich in höheren Schichten der Lufthülle, da es auch durch ultraviolette Bestrahlung aus Sauerstoff entsteht. Man verwendet es zum Entkeimen von Trinkwasser und zur Oxydation des Leinöls bei der Herstellung von Linoleum. Vor der Einatmung des Ozons muß man sich hüten, da es ein heftig wirkendes Atomgift ist.

§ 28. Wasserstoffperoxyd

1. Käufliches Wasserstoffperoxyd wird im Prüfglas mit einem Körnchen Braunstein versetzt, wobei Sauerstoff entweicht. Mit Hilfe des Thermoskops (Abb. 19) läßt sich eine Wärmeentwicklung nachweisen.
2. Steht Wasserstoffperoxyd in einer verkorkten Flasche, so bläst der allmählich entstehende Sauerstoff oft den Stopfen weg. Der Kork wird auf der Unterseite weißlich.
3. Wasserstoffperoxyd bleicht dunkle Haare (vorher entfetten!). Indigolösung wird von ihm bei Gegenwart von etwas Eisenvitriol entfärbt.

Das käufliche Wasserstoffperoxyd, auch Wasserstoffsuperoxyd genannt, ist eine 3%ige Lösung der Verbindung H_2O_2 in Wasser. H_2O_2 spaltet leicht unter Wärmeentwicklung atomaren Sauerstoff ab, der die Oxydationswirkungen hervorruft. Bei der Bildung des H_2O_2 wird demnach Wärme verbraucht. Sind keine oxydierbaren Stoffe zugegen, dann lagern sich die entstehenden Sauerstoffatome zu Molekülen zusammen. Die Sauerstoffabspaltung wird durch Katalysatoren (Braunstein, Eisenvitriol, Blut) begünstigt.



Man benutzt Wasserstoffperoxyd zum Bleichen (Haare, Pelzwerk, Elfenbein). Eine verdünnte Lösung dient als mildes Antiseptikum zum Mundspülen, Gurgeln und zur Wundbehandlung. Auf seiner Bildung unter dem Einfluß des Sonnenlichtes beruht vielleicht die Wirkung der Rasenbleiche. Bleichend wirkende, sogenannte selbsttätige Waschmittel enthalten oft gebundenes Wasserstoffperoxyd.

Wird Bariumoxyd (BaO) an der Luft auf etwa 500° erhitzt, so bindet es weiteren Sauerstoff. Es entsteht Bariumperoxyd, BaO_2 . Natrium verbrennt an der Luft zu Natriumperoxyd, Na-O-O-Na , Summenformel Na_2O_2 .

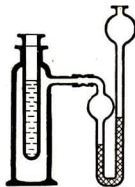


Abb. 19 Thermoskop

1) állos (griech.) = andere, trópos (griech.) = Beschaffenheit

4. *Etwas Bariumperoxyd verreibt man mit Eiswasser, setzt verdünnte Schwefelsäure zu und filtriert vom unlöslichen Bariumsulfat ab. Das Filtrat zeigt die Eigenschaften des Wasserstoffperoxyds.*

Metallperoxyde, deren Molekülbau durch die Bindung von Sauerstoff an Sauerstoff ausgezeichnet ist, liefern mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffperoxyd. Das Natriumperoxyd hat als Oxydations- und Bleichmittel technische Bedeutung. Thenard stellte Wasserstoffperoxyd 1818 aus Bariumperoxyd her:



Aufgaben

1. Wieviel Eisen braucht man zur Gewinnung von 1 m³ Wasserstoff unter Normbedingung (s. § 19) ?
2. In welchem Gewichtsverhältnis stehen die Bestandteile des Wassergases (s. § 19) ?
3. Blase und hauche gegen die Hand! Woher rührt der Unterschied in der Temperaturempfindung (s. § 20) ?
4. Warum braucht der Dieselmotor keine Zündkerze (s. § 20) ?
5. Welche Arten von Heizstoffen werden zur Wärmeerzeugung im praktischen Leben benutzt (s. § 21) ?
6. Welche Wärmemenge entsteht, wenn 1 m³ Wasserstoff (20°, 760 mm Hg) verbrannt wird (s. § 21) ?
7. Gib Beispiele für die Anwendung des autogenen Schweißens und Schneidens (s. § 22)!
8. Gib Beispiele für die Zerlegung einer chemischen Verbindung durch Erhitzen (s. § 23)!
9. Bei welcher Gelegenheit beobachtet man im Physikunterricht die Bildung von Ozon ?
10. Sauerstoff enthalte 8 Raum-% Ozon. Wie hoch ist sein Litergewicht ?
11. Gib Beispiele für die Verwendung von Wasserstoffperoxyd im täglichen Leben!
12. Wieviel Liter Sauerstoff können von 100 g 3%igem Wasserstoffperoxyd abgegeben werden ?

IV. Schwefel und Schwefelverbindungen

Chemisches Gleichgewicht. Katalyse

§ 29. Schwefelwirtschaft

Freien Schwefel braucht man zum Vulkanisieren des Kautschuks, dem 8–30% zugemischt werden. Durch Pilze hervorgerufene Pflanzenkrankheiten (z.B. Rebenmehltau!) bekämpft man durch Aufstäuben oder Bespritzen mit Schwefelkalkbrühe. In der Feuerwerkerei verwendet man Schwefel wegen seiner Brennbarkeit zur Herstellung von Pulver sowie von Leucht- und Brandsätzen. Erhebliche Mengen werden neuerdings zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff (CS₂) für die Zellwollefabrikation benötigt.

Die größten Schwefellager der Welt kommen im Süden der Vereinigten Staaten (Louisiana und Texas) und auf Sizilien bei Girgenti vor. In beiden Lagerstätten ist der Schwefel an Absatzgesteine (Kalksteine) gebunden, in denen er Linsen und Flöze bildet. Die Entstehung dieser Lager ist noch

nicht völlig geklärt. Auf Sizilien baut man das schwefelhaltige Gestein ab und schmilzt den Schwefel in Kammeröfen heraus. Als Brennstoff dient dabei ein Teil des Schwefels. In Amerika bringt man durch überhitzten Wasserdampf, den man durch Bohrlöcher hinunterleitet, den Schwefel in der Tiefe zum Schmelzen und pumpt ihn hoch. Kleinere Schwefelmengen findet man vielfach an Vulkanen.

Weitaus bedeutender als der Verbrauch an elementarem Schwefel ist die Verwendung von **Schwefelverbindungen**. Den größten Raum nimmt hierbei die Schwefelsäure ein, die in gewaltigen Mengen in fast allen Zweigen der chemischen Großindustrie gebraucht wird. Zur Gewinnung der Schwefelsäure benutzt man in Deutschland den Schwefel der sulfidischen Erze. Zinkblende (ZnS), Kupferkies (CuFeS_2) und Bleiglanz (PbS) dienen in erster Linie der Gewinnung der betreffenden Metalle. Bei ihrer Verhüttung nutzt man das entstehende Schwefeldioxyd heute sorgfältig zur Schwefelsäureherstellung. Der Hauptrohstoff für diese Säure ist aber der **Eisenkies**, FeS_2 , der größtenteils eingeführt werden muß. Deutschland hat nur ein größeres Eisenkieslager bei Meggen in Westfalen.

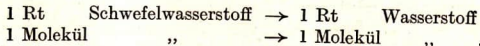
Große Schwefelmengen stecken in den **Sulfatmineralien** Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und Anhydrit, CaSO_4 , die z. B. im Harz und in Württemberg gebirgsbildend auftreten. Die technische Verwertung dieser Schwefelmengen ist heute noch beschränkt.

Schwefel ist ein Bestandteil des pflanzlichen und tierischen Körpers, wo er in den Eiweißstoffen enthalten ist. Die **Mineralkohlen** enthalten deshalb Schwefel. Bei der Entgasung geht er z. T. in das Gas über, z. T. bleibt er im Koks zurück. Das Gas muß von seinem Schwefelgehalt in besonderen Reinigungsanlagen befreit werden. Die **Reinigungsmassen** werden auf Schwefel und Schwefelverbindungen verarbeitet (s. o.). In den Synthesegasen für die Ammoniakgewinnung und die Treibstoffdarstellung sind in Form von Verbindungen erhebliche Mengen von Schwefel enthalten, die aus der verwendeten Kohle stammen. Sie werden bei der Reinigung dieser Gase gewonnen. Dieser als Nebenerzeugnis zu gewinnende Schwefel hat große Bedeutung. Ursprünglich wertlose, ja unerwünschte Nebenerzeugnisse, deren Beseitigung nur Kosten verursachte, werden so zu wertvollen Rohstoffen.

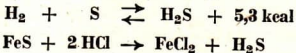
§ 30. Der Schwefelwasserstoff

1. *Leitet man Wasserstoff in einer Röhre über erhitzten Schwefel, so weist das austretende Gas einen unangenehmen Geruch auf und schwärzt Bleinitratlösung. Es ist Schwefelwasserstoff entstanden.*
2. *Größere Mengen des Gases stellt man im Gasentwickler aus Eisensulfid (FeS) und Salzsäure her.*
3. *Läßt man durch eine über Wasser abgesperrte Schwefelwasserstoffmenge einige Zeit den elektrischen Funken schlagen, so wird Schwefel frei, während sich der Raumanpruch des Gases nicht verändert.*

Schwefel verbindet sich mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff, der beim Erhitzen wieder zerfällt, wobei dem Raume nach genau soviel Wasserstoff entsteht, wie vorher Schwefelwasserstoff da war:

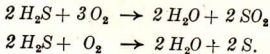


Die Formel für Schwefelwasserstoff muß also 2 Atome Wasserstoff aufweisen. Aus dem Litergewicht von 1,539 g berechnet sich das Molekulargewicht zu 34. Also enthält 1 Molekül Schwefelwasserstoff 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Schwefel (s. § 11). Die Formel ist H_2S .



Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in **Schwefelquellen** (z. B. Aachen) und in **Vulkangasen**, aus denen sich bei unvollständiger Oxydation Schwefel absetzt. Er bildet sich bei der **Fäulnis eiweißhaltiger Stoffe**, z. B. aus Fleisch und Eiern, an **Düngerstätten**, in **Abortgruben**. Auch bei der Entgasung der Kohle entweicht etwas Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff ist sehr giftig (Gefahr bei Arbeiten in Kanälen und Gruben!).

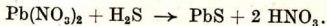
4. *Schwefelwasserstoff verbrennt mit blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd (Geruch, Lackmus!). Hält man in die Flamme eine Porzellanschale, dann schlägt sich darauf Schwefel nieder: unvollständige Verbrennung (Infolge der Abkühlung der Flammengase verläuft die Verbrennung nicht vollständig):*



5. *Wasser, durch das Schwefelwasserstoff geleitet wurde, nimmt seinen Geruch an und rötet Lackmus.*
 6. *Man leitet Schwefelwasserstoff durch eine Waschflasche, in der Magnesiumpulver in Wasser aufgeschwemmt ist, und fängt den entstehenden Wasserstoff in einem Prüfglas über Natronlauge auf, die den H_2S bindet.*
 7. *Schwefelwasserstoff schwärzt Silber.*

Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure. Seine Salze sind die Sulfide.

Die bräunliche Verfärbung, die silberne Eßlöffel beim Gebrauch annehmen, beruht auf einer Sulfidbildung mit dem Schwefel der Eiweißstoffe der Speisen (besonders stark zu beobachten bei Eiern!). Die Schwärzung der Bleinitratlösung (Versuch 1) rührt ebenfalls von Sulfidbildung her:



Mit Bleinitratlösung getränktes Papier (Bleipapier) dient als Prüfmittel (Reagens) auf Schwefelwasserstoff.

Die Formel des Schwefelwasserstoffs entspricht ganz der Formel des Wassers. Wie dieses bildet er sich aus den Grundstoffen und läßt sich durch Erhitzen

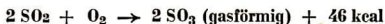
wieder zerlegen. Die Hitzespaltung erfolgt leichter als beim Wasser (bei 1000° bereits 24%). Der Bildung des H₂S aus Sulfid und Säure entspricht die Wasserentstehung aus Oxyd und Säure.

§ 31. Die Oxyde des Schwefels

Beim Verbrennen des Schwefels verbinden sich Schwefel und Sauerstoff im Gewichtsverhältnis 1 : 1. Dividiert man durch die zugehörigen Atomgewichte, so erhält man das Atomzahlenverhältnis $\frac{1}{32} : \frac{1}{16} = 1 : 2$. Das Schwefeldioxydmolekül enthält demnach doppelt soviel Atome Sauerstoff wie Schwefel. Seine Formel kann also SO₂ oder auch S₂O₄, S₃O₆ sein. Aus dem Litergewicht von 2,926 g berechnet sich das Molekulargewicht zu 64. Zu diesem Ergebnis paßt nur die Formel SO₂.



In Berührung mit erhitztem Platin wird ein Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch zu Schwefeltrioxyd, SO₃, oxydiert. Das Platin wird dabei nicht verbraucht, es wirkt als Katalysator.



Für die Bildung von festem SO₃ beträgt die Wärmetönung 70 kcal.

Gegen Sauerstoff erweist sich der Schwefel als 4- und 6 wertig, während er gegen Wasserstoff nur 2 wertig ist.

Das Schwefeldioxyd, SO₂, ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich durch Abkühlung oder Druck leicht verflüssigen läßt (s. § 20). Sdp. - 10,0°, krit. Temp. + 157°. In Wasser ist es leicht löslich. 1 l Wasser löst bei 0° und 760 mm Hg 80 l SO₂.

Das Schwefeltrioxyd, SO₃, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei + 14,8° erstarrt und bei 46° siedet. Sie wandelt sich sehr leicht in einen festen weißen Stoff von der Formel S₂O₆ um. Bei dem oben angegebenen Versuch erhält man nach der Abkühlung und Kondensation des Gases S₂O₆.

SO₃ und S₂O₆ haben gleiches Atomzahlenverhältnis (1 : 3), aber verschiedenes Molekulargewicht. Solche Stoffe nennt man **polymere**¹⁾ Stoffe. Wird S₂O₆ verdampft, so bildet sich durch Zerfall wieder SO₃. Die beiden Stoffe unterscheiden sich kaum in ihrer chemischen Wirksamkeit.

Eine Lösung von SO₃ in Schwefelsäure tropft man auf Branntkalk. Dabei entsteht dichter weißer Nebel.

Schwefeltrioxyd kommt in Schwefelsäure gelöst (rauchende Schwefelsäure) in den Handel. Erhitzt man diese Lösung oder gießt man sie auf Branntkalk, wobei durch chemische Einwirkung Erwärmung eintritt, so wird das Schwefeltrioxyd frei und bildet mit dem Wasserdampf der Luft dichten weißen Nebel.

1) poly's (griech.) = viel, méros = Teil

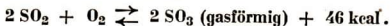
§ 32. Die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von Temperatur und Mengenverhältnis

1. In eine Flasche, die ein SO_2 -Luft-Gemenge enthält, taucht man einen elektrisch geheizten hellglühenden Platindraht (Gleich- oder Wechselstrom; Abb. 20). Zunächst ist nichts zu sehen. Schwächt man den Strom, bis der Draht eben nicht mehr glüht, dann treten in der Flasche stärkere SO_3 -Nebel auf.
2. In einem Prüfglas wird ein wenig rauchende Schwefelsäure erwärmt und das entweichende SO_3 durch eine stark erhitze enge Röhre geleitet. In dem ausströmenden Gasgemisch kann SO_2 (Geruch, Bleichwirkung) und, nach Absorption des SO_2 durch festes NaOH , Sauerstoff nachgewiesen werden.



Abb. 20
Temperatur-
abhängigkeit
des chemischen
Gleichgewichts

Die Bildung des Schwefeltrioxyds ist von der Temperatur abhängig. Beim Erhitzen zerfällt es. Also ist seine Bildung ein umkehrbarer Vorgang:



Bringt man ein SO_2 - O_2 -Gemisch in einem geschlossenen Raum auf eine bestimmte Temperatur, so bildet sich so lange SO_3 , bis ein bestimmtes Mengenverhältnis der 3 Stoffe vorhanden ist. Verfährt man gerade so mit SO_3 , so zerfällt dieses, bis das gleiche Mengenverhältnis erreicht ist. Es tritt ein Gleichgewicht ein, dessen Lage bei verschiedener Temperatur aus der folgenden Zahlentafel ersichtlich ist.

Bildung von SO_3 aus einem Gemisch von 2 Rtl SO_2 und 1 Rtl O_2

Temperatur	400°	500°	600°	700°	800°	900°
R-% SO_3	97,0	88,5	68,2	41,5	22,3	12,0
R-% SO_2	2,0	7,7	21,2	39,0	51,8	58,6
R-% O_2	1,0	3,8	10,6	19,5	25,9	29,3

Aus diesen Zahlen folgt, daß sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten des SO_3 -Zerfalls verschiebt. Deshalb bildet sich auch in der Schwefelflamme fast kein SO_3 . Außerdem ist die Verbrennungsgeschwindigkeit des Schwefels so groß, daß in der Schwefelflamme immer Sauerstoffmangel herrscht. Die kleinen Mengen SO_3 , die entstehen, erkennt man daran, daß das Verbrennungsschwefeldioxyd nie farblos ist, sondern immer einen schwach bläulichen Rauch bildet. Günstig für die SO_3 -Bildung ist niedrige Temperatur. Bei 400° bilden sich fast 100% SO_3 .

Das chemische Gleichgewicht ist von der Temperatur abhängig.

Man hat beobachtet, daß ein sauerstoffreicheres Ausgangsgemisch eine höhere Ausbeute an SO_3 liefert. Die zweite Zahlentafel zeigt dies für ein solches Gemisch bei 600°.

Erhöhung der SO_3 -Ausbeute durch O_2 -Überschuß

	Ausgangsgemisch $\text{SO}_2 : \text{O}_2$	Endgemisch			$\text{SO}_3 : \text{SO}_2$
		R.-% SO_3	R.-% SO_2	R.-% O_2	
1.	2 : 1	68,2	21,2	10,6	1 : 0,31
2.	1 : 2	34,6	4,5	60,9	1 : 0,13

Im zweiten Fall wird also, wie die letzte Spalte lehrt, eine wesentlich größere Menge SO_2 zu SO_3 oxydiert. Sauerstoffüberschuß verschiebt demnach das Gleichgewicht zugunsten der SO_3 -Bildung.

§ 33. Die Wirkung des Katalysators

Die Schwefeltrioxydbildung wird durch einen Katalysator begünstigt. Das Wesen dieser katalytischen Reaktionsförderung läßt sich aus den folgenden Versuchen leichter erkennen, als dies bei der Oxydation des Schwefeldioxyds möglich ist.

1. Wenig Kaliumchlorat (KClO_3) wird im Prüfglas vorsichtig geschmolzen. Zunächst tritt nur eine schwache Sauerstoffentwicklung ein, die sich mit steigender Temperatur verstärkt. ($2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$.)
2. Bringt man zu geschmolzenem Kaliumchlorat etwas Braunstein, so erfolgt sofort eine lebhafte Sauerstoffentwicklung. Man erhitzt, bis kein Gas mehr entweicht.
3. Aus dem Rückstand von Versuch 2 gewinnt man durch Lösen und Filtrieren den Braunstein zurück. Benutzt man ihn wieder zu Versuch 2, so zeigt sich, daß er seine Wirkung nicht eingebüßt hat.

Ein Katalysator vergrößert die Geschwindigkeit eines an sich möglichen chemischen Vorgangs. Er wird dabei nicht verbraucht.

Meist erreicht der Chemiker eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung. Im Falle der SO_3 -Bildung würde das aber zu sehr schlechten Ausbeuten führen, da bei hohen Temperaturen das SO_3 wieder zerfällt. Die SO_3 -Darstellung durch Oxydation des SO_2 war daher erst möglich, nachdem Cl. Winkler 1875 gefunden hatte, daß das Platin diese Oxydation bei 400° bereits katalytisch beschleunigt.

4. Hält man einen Platin-Gasanzünder (Abb. 21) in ausströmendes Leuchtgas, so beginnen die Platindröhchen zu glühen. Schließlich entzündet sich das Gas.



Abb. 21
Platin-
Gas-
anzünder

Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff nicht merklich. Bei 300° kann man nach einigen Tagen Wasser nachweisen, erst oberhalb 500° verläuft der Vorgang rasch. An der Platinoberfläche spielt sich die Wasserbildung bereits bei gewöhnlicher

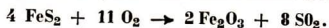
Temperatur ab. Die dabei freiwerdende Wärme steigert die Temperatur des Platins bis auf die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs.

Durch geeignete Wahl des Katalysators kann man die Oxydationsgeschwindigkeit eines Gas-Luft-Gemisches so einstellen, daß die Entzündungstemperatur nicht erreicht wird. Eine solche flammenlose Verbrennung benützt man in kleinen Benzinöfen zum Heizen von Autos und Garagen.

Die moderne Chemie macht in größtem Umfang von Katalysatoren Gebrauch.

§ 34. Die technische Darstellung der Schwefelsäure

Durch Verbrennen („Rösten“) des Eisenkieses erhält man Schwefeldioxyd:



In der Technik benutzt man dazu Röstöfen von der in Abb. 22 dargestellten Form.

Beim Abrösten von Bleiglanz, PbS, Zinkblende, ZnS, und Kupferkies, CuFeS₂, entsteht in den Metallhütten Schwefeldioxyd als Nebenprodukt.

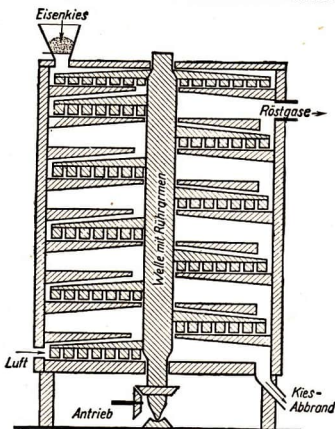
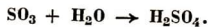


Abb. 22 Röstöfen für Eisenkies

Der Kies gelangt auf den obersten Teller. Rührarme, die an einer langsam umlaufenden Welle sitzen, verteilen ihn und befördern ihn durch ein Loch in das nächste Stockwerk. Die Löcher sind abwechselnd innen und außen angeordnet.

Aus Schwefeldioxyd erhält man durch katalytische Oxydation Schwefeltrioxyd: **Kontaktverfahren**. Als Katalysator benutzt die Technik Platin oder Vanadiumpentoxyd, V₂O₅, und arbeitet dann bei 400°. Ein Luftüberschuß erhöht die Ausbeute an SO₃. Die Bildungswärme des SO₃ muß dabei abgeführt werden, damit die Temperatur nicht zu hoch ansteigt. Das SO₃ der Kontaktgase verbindet sich mit Wasser zu Schwefelsäure:



Die Oxydation des SO₂ wurde früher ausschließlich durch Salpetersäure und durch die aus ihr entstehenden Stickstoffoxyde vorgenommen. Da man die Reaktion in Bleikammern vornahm, heißt dieses ältere Verfahren zur Schwefelsäureher-

stellung **Bleikammerverfahren**. Die Bleikammern hat man heute vielfach durch Türme aus säurefesten Steinen ersetzt.

Schwefelsäure braucht man in großer Menge bei der Herstellung folgender

Stoffe: Düngemittel (Superphosphat, Ammoniumsulfat), Zellwolle, Farbstoffe, Salzsäure, Salpetersäure. Erhebliche Mengen benötigen die Metallindustrie zum Blankbeizen (Lösen der Oxidhaut) und die Mineralölwerke zur Reinigung ihrer Destillate. Zum Füllen der Akkumulatoren dient verdünnte Schwefelsäure. Die großen chemischen Fabriken stellen die Schwefelsäure, die sie brauchen, meist selbst her. Konzentrierte Schwefelsäure (> 92%) kann in eisernen Fässern und Kesselwagen verfrachtet werden, da sie Eisen nicht angreift. Für verdünnte Säure benötigt man verbleite Behälter. Kleinere Mengen bezieht man in Glasballons.

§ 35. Eigenschaften der Schwefelsäure

Die reine, wasserfreie Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit ($\rho = 1,834 \text{ g/cm}^3$ bei 20° , Smp. $10,5^\circ$, Sdp. 338°). Sie zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und wird daher zum Trocknen benutzt [Waschflasche, Exsikkator¹⁾] oder Trockner Abb. 23]. Beim Verdünnen mit Wasser tritt eine recht bedeutende Wärmeentwicklung auf. Man muß deshalb vorsichtig dabei verfahren und immer die Säure in Wasser gießen und nie umgekehrt (Spritzen!). Den Gehalt verdünnter Säure ermittelt man durch Bestimmung der Dichte und Vergleich mit der folgenden Tabelle:

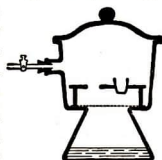


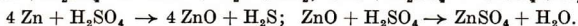
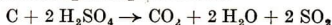
Abb. 23 Trockner (mit Schwefelsäure besickt)

Dichte und Gehalt der Schwefelsäure bei 15°

Dichte g/cm^3	%	Dichte g/cm^3	%	Dichte g/cm^3	%
1,050	7,37	1,400	50,11	1,800	86,92
1,100	14,35	1,450	55,03	1,810	88,30
1,150	20,91	1,500	59,70	1,820	90,05
1,200	27,32	1,550	64,26	1,830	92,10
1,250	33,43	1,600	68,70	1,840	95,60
1,300	39,19	1,650	72,96	1,840	100,00
1,350	44,82	1,700	77,17		

1. Im Prüfglas erhitzt man Holzkohle mit konz. Schwefelsäure. SO_2 und CO_2 entweichen (Nachweis durch Geruch und Kalkwasser!).
2. Wird Kupfer mit konz. Schwefelsäure erwärmt, dann bildet sich SO_2 , und es entsteht Kupfersulfat.
3. Gießt man konz. Schwefelsäure auf Zinkstaub, so bildet sich Schwefelwasserstoff.

Schwefelsäure läßt sich zu SO_2 und H_2S reduzieren:



1) siccus (lat.) = trocken

§ 36. Die Sulfate. Saure Salze

1. *Mg, Al, Zn, Fe lösen sich in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Sulfaten.*
2. *MgO, ZnO, CuO geben mit der verdünnten Säure Sulfate und Wasser.*
3. *Mit 50%iger Schwefelsäure neutralisiert man mit Hilfe einer Bürette 30%ige Kalilauge. Dabei scheidet sich festes Kaliumsulfat aus. Gibt man nochmals die gleiche Schwefelsäuremenge zu, dann verschwindet das Sulfat, weil sich das leichter lösliche Kaliumbisulfat bildet.*

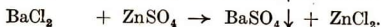
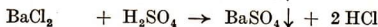
Gewisse Metalle lösen sich in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Sulfaten. Andere, wie das Kupfer (s. § 34) und Silber, werden erst von konzentrierter Säure unter Oxydation angegriffen, während die edelsten Metalle (Gold, Platin) unverändert bleiben. Sulfate können ferner durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Metalloxyde und Metallhydroxyde dargestellt werden.

Die Alkalimetalle Natrium und Kalium bilden mit Schwefelsäure zwei Reihen von Salzen, z. B. K_2SO_4 , Kaliumsulfat, und $KHSO_4$, Kaliumbisulfat. Die Schwefelsäure heißt deshalb auch eine **zweibasische Säure**.

Kalium- oder Natriumbisulfatlösung rötet Lackmus und entwickelt mit Magnesium Wasserstoff. Das Kaliumbisulfat ist ein Salz, denn es enthält Metall und Säurerest. Gleichzeitig hat es aber die Natur einer Säure, weil es auch Wasserstoff neben Säurerest aufweist und dieser Wasserstoff durch Metall vertretbar ist. Salze dieser Art heißen **saure Salze**. Im Gegensatz dazu nennt man die Salze, bei denen aller Säurewasserstoff durch Metall ersetzt ist, **neutrale Salze**. Leiten sich saure Salze von starken Säuren ab, so zeigen sie gegen Lackmus und Metall auch das Verhalten einer Säure. Bei schwachen Säuren, z. B. der Kohlensäure, ist das aber oft nicht der Fall. Das Natriumbikarbonat, $NaHCO_3$, bläut, wie das Natriumkarbonat, Na_2CO_3 , Lackmus. Dies ist auf die Hydrolyse (siehe § 55) des Natriumkarbonates zurückzuführen.

4. *In Bariumchlorid- und Bleinitratlösung erzeugt verdünnte Schwefelsäure weiße Niederschläge von unlöslichem Barium- bzw. Bleisulfat. Die Niederschlagsbildung erfolgt in der Bariumchloridlösung auch bei starker Verdünnung. Das ausgeschiedene Bariumsulfat löst sich nicht in Salzsäure. Die gleichen Ausfällungen erzeugen Sulfatlösungen.*

Durch Ausfällung (+) lassen sich Sulfate herstellen, wenn sie unlöslich sind:



Die meisten Sulfate sind löslich. Bariumsulfat ist unlöslich (Nachweis der H_2SO_4 und der löslichen Sulfate), ebenso das Bleisulfat. Verdünnte Schwefel-

säure kann deshalb in Bleigefäßen aufbewahrt werden. Kalziumsulfat ist wenig löslich. Die wasserhaltigen Sulfate der zweiwertigen Schwermetalle heißen Vitriole. Das Aluminiumsulfat bildet mit Alkalisulfaten schön kristallisierende Doppelsalze, die Alaune, z. B. Kalialaun, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

§ 37. Geschichte der Schwefelsäuregewinnung

Schon im frühen Mittelalter lernten die Alchimisten eine eigenartige Reaktion kennen. Erhitzt man nämlich das trockene Verwitterungs- und Oxydationsprodukt des Eisenvitriols $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ von der ungefähren Zusammensetzung $Fe(OH)SO_4$ im schwerschmelzbaren Prüfglas, so entweichen schwere weiße Nebel, während rotbraunes Eisenoxyd zurückbleibt: $2Fe(OH)SO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3$. Ähnlich verhält sich auch entwässerter Alaun. Leitet man nun die so entstehenden Gase und Dämpfe in Wasser, so erhält man Schwefelsäure. Destilliert man dagegen ein Gemenge von zersetztem Eisenvitriol mit Kochsalz, so tritt durch Umsetzung Salzsäure auf; entsprechend erhält man mit KNO_3 eine unreine Salpetersäure. Ohne daß man also die heutige Synthese der Schwefelsäure kannte, vermochte man dennoch nicht nur die Säure selbst, sondern auch Umsetzungsprodukte und damit neue Stoffe herzustellen. Noch im letzten Jahrzehnt des verflossenen Jahrhunderts gewann man die rauchende Schwefelsäure ausschließlich nach diesem Verfahren. Einige Fabriken befanden sich am Rande des Harzes, weil hier Eisenvitriol aus Kupferkies, $CuFeS_2$, als Abfall entstand. Die Säure nannte man darum vielfach **Vitriolöl** oder auch **Nordhäuser Schwefelsäure**. Um das Jahr 1600 lieferte Libavius bereits eine eingehende Beschreibung der Schwefelsäure und zahlreicher schwefelsaurer Salze.

Im 18. Jahrhundert machte man die Beobachtung, daß Schwefelsäure entstand, wenn Schwefel zugleich mit Salpeter verbrannt wurde und Luftfeuchtigkeit Zutritt hatte. Dies ist der Anfang des heutigen **Bleikammerverfahrens**. Im Jahre 1758 kam in der Nähe von London die erste Schwefelsäurefabrik nach diesem Verfahren in Gang. Man nennt darum auch jetzt noch bisweilen die so hergestellte Säure „englische Schwefelsäure“ im Gegensatz zum Vitriolöl. Das **Kontaktverfahren** wurde in der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen von R. Knietsch entwickelt (1890–1895). Es ermöglichte die Gewinnung von hochkonzentrierter Säure und Schwefeltrioxyd auf einfache Weise und wirkte umwälzend in der chemischen Technik, die sich heute sehr häufig katalytischer Reaktionen bedient.

§ 38. Die schwellige Säure und ihre Salze. Natriumthiosulfat

1. *Verflüssigtes Schwefeldioxyd rötet Lackmus nicht und liefert mit Mg keinen Wasserstoff.*
2. *Eine wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd rötet Lackmus und löst Magnesium unter Wasserstoffentwicklung.*

3. Erhitzt man schweflige Säure, dann verliert sie ihren Geruch und ihre Bleichwirkung.
4. Neutralisiert man Natronlauge durch Einleiten von SO_2 , so erhält man nach dem Eindampfen ein weißes Salz von der Formel Na_2SO_3 .

Die Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser enthält neben viel freiem, physikalisch gelöstem SO_2 eine Säure von der Formel H_2SO_3 : **schweflige Säure**. Diese Säure ist in wasserfreiem Zustand nicht bekannt, da sie beim Versuch ihrer Herstellung zerfällt. Ihre Zusammensetzung konnte nur aus der ihrer Salze erschlossen werden. Außer der schwefligen Säure kennt der Chemiker noch eine ganze Anzahl Säuren, die im reinen Zustand nicht hergestellt werden können und deren Existenz deshalb nur aus ihren Salzen gefolgert werden kann (z. B. Kohlensäure, Kieselsäure).

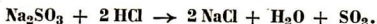
Die schweflige Säure ist zweibasisch, bildet also zwei Reihen von Salzen: **Sulfite** und **Bisulfite**.

Beispiele: Na_2SO_3 , NaHSO_3 .

Schweflige Säure dient als Bleichmittel. Wegen ihrer keimtötenden Wirkung benutzt man sie zum Keimfreimachen von Fässern (Ausschwefeln), Süßmostflaschen u. a.

Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ist in vielen photographischen Entwicklern enthalten, um sie vor Oxydation zu schützen (Na_2SO_3 bindet den Sauerstoff der Luft zu Na_2SO_4). **Natriumbisulfit**, NaHSO_3 , riecht nach Schwefeldioxyd. Es wird in der Photographie zum Ansäuern des Fixierbades gebraucht. (Saurer Fixierbad unterbricht die Wirkung des noch in der Schicht enthaltenen basischen Entwicklers.)

5. Übergießt man ein Sulfit mit Salz- oder Schwefelsäure, so entweicht SO_2 :



6. Man kocht Natriumsulfitlösung längere Zeit mit Schwefelpulver und filtriert. Gibt man Salzsäure zum Filtrat, so entweicht SO_2 , und Schwefel scheidet sich aus.

Natriumsulfit addiert Schwefel und wird zu **Natriumthiosulfat**¹⁾, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Sulfat, in dem ein O-Atom durch ein S-Atom ersetzt ist). Das Salz kristallisiert mit 5 Molekülen Wasser ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$).

Aufgaben

- Schwefelwasserstoffwasser verliert beim Stehen an der Luft seinen Geruch, und ein Schwefelabsatz bildet sich. Erklärung?
- Messinghähne werden unter Gummischläuchen allmählich schwarz. Erklärung?
- Wieviel Liter SO_2 können aus 1 l O_2 entstehen?
- Stelle die Zahlenwerte in § 32 in einer Kurventafel dar!

1) théion (griech.) = Schwefel

5. Wieviel t Eisenkies sind theoretisch für 1 t 100%ige Schwefelsäure erforderlich?
6. Aus 5 kg 93%iger Schwefelsäure soll 20%ige Säure durch Verdünnen hergestellt werden. Wieviel kg davon erhält man?
7. Ermittle durch graphische Interpolation die Dichte von 70%iger Schwefelsäure (s. § 35)!
8. Wieviel %ig ist die Säure, die man durch Vermischen von 100 g reiner Schwefelsäure und 50 g Wasser erhält? Berechne aus der Dichte das Volumen der konzentrierten und verdünnten Säure! Wie ändert sich der Raumanpruch beim Verdünnen?
9. Welchen Schluß kann man aus den Angaben in § 36 über das Verhalten von oberflächlich anstehendem Gipsstein in der Natur ziehen?
10. Berechne aus der Löslichkeitsangabe für SO_2 in § 31, wieviel Gew.-% die Lösung enthält!

V. Die Elementfamilie der Halogene

§ 39. Die Eigenschaften der Halogene

Zu den Halogenen gehören die Grundstoffe Fluor, F (19,00), Chlor, Cl (35,457), Brom, Br (79,916) und Jod, J (126,92).

Die physikalischen Eigenschaften von Chlor, Brom und Jod werden festgestellt: Farbe, Zustandsform, Geruch (Vorsicht!), Löslichkeit.

Das **Fluor** ist ein schwach gelbliches Gas. **Chlor** ist ebenfalls ein Gas, das etwa 2,5 mal so schwer wie Luft ist. Es ist gelbgrün gefärbt und hat einen eigentümlichen Geruch. Es reizt die Atmungsorgane und wirkt zerstörend auf die Lungengewebe. Enthält die Luft 0,01% Chlor, so kann längere Einatmung bereits zum Tode führen. Chlor läßt sich leicht verflüssigen, da seine kritische Temperatur erst bei $+144^\circ$ liegt. 1 l Wasser löst bei 20° 2,26 l des Gases auf. Die grüne Lösung heißt Chlorwasser. Das Chlormolekül ist 2atomig: Cl_2 .

Das **Brom** ist eine dunkle rotbraune Flüssigkeit, die leicht zu einem braunen Dampf verdunstet. Es riecht ähnlich wie Chlor und wirkt ebenfalls heftig auf die Atmungsorgane ein. In 100 g Wasser lösen sich bei 20° 3,55 g Brom auf (Bromwasser). Das flüssige Brom wirkt auf der Haut sehr stark ätzend. Der Bromdampf enthält 2atomige Moleküle.

Jod ist ein dunkelvioletter, metallisch glänzender Stoff, der in Blättchen kristallisiert. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur, besser beim Erhitzen, vergast es. Joddampf ist violett gefärbt und hat die Formel J_2 . Jod löst sich schwer in Wasser (0,02%), leicht aber in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, und zwar mit violetter Farbe, sowie in einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid. Die alkoholische Lösung ist braun; sie wird in der Medizin als Desinfiziens verwendet und heißt **Jodtinktur** (10% ig). Joddampf riecht chlorähnlich und ruft Katarrhe der Atmungsorgane (Jodschnupfen) hervor. Stärkekleister wird noch durch sehr verdünnte (wäßrige) Jodlösung blau gefärbt. Man benutzt Stärke deshalb als Prüfmittel auf Jod und umgekehrt.

Die Tafel der physikalischen Eigenschaften zeigt ein Ansteigen der Zahlenwerte mit steigendem Atomgewicht.

Physikalische Eigenschaften der Halogene

Element	Atomgewicht	Schmelzpunkt ° C	Siedepunkt ° C	Litergewicht des gasförmigen Elements g/l	Dichte des flüssigen Elements g/cm ³	Farbe des gasförmigen Elements
F	19,00	- 218	- 188	1,7	1,11	schwach grün
Cl	35,457	- 100,5	- 34,1	3,2	1,56	grün
Br	79,916	- 7,3	+ 58	7,1	3,14	rotbraun
J	126,92	+ 113,6	+ 183	12,5	4,93 in festem Zustand	violett

§ 40. Das Vorkommen der Halogene

Die Halogene treten in der Natur nur in Verbindungen auf. **Chlor** ist das weitaus häufigste Halogen. Im Meerwasser ist es zu rund 2% in Form von Chloriden (vor allem Kochsalz) enthalten. Gewaltige Mengen des Grundstoffs hat die Natur in den Salzlagern, die aus eingedunsteten Meeren entstanden sind, aufgespeichert.

Brom ist viel seltener. Das Meerwasser enthält in Gestalt von Verbindungen 0,007% davon. Bei der Verarbeitung der Kalium-Magnesium-Salze der Salzlagern auf Kalidüngemittel entstehen Restlaugen, in denen das Brom als $MgBr_2$ angereichert ist (3 kg/m³).

Auch das **Jod** ist in gebundener Form ein Bestandteil des Meerwassers, aber darin nur in Spuren vorhanden. Trotzdem vermögen gewisse Tange Jodverbindungen in ihrem Körper zu speichern, so daß Tangasche als Rohstoff für seine Gewinnung dienen kann, wie dies seit 100 Jahren an den Küsten Schottlands, der Normandie und Bretagne der Fall ist. Für den menschlichen Organismus ist Jod ein wichtiger Bestandteil gewisser Aufbaustoffe. Jodmangel ruft Erkrankungen der Schilddrüse hervor. Auch in Gesteinen, Grundwässern, ja sogar in der Luft ist durch umfangliche Untersuchungen das Jod in geringen Spuren nachgewiesen worden. Es ist fast überall vorhanden. Wichtigster Rohstoff für seine Darstellung sind die Endlaugen von der Chilesalpetergewinnung. Der Rohsalpeter enthält nämlich 0,006–0,38% Jod. Haupthersteller von Jod ist Chile.

Fluorverbindungen sind ebenfalls weit verbreitet. Für die Gewinnung des Fluors kommt nur der Flußspat, CaF_2 , in Frage, der als Kluftmineral in der Natur auftritt. Unsere Zähne enthalten kleine Mengen Fluorverbindungen.

Das Chlor¹⁾ ist von Scheele (§ 26) 1774 entdeckt worden. Den Anschauungen der damals herrschenden Phlogistontheorie entsprach es, daß er den neuen Stoff „dephlogistierte Salzsäure“, d. h. Salzsäuregas, dem der brennbare Anteil (H) entzogen war, nannte. Die Bezeichnung Chlor stammt von dem Engländer Davy (1810). Das Brom²⁾ fand der Franzose Balard (1826) in der Mutterlauge, die bei der Gewinnung des Kochsalzes an der Küste des Mittelländischen Meeres zurückblieb. Die Entdeckung des Jods³⁾ verdanken wir ebenfalls einem französischen Forscher. Courtois stellte es 1811 aus Tangasche, die zum Bereiten der Soda diente, her. Die ätzende Wirkung eines Gemisches aus Flußspat und Schwefelsäure auf Glas war dem Nürnberger Schwankhard schon 1670 bekannt. Scheele entdeckte den Fluorwasserstoff. Das freie Fluor wurde von dem Franzosen Moissan 1886 zuerst hergestellt, während die Eigenschaften des Fluorwasserstoffes von seinen Landsleuten Gay-Lussac und Thenard bereits um 1800 genauer beschrieben wurden. Der Flußspat⁴⁾ dient in den Metallhütten zum Leichtflüssigmachen der Schlacken.

§ 41. Die Salzlager

Deutschland ist reich an Salzlagern. Man unterscheidet die kalifreien und die wirtschaftlich wichtigeren kaliführenden Salzlager.

Über den Aufbau der Salzlager geben die schematischen Profile der Abb. 24 Aufschluß. Sie lehren uns, daß zwei Salzfolgen verschiedenen Alters zu unterscheiden sind. Jede besteht in den tieferen Lagen aus Anhydrit, darüber folgt Steinsalz. Das Steinsalz wird von Kalisalz zugedeckt, oder Kaliflöze sind ihm eingeschaltet. Die wichtigsten Mineralien dieser Salzlager sind:

Anhydrit	CaSO_4
Steinsalz	NaCl
Sylvin	KCl
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Carnallit	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kainit	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

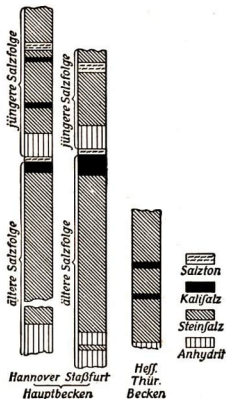


Abb. 24 Normalprofile durch die deutschen Salzlager

Salzgehalt des Meerwassers (g in 1000 g Meerwasser)

Säurereste	Metalle	Salze	
Cl 19,47	Na 11,2	Natriumchlorid	27,95
		Magnesiumchlorid	3,31
Br 0,07	K 0,27	Kaliumchlorid	0,57
		Bromverbindungen	0,05
SO ₄ 2,83	Mg 1,33	Magnesiumsulfat	2,24
		Kalziumsulfat	1,38
CO ₃ 0,05	Ca 0,41	Kalziumbikarbonat	0,04
			35,64

1) chlorós (griech.) = grün 2) brómos (griech.) = Gestank
 3) ioéides (griech.) = violett, nach der Farbe des Joddampfes 4) flúere (lat.) = fließen
 4 [6005]

Die Salzlager enthalten dieselben Metalle und Säurereste, die auch im Meerwasser (s. o. Tab.) auftreten. Die Annahme liegt daher nahe, daß die Salzlager durch Eindunstung eines vom offenen Weltmeer abgetrennten Meeresbeckens entstanden sind. Die große Mächtigkeit der Salzlager (mehrere hundert Meter) verlangt aber die weitere Annahme, daß dieses Meeresbecken anfangs nicht vollständig vom Weltmeer abgeschlossen war, sondern durch eine seichte Meeresstraße mit ihm in Verbindung stand. Eine vom Meer überspülte Barre ermöglichte das Nachströmen von frischem Wasser in das Becken im gleichen Maße, in dem die Verdunstung stattfand, und verhinderte das Zurückfließen der angereicherten Salzlösung.

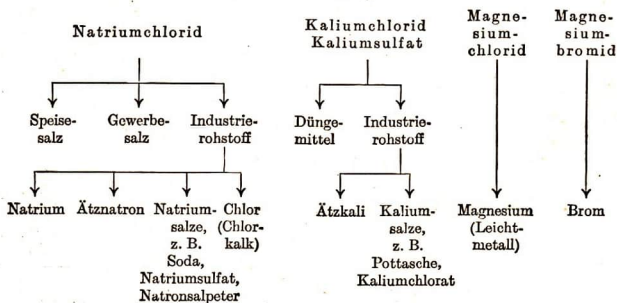
Die Salzlager liefern Steinsalz für den Bedarf der chemischen Industrie und des Gewerbes sowie für die menschliche Ernährung. Als Speisesalz dient vornehmlich jüngeres Steinsalz (Staßfurt: 97% NaCl, 1,5% CaSO₄, 0,5% Mg-Salze, 1% H₂O). Oft löst man das Salz unterirdisch auf, pumpt die Sole hoch und dampft sie ein. Man erhält so auch aus unreineren Teilen gutes Salz (Siedesalz). Die Salzgewinnung aus natürlichen Solen hat keine große Bedeutung mehr.

Wirtschaftlich noch wichtiger als das Steinsalz sind die Kalisalze, die als Düngemittel unentbehrlich sind. Kainit- und Sylvingesteine können unmittelbar als Düngemittel verwendet werden. Die Carnallitgesteine muß man auf Kaliumchlorid verarbeiten.

Im Handel erhältlich sind: Kainit (12—15% K₂O), Kalidüngesalze (mit 20, 30 und 40% K₂O), Chlorkalium (50% K₂O) schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat, 50% K₂O, für Kulturen, die Chlor nicht vertragen, z. B. Tabak). Unter Kali versteht man unreines Kaliumchlorid. Der Gehalt an Kalium wird bei den Düngesalzen als K₂O gerechnet angegeben, obwohl, außer dem Sulfat, diese Salze gar kein K₂O enthalten.

Die Magnesiumverbindungen haben große Bedeutung für die Herstellung des Leichtmetalls Magnesium erlangt.

Die deutschen Salzlager liefern



§ 42. Halogenide

1. In einem Glasrohr leitet man trockenes Chlor über erhitztes Eisen. Unter Aufglühen entsteht Eisenchlorid, FeCl_3 , das an die kalte Wand sublimiert.
2. In einem Kugelrohr läßt man Chlor auf erhitztes Quecksilber einwirken. Es bildet sich ein Sublimat von weißem Quecksilberchlorid, HgCl_2 .
3. Chlorwasser löst ein Goldblatt zu Goldchlorid, AuCl_3 .
4. Hält man Stanniol in Bromdampf, so bildet sich unter Aufglühen Zinnbromid, SnBr_4 .
5. Bromwasser wird durch Zinkstaub unter Bildung von Zinkbromid, ZnBr_2 , entfärbt.
6. Aus Quecksilber- und Joddampf entsteht rotes Quecksilberjodid, HgJ_2 , das in der Hitze gelb wird.
7. Ein Gemenge von Zinkstaub und Jodpulver (etwa gleiche Gewichtsmengen) vereinigt sich, wenn ein Tropfen Wasser dazukommt, unter Wärmeentwicklung zu Zinkjodid, ZnJ_2 .

Die Halogene vereinigen sich leicht mit Metallen zu Halogeniden.

8. In einen mit Chlor gefüllten Zylinder taucht man ein Stielöffelchen mit etwas gelbem Phosphor. Unter Feuererscheinung entsteht ein Gemisch von PCl_3 und PCl_5 .

Auch mit Nichtmetallen verbinden sich die Halogene.

9. In Kaliumbromid- und Kaliumjodidlösung leitet man Chlor. Es scheidet sich Brom bzw. Jod aus.
10. Zu Kaliumjodidlösung gießt man Bromwasser. Die Flüssigkeit wird dunkler von ausgeschiedenem Jod. Mit Chloroform schüttelt man das Jod aus.

Chlor verdrängt das Brom und das Jod, Brom das Jod aus den betreffenden Halogeniden.

Die Affinität der Halogene zu Metall nimmt in der Reihe Cl, Br, J ab:



Dieses Verhalten wird in der Technik zur Darstellung von Brom und Jod benutzt.

§ 43. Die Elektrolyse der Halogenide und ihre technische Bedeutung

1. In dem Gerät der Abb. 25 elektrolysiert man mit Gleichstrom eine Kochsalzlösung. An der Kathode entweicht Wasserstoff. Aus dem Anodenraum strömt Chlor. Die Kathodenflüssigkeit reagiert basisch.

Kochsalz wird bei der Elektrolyse seiner Lösung in Chlor und Natrium gespalten. Das Natrium reagiert sofort mit dem Lösungswasser, wobei Natriumhydroxyd und Wasserstoff entstehen:

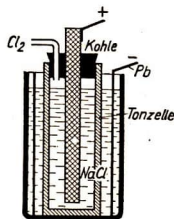
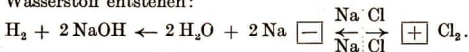


Abb. 25
Elektrolytischer
Chlorzwickler

2. *Elektrolysiert man im U-Rohr (Abb. 26) Kaliumbromid- und Kaliumjodidlösung, so erhält man an der Kathode Wasserstoff und Kalilauge, an der Anode Brom bzw. Jod.*

Die Elektrolyse der Halogenide benutzt man in der Technik zur Darstellung der Halogene. Insbesondere wird das Chlor heute ausschließlich auf diesem Wege hergestellt. Die **Kochsalzelektrolyse liefert Chlor, Natronlauge und Wasserstoff**. Sie hat wegen der Wichtigkeit ihrer Erzeugnisse für die chemische Industrie große Bedeutung gewonnen.

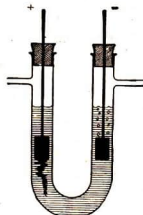


Abb. 26
Elektrolytische Darstellung
von Brom und Jod

§ 44. Die Synthese der Halogenwasserstoffe

1. *Ein Prüfglas wird mit einem Gemenge von gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff gefüllt und verschlossen. Beleuchtet man es in einem Standzylinder mit Blitzlicht, so wird es durch eine heftige Explosion zertrümmert (Vorsicht!).*
2. § 10, Versuch 1.

Chlor verbindet sich leicht mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Diese Vereinigung wird außer durch Erwärmen auch durch Belichten bewirkt: **Photosynthese**. Ein Gemenge aus Chlor und Wasserstoff ist ein gefährliches Knallgas (Chlorknallgas):



Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das an der Luft durch Verdichten von Wasserdampf Nebel bildet. In Wasser ist er sehr leicht löslich (1 l H₂O löst bei 20° 450 l HCl). Die Lösung rötet Lackmus und ist eine starke Säure: **Salzsäure**.

3. *Leitet man Wasserstoff durch eine mit etwas Brom beschickte Waschflasche, so kann man, nachdem die Luft verdrängt ist, das austretende Gasgemenge entzünden, ohne daß eine Explosion eintritt. Aus der Flamme steigt ein farbloses, stechend riechendes Gas auf, das Nebel bildet und Lackmus rötet: Bromwasserstoff.*

Bromwasserstoff entsteht ebenfalls durch unmittelbare Vereinigung aus den Grundstoffen, doch verbindet sich Brom mit Wasserstoff viel weniger heftig als Chlor. Seine Affinität zu Wasserstoff ist, wie auch die Bildungswärme zeigt, viel kleiner als die des Chlors:



4. *In einer Glasröhre (Abb. 27) leitet man Wasserstoff über Jod und erhitzt die Röhre zwischen dem Jod und der Mündung. Erwärmt man jetzt das Jod, so entweicht ein nebelbildendes Gas, das Lackmus rötet: Jodwasserstoff. Erhitzt man zu stark, so treten Joddämpfe aus, weil der Jodwasserstoff wieder zerfällt.*

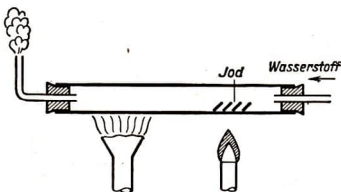
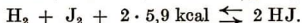


Abb. 27 Bildung und Zerfall des Jodwasserstoffs

Jod verbindet sich mit Wasserstoff zu Jodwasserstoff. Leichter Zerfall und negative Bildungswärme ($-5,9$ kcal) weisen auf geringe Affinität hin:



Die Affinität der Halogene zu Wasserstoff nimmt in der Reihe Cl, Br, J ab.

§ 45. Die Oxydierbarkeit der Halogenwasserstoffe

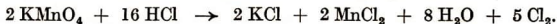
1. Aus Kochsalz und konz. Schwefelsäure entsteht Chlorwasserstoff.
2. Wirkt Schwefelsäure auf Kaliumbromid ein, so wird Bromwasserstoff frei. Daneben bilden sich Brom und Schwefeldioxyd (Farbe, Geruch!).
3. Benutzt man Kaliumjodid, so läßt sich nur wenig Jodwasserstoff nachweisen, dagegen entstehen Jod und Schwefelwasserstoff (Farbe! Geruch!).

Schwefelsäure wirkt auf Halogenide unter Bildung der Halogenwasserstoffe ein. Der Bromwasserstoff wird durch konzentrierte Schwefelsäure zu Brom oxydiert, wobei die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert wird. Jodwasserstoff reduziert die Schwefelsäure sogar zu Schwefelwasserstoff:



4. Durch Auftropfen von Salzsäure auf Kaliumpermanganat erhält man Chlor.

Chlorwasserstoff wird erst durch stärkere Oxydationsmittel angegriffen. Im Laboratorium stellt man durch Oxydation von HCl mittels Kaliumpermanganat Chlor her. Die Gleichung für diesen Vorgang lautet:



Die Oxydierbarkeit der Halogenwasserstoffe, d. h. die Affinität der Halogene zu Sauerstoff, nimmt in der Reihe Cl, Br, J zu, was im Einklang mit den Ergebnissen in § 44 steht.

§ 46. Die Salzsäure und ihre Salze

Die Lösung des Chlorwasserstoffs in Wasser heißt Salzsäure. Im Handel erhält man rauchende (37%), konzentrierte (20–25%), verdünnte (10%) und rohe Salzsäure (30%), die durch FeCl_3 und andere Verunreinigungen gelb gefärbt ist.

Zur Darstellung der Salzsäure wurde früher Chlorwasserstoff ausschließlich aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen. Die Reaktion vollzieht sich in 2 Stufen:



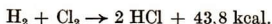
Nach der älteren Arbeitsweise läßt man die beiden Vorgänge sich in verschiedenen Reaktionsräumen abspielen, den ersten, der bei geringer Erwärmung verläuft, in geschlossenen Blei- oder Eisenschalen, den zweiten in Muffeln bei Glühhitze. Nach einer abgeänderten Arbeitsweise kann Salzsäure in nur einem Arbeitsgang durch Einwirken von Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf auf NaCl bei 400° erzeugt werden.

Der entweichende Chlorwasserstoff durchströmt Absorptionsgefäße aus Steinzeug, durch die ein Wasserstrom in entgegengesetzter Richtung fließt, so daß das reichste Gas mit der stärksten Lösung in Berührung kommt. Die letzten Gasreste werden in einem Turm von entgegenrieselndem Frischwasser aufgenommen. Die Salzsäure ist eigentlich nur Nebenerzeugnis bei der Gewinnung von Natriumsulfat, das in der Glasindustrie in großen



Abb. 28 Helft Unfälle verhüten!

Mengen gebraucht wird. In Deutschland benutzt man zur Herstellung von Natriumsulfat das Magnesiumsulfat der Salzlager (doppelte Umsetzung mit Steinsalz); man spart dadurch die Schwefelsäure. Salzsäure gewinnt man auch synthetisch aus dem Chlor und dem Wasserstoff der Kochsalzelektrolyse:

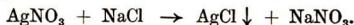


Salzsäure wirkt stark ätzend. Bei ihrer Verwendung im Haushalt ist deshalb besondere Vorsicht geboten. Allzuoft ist schon dadurch schweres Unheil geschehen, daß Salzsäure versehentlich getrunken worden ist, weil der Inhalt der Flasche nicht genügend gekennzeichnet war. Es ist daher den Händlern verboten, Salzsäure etwa in Bier- oder Weinflaschen

zu verkaufen. Salzsäure darf nicht an Kinder unter 14 Jahren abgegeben werden. Man sollte nie Chemikalien in Flaschen oder Gefäße füllen oder darin aufbewahren, die üblicherweise für Getränke oder Lebensmittel benutzt werden. Jede Flasche sollte ein gut lesbares Schild tragen. Ätzende, feuergefährliche und giftige Stoffe sind sorgfältig aufzubewahren (Abb. 28).

1. Verschiedene Metalle (Mg , Zn , Fe) werden in Salzsäure gelöst und die Lösungen zur Kristallisation eingedampft.
2. Desgleichen verschiedene Metalloxyde (MgO , ZnO , CuO).
3. Zu Basen (KOH , NaOH , NH_4OH) gibt man so viel Salzsäure, daß Neutralisation eintritt, und dampft ein.
4. Salzsäure löst Marmor (CaCO_3) unter Bildung von CaCl_2 und Freiwerden von CO_2 .
5. Zu Salzsäure und Chloridlösungen fügt man Silbernitratlösung hinzu. Es entsteht jeweils ein Niederschlag von Silberchlorid, AgCl , der sich in Salpetersäure nicht löst.

Die Salze der Salzsäure heißen Chloride. Sie können entstehen, wenn Salzsäure auf bestimmte Metalle, Metalloxyde und Metallhydroxyde einwirkt. Chloride bilden sich auch, wenn man Karbonate mit Salzsäure behandelt. Dabei verdrängt die Salzsäure die Kohlensäure. Unlösliche Chloride entstehen durch doppelte Umsetzung:



Chloride entstehen ferner durch Synthese aus den Grundstoffen (s. § 42). Ähnlich wie Salzsäure verhalten sich die wäßrigen Lösungen von Brom- und Jodwasserstoff.

§ 47. Die Flußsäure und das Fluor

1. Im Prüfglas läßt man konz. Schwefelsäure auf Flußspatpulver (CaF_2) einwirken.
2. Eine Glasplatte überzieht man mit Wachs und schreibt darauf. Die Schriftzüge werden mit Flußsäure eingepinselt. (Vorsicht! Flußsäure ätzt und gibt sehr schmerzhaft, schwer heilende Wunden.) Nach einigen Minuten spült man gut ab, trocknet und entfernt das Wachs durch Abschmelzen.

Ähnlich wie die anderen Halogenwasserstoffe entsteht Fluorwasserstoff, wenn Schwefelsäure auf ein Fluorid, z. B. Flußspat, einwirkt. Die wäßrige Lösung heißt Flußsäure; sie ätzt Glas und muß daher in Guttapercha- oder Paraffinflaschen aufbewahrt werden.

Aus verflüssigtem wasserfreiem Fluorwasserstoff hat Moissan 1886 das Fluor durch Elektrolyse hergestellt. Heute elektrolysiert man geschmolzenes Kaliumbifluorid KHF_2 . Das Fluor ist ein gelbgrünes Gas, das eine sehr viel größere Affinität zu Wasserstoff hat als das Chlor. Wasser und organische Wasserstoffverbindungen werden durch Fluor zersetzt.

§ 48. Maßanalyse

1. Einen 100-cm^3 -Meßkolben (Abb. 29) stellen wir zu rund $\frac{1}{3}$ mit destilliertem Wasser gefüllt auf die Waage, tarieren genau aus und leiten so lange trockenen Chlorwasserstoff auf das Wasser, bis die Gewichtszunahme genau $3,65\text{ g}$ ($= \frac{1}{10}$ mol HCl) beträgt. Nach halbstündigem Stehen (Temperaturausgleich) füllen wir bis zur Marke mit dest. Wasser auf.



Abb. 29
Meßkolben

Salzsäure, die in 1 Liter 1 mol HCl ($36,5\text{ g}$) enthält, heißt Normalsalzsäure, $n\text{-HCl}$. Entsprechend nennt man eine Lösung, die 1 mol NaOH (40 g) im Liter enthält, Normalnatronlauge, $n\text{-NaOH}$. Normalnatronlauge kann nicht durch einfaches Abwiegen und Lösen hergestellt werden, da Natriumhydroxyd Feuchtigkeit anzieht.

2. Man löst $4,5\text{ g NaOH}$ zu 100 cm^3 Lösung und bestimmt den Gehalt durch Titrieren. Mit einer Pipette (Abb. 30a) entnimmt man 10 cm^3 der Lösung, setzt einige Tropfen Lackmuspflanzung hinzu und läßt in einem Becherglas so lange $n\text{-HCl}$ aus einer Bürette (Abb. 30b) dazufließen, bis Neutralisation eingetreten ist. Dann berechnet man, wieviel cm^3 Wasser der Lösung noch zuzufügen sind, damit sie genau normal wird.

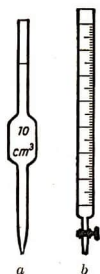


Abb. 30
a Pipette
b Bürette

Beispiel: Zur Neutralisation von $10\text{ cm}^3\text{ NaOH}$ waren $10,9\text{ cm}^3\text{ n-HCl}$ nötig. Diese enthalten $0,0109\text{ mol HCl}$ und neutralisieren auch $0,0109\text{ mol NaOH}$ ($\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$), das sind $0,0109 \cdot 40 = 0,436\text{ g NaOH}$. In dem Lösungsrest von 90 cm^3 sind also $9 \cdot 0,436 = 3,924\text{ g NaOH}$ enthalten. Aus $40 : 1000 = 3,924 : x$ berechnet man die Menge Normalnatron-

lange, in der 3,924 g NaOH enthalten sein müssen. $x = 98,1 \text{ cm}^3$. Zu den 90 cm^3 sind also noch $8,1 \text{ cm}^3$ Wasser mit der Burette hinzuzufügen, damit die Lösung normal wird.

Normallösungen werden in der **Maßanalyse** zum **Titrieren** gebraucht. Den Endpunkt der Reaktion (Neutralisation) erkennt man mit Hilfe von **Indikatoren**¹⁾. Zur Feststellung des Neutralpunktes eignet sich Lackmus wenig, da der Farbumschlag nicht sehr scharf ist. Man benutzt besser Methylorange (sauer: rot, basisch: gelb) oder Phenolphthalein (sauer: farblos, basisch: rot).

Beispiel: Der Gehalt einer Schwefelsäure soll bestimmt werden. 10 cm^3 der Säure verbrauchen $13,6 \text{ cm}^3$ n-Natronlauge ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$). 2 mol NaOH neutralisieren 1 mol H_2SO_4 . Die titrierte Schwefelsäure enthält also $\frac{1}{2} \cdot 0,0136 \text{ mol} = \frac{1}{2} \cdot 0,0136 \cdot 98 \text{ g} = 0,67 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ in 10 cm^3 . (Mit Hilfe der Dichte läßt sich daraus auch der Gehalt in Gew.-% ermitteln.)

Normalschwefelsäure enthält nur ein halbes Mol H_2SO_4 im Liter, da diese Säure zweibasisch ist.

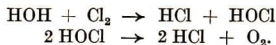
Eine Normallösung enthält im Liter 1 Grammäquivalent des gelösten Stoffes.

Stoff	1 mol abgerundet	1 Grammäquivalent
HCl	36,5 g	36,5 g
HNO ₃	63,0 g	63,0 g
KOH	56,1 g	56,1 g
NaOH	40,0 g	40,0 g
H ₂ SO ₄	98,0 g	49,0 g
Ca(OH) ₂	74,1 g	37,0 g
H ₃ PO ₄	98,0 g	32,7 g
NaCl	58,5 g	58,5 g

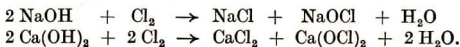
§ 49. Sauerstoffverbindungen des Chlors

1. Läßt man eine mit Chlorwasser gefüllte Röhre am Licht einige Tage stehen, so sammelt sich Sauerstoff darin an.
2. Chlor wird von Natronlauge gebunden.
3. Elektrolysiert man in einem Becherglas zwischen eng gestellten Kohlestäben Kochsalzlösung, so tritt nur wenig Chlor aus, da die Hauptmenge von der gleichzeitig gebildeten Natronlauge gebunden wird.
4. In eine mit Chlor gefüllte Flasche bringt man gelöschten Kalk. Das Chlor verschwindet.

Mit Wasser bildet das Chlor im Licht unterchlorige Säure, HOCl, die leicht Sauerstoff abspaltet:

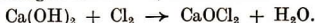


Basen binden das Chlor unter Bildung unterchlorigsaurer Salze: **Hypochlorite**. Daneben bilden sich Chloride:



1) indicátor (lat.) = Anzeiger

Die Flüssigkeit, die aus Chlor und Natronlauge beim Einleiten oder bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung entsteht, heißt **Bleichlauge**. Aus festem gelöschtem Kalk und Chlor bildet sich **Chlorkalk**, der in Fässern oder in paraffinierten Papierpackungen in den Handel kommt:



Die Bauformel des CaOCl_2 hat folgendes Aussehen: $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$.

5. In drei Gläser mit Bleichlauge bringt man je einen Tropfen Lackmuslösung. In das zweite Glas gibt man etwas Salzsäure, durch das dritte leitet man Kohlendioxyd. Bleichung tritt in 2 und 3 sofort, in 1 erst nach längerer Zeit ein. Dasselbe beobachtet man an Chlorkalklösung.

Bei Gegenwart einer Säure (die Kohlensäure der Luft genügt) wirken Hypochloritlösungen bleichend. Die einwirkende Säure setzt unterchlorige Säure in Freiheit; diese spaltet „atomaren“ Sauerstoff (§ 27, § 28) ab, der Bleichwirkung auslöst.

6. Zwei Standzylinder, von denen der eine etwas konz. Schwefelsäure, der andere etwas Wasser enthält, füllt man mit Chlor und verschließt mit Korken, an denen Lackmustrreifen hängen. In Zylinder 2 tritt Bleichung ein, in Zylinder 1 nicht. Trockenes Chlor bleicht nicht. Feuchtes Chlor bleicht, (Abb. 31)

Die Bleichwirkung des Chlors beruht auf der Bildung und dem Zerfall von unterchloriger Säure.

7. Wird eine gesättigte Kaliumchloridlösung längere Zeit zwischen eng gestellten Kohlelektroden elektrolysiert, so scheiden sich beim Erkalten der dabei warm gewordenen Lösung blättchenförmige Kristalle von Kaliumchlorat, KClO_3 , aus, das aus dem zunächst gebildeten Kaliumhypochlorit entsteht.

Beim Erhitzen gehen die Hypochlorite durch Selbstoxidation in Chlorate über:



8. Sehr wenig KClO_3 wird in einer Reibschale zerrieben, dann streut man etwas Schwefelpulver ein. Beim Reiben hört man ein Knattern (Vorsicht! Nur Lehrerversuch).

9. Sehr wenig roten Phosphor mischt man auf Papier mittels einer Federfahne mit etwas KClO_3 . Das Gemisch wickelt man in Papier und schlägt auf dem Amboß mit dem Hammer darauf. Heftiger Knall (Größte Vorsicht! Nur Lehrerversuch).

Kaliumchlorat gibt leicht Sauerstoff ab (§ 33). Man verwendet es zum Gurkeln und in Zahnpasten. Es ist giftig (nicht schlucken!). Gemische von Kaliumchlorat und brennbaren Stoffen sind explosiv. Ihre Handhabung erfordert äußerste Vorsicht. Aus Schwermetallsulfiden und Kaliumchlorat bestehen die Köpfe der Streichhölzer. Natriumchlorat, NaClO_3 , in 1 bis 2%iger Lösung ist ein gutes Unkrautbekämpfungsmittel.

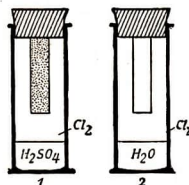


Abb. 31
Trockenes Chlor bleicht nicht

Den Chloraten liegt die **Chlorsäure**, HClO_3 , zugrunde, deren Anhydrid die Formel Cl_2O_3 hat. In ihm tritt das Chlor 5wertig gegen Sauerstoff auf. Die sauerstoffreichste Säure des Chlors ist die Perchlorsäure HClO_4 ; ihr Anhydrid ist das Chlorheptoxyd Cl_2O_7 .

Brom und Jod bilden entsprechende Sauerstoffverbindungen. Die Hypobromite verwandeln sich sehr rasch in Bromate. Bei Hypojoditen geht die Umwandlung so rasch, daß sie nicht längere Zeit haltbar sind. Das Jod des Chilesalpeters liegt als Jodat vor.

§ 50. Die Elementfamilie der Halogene

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die vier Halogene sowohl in ihrem chemischen Verhalten als auch in ihren Verbindungen erhebliche Ähnlichkeit besitzen (s. Tab. in § 39). Die hervorstechendsten Merkmale sind die folgenden: Im gasförmigen Zustand sind sie gefärbt; ihr Farbton vertieft sich mit steigendem Atomgewicht. Sie zeichnen sich durch ähnlichen Geruch aus. Stellt man sie nach wachsendem Atomgewicht zusammen (Tab. § 39), so sind sie auch nach Dichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt geordnet. Gegen Wasserstoff und Metall sind sie einwertig, während sie in ihren Sauerstoffverbindungen mit höherer Wertigkeit auftreten (bis 7wertig). Die Affinität gegen Wasserstoff nimmt, wie aus den Versuchen in §§ 44 und 45 hervorgeht, mit steigendem Atomgewicht ab. Die Metallhalogenide haben Salznatur. Die meisten davon sind in Wasser löslich. Eine Ausnahme bilden AgCl , AgBr und AgJ (§ 124). Die Halogenide des Natriums und Kaliums kristallisieren alle in Würfeln.

Die Ähnlichkeit in dem physikalischen und chemischen Verhalten sowie die mit dem Atomgewicht parallelaufende stufenweise Änderung der Eigenschaften haben Veranlassung gegeben, die vier Grundstoffe F, Cl, Br, J als Glieder einer Familie zu betrachten.

Die Halogene bilden eine natürliche Elementfamilie.

Halogen heißt Salzbildner. Früher nahm man an, daß Salze aus Säureanhydrid und Basenanhydrid aufgebaut seien. Man schrieb statt Na_2SO_4 : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, statt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: $\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ usw. Die Halogenide nahmen damals eine Ausnahmestellung ein, weil die ihnen zugrunde liegenden Säuren, z. B. HCl , keine Sauerstoffsäuren sind und deshalb keine Anhydride besitzen.

Aufgaben

1. Wie groß ist das Litergewicht des Chlors bei 20° und 740 mm Hg?
2. Vergleiche die Löslichkeit von Brom und Chlor in Wasser in Gew.-%!
3. Mache dir eine Vorstellung von den im Ozean gelösten Salzmengen! (Wasserfläche: $360 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, mittlere Tiefe: 3800 m; § 41.)
4. Bei welcher Gelegenheit wird Jodtinktur verwendet?
5. Welche Kalidüngemittel werden in deiner Heimat benutzt? Preis? Menge je ha? Vergleiche den Preis des Kalidüngers mit dem Ernteerlös!
6. Versuche den jährlichen Kochsalzverbrauch eures Haushalts abzuschätzen!
7. Berechne den K_2O -Gehalt von reinem Kainit, Carnallit, Sylvin (s. § 41)!
8. Wieviel Liter Chlor von 20° braucht man, um aus Kaliumjodid 1 kg Jod freizumachen (s. § 42)?
9. Gib weitere Beispiele für durch Licht bewirkte chemische Reaktionen an (s. §§ 44, 49)!
10. Wozu verwendet man im Haushalt Salzsäure? Erkläre die Wirkung!
11. Erkläre das „Rauchen“ von starker Salzsäure an der Luft!
12. 5 cm^3 einer käuflichen Salzsäure erforderten zur Neutralisation 36,5 cm^3 n-NaOH. Wieviel Chlorwasserstoff sind in 100 cm^3 der verwendeten Säure enthalten?

VI. Die Alkalimetalle

§ 51. Alkalien. Alkalimetalle

Alkalien nannte man seit dem frühen Mittelalter die basisch wirkenden Stoffe Na_2CO_3 und K_2CO_3 , die man durch Auslaugen der Asche von Seepflanzen und von Holz erhielt. Natriumkarbonat wurde außerdem aus den ägyptischen Salzseen gewonnen. Bereits der griechisch-römischen Technik waren die beiden Stoffe bekannt; sie dienten unter anderem in der hochentwickelten römischen Glastechnik als Rohstoffe. Der Name stammt aus dem Arabischen: al kali bedeutet „das Ausgelaugte“. Aus den Karbonaten lernte man später durch Umsetzung mit Löschkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die Hydroxyde NaOH und KOH herzustellen, die wegen ihrer stark ätzenden Wirkung **Ätzalkalien** genannt wurden. Die Karbonate bezeichnete man im Gegensatz dazu als **milde Alkalien**. Die Lösungen der Alkalien nannte man **Laugen**: Natron- und Kalilauge.

Den Namen Lauge verwendet die heutige Technik auch zur Bezeichnung von Lösungen, die durch Herauslösen bestimmter Bestandteile aus festen Salzgemischen gewonnen werden. Die Bezeichnungen Endlauge oder Mutterlauge werden benutzt für den Lösungsrest, der nach dem beim Eindampfen erfolgten Auskristallisieren übrigbleibt.

Erst später erkannte man, daß die Ätzalkalien keine Grundstoffe sind. Davy stellte 1807 aus ihnen durch Elektrolyse die Metalle Kalium und Natrium dar. Chemisch nahe verwandt sind ihnen die Metalle Lithium, Li, Cäsium, Cs und Rubidium, Rb (Bunsen und Kirchhoff 1860/61). Li, Na, K, Rb, Cs bilden die Familie der Alkalimetalle. Die Verbindungen des Ammoniums haben große Ähnlichkeit mit denen der Alkalimetalle (s. S. 79).

Kalium und **Natrium** gehören zu den wenigen Elementen, die am Aufbau der festen Erdrinde in größerem Ausmaß beteiligt sind (s. § 18). Ihre Verbindungen haben eine hervorragende Bedeutung in der chemischen Technik gewonnen. Als Rohstoffe zu ihrer Gewinnung dienen fast ausschließlich die Mineralien der Salzlagerstätten (s. § 41). Das Kalium hat besondere Bedeutung im Leben der Pflanzen. Für die pflanzliche Ernährung wichtig ist die Tatsache, daß Kaliumsalze von den tonigen Verwitterungsmassen der Ackerböden festgehalten und so vor der Auswaschung bewahrt werden.

§ 52. Die Soda

Die Glasmacher, die Seifensieder und die Tuchmacher brauchten Alkalien. Die meiste Soda kam von der spanischen Küste, wo aus Meerestangen eine unreine Soda, Barilla genannt, gewonnen wurde. Die Stadt Alicante führte 1812 für $\frac{1}{2}$ Mill. Taler davon aus. K_2CO_3 wurde aus Holzasche vor allem in den waldreichen Ländern Nordosteuropas gewonnen und unter dem Namen Pottasche gehandelt. Haupthandelsplätze waren um 1500 Hamburg, Lübeck und Danzig. Die letztgenannte Stadt versandte jährlich rund 7000 Faß Pottasche und rund 25 000 Faß rohe Holzasche. Vor allem durch das Aufblühen der Baumwollbearbeitung wuchs

im 18. Jahrhundert der Bedarf an Alkalien zum Waschen der Garne und Gewebe so stark an, daß nach neuen Verfahren zu ihrer Gewinnung gesucht werden mußte. 1775 schrieb die Französische Akademie einen Preis von 12 000 Livres aus für die Darstellung von Soda aus Kochsalz. Leblanc löste um 1790 diese Aufgabe. Technisch ausgenutzt wurde das Verfahren schließlich in England; die Herstellung von Soda war dort gewissermaßen ein Anhängsel der Baumwollindustrie. Leblanc setzte das Kochsalz mit Schwefelsäure um (s. § 46). Die Sodagewinnung hatte also die Herstellung großer Schwefelsäuremengen zur Voraussetzung. Soda und Schwefelsäure waren die Grundlagen der in England sich im Anfang des 19. Jahrhunderts entwickelnden chemischen Großindustrie. Heute hat das Leblancverfahren keine Bedeutung mehr.

Die Darstellung der Soda erfolgt heute in der Hauptsache nach dem Solvayverfahren. Es beruht auf der Umsetzung von Natriumchlorid mit Ammoniumbikarbonat:



Das Natriumbikarbonat scheidet sich als feinkristalliner, weißer Niederschlag ab. Indem man es abfiltriert und erhitzt, erhält man kalzinierte Soda neben Kohlendioxyd:



In dem Gerät der Abb. 32 leitet man Kohlendioxyd mit Hilfe der Glassinternutsche N in feiner Verteilung durch ein Gemenge von 230 cm³ konz. Kochsalzlösung und 95 cm³ Ammoniaklösung (25%). Von oben läßt man Ammoniakgas eintreten.

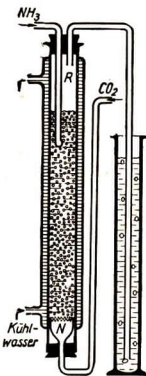


Abb. 32
Sodadarstellung

Die Gaszufuhren regelt man so, daß durch das Wasser des anschließenden Standzylinders nur wenig Blasen hindurchperlen. Das Reaktionsrohr R wird während des Versuchs gekühlt (30°). Nach einiger Zeit fällt ein weißer Niederschlag von NaHCO₃ aus.

In der Technik benutzt man möglichst Salzsole, die an Ort und Stelle aus Salzlagern durch Auflösen und Hochpumpen gewonnen wird. In diese Sole leitet man Ammoniak bis zur Sättigung ein. Gleichzeitig führt man etwas CO₂ zu, um Ca, Mg und Fe, die als Verunreinigung in der Sole vorkommen, auszufällen. In die durch Filtrieren gereinigte ammoniakalische Sole preßt man überschüssiges CO₂ unter 2–3 at Druck. Nach Beendigung der NaHCO₃-Ausscheidung wird filtriert und das Natriumbikarbonat durch Erhitzen in Na₂CO₃ übergeführt. Das freiwerdende CO₂ braucht man wieder zur Ausfällung. In der vom NaHCO₃ abfiltrierten Lauge steckt das zugeführte Ammoniak als Chlorid und Bikarbonat. Durch Erhitzen mit Kalkmilch erhält man das NH₃ zurück (s. § 67), das man wiederum zur Sättigung der Sole verwendet. Die Endlösung, die CaCl₂, NaCl und aufgeschlämmtes CaCO₃ enthält, wird in Teichen durch Absetzen geklärt und den Flüssen zugeführt. Zum Teil wird sie auch verwertet, z. B. zur Herstellung von Kalziumchlorid, das wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften zur Staubbekämpfung auf

Straßen Verwendung findet. Im Laboratorium benutzt man entwässertes Kalziumchlorid zum Trocknen von Gasen.

Das Solvayverfahren arbeitet mit billigen Rohstoffen, die in beliebiger Menge zur Verfügung stehen. Von dem teuren Ammoniak braucht man nur wenig zum Ersatz der unvermeidlichen Verluste.

Die Soda des Solvayverfahrens ist wasserfreie Soda, Na_2CO_3 , auch kalzinierte Soda genannt. Durch Auflösen und Kristallisieren läßt sich daraus leicht **Kristallsoda** $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ darstellen, die aber wegen des hohen Wassergehalts (63%) für das Verfrachten auf weite Strecken weniger geeignet ist.

Soda ist ein wichtiges Erzeugnis der chemischen Großindustrie.

Man braucht sie vor allem als Wasch- und Reinigungsmittel, zur Glasfabrikation, zur Seifenbereitung und als Ausgangsstoff für die Herstellung anderer Natriumsalze, z. B. des Natronsalpeters.

§ 53. Die Alkalimetalle und ihre Oxyde

Kalium und **Natrium** sind weiche, silberweiße Metalle von geringer Dichte ($\rho = 0,86$ bzw. $0,97 \text{ g/cm}^3$) und niedrigem Schmelzpunkt ($62,5^\circ$ bzw. $97,5^\circ$). Sie müssen unter Petroleum aufbewahrt werden, weil sie auf Luft und Wasser heftig einwirken. An der Luft erhitzt, verglimmen sie zu **Peroxyden**: K_2O_2 (gelb) und Na_2O_2 (gelbweiß). Mit Wasser setzen sich die Peroxyde zu den Hydroxyden und Wasserstoffperoxyd um (§ 28). Das Natriumperoxyd findet als kräftiges Oxydationsmittel technische Verwendung. Die normalen **Oxyde** K_2O und Na_2O können durch Erhitzen der Peroxyde mit den Metallen unter Luftabschluß gewonnen werden.

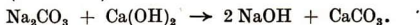
Die Metalle wirken beide heftig auf Wasser ein, wobei Wasserstoff und das betreffende **Hydroxyd** entstehen. Bei Kalium ist die Reaktionswärme so groß, daß sich der freiwerdende Wasserstoff entzündet und mit durch die Kaliumdämpfe violett gefärbter Flamme verbrennt. Auch beim Natrium kann diese Entzündung eintreten, wenn es an der freien Bewegung gehindert wird, indem man das Natriumstückchen auf ein Blatt Filtrierpapier legt, das auf dem Wasser schwimmt. Die Flamme ist dann durch Natriumdämpfe gelb.

Die Herstellung der Metalle erfolgt durch Elektrolyse der geschmolzenen Hydroxyde oder Chloride (§ 85).

§ 54. Die Alkalihydroxyde

Kaliumhydroxyd, KOH, Ätzkali, Kalihydrat; **Natriumhydroxyd**, NaOH, Ätznatron, Natronhydrat, Seifenstein, kaustische Soda.

1. Bringt man zu Kalkwasser Sodalösung, so entsteht ein Niederschlag von CaCO_3 . Früher gewann man die Hydroxyde durch Umsetzung der Karbonate mit Kalziumhydroxyd (Löschkalk):



Heute stellt man die Alkalihydroxyde durch Elektrolyse wäßriger Alkalichloridlösungen her (s. § 43). Diese Elektrolyse hat große technische Bedeutung gewonnen.

Der sehr einfache Reaktionsvorgang wird in der Praxis dadurch verwickelt, daß auch das Natriumhydroxyd sich an der Stromleitung beteiligt. Hierdurch verringert sich die zu erwartende Stromausbeute ganz wesentlich. Ferner stört das Chlor, welches sich in der Lauge auflöst und Natriumhypochlorit (s. § 49) bildet. Zur Beseitigung dieser technischen Schwierigkeiten trennt man Kathoden- und Anodenraum durch eine poröse Wand. Nach einem anderen Verfahren benutzt man als Kathode Quecksilber. Das abgeschiedene Natrium löst sich darin zu einem flüssigen Amalgam auf (s. § 19). Dieses Amalgam läßt man ständig in reines Wasser abfließen, mit dem das Natrium unter Wasserstoffentwicklung Natriumhydroxyd bildet. Das Na-freie Quecksilber kehrt in die elektrolytische Zelle zurück, wo es sich wieder mit Natrium belädt.

Aus den erhaltenen Lösungen gewinnt man die festen Hydroxyde durch Eindampfen. Dabei steigt die Temperatur schließlich so hoch, daß die Hydroxyde schmelzen. Für das Laboratorium gießt man daraus meist Stangen oder Plätzchen. Für die Technik füllt man die Schmelze in Eisenblechfässer, die verlötet werden.

2. Eine kleine Stange KOH und NaOH läßt man einige Tage an der Luft liegen. Die Stoffe zerfließen. Bei NaOH entsteht schließlich eine Karbonatkruste. Auch KOH wird zu Karbonat, das aber ebenfalls zerfließlich ist.
3. Wolle, Seide, Haut werden in Kali- und Natronlauge gelöst.
4. Einige Tropfen Pflanzenöl geben mit Lauge gekocht eine schäumende Flüssigkeit, die nach Seife riecht.

Die Alkalihydroxyde sind feste weiße Stoffe, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und mit dem Luftkohlendioxyd Karbonate bilden. Sie wirken stark ätzend und lösen Fette unter Seifenbildung. Diese Reaktion wird z. B. auch zum Ablagen alter Ölfarbenanstriche verwendet.

Die Technik braucht vor allem das billigere NaOH in großen Mengen in der chemischen Industrie zur Seifenbereitung, zur Gewinnung des Zellstoffs und zur Herstellung der Kunstseide und Zellwolle. Die Hydroxyde sind ferner das Ausgangsmaterial für die Gewinnung vieler Alkalisalze.

Gehalt und Dichte von Alkalilaugen

%	KOH g/cm ³	NaOH g/cm ³
5	1,045	1,056
10	1,092	1,111
15	1,140	1,167
20	1,188	1,222
25	1,239	1,277
30	1,290	1,331
40	1,399	1,434
50	1,514	1,530

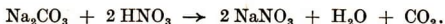
§ 55. Die Alkalikarbonate

K_2CO_3 , Kaliumkarbonat, Pottasche; Na_2CO_3 , Natriumkarbonat, wasserfreie Soda.

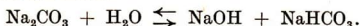
Das **Kaliumkarbonat** ist ein fester weißer Stoff, der an feuchter Luft zerfließt. Man stellt es her aus Holzasche, Schlempekohle oder durch Einleiten von CO_2 in Kalilauge.

Das **Natriumkarbonat** ist auch ein fester weißer Stoff. Aus seinen Lösungen kristallisiert ein Hydrat, $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$, Kristallsoda. An der Luft verwittert die Kristallsoda. Ihre Kristalle zerfallen unter Wasserverlust zu einem weißen Pulver. Bleichsoda enthält Wasserglas. Soda wird nach dem Solvayverfahren gewonnen. Ihre Verwendung s. § 52.

Beide Alkalikarbonate dienen in der Glasindustrie als Rohstoff. Da beide mit Säuren leicht unter CO_2 -Abspaltung Salze liefern, benutzt man sie vielfach an Stelle der Hydroxyde, um andere Alkalisalze herzustellen, z. B. das Nitrat:



Die Lösungen der Alkalikarbonate bläuen Lackmus. Diese alkalische Reaktion beruht auf einer Umsetzung mit Wasser, die durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:



Der Vorgang, den man als **Hydrolyse** oder hydrolytische Spaltung bezeichnet, ist umkehrbar und erreicht sein Gleichgewicht schon dann, wenn recht kleine Mengen Natriumkarbonat zerlegt sind. In einer 0,1-n-Sodalösung z. B. werden bei 20° 3% der Sodamoleküle hydrolytisch gespalten. Die Gegenreaktion, nämlich die Neutralisation von Natronlauge durch Kohlensäure, verläuft nicht vollständig; sie gelangt zum Stillstand, wenn obiges Gleichgewicht erreicht ist. Die Hydrolyse der Salze ist eine weit verbreitete Erscheinung. Sie tritt z. B. bei allen Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren auf. Eine tiefergehende Erklärung kann erst später gegeben werden (§ 89).

§ 56. Natriumbikarbonat

1. Man leitet in eine gesättigte Sodalösung längere Zeit CO_2 ein. Es entsteht ein Niederschlag von $NaHCO_3$.
2. $NaHCO_3$ zerfällt beim Erhitzen, wobei Wasser und CO_2 nachgewiesen werden können.
3. Eine Lösung von $NaHCO_3$ reagiert nur ganz schwach alkalisch.
4. Mit Säuren entwickelt $NaHCO_3$ Kohlendioxyd.

Natriumkarbonat bindet ein weiteres Molekül Kohlensäure unter Bildung eines sauren Salzes: $NaHCO_3$, Natriumbikarbonat (doppeltkohlensaures Natron, Natron). Beim Erhitzen zerfällt es in Na_2CO_3 , H_2O und CO_2 . Obgleich es seiner Zusammensetzung nach als „saurer Salz“ angesprochen

werden muß, reagiert es durch Hydrolyse noch schwach alkalisch. Säuren machen CO_2 daraus frei: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Es dient in der Medizin zum Abstumpfen überschüssiger Magensäure bei Sodbrennen (Bullrichs Salz). Mit fester Weinsäure oder mit Weinstein gemischt wird es als **Backpulver** benutzt.

5. Siebt man ein Gemenge aus Natriumbikarbonat und Kieselgur auf brennendes Holz, dann wird das Feuer erstickt. Kieselgur allein vermag das nicht.

6. Stößt man in dem Modell eines Handfeuerlöschers (Abb. 33) den Gummistopfen G durch Niederdrücken des Glasstabs S aus, dann gelangt die Salzsäure zur NaHCO_3 -Lösung. Das entstehende CO_2 drückt die Flüssigkeit in kräftigem Strahl aus der Öffnung O.

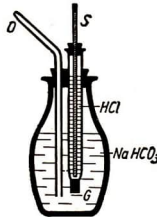


Abb. 33 Modell eines Handfeuerlöschers

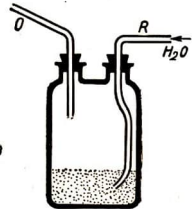


Abb. 34 Modell eines Schaumlöschers

7. In der Zweihalsflasche (Abb. 34) ist ein Gemenge von Weinsäure, NaHCO_3 und Saponin. Läßt man durch das Rohr R Wasser einströmen, dann entsteht CO_2 und bildet mit dem saponinhaltigen Wasser einen feinblasigen Schaum, der bei O austritt.

Natriumbikarbonat findet in der Feuerlöschtechnik Verwendung.

Trockenfeuerlöscher enthalten NaHCO_3 -Pulver, das durch Preßluft oder durch Kohlendioxyd in das Feuer geschleudert wird und dort zerfällt (Versuch 5). **Nasse Handfeuerlöscher** enthalten eine Lösung von NaHCO_3 und eine Glaspatrone mit Salzsäure, die beim Aufschlagen zerstört wird. (Manche Feuerlöscher haben heute eine Patrone mit flüssigem CO_2 .) Im **Schaumlöcher** für Öl- und Benzinbrände wird aus NaHCO_3 , einer festen Säure und zugeführtem Wasser CO_2 entwickelt. Ein schaumbildendes Mittel (Saponin u.ä.) bewirkt, daß ein feinblasiger, dichter Schaum entsteht.

§ 57. Weitere Alkalisalze

Mit Schwefelsäure bilden die Alkalimetalle zwei Arten von Salzen: K_2SO_4 und KHSO_4 , Na_2SO_4 und NaHSO_4 (s. § 36). Die Gewinnung erfolgt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Chloride nach § 46. Das **Natriumsulfat** hat großtechnische Bedeutung in der Glasindustrie.

Glaubersalz ist $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Es dient als Abführmittel. In manchen Mineralquellen (Karlsbad) ist es enthalten. Wasserfreies Natriumsulfat wird in der Glasindustrie oft an Stelle von Soda benutzt (s. S. 108).

Durch Reduktion mit Kohle entsteht aus dem Na_2SO_4 das **Natriumsulfid** Na_2S . Es dient z. B. in der Lederindustrie zum Enthaaren der Felle.

Natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, **Natriumbisulfit**, NaHSO_3 , und **Natriumthiosulfat**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fixiernatron, „*unterschweifligsaures Natrium*“), werden in der photographischen Technik verwendet (s. § 38).

Die Nitrate erhält man heute in Deutschland durch Umsetzen von Salpetersäure mit den Karbonaten (s. § 55). **Natriumnitrat**, NaNO_3 (Natronsalpeter), dient als Düngemittel. Als Mineral kommt es in den Salpeterlagern Nordchiles vor (§ 60).

Die **Chloride** werden in reichlichem Maße von den deutschen Salzlagerstätten geliefert (s. § 41). Kaliumbromid, KBr , und Kaliumjodid, KJ , dienen als Arzneimittel. Das Natriumhypochlorit, NaOCl , benutzt man zum Bleichen.

Kaliumehlorat, KClO_3 , gibt leicht Sauerstoff ab und wird vor allem in der Feuerwerkerei und zur Darstellung von Zündhölzern benutzt. Das leichter lösliche NaClO_3 ist in 1- bis 2% iger Lösung ein gutes Unkrautbekämpfungsmittel. Die Silikate dienen unter dem Namen **Wasserglas** den mannigfaltigsten Zwecken (Zusatz zu Seifen und Waschmitteln und als Porzellan- und Glaslitte, Anstrichmittel).

Mit Phosphorsäure entstehen drei Salze (§ 75). Das tertiäre **Natriumphosphat**, Na_3PO_4 , ist in Lösung stark hydrolytisch gespalten und reagiert deshalb alkalisch. Es wird neuerdings als gutes Reinigungsmittel in Haushalt und Gewerbe viel verwendet.

Die aufgezählten Alkalisalze sind alle in Wasser löslich.

§ 58. Die Elementfamilie der Alkalimetalle

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium
Atomgewicht	6,94	23,00	39,10	85,5	132,9
Dichte in g/cm^3	0,53	0,97	0,86	1,52	1,87
Schmelzpunkt in $^\circ\text{C}$	180	97,7	63,5	39,5	28,5
Siedepunkt in $^\circ\text{C}$	< 1400	880	762,2	696	670

Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium zeigen in ihrem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit miteinander. Sie wirken lebhaft auf Wasser ein, oxydieren sich sehr leicht und treten in Verbindungen nur einwertig auf. Die meisten ihrer Salze sind in Wasser löslich. Besonders unterscheidet dieser Umstand ihre Karbonate und Phosphate von denen der anderen Metalle. Die fünf Metalle bilden also eine natürliche Elementfamilie. Stellt man ihre Eigenschaften zusammen, wie dies in der Tabelle für das physikalische Verhalten geschehen ist, so ergibt sich auch hier wieder die gesetzmäßige Änderung mit dem Atomgewicht, wie wir sie bei den Halogenen beobachteten (§ 50). Eine Ausnahme bildet lediglich die Dichte des Kaliums. Von den chemischen Eigenschaften sei auf die mit steigendem Atomgewicht anwachsende Reaktionsfähigkeit gegen Wasser hingewiesen.

§ 59. Flammenfärbung

An einem Magnesiastäbchen oder einem Platindraht bringt man Lösungen von K-, Li- und Na-Salzen in die Bunsenflamme. Diese wird violett, rot bzw. gelb gefärbt. Säurereste sind dabei nur insofern von Bedeutung, als das betreffende Salz leichter oder schwerer verdampft. Da der Säurerest aber auf die Färbung der Flamme ohne Einfluß ist, kann diese **Flammenfärbung als Erkennungsmerkmal** für die betreffenden Metalle dienen. Auch andere Metalle liefern eigentümliche Flammenfärbungen: z. B. Ca orange, Sr tiefrot, Ba grün, Zn blaßgrün, Cu blaugrün.

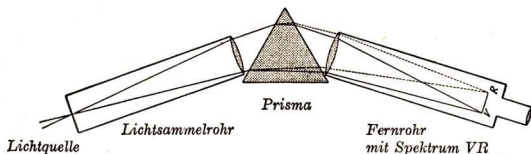


Abb. 35 Strahlengang im Spektralapparat

Zerlegt man das Licht, das von einer solchen Flamme ausgesendet wird, durch das Prisma eines Spektralapparates (Abb. 35), so erhält man kein kontinuierliches Spektrum, wie es ein glühender fester Körper liefert, sondern ein Linienspektrum (s. Lehrbuch d. Physik). Das Linienspektrum läßt den Nachweis eines Stoffes auch dann noch zu, wenn er mit anderen Stoffen gemischt in der Flamme verdampft wird, da die einzelnen Linien voneinander getrennt liegen und einander nicht überdecken. Die Flammenfärbung eines Gemisches läßt für sich allein entweder gar keine Schlüsse zu oder läßt nur ein einziges Metall erkennen, das besonders stark färbend wirkt, wie z. B. das Natrium.

Das Untersuchungsverfahren für die Linienspektren, die sog. **Spektralanalyse**, ist von Bunsen und Kirchhoff ausgearbeitet worden. Bunsen kam 1858 als Professor der Chemie nach Heidelberg, wo Kirchhoff von 1854 bis 1875 das Fach der Physik vertrat. Die Zusammenarbeit der beiden auf verschiedenen naturwissenschaftlichen Gebieten tätigen Forscher war außerordentlich fruchtbringend. Die Spektralanalyse ist ein sehr wichtiges Hilfsmittel der Chemie zum Nachweis und zur Erkennung der Grundstoffe. Da sie nur wenig Substanz erfordert, hat sie gerade beim Aufsuchen der seltenen Elemente die wertvollsten Dienste geleistet.

So wurden mit ihrer Hilfe das Cäsium und Rubidium von Bunsen und Kirchhoff in den Jahren 1860/61 im Dürkheimer Mineralwasser aufgefunden, von dem dann 55 hl nötig waren, um 2 g der Chloride herzustellen. In den letzten Jahren ist die Entdeckung weiterer Metalle durch die Spektralanalyse gelungen. Mit Hilfe der sogenannten Absorptionsspektren konnte der Nachweis der chemischen Elemente auf der Sonne und den Gestirnen geführt werden.

Aufgaben

1. Ermittle den Gehalt an aktivem Sauerstoff im Natriumperoxyd!
2. Berechne das Mengenverhältnis, in dem Soda und Löschkalk bei der Darstellung von Ätznatron Verwendung finden müssen!
3. Ätzkali und Ätznatron zerfließen an der Luft. Beim Ätznatron tritt später Krustenbildung ein. Versuche eine Erklärung dafür zu geben!
4. Ermittle, ob es billiger ist, wenn man Kristallsoda an Stelle von wasserfreier Soda (Bleichsoda) im Haushalt verwendet!
5. Versuche zu erfahren, welche Mengen Natriumbikarbonat in einem Feuerlöscher vorhanden sind! Wieviel Liter Kohlendioxyd entstehen daraus?
6. Warum nimmt man für Backpulver NaHCO_3 statt Na_2CO_3 , da doch beide mit Säure Kohlendioxyd liefern?
7. Zeichne einen Stammbaum der Alkalisalze, aus dem hervorgeht, aus welchen Rohstoffen sie gewonnen werden!
8. Stelle die Tabelle in § 58 graphisch dar!

VII. Stickstoff und Phosphor

A. Die Chemie des Stickstoffs als Grundlage für die Gewinnung von Stickstoffdüngemitteln. Massenwirkung. Edelgase

§ 60. Das Stickstoffproblem

Wo nicht, wie im Niltal, jährlich wiederkehrende Überflutungen mit ihren Schlammmassen den Boden verjüngen, machte der ackerbautreibende Mensch die Erfahrung, daß das Feld, das er bestellte, allmählich verarmte und immer geringere Erträge gab. Rodung von Wald und Aufsuchen von Neuland wurden dann immer wieder nötig. In der **Dreifelderwirtschaft** blieb jeder Acker alle 3 Jahre brach liegen. Er begrünzte sich von selbst und diente als Weide. Der Mist der Weidetiere, die stickstoffsammelnden Pflanzen und Bakterien, die fortschreitende Verwitterung der Bodenbestandteile belebten dann seine Ertragsfähigkeit wieder. Trotzdem machte die Bodenverarmung Fortschritte. Im 19. Jahrhundert trat an die Stelle der Brache der Klee- und Kartoffelanbau. Dem Boden wurde jetzt regelmäßig Stallmist zugeführt. Aber auch so ließ der Ertrag immer weiter nach. Europa konnte seine wachsende Bevölkerung nicht mehr ernähren. Einfuhr von Lebensmitteln, die mit Industrieware bezahlt wurden, und Auswanderungen (30 Mill. im 19. Jahrhundert nach Amerika) konnten das Gespenst der Nahrungsnot nicht völlig bannen.

Um 1840 erkannte J. v. Liebig die Ursachen der Bodenverarmung. Hunderte von Boden- und Pflanzenanalysen gaben ihm die Gewißheit, daß die Pflanze dem Boden mineralische Nährstoffe entzieht und daß diese Stoffe

dem Acker wieder zugeführt werden müssen, wenn er nicht unfruchtbar werden soll. Stickstoffverbindungen, Kaliumsalze, Phosphate und Kalk hatte Liebig als notwendige Nährstoffe festgestellt. In zähem Kampf gegen eingewurzelte falsche Lehrmeinungen erzwang er den Sieg seiner Lehre. Wenn unsere Äcker heute fast den doppelten Ertrag liefern wie vor 100 Jahren, dann hat Liebig dazu die Grundlagen geschaffen.

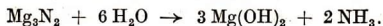
Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurden im heutigen Nordchile ausgedehnte Lager von Natronsalpeter, NaNO_3 , entdeckt. In der damaligen Zeit brauchte man Salpeter in größerem Ausmaß nur für die Herstellung von Schieß- und Sprengpulver, und zwar verwendete man dazu Kalisalpeter, weil der Natronsalpeter Feuchtigkeit anzieht. Aus diesem Grunde hatte die Auffindung des Chilesalpeters zunächst keine große Bedeutung. Diese gewannen die Lager erst rund 100 Jahre später, nachdem man in dem Salpeter ein wertvolles Stickstoffdüngemittel erkannt und auch gelernt hatte, durch Umsetzung mit Kaliumchlorid Kaliumnitrat für Schießpulver daraus darzustellen. Vor allem als Düngemittel wurde der Salpeter bald so wertvoll, daß Chile einen jahrelangen erbitterten Krieg mit Bolivien um den Besitz der Lager führte. 1825 kamen erst 935 t Chilesalpeter zur Verschiffung, 1871 waren es bereits 180 000 t und im Jahre 1907 2 000 000 t. Die Befürchtung griff um sich, daß die Vorkommen sich erschöpfen möchten.

Die Chemie war deshalb vor eine neue Aufgabe gestellt: „Salpeter zu machen“. Als Rohstoff dafür kam nur der Stickstoff der Luft in Frage, der in beliebiger Menge zur Verfügung stand. Aber dieser Luftstickstoff war den Chemikern als ein sehr träges Element bekannt, das sich nicht so leicht wie der Sauerstoff und der Wasserstoff in alle möglichen Verbindungen überführen ließ. Diese „Trägheit“ zu überwinden und geeignete Verfahren zur Bindung des Luftstickstoffs zu finden, war die wichtigste Aufgabe, die die Chemie zu Beginn des neuen Jahrhunderts zu meistern hatte. Die Lösung dieser Aufgabe ist das Verdienst von Fritz Haber und Karl Bosch.

§ 61. Die Bindung des Luftstickstoffs

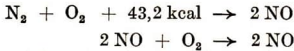
1. Ein Häufchen Magnesiumpulver wird bei beschränktem Luftzutritt (Überstülpen eines Becherglases) auf einem Drahtnetz verbrannt. Das Reaktionsprodukt zeigt außen eine Schicht weißen Oxyds und im Innern einen grün-gelben Kern, der mit Wasser Ammoniak bildet und sich so als Stickstoffverbindung erweist.

Magnesium bindet bei höherer Temperatur Luftstickstoff zu Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , das mit Wasser Ammoniak liefert:



2. In einem 1-l-Erlenmeyerkolben (Abb. 36) läßt man einen kräftigen Hochspannungslichtbogen durch Luft gehen. Es bildet sich ein braunes Gas, das sich in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit löst (Nur Lehrerversuch).

Bei sehr hohen Temperaturen (bei 2400° 3%) oxydiert sich der Stickstoff zu dem farblosen Stickoxyd, NO, das bei Gegenwart von Sauerstoff rasch in das braune Stickstoffdioxid, NO₂, übergeht. Dieses bildet mit Wasser Salpetersäure.



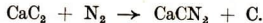
Die NO-Bildung ist umkehrbar. Bei Abkühlung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des NO-Zerfalls. Unter 1000° ist die Zerfallsgeschwindigkeit aber schon sehr klein. Rasche Abkühlung unter 1000° verhindert, daß das gebildete NO wieder zerstört wird. Die Technik hat diese Schwierigkeiten durch geeignete Gestalt des Flammenbogens und hohe Strömungsgeschwindigkeit gemeistert.



Abb 36
Stickoxydbildung

3. Über stark erhitztes pulverisiertes Kalziumkarbid leitet man Stickstoff. Bläst man nach dem Erkalten feuchte Luft durch das Rohr, so ist Ammoniak nachweisbar.

Kalziumkarbid bindet bei hoher Temperatur Luftstickstoff unter Abscheidung von Kohlenstoff. Das Reaktionsgemenge heißt **Kalkstickstoff**:



4. In einer Röhre aus schwerschmelzbarem Glas liegen gepulverte Cereisensteine, wie sie für Benzinfeuerzeuge gebraucht werden (Abb. 37). Man leitet ein Gemenge aus 1 Rt Stickstoff und 3 Rt Wasserstoff hindurch und erhitzt das Cereisen zur schwachen Glut, nachdem man sich durch die Knallgasprobe vergewissert hat, daß alle Luft vertrieben ist. Ein Streifen feuchtes Lackmuspapier bläut sich, wenn er in den Kolben gehalten wird. Taucht man einen an einem Glasstab hängenden Tropfen rauchender Salzsäure in den Kolben, dann entsteht weißer Rauch (Salmiakrauch). Es ist Ammoniak entstanden.

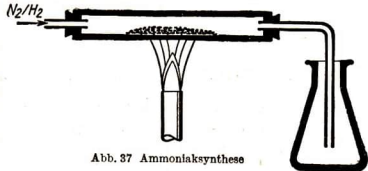
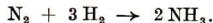


Abb. 37 Ammoniaksynthese

Stickstoff verbindet sich bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren mit Wasserstoff zu Ammoniak:

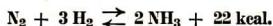


Technische Bedeutung erlangte zuerst die Oxydation des Luftstickstoffs zu Stickoxyd. Vor allem in Norwegen, das über reiche Wasserkräfte und damit über billige elektrische Energie verfügt, entstanden große Fabriken für „Luftsalpeter“. In Deutschland wurde das Verfahren eine Zeitlang in Versuchsbetrieben durchgeführt, kam aber nicht in größerem Umfang zu

Anwendung. Dagegen entwickelten sich hier die Darstellung von **Kalkstickstoff** und die **Ammoniak**synthese zu Großindustrien von gewaltigem Ausmaß. Auch das Ausland ging zur Ammoniaksynthese über, und sogar in Norwegen selbst hat die Stickoxydsynthese heute keine große Bedeutung mehr. Kalkstickstoff dient unmittelbar als Düngemittel, ebenso das aus dem synthetischen Ammoniak hergestellte Ammoniumsulfat. Aus Ammoniak erhält man Salpetersäure, die vornehmlich zur Gewinnung von Salpeterdüngemitteln verwendet wird.

§ 62. Die Ammoniak

Die Bildung des Ammoniaks ist, wie der Versuch 3 in § 10 lehrt, ein umkehrbarer Vorgang:



Ammoniakgleichgewicht

In einem Gemisch aus 1 Rt N_2 und 3 Rt H_2 entstehen R-% NH_3

Temperatur in °C	Druck			
	1 at	30 at	100 at	200 at
200	15,3	67,6	80,6	86,8
300	2,18	31,8	52,1	62,8
400	0,44	10,7	25,1	36,3
600	0,049	1,43	4,47	8,25
800	0,0117	0,35	1,15	2,24

Die Zahlentafel läßt erkennen, daß schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht sehr zuungunsten der Ammoniakbildung liegt. Durch Anwendung hohen Drucks aber läßt sich der Ammoniakzerfall hemmen.

Das chemische Gleichgewicht ist bei Gasreaktionen vom Druck abhängig.

Man bezeichnet die Gesamtheit der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe als „Chemisches System“. In unserem Falle besteht das chemische System vor der Reaktion aus Stickstoff und Wasserstoff, nach der Reaktion aus Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak. Formelmäßig drückt man das auch so aus, daß man die Reaktionsteilnehmer in eine eckige Klammer einschließt, z. B. $[\text{N}_2, 3 \text{H}_2]$.

Bei der Ammoniak

Druckerhöhung derjenige Vorgang gefördert wird, der unter Verringerung des Raumanpruchs verläuft. In § 25 und bei Behandlung der SO_3 -Bildung haben wir erfahren, daß auch bei Vermehrung eines Reaktionsteilnehmers eine Verschiebung des Gleichgewichts in dem Sinne erfolgt, daß dieser Reaktionsteilnehmer verbraucht wird. Allgemein beobachtet man:

Wenn bei einem umkehrbaren Vorgang das Gleichgewicht durch Temperatur-, Druck- oder Mengenänderung gestört wird, dann sucht das chemische System diesem Zwang auszuweichen (Gesetz vom Zwang).

Die Aufspaltung des Wassers und des Schwefelwasserstoffs in die Grundstoffe nimmt, wie in den §§ 23 und 30 auseinandergesetzt wurde, mit steigender Temperatur zu. In beiden Fällen weicht das System dem Zwang, der durch die Wärmezufuhr und die daraus folgende Temperatursteigerung entsteht, aus, indem es durch die Zerfallsreaktion selbst Wärme verbraucht.

Die Tabelle am Ende des § 32 lehrte, daß die Ausbeute an Schwefeltrioxyd ansteigt, wenn man nicht die theoretisch zur Oxydation des Schwefeldioxyds erforderliche Sauerstoffmenge verwendet, sondern mit einem Überschuß an diesem Bestandteil arbeitet. Die dadurch erreichte höhere Sauerstoffkonzentration bedingt einen Verbrauch dieses Stoffes zur Schwefeltrioxydbildung.

Wasserdampf läßt sich durch metallisches Eisen reduzieren, und umgekehrt kann dem Eisenoxyd durch Wasserstoff sein Sauerstoff entrisen werden. Im ersten Falle besteht der Zwang, der auf das System ausgeübt wird, darin, daß die ständige Wasserdampfzufuhr die Konzentration dieses Bestandteils erhöht und das gleichzeitig erfolgende Wegspülen des Wasserstoffs dessen Konzentration dauernd klein hält. Im zweiten übt der im Überschuß zu strömende Wasserstoff einen Zwang zur Wasserbildung und damit zur Reduktion des Eisenoxyds aus.

Bei der Darstellung der Salzsäure aus Natriumchlorid und Schwefelsäure (§ 46) verdrängt gewissermaßen die Schwefelsäure die Salzsäure aus ihrem Salz. Auch hier liegt ein umkehrbarer Vorgang vor, der aber praktisch nur nach einer Seite verläuft, weil der eine Bestandteil des Systems, nämlich der Chlorwasserstoff, gasförmig entweicht und es so nicht zu einem Gleichgewicht kommt. Der hohe Siedepunkt der Schwefelsäure (360°) macht es möglich, mit ihrer Hilfe leichter flüchtige Säuren (HCl , HF , H_3BO_3 u. a.) aus deren Salzen herzustellen. Ähnliches trifft zu für die Darstellung von SO_2 aus Sulfiten (§ 38) und CO_2 aus Karbonaten (§ 55).

§ 63. Reaktionsgeschwindigkeit

Wenn in einem chemischen System, in dem sich ein umkehrbarer Vorgang abspielt, Gleichgewicht eingetreten ist, so herrscht damit nicht etwa Ruhe. Vielmehr treffen ja nach der kinetischen Hypothese weiterhin die Moleküle der Reaktionspartner aufeinander und wirken deshalb auch aufeinander ein. Aber die beiden Vorgänge, z. B. die Bildung und der Zerfall des Ammoniaks, verlaufen, wenn chemisches Gleichgewicht herrscht, mit gleicher Geschwindigkeit. Es werden in der Zeiteinheit gerade so viel Ammoniakmoleküle gebildet wie zerfallen. Deshalb ändert sich die durchschnittliche Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht nicht mehr.

Wir brauchen ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Offenbar wäre es am zweckmäßigsten, einfach die Anzahl der in der Zeiteinheit in einem bestimmten Teil des Reaktionsraumes umgesetzten Moleküle anzugeben. Da wir einzelne Moleküle nicht zählen können, nehmen wir Mole und setzen fest:

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird gekennzeichnet durch die Zahl der Mole, die in 1 Sekunde in 1 Liter Reaktionsraum gebildet oder zersetzt werden.

Unsere bisherige Erfahrung lehrt uns, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wächst. Man hat festgestellt, daß eine Temperaturerhöhung um 10° etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft. Nach der kinetischen Hypothese erlangen die Moleküle bei höherer Temperatur größere Geschwindigkeit. Dadurch nehmen Zahl und Heftigkeit der Zusammenstöße zu, und mehr Moleküle treffen so heftig aufeinander, daß sie miteinander reagieren.

In einer Reihe von Fällen haben wir weiterhin beobachtet, daß **Katalysatoren** den Ablauf chemischer Vorgänge beschleunigen, in dieser Hinsicht also wie Temperaturerhöhungen wirken. Sind an einem chemischen Vorgang feste Stoffe beteiligt, so hängt die Geschwindigkeit, wie aus zahlreichen Beispielen hervorgeht, auch von der Größe der wirksamen Oberfläche ab. So löst sich etwa Eisenpulver rascher in Salzsäure als Eisendraht; Aluminiumpulver verbrennt, wenn man es in die Flamme bläst, während Aluminiumblech nur oberflächlich oxydiert wird u. a. m.

In mehreren Schälchen löst man in gleichen Mengen verschieden stark verdünnter Salzsäure gleich große Stücke Magnesiumband auf und bestimmt die dazu erforderliche Zeit. Je konzentrierter die Säure, desto rascher erfolgt die Auflösung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird beeinflusst durch Konzentration, Temperatur, Katalysator und bei festen Stoffen durch die Größe der Oberfläche.

Die Konzentration eines Stoffes kann man in Gramm je Liter oder einem ähnlichen Maß oder auch in Grammolekülen (Molen) je Liter messen. Dieses letztere Maß ist für unsere Untersuchungen besonders günstig, weil es proportional der Zahl der umgesetzten Einzelmoleküle ist. Als **Maß der Reaktionsgeschwindigkeit v** wählen wir daher die **Änderung der molaren Konzentration C in einer Sekunde.**

Beispiel: $v = 10^{-2}$ bedeutet: die molare Konzentration ändert sich um 10^{-2} in der Sekunde, also z. B. von 1,00 Mol je Liter auf 0,99 Mol je Liter oder von 0,100 Mol je Liter auf 0,099 Mol je Liter.

Handelt es sich um Teilchen, die ohne Mithilfe weiterer Teilchen reagieren können, indem sie etwa einfach zerfallen (dissoziieren), so ist es klar, daß um so mehr Teilchen in der Sekunde zerfallen können, je mehr überhaupt vorhanden sind, d. h. die Zahl der in der Sekunde zerfallenden Teilchen ist proportional ihrer Konzentration. Mathematisch formuliert:

$$v_1 = k_1 \cdot C.$$

k_1 ist ein bestimmter, experimentell zu ermittelnder Faktor, der für jede Reaktion (bei bestimmter Temperatur) seinen genauen Wert hat. Chemische Reaktionen dieser Art (monomolekulare Reaktionen) sind jedoch nicht sehr häufig, sondern meistens ist die Geschwindigkeit einer Reaktion proportional der Zahl der Zusammenstöße zweier oder mehrerer Teilchen mit den Konzentrationen C_1, C_2 usw. Die Zahl derartiger Zusammenstöße ist aber wiederum proportional dem Produkt der Konzentration der zusammenstoßenden Teilchen, also

$$v_2 = k_2 \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (\text{dimolekulare Reaktion})$$

oder $v_3 = k_3 \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3$ (trimolekulare Reaktion) usw.

§ 64. Das Massenwirkungsgesetz

Ein chemisches System wird homogen¹⁾ genannt, wenn es entweder ein Gas- oder ein Lösungsgemisch vorstellt. Heterogen²⁾ ist es, wenn es Stoffe in verschiedenen Zuständen enthält, z. B. Gase zusammen mit festen Stoffen. Wir betrachten in einem homogenen System die Reaktion



die Konzentration der Stoffe nennen wir sinngemäß c_A, c_B usw. Für ideale Gase und für verdünnte Lösungen gilt dann als Bedingung für das Gleichgewicht

$$c_A \cdot c_B = k \cdot c_C \cdot c_D$$

oder:

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_C \cdot c_D} = k,$$

k ist bei gegebener Temperatur eine Konstante, die sog. Gleichgewichtskonstante. Bei einer Änderung der Temperatur wird k , je nach der Art der Reaktion, größer oder kleiner. Die zuletzt aufgestellte Beziehung, welche die Konzentration der beteiligten Stoffe durch die Gleichgewichtskonstante k verknüpft, ist von den norwegischen Forschern Guldberg und Waage im Jahre 1867 gefunden und als Massenwirkungsgesetz bezeichnet worden.

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes: Läßt man bei konstant gehaltener Temperatur willkürlich die Konzentration eines Stoffes in einem homogenen Gleichgewicht, z. B. die von B , größer werden, so muß die Konzentration von A entsprechend kleiner werden. Das kann nur so geschehen, daß ein Teil von A sich mit B zu C und D vereinigt, d. h. $c_C \cdot c_D$ wird größer. Durch Vergrößern von c_B im Zähler wird also der andere Faktor c_A im Zähler kleiner, während das Produkt $c_C \cdot c_D$ im Nenner größer wird, damit der Wert der Gleichgewichtskonstanten k erhalten bleibt. Praktisch macht man z. B. von dieser Tatsache Gebrauch, wenn der eine Stoff, den man umsetzen will, kostbar und der andere billig ist. Vom billigen Stoff nimmt man dann einen Überschuß, um den teuren möglichst vollständig auszunutzen.

1) homós (griech.) = gleich, génos = Art

2) héteros (griech.) = verschieden

Kommen in einer chemischen Gleichung zwei oder mehr gleichartige Moleküle vor, ist also z. B. $C = D$, so lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_C \cdot c_D} = k \quad \text{oder} \quad \frac{c_A \cdot c_B}{(c_D)^2} = k.$$

Ganz allgemein tritt die Anzahl der beteiligten gleichwertigen Moleküle eines Stoffes als Exponent in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes ein, dessen allgemeinste Form bei einer Reaktionsgleichung



folgendermaßen aussieht:

$$\frac{(c_A)^m \cdot (c_B)^n \cdot (c_C)^p \dots}{(c_D)^q \cdot (c_E)^r \cdot (c_F)^s \dots} = k.$$

Die molekulare Konzentration des Stoffes A wird oft anstatt c_A auch $[A]$ geschrieben. Die Formel für das Massenwirkungsgesetz lautet dann in ihrer allgemeinsten Form:

$$\frac{[A]^m \cdot [B]^n \cdot [C]^p \dots}{[D]^q \cdot [E]^r \cdot [F]^s \dots} = k.$$

Wir prüfen das Gesetz an der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff:



Das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion lautet:

$$\frac{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = k.$$

Benutzen wir die Werte der Tabelle 2 auf S. 41, so erhalten wir die Gleichgewichtskonstante bei 600° . — Vorher müssen die in R-% angegebenen Konzentrationen der Tabelle in molare Konzentrationen umgerechnet werden. Die molare Konzentration messen wir in Mol/Liter. Da 1 Mol Gas unter Normbedingungen 22,4 Liter einnimmt, ist seine Konzentration in diesem Falle $1/22,4$ Mol/l. Bei 21,2 Raumprozent SO_2 sind in der vorliegenden Mischung 212 cm^3 SO_2 im Liter enthalten, gemessen bei 1 at und 600° . Wir müssen demnach durch das Molvolumen bei 600° und 1 at dividieren. Dieses ergibt sich zu $22,4 \cdot 873/273 = 71,6$ Liter. Demnach ist

$$[\text{SO}_2] = 212/71600 \text{ Mol SO}_2 \text{ je Liter}$$

$$[\text{O}_2] = 106/71600 \text{ Mol O}_2 \text{ je Liter}$$

$$[\text{SO}_3] = 682/71600 \text{ Mol SO}_3 \text{ je Liter}$$

$$K = \frac{\left(\frac{212}{71600}\right)^2 \cdot \frac{106}{71600}}{\left(\frac{682}{71600}\right)^2} = \frac{212^2 \cdot 106}{71600 \cdot 682^2} = 0,000144 = 1,44 \cdot 10^{-4}.$$

Zeige, daß sich mit den Werten der 2. Zeile von Tabelle 2 (S. 41) der gleiche Wert der Gleichgewichtskonstanten ergibt, diese also nicht von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches abhängt!

Obwohl die beiden Gasmische (1) und (2) verschieden zusammengesetzt sind, ergeben sie denselben Wert für die Gleichgewichtskonstante. Auf dem umgekehrten Weg lassen sich bei bekannter Gleichgewichtskonstante andere Gasmische (gleicher Temperatur) berechnen.

§ 65. Die technische Durchführung der Ammoniaksynthese

Da die Bindung des Stickstoffs an Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen, bei denen das Gleichgewicht günstig liegt, zu langsam erfolgt, muß man Reaktionsbeschleuniger verwenden. Die Katalysatoren aber, die zur Ammoniakbildung aus den Grundstoffen zur Verfügung stehen, rufen erst oberhalb 400° eine genügende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Unter gewöhnlichem Druck liegt jedoch bei dieser Temperatur das Gleichgewicht schon sehr ungünstig. Will man brauchbare Ausbeuten haben, so muß man den Druck steigern. Die Technik arbeitet mit Drucken von 200 at bis 1000 at.

Die chemische Industrie wurde bei der Ammoniaksynthese vor ganz neue Aufgaben gestellt. Die Handhabung der großen Gasmengen, das Arbeiten unter sehr hohem Druck, die Aufsuchung geeigneter Werkstoffe, die der auftretenden Druck- und Temperaturbeanspruchung und auch dem chemischen Angriff gewachsen waren, und nicht zuletzt die Beschaffung billiger Rohstoffe bereiteten Schwierigkeiten; diese konnten erst in jahrelanger, zäher Arbeit überwunden werden (1908–1913).

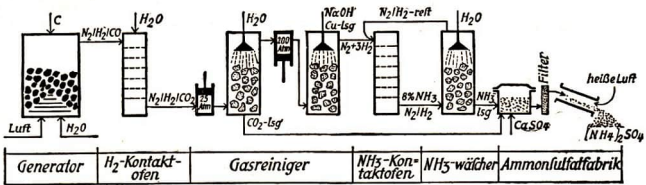


Abb. 38 Übersicht über die Durchführung der Ammoniaksynthese

In Generatoren (Abb. 38) erzeugt man durch Vergasung der Kohle, wobei gleichzeitig Wasserdampf eingeblasen wird, ein Gemenge von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd (§ 19). Es enthält Schwefelverbindungen (H₂S), die aus dem Schwefelgehalt der Kohle stammen. Sie werden durch Reinigung entfernt. Diese Gasreinigung liefert als Nebenerzeugnis Schwefel (s. § 29).

Dem Gasmisch (H₂/N₂/CO) setzt man Wasserdampf zu und leitet es in einen Kontaktoven (Abb. 39), wo sich durch katalytische Wirkung von

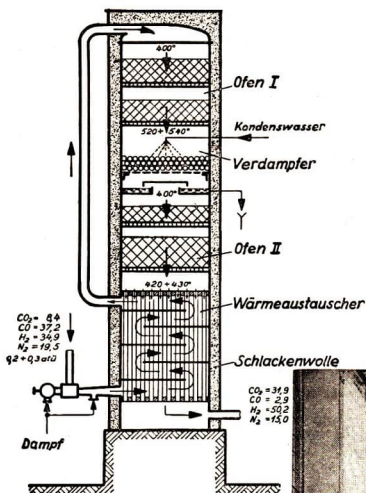


Abb. 39 Kontaktofen zur Umwandlung von CO in CO₂ mittels Wasserdampf

Spuren von CO und CO₂ durch Waschen mit „ammoniakalischer Kupferlösung“ und mit Natronlauge. Das reine Gasgemisch gelangt dann unter dem hohen Druck von 200 at in die Kontaktofen (Abb. 40), wo es mit dem Katalysator in Berührung kommt, der „eine durch oxydische Zusätze aktivierte Eisenkontaktmasse“ ist. Bei 600° bilden sich dann rund 8% Ammoniak, das mit Wasser herausgewaschen wird. Das von Ammoniak befreite Gasgemisch kehrt in die Kontaktofen zurück.

Eisenoxyd bei 500° folgende Reaktion abspielt:



Jetzt besteht das Gasgemisch aus H₂, N₂ und CO₂. Man sorgt dafür, daß H₂ und N₂ im Raumverhältnis 3 : 1 vorhanden sind. Unter Druck (25 at) wird das Gemisch mit Wasser gewaschen und so das CO₂ entfernt, das man an anderer Stelle wieder verwendet (s. Ammoniumsulfat). Darauf folgt Verdichtung auf 200 at und Entfernung der letzten

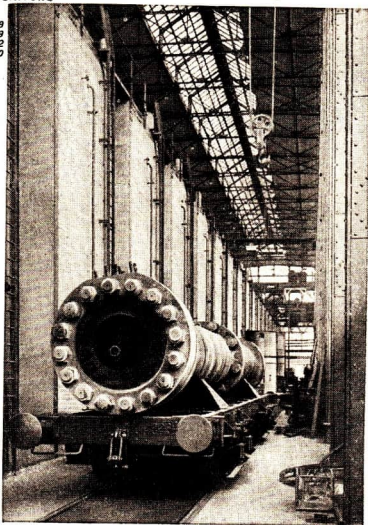


Abb. 40 Ausgebauter Kontaktofen für die Hochdrucksynthese des Ammoniaks

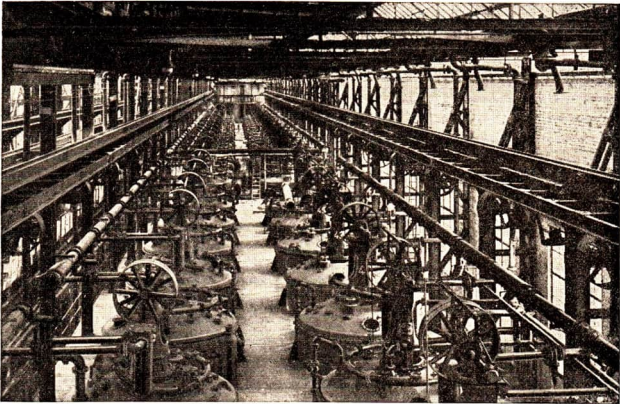
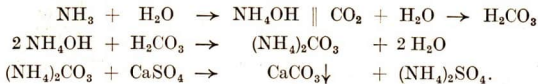


Abb. 41

Druckkessel mit Rührwerken zur Darstellung von Ammoniumsulfat aus NH_3 , CaSO_4 , CO_2 und H_2O

Das synthetische Ammoniak verarbeitet man entweder zu Salpetersäure (s. § 68) oder zu Stickstoffdüngemitteln, unter denen das **Ammoniumsulfat** oder schwefelsaure Ammoniak, wie es der Landwirt nennt, zur Zeit das wichtigste ist. Zur Herstellung von Ammoniumsulfat wird feingemahlener Gips zu einem Brei angerührt und in diesen Brei in Druckkesseln CO_2 und NH_3 eingeleitet (Abb. 41); dabei entstehen zunächst Ammoniumhydroxyd und Kohlensäure. Aus Base und Säure bildet sich das Salz Ammoniumkarbonat, das sich mit dem Kalziumsulfat umsetzt, wodurch unlösliches Kalziumkarbonat ausfällt:



Die Ammoniumsulfatlösung filtriert man von dem unlöslichen Kalziumkarbonat ab und dampft ein. Die Verwendung des SO_4 -Restes des Kalziumsulfats zur Erzeugung von Ammoniumsulfat bedeutet die Ersparung von einigen hunderttausend Tonnen Schwefelsäure (s. § 38) und damit Einsparung von Eisenkies, der eingeführt werden muß.

Große Mengen Ammoniumsulfat werden auch als Nebenerzeugnis bei der Entgasung der Kohle gewonnen.

§ 66. Eigenschaften des Ammoniaks

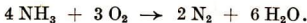
Ammoniak, NH_3 , ist ein farbloses Gas von stechend-erstickendem Geruch. Bereits 1–2% der Luft beigemischt, erzeugen ein unerträgliches Frickeln auf der Haut. Es ist giftig, aber im allgemeinen nicht sonderlich gefährlich, weil sein Geruch uns warnt und unser Körper sich gegen die Aufnahme wehrt. Bei $-33,5^\circ$ wird es bei Atmosphärendruck flüssig und kann, da seine kritische Temperatur hoch liegt ($+130^\circ$), leicht auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck verflüssigt werden (bei 20° und 8,4 at).

Es wird in Kältemaschinen benutzt. In einem Zylinder geht es durch Druck in den flüssigen Zustand über. Die bei dem Zusammenpressen und Verdichten des Gases frei werdenden Wärmemengen werden durch Kühlung mit Wasser entfernt. Das flüssige Ammoniak fließt dann durch ein Rohrsystem, in dem es wieder verdampft. Dabei entzieht es die erforderliche Verdampfungswärme (308 kcal/kg) einer Salzlösung (CaCl_2 , MgCl_2 oder NaCl). Die kalte Salzlösung durchfließt Rohrleitungen in Kühlzellen oder umspült Blechgefäße mit Wasser, das gefriert (Kunsteis). Die Erzeugung von Kälte ist zum Frischhalten der verschiedensten Nahrungsmittel unentbehrlich geworden.

In Wasser ist das Ammoniak sehr leicht löslich (11 H_2O löst bei 0° 1000 NH_3). Die Lösung ist als Salmiakgeist (10–37%) käuflich. Sie bläut Lackmus und vermag Säuren zu neutralisieren, ist also eine Base (Ammoniumhydroxyd).

1. Ausströmendes Ammoniak entzündet sich in der Gasflamme, brennt aber für sich nicht weiter.
2. In Sauerstoff (Abb. 42) brennt angezündetes Ammoniak mit gelber Flamme. Als Verbrennungsprodukt ist Wasser nachweisbar.
3. Durch eine mit Ammoniaklösung gefüllte Waschflasche bläst man Luft und leitet das NH_3 -Luft-Gemisch über erhitzten Platinasbest. Dabei treten braune Dämpfe von Stickstoffdioxid (NO_2) auf.

In Sauerstoff verbrennt das Ammoniak zu Stickstoff und Wasser:



In Luft erlischt dagegen eine Ammoniakflamme, da die auftretende Wärmeentwicklung nicht ausreicht, um das Gas auf der Entzündungstemperatur zu halten. In Sauerstoff ist die Wärmeabgabe an die Umgebung kleiner und die Verbrennungstemperatur deshalb höher. Die Flamme brennt also weiter. Bei niedrigeren Temperaturen kann durch einen Katalysator die Oxydation des Ammoniaks zu Stickoxyd erreicht werden. Technisch hat die katalytische Oxydation zur Darstellung der Salpetersäure große Bedeutung erlangt (s. § 68).

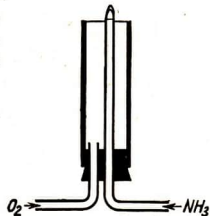


Abb. 42 Verbrennen von Ammoniak im Sauerstoffstrom

§ 67. Ammoniumsalze

1. *Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas vereinigen sich, wenn man zwei damit gefüllte Zylinder aufeinandersetzt, unter Bildung eines dichten Nebels zu festem Salmiak, NH_4Cl .*
2. *Leitet man Ammoniakgas über 50% ige Schwefelsäure, dann entsteht Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, das sich aus der heiß gewordenen Lösung schließlich in weißen Kristallen abscheidet.*
3. *Bei der Elektrolyse einer Ammoniumsulfatlösung im Gerät der Abb. 10 wird das Quecksilber der Kathode zu einer weichen, metallisch glänzenden Masse. Bringt man diese in Wasser, so zerfällt sie in Hg , NH_3 und H_2 .*

In den Salzen, die aus Ammoniak und Säure entstehen, spielt die einwertige Atomgruppe NH_4 die Rolle eines Metalls, sie wird **Ammonium** genannt. Frei hat man das Ammonium noch nicht gewinnen können. Man kann aber eine metallische Legierung mit Quecksilber, Ammoniumamalgam, herstellen. Die Ammoniaklösung faßt man als eine Lösung des ebenfalls nicht frei darstellbaren **Ammoniumhydroxyds**, NH_4OH , auf.

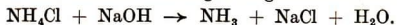
4. *Erhitzt man in einem mit einem Wattebausch lose verschlossenen Prüfglas Salmiak, so vergast er. Das zunächst aufsteigende Gas bläut Lackmuspapier. Später tritt Rötung ein.*

Salmiak, NH_4Cl , auch **Ammoniumchlorid** genannt, zerfällt beim Erhitzen (Hitzebspaltung, thermische Dissoziation s. S. 29) in NH_3 und HCl , die sich bei Abkühlung wieder zu festem Salmiak vereinigen. Wegen dieses Zerfalls vermag das Ammoniumchlorid erhitzte Metallflächen oxydfrei zu machen und wird deshalb beim Lötten gebraucht (Reinigen des LötKolbens). Salmiak braucht man auch als Stickstoffdünger und benutzt seine Lösung in den Salmiakelementen (Taschenlampenbatterien) als Elektrolyt. **Ammoniumsulfat**, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, auch schwefelsaures Ammoniak genannt, ist ein wichtiger Stickstoffdünger (§ 70).

5. *Beim Erhitzen von Ammoniumkarbonat entstehen NH_3 (Geruch!), CO_2 (Fällung in Kalkwasser!) und H_2O (Beschlag!) als Zerfallsprodukte.*
6. *Ammoniumnitrat wird rasch in Wasser gelöst und die Temperaturerniedrigung gemessen. 100 g H_2O + 100 g NH_4NO_3 ergeben eine Abkühlung von +10° auf -15°.*
7. *Lösungen der Ammoniumsalze werden mit Natronlauge gekocht. NH_3 entweicht.*

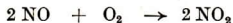
Ammoniumkarbonat zerfällt beim Erhitzen in lauter Gase und dient als Treibmittel beim Backen. Die Zusammensetzung des technischen Ammoniumkarbonats entspricht etwa der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$. **Ammoniumnitrat**, NH_4NO_3 , hat eine große negative Lösungswärme. Man benutzt es für Kältemischungen und zur Herstellung von sogenannten Sicherheitssprengstoffen für den Bergbau.

Aus Ammoniumsalzen machen Alkalilaugen und gelöschter Kalk Ammoniak frei:



§ 68. Die Salpetersäure

Salpetersäure, HNO_3 , wurde früher aus Chilesalpeter mittels Schwefelsäure gewonnen. Heute benutzt man als Rohstoff das synthetische Ammoniak. Durch **katalytische Oxydation** entsteht daraus zunächst Stickoxyd, NO , das bei Gegenwart überschüssigen Sauerstoffs Stickstoffdioxyd, NO_2 , liefert (§ 66, Versuch 3). Mit Wasser erhält man daraus Salpetersäure und Stickoxyd, das durch Luft wieder zu NO_2 oxydiert wird:



Als Katalysator benutzt die Technik Drahtnetze aus einer Platin-Rhodium-Legierung oder eine billigere Kontaktmasse aus wismuthaltigem Eisenoxyd; Temperatur 600–700°. Das NO geht in Oxydationskammern, von dort gelangt das gebildete NO_2 in Rieseltürme, wo es auf Wasser einwirkt. Man erhält unmittelbar 40- bis 45%ige Säure, aus der durch Wasserentzug 98%ige Salpetersäure hergestellt wird.

Die reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit mit der Dichte 1,50 g/cm³. Am Licht färbt sie sich durch Zersetzung gelb. Eine stark NO_2 -haltige Säure kommt unter dem Namen „rote rauchende Salpetersäure“ in den Handel. Die konzentrierte Säure ätzt die Haut außerordentlich rasch und stark. Eiweißstoffe (z. B. Haut, Haare) werden durch sie gelb gefärbt.

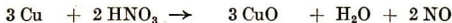
1. *Glimmende Holzkohle brennt in wasserfreier Salpetersäure weiter. Roßhaar oder feine Holzwole werden entflammt. Es entstehen braune Dämpfe.*
2. *Erwärmt man Bleiglanzpulver mit Salpetersäure, so entsteht unter Bildung brauner Dämpfe weißes Bleisulfat.*
3. *Salpetersäure entfärbt Indigolösung.*
4. *Mischt man Salpetersäure und Salzsäure, so tritt Geruch nach Chlor auf. Die Mischung (Königswasser) löst ein Goldblatt auf (AuCl_3).*

Konzentrierte Salpetersäure ist ein starkes Oxydationsmittel.

Sie kann brennbare Stoffe entflammen und ist deshalb als feuergefährlich anzusprechen. Sulfide oxydiert sie zu Sulfaten. Indigofarbstoff wird durch Oxydation zerstört (s. § 27). Aus Salzsäure macht sie Chlor frei. Ein Gemisch der beiden Säuren löst deshalb die Edelmetalle Gold und Platin auf. Als Reduktionsprodukte der Salpetersäure treten bei diesen Oxydationen Stickstoffoxyde auf, die ärmer an Sauerstoff sind als das Anhydrid, N_2O_5 , der Salpetersäure.

5. *Im Gasentwickler übergießt man Kupferspäne mit verdünnter Salpetersäure und fängt das entweichende Gas über Wasser auf. Bringt man zu dem farblosen Gas (NO) Luft, so wird es braun (NO_2). Aus dem Inhalt des Gasentwicklers kristallisiert beim Eindampfen ein blaues Salz.*

Kupfer liefert mit Salpetersäure Stickoxyd. Sein Auftreten sagt uns, daß die Salpetersäure durch das Kupfer reduziert wurde. Das blaue Salz ist Kupfernitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Der Vorgang kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



6. *Der gleiche Versuch mit Silber und Quecksilber liefert entsprechende Ergebnisse.*

Verdünnte Salpetersäure löst Kupfer, Silber und Quecksilber, die von nicht oxydierenden Säuren nicht angegriffen werden, und bildet Nitrate.

7. *5%ige Salpetersäure läßt man auf einige Magnesiumbrocken einwirken. Im Anfang kann man das entweichende Gas anzünden. Es enthält 40–50 % H_2 neben Stickstoffoxyden. Später entweichen nur Stickstoffoxyde.*

Magnesium macht aus verdünnter Salpetersäure Wasserstoff frei, der aber leicht durch die Säure oxydiert wird.

8. *Kaliumnitrat liefert beim Erhitzen Sauerstoff.*

9. *Wird Kupfernitrat geglüht, so bleibt Kupferoxyd zurück. Das entweichende, durch NO_2 braun gefärbte Gas fängt man über Wasser auf, NO_2 löst sich, und Sauerstoff sammelt sich an.*

Nitrate zerfallen beim Erhitzen, wobei Sauerstoff frei wird.

Aus den Alkalinitraten entstehen daneben Nitrite, aus den Schwermetallnitraten Oxyde und Stickstoffdioxyd:



Die technische Bedeutung der Salpetersäure: Aus Salpetersäure stellt man mit Natronlauge oder Natriumkarbonat Natriumnitrat her, das als Düngemittel an die Stelle des Chilesalpeters getreten ist.

Das alte Schwarzpulver, das als sauerstoffabgebenden Stoff Kaliumnitrat enthält, ist fast ganz durch Schieß- und Sprengstoffe ersetzt worden, die man mit Hilfe von Salpetersäure darstellt.

Das Zelluloid, aus dem unsere Filme hergestellt werden, ist ein Salpetersäureabkömmling.

Als Roh- und Hilfsstoffe dienen in der Farbstoffindustrie vielfach mit Hilfe von Salpetersäure hergestellte Produkte.

§ 69. Die Oxyde des Stickstoffs

Der Salpetersäure liegt als Anhydrid das unbeständige Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 , zugrunde. NO_2 (§ 61, 68) ist Stickstoffdioxyd. Das Kaliumnitrit, KNO_2 (§ 68, Vers. 8), ist ein Salz der salpetrigen Säure, HNO_2 , mit dem Anhydrid N_2O_3 , Stickstofftrioxyd. NO (§ 61) ist Stickoxyd. Beim Erhitzen von Ammoniumnitrat entsteht Stickstoffoxydul, N_2O . Die Oxyde des Stickstoffs, in der Technik oft als nitrose Gase bezeichnet, sind mit Ausnahme des N_2O äußerst giftig (s. a. § 34). Sie reizen die Atmungsorgane kaum und können deshalb ohne Beschwerden längere Zeit eingeatmet werden. Dann aber bewirken sie in der Lunge Verzweigungen, wodurch die Lungenbläschen zerstört werden. Nitrose Gase treten bei

Reduktion der Salpetersäure (Metallbeizerei) auf; sie finden sich in Explosionsgasen der Schieß- und Sprengstoffe. Sie entstehen auch bei der thermischen Zersetzung von Zelluloid und können beim Schweißen mit dem elektrischen Lichtbogen (§ 61, Vers. 2) gefährlich werden. Stickstoffoxydul wirkt betäubend und wird gelegentlich bei zahnärztlichen Operationen zur Narkose verwendet.

§ 70. Ertragssteigerung durch künstliche Düngemittel

Nährstoffentzug durch mittlere Ernten in kg je ha

	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO
Roggen	50	30	60	15
Zuckerrübe	150	60	180	120
Kartoffel	90	40	160	50
Gras	90	40	120	80

Die Rückgabe der dem Boden durch die landwirtschaftliche Auswertung entzogenen Nährstoffe geschieht durch **Stalldünger** und **Handelsdünger**.

Von dem Stallung nahm man vor Liebig an, daß er der Pflanze den Kohlenstoff liefere. Heute wissen wir, daß der Mist **Mineralnährstoffe**, die dem Boden genommen wurden, zurückführt und daß er durch seine organische Substanz das Bakterienleben des Bodens ermöglicht, die Wasser haltende Kraft des Bodens erhöht, ihn außerdem lockert und damit besser durchlüftbar macht. Die durch den Mist, das Unterpflügen der Stoppeln und das Verwesen abgestorbener Pflanzen in den Boden gelangenden organischen Stoffe nennt man **Humus**. Der Stallmist ist kaum entbehrlich. In gewissem Umfange kann er durch besonders aufbereiteten Torf ersetzt werden. Das Anwachsen der Städte und die Einführung der Schwemmkanalisation führten dazu, daß ein immer kleinerer Anteil der Pflanzennährstoffe auf den Acker zurückgelangte. In immer größerem Umfange wurde deshalb ein Ersatz durch Handelsdünger notwendig.

Die Untersuchungen Liebig's ergaben, daß die Pflanze 10 Grundstoffe zu ihrem Aufbau braucht, nämlich C, O, H, N, S, P, K, Ca, Mg, Fe.

Wir wissen heute, daß Liebig wegen der Unreinheit der damaligen Chemikalien eine große Zahl von Stoffen nicht gefunden hat, die zwar nur in kleinster Menge notwendig, aber ebenso unentbehrlich sind wie die oben genannten (z. B. Mn, Cu, Zn, B). Kohlenstoff bezieht die Pflanze aus dem Kohlendioxyd der Luft, Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser, alle anderen Grundstoffe entnimmt sie dem Boden. **In besonders großer Menge** (s. Tabelle) **braucht sie N, K, P, Ca**, die dem Boden im Dünger zurückgegeben werden müssen, während er die anderen Stoffe im allgemeinen in der erforderlichen Menge enthält.

Der Luftstickstoff kann von den meisten Pflanzen nicht verwertet werden. Nur der gebundene Stickstoff der Ammoniumverbindungen und der Nitrate kommt als Nährstoff für sie in Betracht.

An den Wurzeln der **Schmetterlingsblütler** jedoch siedeln sich Bakterien an, die die Pflanze zur Ausbildung knöllchenartiger Verdickungen veranlassen. Diese **Knöllchenbakterien** können Luftstickstoff zu Verbindungen verarbeiten, die der Wirtspflanze zugute kommen.

Klee, Erbsen, Wicken, Lupinen liefern dem Landwirt ein eiweißreiches Futter, für das er keinen Stickstoffdünger aufzuwenden braucht. Baut man Schmetterlingsblütler nach der Getreideernte und pflügt sie im Herbst oder Frühjahr unter, dann wird dadurch der Boden an Stickstoffverbindungen angereichert. Diese Art der Düngung heißt **Gründüngung**. Je Hektar können rund 50 kg N im Jahr durch Schmetterlingsblütler gebunden werden.

Im Boden leben neben zahlreichen anderen **Bakterien** auch **stickstoffsammelnde**, die ebenfalls Luftstickstoff verarbeiten und so dem Boden Stickstoffverbindungen liefern. Den dadurch jährlich nutzbar werdenden Bodenstickstoff schätzt man auf rund 33 kg/ha.

An dem Stickstoffumsatz im Boden sind noch andere Bakterienarten beteiligt. Die „**nitrifizierenden**“ Bakterien bilden durch Oxydation aus dem bei der Verwesung entstehenden Ammoniak Salpetersäure bzw. Nitrate. Diese können von der Pflanze besonders leicht aufgenommen werden. Daneben sind aber auch „**denitrifizierende**“, also reduzierend arbeitende Bakterien tätig.

Durch **elektrische Entladungen** in der Luft werden immer auch gewisse Mengen von Stickoxyden erzeugt, die mit dem Regen in den Boden gelangen. Die dadurch dem Boden zugeführte Stickstoffmenge tritt aber sehr hinter der zurück, die die stickstoffsammelnden Bodenbakterien liefern. Sie beträgt etwa 4 kg/ha.

Bei den großen Ernten, die das dichtbevölkerte Europa braucht, reichen die im natürlichen Kreislauf (Abb. 43) dem Boden wieder zufließenden Stickstoffmengen nicht aus, weil dieser Kreislauf durch die Vergeudung der stickstoffhaltigen Abfälle infolge der Schwemmkanalisation der Städte empfindlich gestört ist. Diese Lücke in dem Kreislauf zu schließen, ist Aufgabe der **künstlichen Stickstoffdüngemittel**.

Als solche kommen in Frage:

1. der **Kalkstickstoff**, mit 20% N, der im Boden Ammoniak liefert, das durch Bakterien zu Nitraten oxydiert wird;
2. **Ammoniumsalze**, die aus synthetischem Ammoniak gewonnen werden, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (20,8% N), NH_4Cl (24% N), NH_4NO_3 (35% N);
3. das **Ammoniumsulfat**, das als Nebenprodukt der Kokereien und Gaswerke entsteht;
4. **Natriumnitrat** (16% N), das mit Hilfe der aus synthetischem Ammoniak durch Oxydation erhaltenen Salpetersäure hergestellt wird. Die Pflanze kann Nitratstickstoff unmittelbar verarbeiten, deshalb eignet sich Natriumnitrat in erster Linie als Kopfdünger.

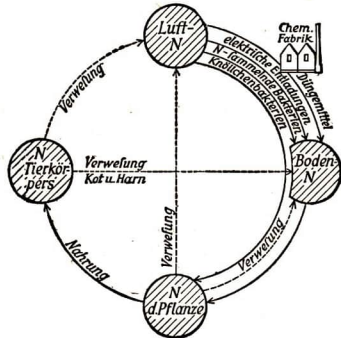


Abb. 43 Kreislauf des Stickstoffs

Weitere N-Dünger sind der Ammonsulfatsalpeter, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, mit 27% N, der Kalkammonsalpeter mit 20,5% N und 35% CaCO_3 und der Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, mit 46% N, der aus NH_3 und CO_2 dargestellt wird.

Ammoniumsalze und Kalisalze bringen Säurereste (SO_4 , Cl) mit, die bei der Verwertung des N und K durch die Pflanze als freie Säuren im Boden verbleiben. Diese müssen durch gelegentliche Kalkgaben neutralisiert werden, da saure Böden für das Wachstum der Kulturpflanzen ungünstig sind. Man hat festgestellt, daß rund die Hälfte der landwirtschaftlich genutzten Böden in Deutschland unter Kalkmangel leiden.

§ 71. Die Zusammensetzung der Luft und die Edelgase

Im Jahre 1894 stellte Rayleigh fest, daß 1 Liter Stickstoff, der aus der Luft durch Bindung des Kohlendioxyds und des Sauerstoffs abgeschieden werden kann, 1,2572 g wiegt, während 1 Liter Stickstoff, der aus einer Stickstoffverbindung, z. B. Ammoniumnitrit, NH_4NO_2 , entsteht, nur 1,2505 g wiegt. Vermutet wurde, daß in dem Luftstickstoff noch ein schwereres Gas enthalten sei. Um es zu erhalten, leiteten Rayleigh und Ramsay Luftstickstoff über glühendes Magnesium. Sie erhielten ein Restgas, das sie wegen seiner Unfähigkeit, chemische Verbindungen einzugehen, Argon¹⁾ nannten. In den Jahren 1895–1900 gelang es Ramsay, das Restgas noch weiter zu zerlegen und den Nachweis zu liefern, daß es noch vier weitere Gase enthält, die man ebenfalls bis heute noch nicht in irgendwelche chemische Verbindungen hat überführen können. Man hat die fünf Gase darum Edelgase genannt. Sie heißen: Argon, Ar, Xenon, $\text{Xe}^2)$, Krypton, $\text{Kr}^3)$, Neon, $\text{Ne}^4)$, Helium, $\text{He}^5)$. Die Moleküle der Edelgase sind einatomig und unterscheiden sich dadurch von denen der anderen gasförmigen Grundstoffe.

Das Helium war in der Sonnenatmosphäre auf optischem Wege (§ 59) nachgewiesen worden, ehe es auf der Erde entdeckt wurde.

Die Vereinigten Staaten haben in Texas (Amarillogebiet) Erdgasquellen, aus denen jährlich rund 500000 m³ Helium gewonnen werden können. Der Gehalt des Amarillo-Erdgases an Helium ist im Durchschnitt 1,8%.

Ein Gemisch aus Argon und Stickstoff (80–90% Ar) dient heute als Füllgas unserer Glühlampen, während das Neon in den Glimmlampen und Leuchtröhren benutzt wird. Neuerdings erreichte man durch Verwendung von Krypton und Xenon in der Glühlampe eine Steigerung der Lichtausbeute (Krypton-40-W-Lampe).

Luftanalyse:

1. Man mißt in dem Gasmeßrohr B (Abb. 44) 100 cm³ Luft ab, schließt den Hahn h_1 und stellt durch Senken des Druckrohres D einen Unterdruck her. Dann schließt

1) argós (griech.) = träge

2) xénos (griech.) = fremd

3) krýptein (griech.) = verbergen

4) néos (griech.) = neu

5) hélios (griech.) = Sonne

man h_2 , entfernt den Schlauch, taucht h_2 in Pyrogallolösung, läßt sie einströmen und schließt h_2 wieder. Das Pyrogallol bindet den Sauerstoff. Man verbindet wieder mit dem Druckrohr D, öffnet h_2 , bringt den Wasserstand in B und D auf gleiche Höhe und liest an B ab. Der Gasrest besteht aus Stickstoff und Edelgasen.

2. In gleicher Weise ermittelt man den Kohlendioxydgehalt von Atemluft mit Kalilauge. (Der CO_2 -Gehalt der gewöhnlichen Luft, etwa 0,03%, ist für dieses Meßverfahren zu klein.)

Zusammensetzung der Luft in R.-%

N_2	78,0	Ne	0,0018
O_2	20,93	He	0,0005
Ar	0,9325	Kr	0,0001
CO_2	0,03	Xe	0,000009
H_2	0,01	H_2O	wechselnd

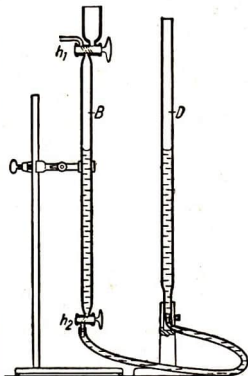


Abb. 44
Gasmeßrohr für die Luftanalyse

B. Phosphor. Stickstoff-Familie

§ 72. Vorkommen und Bedeutung des Phosphors in der Natur

Im Jahre 1669 erhielt Brand in Hamburg beim Glühen des aus menschlichem Harn durch Eindampfen gewonnenen Rückstands einen Stoff, der im Dunkeln leuchtete: **Phosphor**¹⁾. Damit war ein Grundstoff gefunden, der eine wichtige Aufgabe im Aufbau des pflanzlichen und tierischen Körpers erfüllt. Gahn und Scheele wiesen ihn 100 Jahre später in den **Knochen** nach. Die Knochen der Wirbeltiere enthalten mehr als 50% Kalziumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, daneben Kalziumkarbonat, leimbildende Stoffe und Fett. Außerdem enthalten manche **Eiweißstoffe** Phosphor. Das im Gehirn und in der Nervensubstanz enthaltene **Lezithin** ist ebenfalls phosphorhaltig. Der Körper eines Erwachsenen enthält in den Knochen gegen 800 g Phosphor. Als Ersatz für den bei dem Stoffwechsel entstehenden Abgang muß dem Körper täglich 1 g Phosphor in den Nahrungsmitteln zugeführt werden.

Fast aller Phosphor war ursprünglich einmal in Apatit enthalten. **Apatit**, ein Gemenge aus $Ca_5(PO_4)_3Cl$ und $Ca_5(PO_4)_3F$, ist ein ständiger Gemengteil der Erstarrungsgesteine, in denen er in kleinen Kriställchen auftritt. Auch als Kluftmineral kommt Apatit vor.

1) phósphoros (griech.) = Lichtträger

Durch Verwitterung der Erstarrungsgesteine, die durchschnittlich 0,1–0,3% gebundenen Phosphor enthalten, gelangt dieser in den Ackerboden, wo er von den Pflanzen aufgenommen wird, von denen ihn die tierischen Organe beziehen. Auch in das Grundwasser und von da durch die fließenden Gewässer in das Meer gelangt der Phosphor. Aus dem Meerwasser beziehen ihn die Meeresorganismen. Sterben diese Organismen ab, so gelangt der in ihnen enthaltene Phosphor in die am Meeresboden entstehenden Sedimente. Auch die Absatzgesteine enthalten deshalb Phosphor in Form von Phosphaten, die sich auch festländisch bilden, wo P-haltige Grundwässer mit Kalkstein oder Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) in Berührung treten.

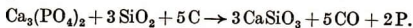
Gesteine, die aus mehr oder weniger reinem Kalziumphosphat bestehen, heißen **Phosphorite**. Sie sind sehr wichtige Rohstoffe für die Gewinnung von Phosphordüngemitteln. Wichtige Phosphoritlagerstätten finden sich auf Florida, in Tunis, Algerien, Marokko und auf einer Reihe von Inseln im Indischen, Großen und Atlantischen Ozean (Palau, Nauru, Curaçao). Manche Eisenerzlager enthalten gleichfalls Phosphate.

§ 73. Darstellung und Eigenschaften des Phosphors

Vorsicht beim Umgang mit Phosphor! Reste durch Verbrennen vernichten!

1. In den elektrischen Ofen der Abb. 45 füllt man ein Gemenge aus Knochenasche, Koks- und Quarzpulver und bringt den Lichtbogen zum Brennen. In dem aufgesetzten Glasrohr leuchtet der entstehende Phosphor im Dunkeln:

Phosphor wird aus natürlichen Phosphaten durch Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt:



2. Man erhitzt im Prüfglas, das mit Watte verschlossen ist, etwas weißen Phosphor, desgleichen etwas violetten Phosphor. Beide verdampfen. An den kalten Wänden scheidet sich weißer Phosphor ab. In geringer Menge entsteht daraus violetter Phosphor.
3. Auf den Enden eines Blechstreifens liegen violetter und weißer Phosphor. Wird der Streifen in der Mitte erhitzt, so entzündet sich der weiße Phosphor zuerst. Beide verbrennen mit starkem weißem Qualm zu Phosphorperoxyd, das feuchtes Lackmuspapier rötet.
4. Einige Kubikzentimeter einer konzentrierten Lösung von weißem Phosphor in Schwefelkohlenstoff werden auf feine Holzwohle gegossen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels entzündet sich der fein verteilte Phosphor und entflammt das Holz.

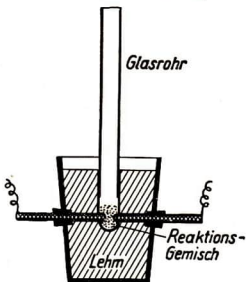


Abb. 45 Elektrischer Lichtbogenofen zur Phosphordarstellung (Blumentopf mit Kohleelektroden, Gleich- oder Wechselstrom, etwa 10 A)

5. In 60° warmem Wasser kann weißer Phosphor durch Aufleiten von Sauerstoffblasen entzündet werden.

Phosphor tritt in zwei (allotropen) Formarten auf: weiß und violett. Durch Luftyoxydation geht der weiße Phosphor über die gelbe und rote Form in den violetten Phosphor über.

	Dichte g/cm ³	Schmelzpunkt ° C	Löslich in Schwefelkohlenstoff	Giftigkeit	Entzündungs- temperatur ° C
P weiß	1,83	44	+	+	60
P violett	2,34	—	—	—	400

Im Licht und durch längeres Erhitzen auf 250° unter Luftabschluß wandelt sich der weiße Phosphor in violetten um. Durch Verdampfen und Wiederverdichten des Dampfes erhält man aus violettem Phosphor wieder weißen. Wegen seiner niedrigen Entzündungstemperatur muß weißer Phosphor unter Wasser aufbewahrt werden. Er ist im Gegensatz zum violetten ein sehr starkes Gift. Bereits 0,1 g ist die für einen erwachsenen Menschen tödliche Gabe. Arbeiter in Phosphorfabriken sind durch die Dämpfe gefährdet, die schwere Dauervergiftungen (Phosphornekrose, Knochenzerstörungen besonders der Kieferknochen) bewirken. Aus diesem Grunde wurde die Herstellung von Zündhölzern, die weißen Phosphor enthielten, am 1. Mai 1903 verboten. Phosphor verbrennt an der Luft zu Phosphorperoxyd, P₂O₅, das einen dichten weißen Rauch bildet.

Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft entsteht als Zwischenprodukt Phosphortrioxyd, P₂O₃, das sich dann weiter oxydiert zu P₂O₅.

§ 74. Zündwaren

Das erste Feuer wird der Zufall (Blitz) dem Menschen gegeben haben. Später lernte er, durch rasches Reiben verschiedener Hölzer Holzmehl zum Glimmen zu bringen. Noch vor 100 Jahren bildeten Feuerstein, Stahl und Schwamm das übliche Feuerzeug. Wegen der mühsamen Erzeugung von Feuer ließ man nach Möglichkeit das Herdfeuer nicht ausgehen. Die Feuerbewahrung war im Altertum kultischer Brauch (Tempel der Vesta in Rom, Ewige Lampe der katholischen Kirche).

Erst die Einführung der Phosphorstreichhölzer um 1840 herum machte das Anzünden von Feuer bequem. Die Hölzchen enthielten in ihrem Kopf etwas weißen Phosphor und ließen sich an jeder Reibfläche entzünden. Nach ihrem Verbot gelangten die von Prof. Böttger in Frankfurt a. M. bereits im Jahre 1848 erfundenen Sicherheitszündhölzer zu allgemeiner Verwendung. Ihr Kopf besteht aus einem Zündgemisch von Kaliumchlorat und Schwermetallsulfiden. Die Reibfläche enthält violetten Phosphor. Durch Verwendung von Zereisen statt Feuerstein und von Benzin statt Feuerschwamm ist das alte Funkenfeuerzeug wieder neu entstanden und tritt mit dem Streichholz in ernsthaften Wettbewerb (Platingasanzünder s. § 33).

§ 75. Die Phosphorsäure und ihre Salze

1. Phosphorpentoxyd zerfließt an der Luft. Wirft man einen Löffel voll in Wasser, so löst es sich unter starker Wärmeentwicklung darin auf. Die Lösung rötet Lackmus.
2. Eine frisch bereitete Lösung von Phosphorpentoxyd bringt eine Eiweißlösung zum Gerinnen und gibt mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag. Ältere Lösungen fällen Eiweiß nicht mehr und geben mit Silbernitrat gelbe Niederschläge.

Phosphorpentoxyd ist ein Säureanhydrid. Mit Wasser verbindet es sich zunächst zu **Metaphosphorsäure**, HPO_3 , die in ihrer Zusammensetzung der Salpetersäure entspricht. Die Metaphosphorsäure geht durch weitere Wasseraufnahme in die gewöhnliche oder **Orthophosphorsäure**, H_3PO_4 , über. Phosphorit und Apatit sowie das Phosphat der Knochen sind Salze der Orthophosphorsäure. Man stellt die Säure in der Technik her, indem man Schwefelsäure auf Phosphat einwirken läßt, oder man gewinnt sie aus P_2O_5 , das man durch Verbrennen von Phosphor erhält. Phosphorsäure ist nicht giftig.

Die **Orthophosphorsäure** ist eine **3basische Säure**. Ihr Molekül enthält drei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome. Sie bildet deshalb drei Reihen von Salzen:

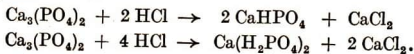
primäre Phosphate:	NaH_2PO_4	Mononatriumphosphat
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Monokalziumphosphat
sekundäre „	Na_2HPO_4	Dinatriumphosphat
	CaHPO_4	Dikalziumphosphat
tertiäre „	Na_3PO_4	Trinatriumphosphat
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Trikalziumphosphat.

Das Dinatrium- und das Trinatriumphosphat reagieren durch Hydrolyse (§ 55) alkalisch, obgleich das Dinatriumphosphat ein saures, das Trinatriumphosphat der Zusammensetzung nach ein neutrales Salz ist. Das Trinatriumphosphat wird heute vielfach als Reinigungsmittel und zur Wasserenthärtung (Bildung von unlöslichem Trikalziumphosphat) verwendet.

§ 76. Die Phosphordünger

3,1 g = 0,01 mol Kalziumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, werden mit 20 cm³ n-Salzsäure (die 0,02 mol HCl enthalten) zusammengerührt. Bei Zusatz von viel Wasser löst sich das entstandene Dikalziumphosphat. Nimmt man doppelt so viel Salzsäure, so tritt sofort Lösung ein (Monokalziumphosphat).

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Trikalziumphosphat entsteht je nach der Säuremenge das schwerlösliche Dikalzium- oder das leichtlösliche Monokalziumphosphat:



In der Technik läßt man Schwefelsäure auf gemahlenes Naturphosphat einwirken. Das dabei entstehende Kalziumsulfat bindet den Wassergehalt der Schwefelsäure zu dem Hydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, so daß man ein trockenes Gemenge von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhält, das unter dem Namen **Superphosphat** als rasch wirkendes Phosphordüngemittel in den Handel kommt. Es wird nach seinem Gehalt an wasserlöslichem Phosphat, den man als P_2O_5 berechnet, gewertet. Gewöhnlich beträgt dieser Gehalt 16–20%.

Der Phosphorgehalt der Eisenerze geht bei der Stahlbereitung in die sogenannte Thomasschlacke über, die gemahlen als **Thomasmehl** ein unentbehrliches Düngemittel ist. Sie enthält Phosphorsäure und gleichzeitig Kieselsäure gebunden an Kalziumoxyd als wasserunlösliches Salz. In schwachen Säuren ist dieses Phosphat löslich. Es kann von den Pflanzenwurzeln, die solche Säuren ausscheiden, aufgenommen werden, wirkt aber langsamer als Superphosphat. Man verwendet Thomasmehl deshalb als Vorratsdünger. Sein Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure, als P_2O_5 gerechnet, beträgt 15–20%.

Für besondere Zwecke, z. B. den Gartenbau, werden heute auch Kaliumphosphat und Ammoniumphosphat hergestellt.

Nicht unwesentliche Phosphatmengen sind in den **Knochen** enthalten, die in der Ernährungswirtschaft anfallen. Aus frischen Knochen kann Speisefett und Speisegelatine gewonnen werden. Knochen, die nicht sofort verarbeitet werden können, liefern **Industriefett** und **Leim**. Die entfetteten und entleimten Knochen werden gemahlen und als **Futterkalk** (zur Knochenbildung der Haustiere) oder als **Düngemittel** verwendet. Aber auch die in der Küche bereits verwendeten Knochen dürfen nicht weggeworfen werden. Sie sind zwar durch das Kochen entleimt und bereits teilweise entfettet, ihr Phosphatgehalt ist aber nicht verändert. Sorgfältige Sammlung und Verwertung aller in der Ernährungswirtschaft anfallenden Knochen ist daher dringendes Gebot.

Bei der Düngung kann die erforderliche Phosphorsäure durch keine noch so reichen Gaben anderer Dünger, etwa Stickstoff, ersetzt werden. Die drei Hauptnährstoffe N, P, K müssen dem Boden in dem Verhältnis zugeführt werden, wie sie die Pflanze braucht. Ist dieses Verhältnis falsch, so richtet sich der Ertrag nach dem Nährstoff, der in verhältnismäßig kleinster Menge vorhanden ist (Gesetz vom Minimum). Das für die Düngung heute übliche Nährstoffverhältnis ist $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 1 : 1,5-2$. Deutschland muß große Mengen Phosphat und auch Thomasmehl einführen.

§ 77. Arsen. Antimon. Stickstoff-Familie

1. Arsen. Die Röstgase des Eisenkieses (s. § 34) müssen, ehe sie die Kontaktöfen erreichen, in Flugstaubkammern von beigemengtem Arsentrioxid, As_2O_3 , befreit werden. Das Arsen ist ein Begleiter vieler sulfidischer Erze, in denen es z. T. den Schwefel ersetzt. Die aus solchen Erzen dar-

gestellten Metalle, z. B. Blei, Kupfer, Zink, und auch die Schwefelsäure sind deshalb oft arsenhaltig.

Bei Versuchen mit Arsen Vorsicht! Arsenverbindungen sind starke Gifte!

1. Arsen zeigt beim Anfeilen metallischen Glanz und stahlgraue Farbe. An der Luft überzieht es sich mit einer matten Oxydschicht. Beim Erhitzen vergast es und sublimiert. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Arsentrioxyd, As_2O_3 .
2. Die Lösung von As_2O_3 in Wasser (bei 25° : 2%) reagiert sauer. In Natronlauge löst sich Arsentrioxyd leichter als in Wasser. Auch in Salzsäure ist es löslich.
3. As_2O_3 reduziert beim Erhitzen Salpetersäure (braunes Gas!) und oxydiert sich dabei zu As_2O_5 .

Arsen ist ein spröder, metallisch aussehender Grundstoff, der zwei Oxyde bildet: Arsen-trioxyd, As_2O_3 , und Arsenpentoxyd, As_2O_5 . Diese Oxyde sind Säureanhydride: H_3AsO_3 ist arsenige Säure, H_3AsO_4 Arsensäure. Das chemische Verhalten des Arsens ist also das eines Nichtmetalls. Das Arsen zeigt aber auch, wie sein Aussehen und die Einwirkung des As_2O_3 auf Salzsäure ($As_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2AsCl_3 + 3H_2O$) lehren, Wesenszüge der Metalle.

4. In einen Gasentwickler, in dem sich aus Zink und Schwefelsäure Wasserstoff bildet, gießt man durch das Trichterrohr etwas arsenige Säure. Der Gasentwickler ist mit einem Ableitungsrohr von der in Abb. 46 gezeigten Form verbunden. Neben der erhitzten Stelle des Gasableitungsrohres (bei a) entsteht auch bei Gegenwart sehr geringer Mengen von As-Verbindungen ein Arsenspiegel.

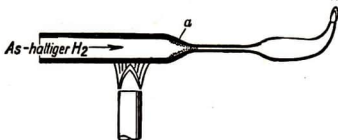


Abb. 46 Hitzespaltung des Arsenwasserstoffs und Arsennachweis

Durch Reduktion mit gerade entstehendem, d. h. atomarem Wasserstoff, wird aus Arsen-trioxyd der sehr giftige Arsenwasserstoff, AsH_3 , gebildet, der beim Erhitzen in Wasserstoff und Arsen zerfällt (Gefahr, wenn in der Technik unreine Metalle mit unreinen Säuren, z. B. beim Metallbeizen, behandelt werden). Versuch 4 dient auch zum Arsennachweis.

Alle Arsenverbindungen, besonders aber die leicht löslichen und die gasförmigen, sind starke Gifte, doch vermögen Arsenpräparate bei entsprechender Anwendung auch Heilwirkung auszuüben. Arsen-trioxyd braucht der Zahnarzt zum Nervtöten. In kleiner Menge mit Blei legiert, verleiht es diesem größere Härte (Schrot). Arsen-trioxyd wird als Rattengift verwendet. In der Medizin benutzt man arsenhaltige Arzneimittel, z. B. Salvarsan. Im Pflanzenschutz spielen Arsenpräparate eine wichtige Rolle.

2. Antimon.

5. Antimon ist weniger spröde als Arsen. Es zeigt graue Farbe und luftbeständigen, lebhaften Metallglanz.
6. Antimon wird auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt. Es schmilzt leicht und oxydiert sich teilweise unter Bildung eines weißen Rauches.
7. Antimontrioxyd löst sich in Natronlauge und Salzsäure auf.

Aus dem vor allem in China und Japan gewonnenen Grauspießglanz, Sb_2S_3 , wird das Antimon, Sb (Stibium), dargestellt. Es ist ein spröder, hellgrauer, metallisch glänzender Grundstoff. Wie das Arsen, bildet das Antimon zwei Oxyde, Sb_2O_3 und Sb_2O_5 , die sich durch

ihr Verhalten gegen Basen als Säureanhydride kennzeichnen. Antimon zeigt, wie das Verhalten von Sb_2O_3 gegen Salzsäure (Versuch 7) und seine physikalischen Eigenschaften lehren, auch metallisches Verhalten, das stärker ausgeprägt ist als bei Arsen.

Antimon ist ein wichtiger metallischer Werkstoff. Dem Blei zugemischt, macht es dieses hart. Solches Hartblei wird vor allem zum Buchdruck (Letternmetall) verwendet. Die Lager von Maschinenwellen wurden früher mit Antimon-Zinn-Legierungen ausgegossen. Heute sucht man dafür Lager aus Kunstharz und zinnarmen Legierungen zu verwenden.

Für Bestecke wird vielfach eine Legierung aus 70–90% Zinn, 9–24% Antimon, 0–4% Kupfer und 0–5% Zink verwendet (Britanniametall). Die Zündholzköpfe enthalten mitunter eine Mischung von Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , und Kaliumchlorat (§ 74). Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , auch Goldschwefel genannt, dient als Füllmittel für rote Gummiwaren.

3. Stickstoff-Familie. Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon bilden eine natürliche Elementfamilie. Ihre Zusammengehörigkeit ergibt sich zunächst aus der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen von der allgemeinen Formel MH_3 . Ferner bilden die vier Elemente mehrere Reihen von Sauerstoffverbindungen, von denen die Trioxyde, M_2O_3 , und die Pentoxyde, M_2O_5 , bei allen vorkommen. Die Lösungen dieser Oxyde in Wasser sind ausnahmslos Säuren, wobei die des Stickstoffs die stärkste, die des Antimons die schwächste ist. Die Trioxyde des Arsens und Antimons verhalten sich starken Säuren gegenüber sogar wie schwache Basen. Ordnet man die Elemente nach steigendem Atomgewicht, so erhält man zugleich die ansteigende Reihe der Schmelzpunkte, Siedepunkte und Dichten.

Mit steigendem Atomgewicht findet also auch hier eine allmähliche Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften statt (vgl. § 50).

Stickstoff-Familie: Übersicht über die physikalischen Eigenschaften

	Atomgewicht	Dichte g/cm ³	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C
N	14,008	0,79 (i. flüss. Zust.)	– 210,5	– 196
P	30,98	1,83 (weißer P) 2,34 (violetter P)	44	280,5
As	74,91	5,7	817 ¹⁾	616 ²⁾
Sb	121,76	6,7	630	1635

Aufgaben

1. Kalkstickstoff setzt sich mit Wasser zu NH_3 und $CaCO_3$ um. Stelle die Reaktionsgleichung auf!
 2. Stelle die Zahlentafel in § 62 graphisch dar!
 3. Berechne die molare Konzentration von 25%iger Salzsäure ($\rho = 1,125$ g/cm³)!
 4. Wieviel Kochsalz muß man zu 1 Liter Lösung auflösen, um die molare Konzentration 2 zu erhalten?
 5. Wie groß ist die molare Konzentration eines Gases im Normzustand?
 6. Berechne für ein Beispiel der Zahlentafel in § 62 die Gleichgewichtskonstante!
 7. Wieviel Luft und wieviel Wasser braucht man theoretisch für 1 Tonne Ammoniak?
 8. Wieviel Liter NH_3 sind in 1 kg einer 20%igen Ammoniaklösung ($\rho = 0,926$ g/cm³) enthalten?
 9. Wozu verwendet man im Haushalt Ammoniak? Erkläre seine Wirkung!
 10. Versuche das Auftreten des Ammoniakgeruchs in Pferdeställen zu erklären!
- 1) unter Druck 2) Sublimationspunkt

11. Wie groß ist das Litergewicht des NO_2 ? Vergleiche mit Luft!
12. Wieviel Gew.-% N_2 , O_2 , Ar enthält die Luft?
13. Stelle die bis jetzt behandelten Säuren zusammen! Welche davon entstehen aus Anhydrid und Wasser? Gib einen Überblick über die Verfahren zu ihrer Gewinnung!
14. Stelle die bisher betrachteten katalytischen Reaktionen zusammen und suche nach Gesichtspunkten zur Einteilung und Ordnung!
15. Berechne den theoretischen Gehalt an P_2O_5 bei Superphosphat und Thomasmehl!

VIII. Chemie der Lösungen

Das Verhalten der gasförmigen Stoffe führte zu Hypothesen und Gesetzen, die für das tiefere Eindringen in den Ablauf chemischer Reaktionen im Gaszustand äußerst fruchtbar waren. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse haben, wie in den vorhergehenden Paragraphen gezeigt werden konnte, zu bedeutenden Erfolgen auf technischem Gebiet geführt.

Auch aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungen lassen sich allgemeine Gesichtspunkte gewinnen, die mit Hilfe von Hypothesen zu theoretischen Auffassungen führen und so einen Überblick über die in Natur und Technik so wichtigen chemischen Vorgänge zwischen Stoffen in gelösten Zuständen ermöglichen.

A. Die osmotischen Erscheinungen

§ 78. Diffusion

1. Auf den Boden eines mit Wasser gefüllten Standzylinders bringt man Kupfervitriolkristalle und läßt einige Wochen ruhig stehen. Das Kupfervitriol löst sich auf, und der Inhalt des Zylinders färbt sich allmählich auch in den höheren Schichten blau.
2. Wasser überschichtet man mit rot gefärbtem Alkohol. Nach längerem Stehen tritt vollkommene Vermischung ein.
3. Man bringt auf einen Objektträger einen Tropfen der wässrigen Aufschlammung einer Tuschkastenfarbe (Zinnober, Umber, Ocker o. ä.) und bedeckt ihn mit einem Deckglas. Unter dem Mikroskop (Vergrößerung etwa 300 bis 500fach) zeigen die in Wasser schwebenden festen Teilchen eine zitternde Bewegung.

Flüssigkeiten zeigen die Erscheinungen der Diffusion und der Brownschen Bewegung (§ 6). Daraus darf geschlossen werden, daß zwischen ihren Molekülen Zwischenräume bestehen und daß die Moleküle eine Eigenbewegung wie die Gasmoleküle besitzen. Da aber die Moleküle in einer Flüssigkeit viel kleinere Abstände haben als in einem Gas (18 cm³ Wasser liefern 22 400 cm³ Dampf im Normzustand), ist die gegenseitige Behinderung groß, und die Flüssigkeiten gehorchen nicht so einfachen Gesetzen wie die Gase.

§ 79. Osmose

1. Ein Glockentrichter, der mit einer Schweinsblase oder Cellophan zugebunden ist (Abb. 47), enthält gesättigte Kupfersulfatlösung. Taucht man den Trichter unter Wasser, so steigt die Flüssigkeit im Steigrohr hoch.

In dem beschriebenen Versuch diffundieren Wassermoleküle durch die Schweinsblase hindurch in die Kupfersulfatlösung. In geringerem Umfang diffundiert auch Kupfersulfat in das Wasser.

Diffusion durch eine trennende Wand heißt Osmose¹⁾

Die Wassermoleküle, die durch die trennende Wand hindurch in die Kupfersulfatlösung eindringen, müssen offenbar den Druck, der infolge des Hochsteigens der Lösung im Innern des Trichters herrscht, überwinden. Wir müssen also annehmen, daß eine Kraft vorhanden ist, die die Wassermoleküle in die Lösung hineintreibt. Den dadurch entstehenden Druck, der auf die gelöste Stoffmenge zurückzuführen ist, nennt man den **osmotischen Druck**.

2. Kaliumeisen-2-zyanidlösung und Kupfersulfatlösung geben einen rotbraunen Niederschlag von Kupfereisen-2-zyanid: $K_4Fe(CN)_6 + 2 CuSO_4 \rightarrow Cu_2Fe(CN)_6 + 2 K_2SO_4$.

3. In eine verdünnte Kupfersulfatlösung wirft man einen größeren Kristall von Kaliumeisen-2-zyanid. Dieser löst sich. Die Lösung reagiert mit dem Kupfersulfat. Es bildet sich um den Kristall eine Haut von Kupfereisen-2-zyanid. Von Zeit zu Zeit platzt diese Haut, Lösung tritt aus und gibt Veranlassung zur Bildung einer neuen Haut.

4. In eine verdünnte Wasserglaslösung wirft man einige große Kristalle oder Brocken von Kaliumchlorid ($CaCl_2 \cdot 6 H_2O$), Eisen-3-chlorid, Kobalt-2-chlorid. Die durch doppelte Umsetzung entstehenden Silikate von Ca, Fe und Co bilden Traubese Zellen, die infolge der Diffusion platzen und wieder verheilen und dabei röhrenförmig nach oben wachsen („Chemischer Garten“).

Kupfereisen-2-zyanid bildet eine Haut, die nur für Wassermoleküle durchlässig ist. Die Diffusion erfolgt also nur in einer Richtung. Bei dem Versuch wandern Wassermoleküle von der verdünnten äußeren Lösung in die gesättigte innere Lösung. Man nennt diese Haut **halbdurchlässig** (semipermeabel²⁾). Der von der halbdurchlässigen Kaliumeisen-2-zyanidhaut umschlossene Raum heißt auch **Traubese Zelle** (M. Traube, 1867). Ähnliche



Abb. 47
Osmotischer Druck

1) osmós (griech.) = Stoß

2) sémi (lat.) = halb — permeare (lat.) = durchwandern

Vorgänge spielen sich bei Versuch 4 ab. Eine festere osmotische Zelle erhält man, wenn man den Niederschlag in den Poren einer Tonzelle sich bilden läßt (Pfeffer, 1877).

Die Erscheinungen der Osmose sind im täglichen Leben sehr häufig zu beobachten. Legt man z. B. Samen, Erbsen, ganz reife Zwetschen in Wasser, so quellen die Früchte infolge von eindringendem Wasser auf. Umgekehrt schrumpfen saftige Früchte ein, wenn sie in starke Salzlösungen oder in starken Weingeist gelegt werden. Auf Osmose beruht die Ernährung der Gewebeteile durch Blut, die Ausscheidung von Gasen oder Flüssigkeitströpfchen in dem Gebiet der Atmungsorgane, die Tätigkeit der Nieren, der Magen- und Darmdrüsen; ferner im Leben der Pflanzen das Steigen des Saftes, die Aufnahme von Wasser bzw. Nährlösungen aus dem Boden, die Quellungserscheinungen usw.

§ 80. Der osmotische Druck

Will man den osmotischen Druck messen, so verbindet man eine Pfeffersche Zelle mit einem Manometer. Wenn der Druck in der Zelle nicht mehr weiter steigt, also keine Wassermoleküle mehr eindringen, dann ist der Druck, den das Manometer anzeigt, gleich dem osmotischen Druck. Solche Messungen sind sehr zeitraubend und schwierig.

1. Man füllt eine kleine Pfeffersche Zelle mit 40%iger Zuckerlösung, setzt ein enges Steigrohr auf und taucht sie in Wasser (Abb. 48). Man mißt den Betrag, um den die Lösung in 10 Min. emporsteigt. Dasselbe macht man mit 20%iger Lösung; die Steighöhe ist geringer.
2. Denselben Versuch führt man für eine 20%ige Lösung bei verschiedenen Temperaturen durch. Die Steiggeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur zu.

Der osmotische Druck wächst mit steigender Konzentration und steigender Temperatur der Lösung.

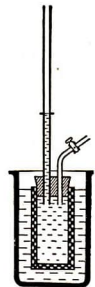


Abb. 48
Messung des
osmotischen
Druckes

§ 31. Die osmotischen Gesetze

Genauere Messungen des osmotischen Druckes sind mit großen Schwierigkeiten verbunden, deshalb werden hier nur die Ergebnisse solcher Messungen mitgeteilt.

Osmotischer Druck (p) und Konzentration (c) von Zuckerlösungen

c (mol/l)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8
p (at)	2,44	4,80	7,23	12,08	19,07
$p : c$	24,4	24,0	24,1	24,1	23,8

Die Tabelle lehrt, daß der Quotient aus osmotischem Druck und Konzentration mit hinreichender Genauigkeit eine konstante Größe ist.

I. Der osmotische Druck ist bei gleichbleibender Temperatur der Konzentration direkt proportional (Pfeffer).

c gibt die Anzahl der Mole in 1 Liter an. $l : c$ ist dann das Volumen, in dem 1 mol gelöst ist. Setzen wir dafür V_m , so wird $p : c = \text{konst. zu } p \cdot V_m = \text{konst.}$ Das aber ist die Formel für das Druck-Volum-Gesetz der Gase (§ 7).

Osmotischer Druck (p) und absolute Temperatur (T)
einer 1%igen Zuckerlösung

T (°abs.)	279,8	287,2	288,5	295,0	309,0
p (at)	0,664	0,671	0,684	0,721	0,746
$p : T$	$237 \cdot 10^{-6}$	$234 \cdot 10^{-6}$	$237 \cdot 10^{-6}$	$244 \cdot 10^{-6}$	$241 \cdot 10^{-6}$

Die zweite Tabelle sagt, daß der Quotient aus osmotischem Druck und absoluter Temperatur mit hinreichender Genauigkeit als konstant angesehen werden darf.

II. Der osmotische Druck einer Lösung ist bei gleichbleibender Konzentration der absoluten Temperatur proportional (Pfeffer).

Dieses Gesetz stimmt in seiner Fassung mit dem Druck-Temperatur-Gesetz der Gase überein (§ 7).

Messungen an Lösungen verschiedener Stoffe bestätigen die folgenden Gesetze, die van't Hoff zuerst auf Grund theoretischer Überlegungen ausgesprochen hat (1885):

III. Die osmotischen Drucke von Lösungen gleicher molarer Konzentration sind gleich.

IV. Der osmotische Druck ist gleich dem Gasdruck, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er im gleichen Volumen nicht gelöst, sondern gasförmig vorhanden wäre.

Gesetz III stimmt inhaltlich mit dem Avogadro'schen Lehrsatz überein, dessen Umkehrung ja besagt, daß gleichviel Moleküle im selben Raum gleichen Druck ausüben.

Der Satz IV bedeutet, daß der osmotische Druck 1 at beträgt, wenn 1 mol in 22,4 Litern gelöst ist, oder 22,4 at beträgt, wenn 1 mol in 1 Liter gelöst ist (s. auch Tabelle 1). Zwischen dem Verhalten eines Stoffes im Gaszustand und in Lösung besteht insofern Übereinstimmung, als formal gleiche Gesetze gelten. Es ist möglich, den osmotischen Druck in gleicher Weise kinetisch zu deuten, wie dies bei dem Gasdruck geschehen ist (§ 6).

§ 82. Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe

Das vierte osmotische Gesetz kann die Grundlage zur **Molekulargewichtsbestimmung** löslicher Stoffe abgeben. Das ist wichtig, da viele Stoffe nicht unzersetzt in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können (s. § 12). Da aber osmotische Messungen schwierig sind, wird davon wenig Gebrauch

gemacht. Gebräuchlich sind hingegen zwei Verfahren, die im Grunde auch auf den osmotischen Gesetzen beruhen.

Der osmotische Druck ist der Ausdruck dafür, daß eine Lösung das Bestreben hat, sich zu verdünnen. Das kommt auch dann zur Geltung, wenn man einer Lösung Lösungsmittel durch Verdampfen oder Gefrieren entziehen will. Eine Lösung hat deshalb (wie aus der Physik bekannt ist) einen höheren Siedepunkt und einen niedrigeren Gefrierpunkt als das Lösungsmittel.

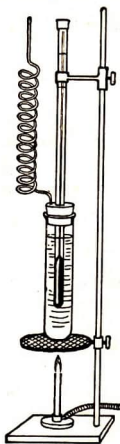


Abb. 49
Siedepunkterhöhung

Die Lösung eines Stoffes hat bei gleicher Temperatur stets einen geringeren Dampfdruck als das Lösungsmittel. Die zum Sieden erforderliche Gleichheit des Dampfdruckes mit dem äußeren Luftdruck ist deshalb erst bei einer Temperatur erreicht, die oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels liegt.

Beim Gefrierpunkt ist der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem des festen Stoffes. Für eine Lösung tritt diese Gleichheit erst bei einer Temperatur ein, die unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels liegt.

Siedet eine Lösung, so verdampft das Lösungsmittel; die Lösung selbst wird konzentrierter. Gefriert eine Lösung, so scheiden sich zunächst Kristalle des reinen Lösungsmittels ab. In beiden Fällen findet also ein Entzug von Lösungsmittel statt; die Folge ist eine allmähliche Verringerung des Dampfdruckes und eine weiterschreitende Erhöhung des Siedepunktes bzw. Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Will man eine Siedepunkterhöhung zahlenmäßig festlegen, so muß man dafür sorgen, daß während des Siedens die Zusammensetzung der Lösung sich nicht wesentlich ändert. Man verwendet daher verdünnte Lösungen und verdichtet den entweichenden Dampf in einem Rückflußkühler (Abb. 49). Bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung nimmt man ebenfalls verdünnte Lösungen und liest die Temperatur ab, wenn die Erstarrung gerade beginnt.

Raoult hat erkannt, daß Lösungen gleicher molarer Konzentration gleiche Siedepunkterhöhungen (1883) und gleiche Gefrierpunktserniedrigungen (1887) haben. Den Zusammenhang mit den osmotischen Erscheinungen erkannte van't Hoff.

Lösungen verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel, die gleiche molare Konzentration aufweisen, besitzen gleiche Siedepunkterhöhung und gleiche Gefrierpunktserniedrigung.

1. Im Gerät der Abb. 49 wird die Siedepunkterhöhung, welche Borsäure, H_3BO_3 , in Wasser hervorruft, ermittelt. Die doppelte Menge Borsäure gibt die doppelte Erhöhung. 1 mol Borsäure in 1000 g Wasser erhöht den Siedepunkt um $\Delta t_m = 0,52^\circ$.

Ist für ein Lösungsmittel mit Hilfe eines Stoffes, dessen Molekulargewicht im dampfförmigen Zustand nach § 12 bestimmt worden ist, die molare Siedepunkterhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung einmal gemessen worden, dann kann man damit weitere Molekulargewichte ermitteln. Die molare Siedepunkterhöhung (Δt_m) ist die Siedepunkterhöhung, die auftritt, wenn 1 mol in 1000 g Lösungsmittel gelöst ist. Für Wasser ist $\Delta t_m = 0,52^\circ$. Für die molare Gefrierpunktserniedrigung ($1,86^\circ$ für Wasser) gilt Entsprechendes.

2. a g Zucker werden in 1000 g Wasser gelöst, und die Siedepunktserhöhung (Δt) wird bestimmt. Das Molekulargewicht M ergibt sich dann aus:

$$a : M = \Delta t : \Delta t_m, \text{ wobei } \Delta t_m = 0,52^\circ \text{ ist.}$$

3. Man bestimmt den Schmelzpunkt von reinem Kampher-Naphthalin-Gemisch, das 10% Naphthalin enthält. Beispiel: Kampher schmolz bei $172,5^\circ$, das Gemisch bei $140,5^\circ$. Die molare Schmelzpunkterniedrigung beträgt für Kampher als Lösungsmittel $\Delta t_m = 40^\circ$. $100 : M = 32 : 40$, daraus $M = 125$. Genauer Wert: 128.

B. Elektrochemie

§ 33. Grundtatsachen der Elektrolyse

1. Ein Elektrolysen-U-Rohr (Abb. 26) ist mit einer Glühlampe in denselben Stromkreis geschaltet. Man beschickt das U-Rohr mit Lösungen von Rohrzucker und von Harnstoff. Die Glühlampe leuchtet nicht auf.
2. Im Hofmannschen U-Rohr (Abb. 9) elektrolysiert man zwischen Platinelektroden verdünnte Schwefelsäure und Natronlauge und erhält in beiden Fällen 2 Rt H_2 und 1 Rt O_2 (vgl. § 19).
3. Derselbe Versuch mit Salzsäure unter Verwendung von Kohleelektroden, da Chlor Platin angreift, liefert 1 Rt H_2 und 1 Rt Cl_2 .
4. Wenn man im U-Rohr (Abb. 26) Schwefelsäure mit Hilfe einer Kupferanode elektrolysiert, so entwickelt sich an der Anode kein Sauerstoff. Die Anodenflüssigkeit wird aber durch entstehendes $CuSO_4$ blau gefärbt.
5. Eine Lösung von Kupfersulfat zersetzt man im U-Rohr zwischen Platinelektroden. An der Kathode scheidet sich Cu , an der Anode O_2 ab. Wählt man die Anode aus Cu , dann wird kein O_2 frei.
6. Lösungen von Zinn-2-chlorid und Bleinitrat werden elektrolysiert (Abb. 50), wobei die Anoden aus Zinn bzw. Blei bestehen. An den Kathoden scheiden sich die Metalle in fein verästelten Kristallgebilden ab.
7. Elektrolyse einer Kochsalzlösung (vgl. § 43).

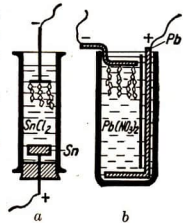


Abb. 50 Elektrolyse von Zinn-2-chlorid (a) und Bleinitrat (b)

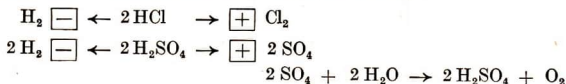
Lösungen von Zucker und Harnstoff leiten den elektrischen Strom nicht. Wäßrige Lösungen von Basen, Säuren und Salzen leiten den elektrischen Strom; dabei werden die betreffenden Stoffe zerlegt: Elektrolyse.

Lösungen, die durch den elektrischen Strom zerlegt werden können, heißen Elektrolyte, alle anderen: Nichtelektrolyte. Säuren, Basen und Salze geben Elektrolyte.

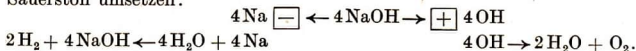
Die Leiterstücke, die in den Elektrolyt eintauchen, um den Strom zuzuführen, heißen Elektroden¹⁾. Die negative Elektrode heißt Kathode²⁾, die positive nennt man Anode³⁾.

1) hodós (griech.) = Weg 2) káthodos (griech.) = Abgang 3) ánodos (griech.) = Zugang

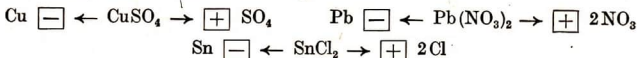
Aus Schwefelsäure oder Salzsäure scheidet sich an der Kathode Wasserstoff aus. An der Anode wird der Säurerest frei. Im Falle der Schwefelsäure setzt sich der Säurerest, SO_4 , mit Wasser wieder zu Schwefelsäure und Sauerstoff um, wenn die Anode Platin, also unangreifbar ist. Besteht sie aus Kupfer, dann verbindet sich SO_4 mit Cu zu CuSO_4 .



Natronlauge liefert an der Kathode Na, das sofort auf das Lösungswasser einwirkt, und an der Anode Hydroxylgruppen, die sich zu Wasser und Sauerstoff umsetzen:



Bei der Elektrolyse von Salzen erhalten wir an der Kathode Metall, das sich entweder als solches ausscheidet (Cu, Sn, Pb) oder mit dem Lösungswasser reagiert (Na). An der Anode werden die Säurereste frei, die auf das Material der Elektrode einwirken, wenn diese angreifbar ist, und wieder Salze bilden ($\text{Cu} + \text{SO}_4$, $\text{Sn} + 2\text{Cl}$, $\text{Pb} + 2\text{NO}_3$).



Bei der Elektrolyse entstehen stets 2 Spaltprodukte, die an den Elektroden auftreten. Säuren liefern Wasserstoff und Säurerest; Basen liefern Metall und Hydroxyl; Salze liefern Metall und Säurerest. An der Kathode erscheinen Wasserstoff und Metalle, an der Anode Hydroxyl und Säurerest.

Die Spaltprodukte der Elektrolyse können mit dem Material der Elektrode (z. B. bei SO_4) oder mit dem Lösungswasser (z. B. bei Na) reagieren oder auch für sich allein weiter zerfallen (z. B. OH). Diese Vorgänge erfolgen ohne Einfluß des elektrischen Stromes. Sie dürfen nicht als Elektrolyse bezeichnet werden und sind lediglich eine Folgeerscheinung elektrolytischer Vorgänge.

§ 84. Beispiele für die Anwendung der Elektrolyse

1. Die Abscheidung von Metall an der Kathode benutzt man zur Herstellung von dünnen metallischen Überzügen: Vernickeln, Verchromen, Versilbern, Verkobalten, Verkupfern.
2. Die Gewinnung der Leichtmetalle geschieht mit Hilfe der Schmelzelektrolyse (Na, Mg, Al). Neuerdings stellt man auch reinstes Zink und Eisen auf elektrolytischem Wege her.
3. Die Reinigung des Rohkupfers erfolgt elektrolytisch.
4. Zur Darstellung von Wasserstoff, Chlor, Natronlauge wird Kochsalzlösung elektrolysiert (s. § 43).

Die Elektrochemie ist ein wichtiges Gebiet der chemischen Technik, sie setzt billige elektrische Energie voraus. Ihre Standorte in Deutschland sind Mitteldeutschland mit seinen großen Braunkohlenlagern und Südbayern mit seinen Wasserkräften.

§ 85. Die Lehre von den freien Ionen

1. Ein Steinsalzwürfel oder ein Kupfervitriolkristall leiten den elektrischen Strom nicht.
2. Eine Lösung von Chlorwasserstoff in Toluol (Toluolsalzsäure) läßt sich nicht elektrolysieren.
3. Geschmolzenes Natriumhydroxyd wird im Porzellanschiffchen zwischen Eisendröhren elektrolysiert (Abb. 51). An der Kathode treten Kügelchen von metallischem Natrium auf.

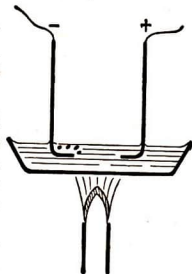


Abb. 51
Schmelzelektrolyse von NaOH

Im wasserfreien Zustand leiten Säuren, Basen und Salze (im allgemeinen) den Strom nicht. Wäßrige Lösungen lassen sich dagegen elektrolysieren. In den meisten anderen Lösungsmitteln findet eine Elektrolyse nicht statt. Auch im Schmelzfluß können Elektrolyte zerlegt werden.

Zur Erklärung der elektrolytischen Vorgänge hat der schwedische Forscher Svante Arrhenius die Hypothese von den freien Ionen aufgestellt (1887). Er machte folgende Annahmen:

1. Wässrige Elektrolyte und Schmelzen enthalten freie Ionen¹⁾.
2. Die Ionen sind elektrisch geladene Spaltstücke der Moleküle, also Atome oder Atomgruppen, die eine elektrische Ladung tragen.
3. Aus jedem Molekül erhält man positiv und negativ geladene Ionen. Die Ladungssumme der aus einem Molekül entstehenden positiven Ionen ist entgegengesetzt gleich der Ladungssumme der gleichzeitig entstehenden negativen Ionen. Die Elektrolytschmelze wie auch die Elektrolytlösung sind deshalb nach außen elektrisch neutral.
4. Bei der Elektrolyse werden die Ionen von den entgegengesetzt geladenen Elektroden angezogen, wandern dorthin und entladen sich.

Beim Auflösen zerfällt also ein Natriumchloridmolekül in ein Natriumion und ein Chlorion. Das Natriumion wandert bei der Elektrolyse zur Kathode, muß also positiv geladen sein; das Chlorion muß negative Ladung tragen, da es von der Anode angezogen wird. Ein Schwefelsäuremolekül zerfällt in zwei positive Wasserstoffionen und ein negatives SO_4 -Ion. Ionen, die zur Kathode gehen, heißen Kationen, solche, die zur Anode gehen, Anionen.

Kationen sind positiv, Anionen negativ geladen.

Solange die Atome oder Atomgruppen, die als Spaltstücke der Moleküle auftreten, elektrisch geladen sind, zeigen sie ein abweichendes chemisches

1) Ion (griech.) = wandernd

und physikalisches Verhalten. So wirkt das Na-Ion nicht auf Wasser ein, das SO_4 -Ion zerfällt nicht, das Cl-Ion bleicht nicht usw. Sobald aber die Ladung der Ionen neutralisiert ist, zeigen die Teilchen wieder ihre normalen Eigenschaften.

Der Ionenzustand ist eine Zustandsform vieler Stoffe.

Die Aufspaltung der Moleküle in freie Ionen nennt man **elektrolytische Dissoziation**.

Man kann sagen, daß bei der Elektrolyse durch die Flüssigkeit ein Strom fließt, denn es wird ja mit den Ionen Elektrizität verfrachtet. Diese elektrolytische Stromleitung ist aber von anderer Art als die metallische. Im Metall fließt nur Elektrizität. Im Elektrolyt wandern gleichzeitig Stoffteilchen. Die elektrolytische Leitung ist eine sogenannte Trägerleitung.

§ 86. Das Faradaysche Gesetz

In einem Stromkreis (Abb. 52) führt man gleichzeitig die Elektrolyse von H_2SO_4 , CuSO_4 und AgNO_3 durch. Die an der Kathode abgeschiedenen Stoffmengen ($\text{H}_2 = \frac{2}{3}$ des Knallgasvolumens, Cu, Ag) sowie Stromstärke und Zeit werden bestimmt. Die gefundenen Werte nähern sich dem durch genaue Versuche festgestellten Gewichtsverhältnis $\text{H} : \text{Cu} : \text{Ag} = 1 : 31,8 : 107,8$, d. h. dem Verhältnis der Äquivalentgewichte der betreffenden Stoffe.

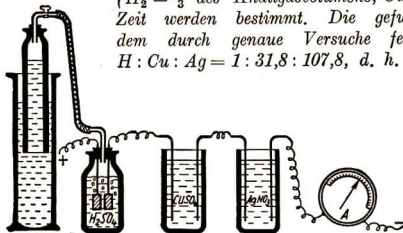


Abb. 52 Nachweis des Faradayschen Gesetzes

Der englische Physiker Michael Faraday fand im Jahre 1834 das durch den obigen Versuch bestätigte Gesetz:

Die aus verschiedenen Elektrolyten durch die gleiche Elektrizitätsmenge an den

Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen verhalten sich wie die betreffenden Äquivalentgewichte. Äquivalente Stoffmengen tragen also als Ionen gleichgroße Ladungen.

Als Einheit der Stromstärke (1 Ampere = 1 A) ist gesetzlich der Strom festgelegt, der in 1 Sekunde 1,118 mg Silber ausscheidet. Die Elektrizitätsmenge erhält man als Produkt aus Stromstärke und Zeit. Ihre Einheit ist also die Amperesekunde. Genaue Messungen ergaben, daß die Ladung eines Grammäquivalents eines Stoffes oder, wie man auch sagen kann, eines einwertigen Grammions 96500 Amperesekunden beträgt. **Die Äquivalentladung ist 96500 Amperesekunden.**

Dividiert man 96500 durch die Loschmidtsche Zahl L (s. § 12), so erhält man die Ladung eines einwertigen Ions zu $1,60 \cdot 10^{-19}$ Amperesekunden.

Das ist aber die Elektrizitätsmenge, die 1 Elektron (e) darstellt. Es ergibt sich so die einfache Beziehung, daß ein einwertiges Anion als Ladung ein Elektron trägt. $L \cdot e = 96\,500$ Amperesekunden.

Den Ionenzustand eines Atoms oder einer Atomgruppe kennzeichnet man dadurch, daß man dem Zeichen oder der Formel für jede Äquivalentladung ein $+$ oder ein $-$ anfügt, z. B. H^+ , Cl^- , Cu^{++} , SO_4^{--} . Für die Entstehung der Ionen hat man sich heute folgende Vorstellung gebildet: Ein Atom (Atomgruppe) wird zum Kation dadurch, daß es ein oder mehrere Elektronen abgibt, also dann elektrisch positiv geladen erscheint. Umgekehrt findet bei der Bildung von Anionen eine Aufnahme von Elektronen statt; die Anionen zeigen deshalb negative Ladung (Näheres in § 141): **Kationen haben Elektronenmangel, Anionen Elektronenüberschuß.** H^+ bedeutet also, daß das Wasserstoffatom 1 Elektron verloren hat, Cl^- , daß das Chloratom 1 Elektron aufgenommen hat. Bei der Neutralisation nimmt das Wasserstoffion an der Kathode 1 Elektron auf: $H^+ + e \rightarrow H$, während das Chlorion an die Anode 1 Elektron abgibt: $Cl^- \rightarrow Cl + e$. Entsprechendes gilt für mehrwertige Ionen.

§ 87. Dissoziationsgrad

1. An zwei Platinelektroden, deren Abstand unveränderlich ist, wird eine konstante Spannung angelegt. Man taucht sie nacheinander in *n*-Essigsäure, *n*-Schwefelsäure und *n*-Salzsäure und mißt die Stromstärke. Die Stromstärke nimmt zu.

n-Salzsäure hat eine größere elektrische Leitfähigkeit als *n*-Schwefelsäure und diese wieder eine größere als *n*-Essigsäure. Dies erklärt sich nach Arrhenius so, daß nicht alle Moleküle, sondern nur ein Teil in freie Ionen zerfallen sind. Salzsäure zerfällt stärker in Ionen als Schwefelsäure und diese stärker als Essigsäure.

2. Man wiederholt Versuch 1 mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure (z. B. 90%, 60%, 30%).

Mit zunehmender Verdünnung wächst die Leitfähigkeit, weil mehr Moleküle dissoziiert werden, bis zu einem Höchstwert.

Umgekehrt geht beim Eindampfen der Dissoziationsgrad zurück.

Die elektrolytische Dissoziation ist ein umkehrbarer Vorgang und gehorcht als solcher dem Massenwirkungsgesetz (s. § 64):



Den Dissoziationsgrad (α) gibt man in Prozenten an. Die umstehende Tabelle (S. 102) sagt uns z. B., daß in 0,1 *n*-NaOH von 100 Molekülen NaOH 84 in Ionen zerfallen sind.

Dissoziationsgrad 0,1-normaler Lösungen (in %)

HCl	91	NaOH	84
HBr	90	KOH	89
HNO ₃	92	Ba(OH) ₂	80
H ₂ SO ₄	58	Ca(OH) ₂ (0,015 n)	90
H ₃ PO ₄	26	KCl	86
CH ₃ COOH, Essigsäure ..	0,4	KNO ₃	83
H ₂ CO ₃	0,17	K ₂ SO ₄	71
H ₂ S	0,07	AgNO ₃	81
H ₃ BO ₃	0,01	ZnSO ₄	39
NH ₄ OH	1,3	CuSO ₄	22

3. In gleiche Mengen *n*-HCl, *n*-H₂SO₄ und *n*-Essigsäure wirft man gleich große Stücke Magnesiumband. Das Mg löst sich in Salzsäure am raschesten, in Essigsäure am langsamsten.

Die Stärke einer Säure ist proportional ihrem Dissoziationsgrad.

§ 88. Der osmotische Druck der Elektrolyte

Im Gerät der Abb. 49 ermittelt man die molare Siedepunktserhöhung für eine Kochsalzlösung. Der gefundene Wert ist etwa doppelt so groß wie der in § 82 angegebene.

Elektrolytlösungen zeigen allgemein größere Siedepunktserhöhungen und Gefrierpunkterniedrigungen als Nichtelektrolyte. Auch der osmotische Druck ist höher, als er dem van't Hoff'schen Gesetz nach sein müßte.

Diese Abweichung wird durch die Ionenlehre erklärt. Die Elektrolytlösungen enthalten mehr Teilchen als Moleküle, da diese ja alle oder zum Teil in Ionen zerfallen sind.

Rechnet man nicht mit der Zahl der Moleküle, sondern mit der Anzahl der Teilchen (Ionen + Moleküle), so gehorchen auch die Elektrolyte den osmotischen Gesetzen.

Diese Beobachtung ist eine wichtige Stütze der Arrheniusschen Hypothese, da sie aus Vorgängen folgt, die nicht elektrolytischer Art sind.

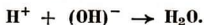
In Versuch 2 des § 82 störte die Dissoziation der Borsäure, H₃BO₃, nicht, da sie nur sehr gering ist (s. Tabelle).

§ 89. Ionenreaktionen

1. In einer Thermosflasche gibt man zu 100 cm³ *n*-HCl 100 cm³ *n*-NaOH und mißt die bei der Neutralisation auftretende Temperaturerhöhung. Dasselbe für NaOH | HNO₃, KOH | HCl, KOH | HNO₃. Die Temperatursteigerung und damit die entstandenen Wärmemengen sind in allen Fällen gleich.

Äquivalente Mengen (annähernd) gleichstark dissoziierter Säuren und Basen liefern gleiche Neutralisationswärmen. Diese Tatsache wird aus der Dissoziationstheorie verständlich. In der Natronlauge sind Na- und OH-Ionen vorhanden, in der Salzsäure H- und Cl-Ionen. Die Lösung enthält nach der

Neutralisation noch Na- und Cl-Ionen. Verbunden haben sich lediglich die H- und OH-Ionen zu undissoziierten Wassermolekülen. In allen vier Fällen spielte sich also derselbe Vorgang ab, der dann auch die gleiche Wärmetönung liefern mußte:



Die Gleichheit der Neutralisationswärme bestätigt die Hypothese von den freien Ionen.

2. *Alle löslichen Sulfate und die Schwefelsäure selbst geben mit Lösungen von Bariumnitrat oder Bariumchlorid einen weißen, meist sehr feinkörnigen Niederschlag von unlöslichem Bariumsulfat.*

Bariumionen und Sulfationen liefern undissoziiertes Bariumsulfat:



3. *Alle löslichen Chloride und die Salzsäure selbst erzeugen in Silbernitratlösung einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid:*



Beim Zusammentreffen zweier Elektrolytlösungen finden doppelte Umsetzungen statt, wenn sich aus den vorhandenen Ionen Stoffe bilden, die wenig löslich sind und ausfallen.

Alle verdünnten Säuren entwickeln mit Magnesium Wasserstoff. Das Magnesium gibt dabei Elektronen ab, die von den Wasserstoffionen aufgenommen werden. Die Magnesiumatome werden zu Ionen, die Wasserstoffionen zu Atomen:



Die Rotfärbung von Lackmus durch Säure wird von den H-Ionen bewirkt, während bei den Basen die OH-Ionen die Blaufärbung hervorrufen.

4. *Toluolsalzsäure (s. § 85) reagiert nicht mit Magnesium.*

Toluolsalzsäure hatte sich als Nichtleiter erwiesen (s. § 85, Versuch 2). Damit steht ihr Verhalten gegen Magnesium in Einklang.

Auch die Hydrolyse der Soda (s. § 55) und des Natriumphosphats (s. § 75) beruht auf einer Ionenreaktion. Wie genaue Leitfähigkeitsmessungen zeigen, zerfallen auch die Wassermoleküle in Ionen. Allerdings ist dieser Zerfall sehr gering, denn von $55 \cdot 10^7$ Molekülen ist immer nur eines dissoziiert, so daß Wasser für gewöhnlich als Nichtelektrolyt gelten kann. Aus der spurenweisen Dissoziation des Wassers läßt sich aber die Hydrolyse erklären. Im Falle der Soda treten nämlich die H-Ionen des Wassers und die CO_3 -Ionen der Soda zu Kohlensäure zusammen, die selbst wieder in Wasser und Kohlendioxyd zerfällt. Durch den Verbrauch der H-Ionen wird das Gleichgewicht der Wasserdissoziation ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$) gestört; neue Wassermoleküle zerfallen, und die entstehenden H-Ionen setzen sich wiederum mit CO_3 -Ionen um, bis schließlich hier auch ein Gleichgewicht erreicht ist. In der Lösung sind dann mehr freie OH-Ionen vorhanden, die die alkalische Reaktion bewirken. Eine solche Hydrolyse erfolgt stets bei Salzen starker,

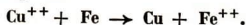
d. h. stark dissoziierter Basen, mit schwachen, d. h. schwach dissoziierten Säuren (s. Tabelle in § 87). Später lernen wir auch Hydrolysen mit saurer Wirkung kennen (s. § 122).

Die Dissoziationstheorie ermöglicht es uns, eine große Fülle chemischer Reaktionen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Dadurch ist sie zu einem wertvollen Hilfsmittel der chemischen Wissenschaft geworden.

§ 90. Das Ionisierungsbestreben

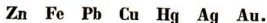
1. In einer Kupfersulfatlösung überzieht sich ein eiserner Nagel mit einer Kupferschicht. Nach einiger Zeit läßt sich kein Kupfer mehr in der Lösung (mit NH_3) nachweisen, dafür enthält die Lösung Eisen.

Eisen entlädt Kupferionen und wird dadurch selbst zum Ion. Man sagt, daß das Eisen ein größeres Bestreben hat, in Ionenform überzugehen, als das Kupfer. Das Ionisierungsbestreben oder Lösungsbestreben des Eisens ist größer als das des Kupfers:



2. Man bringt Zn in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, Pb in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, Cu in HgCl_2 -Lösung, Hg in AgNO_3 -Lösung und Ag in AuCl_3 -Lösung. In jedem Fall scheidet sich das Metall der Lösung auf dem eingetauchten Metall ab, von dem dafür äquivalente Mengen in Lösung gehen.

Man kann die Metalle nach ihrem Lösungsbestreben in eine Reihe ordnen:



Jedes Metall dieser Reihe kann die Ionen aller rechts von ihm stehenden entladen, und seine Ionen werden von den linksstehenden Metallen ihrer Ladung beraubt. Das in Lösung gehende Metall gibt dabei Elektronen an die in der Lösung vorhandenen Metallionen ab.

Auch die Nichtmetalle bilden solche Reihen. Die Verdrängungsreaktion der Halogene in § 42 führt zu der Reihe: Cl, Br, J.

§ 91. Die Spannungsreihe

In der Versuchsanordnung der Abb. 53 herrscht zwischen Zink- und Kupferplatte eine elektrische Spannung (rd. 1 V). Verbindet man die Platten durch einen Draht, so fließt ein Elektronenstrom vom Zink zum Kupfer. Das Kupfervitriol wird nach einiger Zeit verbraucht, sein Kupfer scheidet sich auf der Kupferplatte ab. Das Zink der Zinkplatte geht in Lösung.

Die Entladung von Cu-Ionen durch Zink (s. § 90) kann man benutzen, um eine elektrische Spannung zu erhalten. Man bringt dazu, wie in dem beschriebenen Versuch, das Zink in eine verdünnte Zinksulfatlösung, das Kupfer in eine gesättigte Kupfersulfatlösung. Die beiden Lösungen müssen einander be-

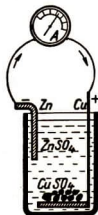
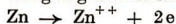


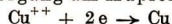
Abb. 53
Galvanisches
Element

rühren. In der beschriebenen Anordnung ist dies durch Übersichten der konzentrierten und daher schweren Kupfersulfatlösung mit der verdünnten Zinksulfatlösung erreicht. Aus der Zinkplatte treten Zinkionen in die Lösung über. Diese Zinkionen bilden sich aus Zinkatomen durch Elektronenabgabe (s. § 86). Auf der Zinkplatte häufen sich die abgegebenen Elektronen an. Hat das Zink dadurch eine gewisse Spannung gegen die Flüssigkeit erreicht, dann können keine Zinkionen mehr in die Lösung gehen, da sie von der jetzt negativ geladenen Platte durch elektrische Anziehung festgehalten werden. Die elektrische Anziehung hat dieselbe Größe wie das Lösungsbestreben des Zinks erreicht. Am Kupfer entladen sich Kupferionen der CuSO_4 -Lösung dadurch, daß sie aus der Kupferplatte Elektronen aufnehmen. Diese wird positiv. Wenn ihre Spannung einen gewissen Betrag erreicht hat, können infolge der elektrischen Abstoßung keine Cu-Ionen mehr zur Kupferplatte gelangen. Werden die beiden Platten verbunden, so gleicht sich ihr Spannungsunterschied durch Elektronenverfrachtung vom Zink zum Kupfer aus, weitere Zinkatome können als Ionen in Lösung gehen, und weitere Kupferionen können sich entladen:

Vorgang am Zink:



Vorgang am Kupfer:



Vorgang im Leitungsdraht

Zusammenstellungen dieser Art heißen **galvanische Elemente**. Je nach der Wahl der Metalle erhält man verschiedene Spannungsunterschiede.

Um diese durch verschiedene Metalle hervorgerufenen Spannungen vergleichen zu können, mißt man alle Spannungen gegen eine „Normal-Wasserstoffelektrode“, d. i. eine von Wasserstoff bei Atmosphärendruck umspülte und in eine 1-normale Wasserstoffionenlösung eintauchende Platinelektrode. Die Tabelle enthält einige Werte. Die darin angeführte Metallreihe ist dieselbe wie in § 90. Das, was wir dort Lösungsbestreben nannten, wird hier durch eine Spannung gemessen. Aus der Tabelle erkennen wir auch, welche Metalle nicht in der Lage sind, den Wasserstoff einer verdünnten Säure zu verdrängen, nämlich alle die, die gegen Wasserstoff eine positive Spannung haben, also als Ableitungselektrode erscheinen und deshalb keine Ionen in die Lösung senden.

Spannungsreihe in Volt

Mg	— 1,87
Al	— 1,45
Mn	— 1,1
Zn	— 0,76
Cr	— 0,56
Fe	— 0,43
Ni	— 0,25
Sn	— 0,15
Pb	— 0,13
H	0,00
Cu	+ 0,35
Hg	+ 0,75
Ag	+ 0,80
Au	+ 1,5

Ganz reines Zink ergibt in Schwefelsäure keine Wasserstoffentwicklung. Berührt man es mit einem Kupferdraht, so setzt sofort am Kupfer die Gasentbindung ein und hört auf, wenn man den Draht entfernt. Wenn das Zink Ionen in die Lösung schiekt, wird es negativ und übt auf

die positiven Zinkionen eine elektrische Anziehung aus. Berührt man das Zink mit dem Kupferdraht, dann haben wir ein kurz geschlossenes galvanisches Element: die auf dem Zink sitzenden Elektronen fließen zum Kupfer ab und entladen dort H-Ionen. Unreines Zink löst sich, weil die Unreinigkeiten (Kristalle anderer Metalle, Kohlekörner) mit dem Zink kurzgeschlossene galvanische Elemente (Lokalelemente) bilden.

Der Angriff und die Zerstörung von Metallgefäßen und Rohrleitungen durch wäßrige Lösungen (Korrosion) beruht häufig auf Bildung galvanischer Elemente. Diese treten nicht nur da auf, wo zwei verschiedene Metalle aneinandergrenzen oder fremde Metallkörner (Unreinigkeiten) eingeschlossen sind. Sie können sich auch dadurch bilden, daß das Metall z. T. mit einer Oxydschicht bedeckt ist und deshalb hier ein anderes Lösungsbestreben hat.

Befestigt man im Freien eine kupferne Antennenlitze an einem eisernen Haken, so rostet der Haken in kürzester Zeit durch, weil sich mit der stets vorhandenen Feuchtigkeit (H_2CO_3 -Lösung) ein galvanisches Element bildet, in dem das Eisen Lösungselektrode ist.

§ 92. Galvanische Elemente

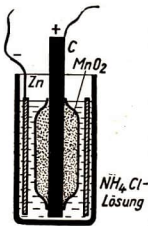


Abb. 54
Salmiakelement

Das gebräuchlichste Element ist ein Salmiakelement ($Zn|NH_4Cl|C$). Die Kohle (Graphit) vertritt hier die Stelle eines stark elektropositiven Metalls. Das Salmiakelement wird vor allem als Trockenelement (Taschenlampenbatterie, Telephonelement) verwendet. Die als Elektrolyt dienende Salmiaklösung ist in diesen Elementen gallertartig verdickt, so daß sie nicht ausfließen kann. Beim Arbeiten des Elements werden am Kohlestab Wasserstoffionen entladen. Die mit Wasserstoff überzogene Kohle verhält sich dann wie eine Wasserstoffelektrode. Das Spannungsgefälle zwischen Zink und Wasserstoff ist aber wesentlich kleiner (0,77 V) als zwischen Zink und Kohle. Auch ist die Wasserstoffschicht ein schlechter Leiter, wodurch sich der innere Widerstand der Elemente stark erhöht. Man vermeidet diese Übelstände, indem man den Wasserstoff oxydiert. Dazu benutzt man Braunstein, der in einem Beutel den Kohlestab umgibt (Abb. 54). Die Spannung des Salmiakelements beträgt 1,3–1,5 V.

§ 93. Energieumwandlung im galvanischen Element

Wird ein galvanisches Element benutzt, so leistet es Arbeit. Für das in § 91 betrachtete Element $Zn|ZnSO_4|CuSO_4|Cu$, dessen Spannung 1,09 V beträgt, ist diese Arbeit, wenn gerade 1 Grammäquivalent Zink in Lösung gegangen ist, $96500 \cdot 1,09 = 105200$ Ws (Wattsekunden). Da 1 Ws einer Wärmemenge von 0,24 cal gleichwertig ist, beträgt die Arbeit des Elements im Wärmemaß $105200 \cdot 0,24 = 25200$ cal = 25,2 kcal.

Beim Arbeiten des Elements wird Zink aufgelöst, und Kupfer wird aus Kupfersulfat ausgeschieden. Die Wärmemenge, die beim Auflösen von 1 Grammäquivalent Zink in Schwefelsäure entsteht, kann im Kalorimeter gemessen werden. Sie beträgt 53 kcal. Die entsprechende Bildungswärme für Kupfersulfat ist 28 kcal. Die Gesamtwärmetönung für den chemischen Vorgang im Element ist also: $53 - 28 = 25$ kcal. An Stelle dieser Wärmetönung erhalten wir im galvanischen Element eine gleichwertige Menge elektrischer Energie.

Die beiden Werte stimmen gut überein. Für die meisten Elemente erhält man keine genaue Übereinstimmung, weil die Elemente sich beim Arbeiten erwärmen, also nicht nur elektrische, sondern auch Wärmearbeit geliefert wird. Wenn man diese Wärmearbeit aber besonders bestimmt und der elektrischen zuzählt, dann ist die Übereinstimmung auch in allen anderen Fällen vorhanden.

Aufgaben

1. Rote Blutkörperchen platzen in destilliertem Wasser. In physiologischer Kochsalzlösung (0,75%) bleiben sie erhalten. Erklärung? Berechne aus der Konzentration der physiologischen Kochsalzlösung den ungefähren osmotischen Druck der Blutflüssigkeit!
2. Stelle die Tabellen in § 81 graphisch dar und diskutiere die erhaltenen Kurven!
3. Wie groß ist der osmotische Druck einer 10%igen Harnstofflösung?
4. Erkläre mit Hilfe der in § 82 entwickelten Vorstellungen das Auftauen des Eises durch Kochsalz!
5. Welche Zerfallsprodukte sind bei der Elektrolyse folgender Stoffe zu erwarten, wenn unangreifbare Elektroden benutzt werden: ZnCl_2 , FeSO_4 , KCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 ?
6. Gib Beispiele für elektrolytische Vernicklung usw. (s. § 84) an!
7. Wie groß ist der Energiebedarf für die elektrolytische Reinigung von 1 t Rohkupfer, wenn die benötigte Spannung 0,2 V beträgt?
8. Verletzt man den Metallüberzug bei verzinktem und verzinnem Eisenblech, so tritt im zweiten Fall an feuchter Luft rasch starke Rostbildung ein, während sie im ersten Fall ausbleibt. Erkläre diese Erscheinung (nach § 91)!
9. Erkläre den Lochfraß, der gelegentlich an Aluminiumtöpfen zu beobachten ist!
10. Ermittle die von einer Taschenlampenbatterie gelieferte elektrische Energie aus der aufgedruckten Brenndauer und Spannung und der auf dem Sockel der Glühbirne angegebenen Stromstärke! Rechne in das Wärmemaß um und vergleiche den Preis der gelieferten Energie mit dem Preis der gleichen Menge, die man aus Kohle erhält!

IX. Der stoffliche Aufbau der Erdrinde

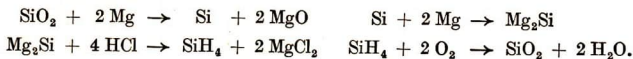
Die Erdrinde ist aus Gesteinen aufgebaut, die in mannigfacher Weise als Roh- und Werkstoffe für die Technik in Frage kommen. In ihr liegen eingebettet die Lagerstätten von Kohlen, Salzen und Erzen. Der Baustoff der Erdrinde ist einem ständigen chemischen Wechsel unterworfen (Verwitterung, Gesteinsbildung u. a.). Eine Betrachtung ihres Aufbaues unterrichtet deshalb nicht nur über die stofflichen Grundlagen unserer Industrie, sondern verschafft auch einen Einblick in chemische Vorgänge, die für den Wechsel im Antlitz unserer Erde von Bedeutung sind.

§ 94. Das Silizium

Si = 28,06. Nach dem Schaubild in § 18 ist das Silizium zu rund 25% am Aufbau der Erdrinde beteiligt. Sein Oxyd, SiO_2 , heißt als Mineral Quarz und ist in der Natur weit verbreitet.

1. 1,5 g trockenes Quarzpulver mischt man mit 1 g Magnesiumpulver und erhitzt im Prüfglas (Schale unterstellen!). Unter Aufglühen tritt Reduktion ein. Das Reaktionsprodukt bringt man in verdünnte Salzsäure, in der braunes Siliziumpulver unlöslich zurückbleibt. Infolge einer Nebenreaktion entweicht ein Gas, das sich an der Luft entzündet und zu weißem Rauch verbrennt.

Siliziumdioxid, SiO_2 , läßt sich durch Magnesium reduzieren, wobei man das Silizium als braunes Pulver erhält. In geschmolzenem Zink kann man das Si auflösen und umkristallisieren. Es bildet dann metallisch glänzende Kriställchen. Bei der Reduktion des SiO_2 verbindet sich ein Teil des Magnesiums mit dem Silizium zu Magnesiumsilizid, Mg_2Si . Dieses gibt mit Salzsäure selbstentzündlichen Siliziumwasserstoff, SiH_4 :



Bei der Gewinnung des Eisens im Hochofen wird ein Teil des SiO_2 der Gangart reduziert. Das erhaltene Roheisen enthält deshalb Silizium (0,5–3%). Im Hochofen läßt sich auch eine Siliziumeisenlegierung, Ferrosilizium mit 5–15% Si, erschmelzen. 40- bis 90%iges Ferrosilizium erhält man im elektrischen Ofen. Gußeisen mit 10–20% Si ist sehr widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse (HNO_3 , H_2SO_4) und wird in der chemischen Industrie als wertvoller metallischer Werkstoff für Gefäße, Apparate, Pumpen (Neutrалеisen, Thermisilid) verwendet, die der Verarbeitung von Säuren dienen.

2. SiO_2 schmilzt man mit KOH im Jenaer Prüfglas zusammen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst. Setzt man Salzsäure zu dieser Lösung, so fällt ein gallertartiger Niederschlag aus.
3. Werden Bleioxid und SiO_2 im Tiegel über dem Gebläse zusammenschmolzen, so erhält man eine Glasmasse, aus der man mit einem Glasstab Fäden ziehen kann.
4. In einem Platintiegel erhitzt man Natriumkarbonat zum Schmelzen und trägt anteilweise Quarzmehl ein. Dieses löst sich unter Gasentwicklung (CO_2) auf. Die Schmelze wird auf ein Eisenblech ausgegossen und nach dem Erkalten wie die von Versuch 2 untersucht. Man beobachtet dabei die gleichen Erscheinungen.

Siliziumdioxid ist ein Säureanhydrid. Mit Basen, Metalloxyden oder Karbonaten zusammenschmolzen, entstehen daraus Salze, die **Silikate** heißen. Die Silikate des Natriums und Kaliums heißen **Wasserglas**. Ihre Zusammensetzung wechselt (Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$); sie sind in Wasser löslich und werden durch Salzsäure zersetzt. Dabei scheidet sich **Kieselsäure** aus, die aber leicht Wasser verliert, so daß man sie nicht in bestimmter Zusammensetzung erhalten kann. Man schreibt ihre Formel deshalb $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Aus der Zusammensetzung der Silikate schließt man auf das Bestehen verschiedener Kieselsäuren; H_2SiO_3 = Metakieselsäure, H_4SiO_4 = Orthokieselsäure, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ = Triokieselsäure u. a.

Die Vorgänge, die sich in den Versuchen 2–4 abspielten, lassen sich für den Fall der Metasilikatbildung durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Ein Gemenge aus Natriumsilikat und Kalziumsilikat ist das gewöhnliche Fensterglas. Die Silikate sind wichtige Werkstoffe (Glas, Porzellan, Steingut). In der Natur spielen Silikatminerale beim Aufbau der festen Erdkruste eine große Rolle.

§ 95. Quarz, Chalzedon, Opal

In der Natur bildet das Siliziumdioxid verschiedene Mineralien. Der Quarz (Abb. 55) zeichnet sich durch große Härte ($H = 7$) und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Verwitterung aus. Er ist deshalb der Hauptbestandteil der meisten Flußsande. Manche Erstarrungsgesteine (Granit z. B.) enthalten ihn als Gemengteil. Häufig tritt er als Kluftmineral auf und ist dann aus einer Lösung auskristallisiert. Gelegentlich finden sich in der Natur mächtige Quarzgänge, die bei der Abtragung als hochragende Felsmauern stehenbleiben. Schön gefärbte, gut kristallisierte Abarten haben besondere Namen:

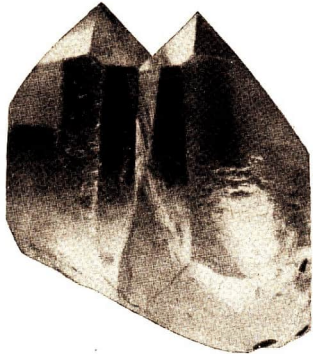


Abb. 55 Quarz (Bergkristall)

Bergkristall (farblos), Amethyst (violett), Rosenquarz (rosa), Zitrin (gelb), Rauchtopas (braun), Goldtopas (gelbbraun), Milchquarz (weiß). Viele davon dienen als Halbedelsteine.

Aus Quarzsubstanz besteht auch das Mineral Chalzedon, das sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feinsten Quarzkriställchen erweist, wäh-



Abb. 56 Achatmandel (angeschliffen und poliert)

rend es dem bloßen Auge dicht und gleichmäßig erscheint. Achat (Abb. 56) ist lagenweise aufgebaute Chalzedon. Die Lagen sind aus parallel gestellten feinsten Quarzkriställchen aufgebaut.

Der Achat ist ein geschätzter Schmuckstein, der sich künstlich färben läßt. Er bildet die Ausfüllung mandelförmiger Hohlräume in einem bestimmten Ergußgestein bei Idar-Oberstein, wo er Anlaß zur Entstehung eines Schmucksteingewerbes geworden ist. Heute kommt Rohachat aus Uruguay und Brasilien.

Opal ist Siliziumdioxid mit schwankendem Wassergehalt. Er bildet sich aus der bei der chemischen Verwitterung von Silikatmineralien gallertartig ausgeschiedenen Kieselsäure (vgl. § 99, Versuch 3). Opal baut die Kiesel-skelette von Pflanzen (Kieselalgen) und Tieren (Radiolarien) auf und kommt häufig als Versteinerungsmittel verkieselter Hölzer vor. Aus den Skeletten tertiärer Kieselalgen bauen sich die **Kieselgurablagerungen** dieses Zeitalters auf. Ferner bildet Opal das Bindemittel mancher Quarzite. Edler Opal ist durch bunte Farbenreflexe im Innern ausgezeichnet und dient als Schmuckstein.

Quarzglas entsteht durch Schmelzen von Quarz im Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläse (Erweichungstemperatur 1600°). Vor dem Schmelzen wird es weich und läßt sich dann wie Glas durch Blasen und Kneten formen. Es hat eine sehr kleine Ausdehnungszahl. Deshalb verträgt es scharfen Temperaturwechsel, ohne zu springen. Seine Leitfähigkeit für die Wärme ist etwa zehnmal so groß wie die von Glas oder Porzellan. Diese Eigenschaften in Verbindung mit seiner chemischen Widerstandsfähigkeit haben das Quarzglas zu einem unentbehrlichen Werkstoff für die chemische Industrie gemacht (vgl. auch § 19, Versuch 2).

§ 96. Die Silikatmineralien

Am Aufbau der Erstarrungsgesteine (Eruptivgesteine) sind in erster Linie Silikate beteiligt. Die wichtigsten sind:

1. **Alkali-Aluminiumsilikate:** a) **Feldspäte:** Orthoklas, KAlSi_3O_8 ; Albit, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; Anorthit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; Plagioklas, ein Gemenge aus Albit- und Anorthitmolekülen. b) **Feldspatvertreter:** Nephelin, NaAlSiO_4 ; Leuzit, KAlSi_2O_6 . Feldspäte und Feldspatvertreter sind farblos, weiß, gelblich oder rötlich gefärbt.
2. **Aluminiumsilikate** mit Ca, Mg, Fe: a) **Augite**, b) **Hornblenden**. Beide sind Metasilikate der Metalle Ca, Mg, Fe, Al, die in manchen Gliedern noch Na enthalten. Infolge des meist vorhandenen Eisengehaltes sind sie dunkel gefärbt: grün bis schwarz.
3. **Glimmer:** Muskovit oder heller Glimmer, ein Silikat mit H, K, Al. Biotit oder dunkler Glimmer enthält H, Mg, Fe, Al.
4. **Olivin:** ein Gemenge von Mg_2SiO_4 und Fe_2SiO_4 , je nach dem Eisengehalt heller oder dunkler grün gefärbt.

§ 97. Der stoffliche Aufbau der Erde

Die Untersuchungen über die Ausbreitung der Erdbebenwellen lassen auf einen **Schalenaufbau der Erde** schließen; es ist möglich, für diese Schalen die Dicke zu berechnen.

Die Dichte der Gesamterde ist zu $5,5 \text{ g/cm}^3$ bestimmt worden, während die mittlere Dichte der Gesteinsmassen, die die Erdrinde aufbauen, nur etwa $2,6 \text{ g/cm}^3$ beträgt. Daraus ist zu folgern, daß im Erdinnern Massen vorhanden sein müssen, die höhere Dichte als $5,5 \text{ g/cm}^3$ haben.

Die Meteorite, die als Bruchstücke anderer Planeten unseres Sonnensystems anzusehen sind, bestehen entweder aus Silikatmineralien, die den auf der Erde bekannten durchaus gleich sind (Steinmeteorite) oder aus Nickeleisen (Eisenmeteorite). Daraus darf geschlossen werden, daß auch in der Erde größere Eisenmassen vorhanden sind, die an der Erdoberfläche fehlen.

Nach Vorstellungen, die von Kant (1755) und Laplace (1796) entwickelt worden sind, ist die Erde ursprünglich feurig-flüssig gewesen. Bei der Zusammenballung ihrer Massen trat eine Sonderung ein, die nach der heutigen Auffassung etwa so verlief, wie dies an Schmelzen, die aus Silikaten, Sulfiden, Oxyden und Eisen bestehen, im Laboratorium untersucht worden ist. Dabei tritt eine Trennung nach der Dichte derart ein, daß zutiefst im Tiegel sich Eisen ansammelt, daß darüber ein Sulfid-Oxyd-Gemenge sich lagert, worauf eine Silikatschicht folgt. Als Ergebnis all dieser Untersuchungen ergibt sich ein Bild von dem Aufbau der Erde, wie es durch Abb. 57 dargestellt ist. Von dem Material der Sulfid-Oxyd-Schale sind nur Spuren in die Silikatschale hineingelangt. Sie wurden aber dort durch Sonderungsvorgänge im Magma oder Verwitterungsvorgänge oft örtlich angereichert und bilden unsere Erzlagerstätten.

Das Bild läßt zwei Silikatschalen erkennen. Die höhere ist aus spezifisch leichteren Silikaten aufgebaut, die viel Kieselsäure und Alkalien enthalten, die tiefere Schale enthält spezifisch schwerere Silikate, die weniger Kieselsäure enthalten, basischer sind, wie man in der Gesteinskunde sagt, in denen die Alkalimetalle zugunsten von Ca und Mg zurücktreten. Ihre Zusammensetzung läßt sich durch folgende Zahlen veranschaulichen:

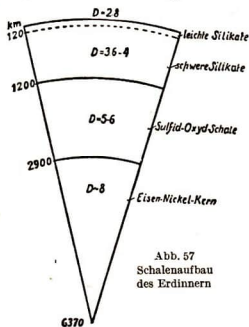


Abb. 57
Schalenaufbau
des Erdinnern

Zusammensetzung der Erdrinde in %

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1. Zone der leichteren Silikate (Sial)	62,25	15,15	0,96	4,49	3,92	4,47	3,30	3,50
2. Zone der schweren Silikate (Simä)	46,25	14,15	4,41	5,82	11,99	11,66	2,45	1,51

In der Tabelle sind eine Reihe von weniger wichtigen Bestandteilen nicht aufgenommen. Die Summe der angeführten Zahlen erreicht deshalb nicht 100. Die aufgezählten Bestandteile sind: das Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , und die Basenanhydride, die mit ihm verbunden sind (vgl. auch § 98).

Die beiden Silikatschalen werden auch als Sial ($\text{Si} + \text{Al}$) und Sima ($\text{Si} + \text{Mg}$) unterschieden. Ihre Grenze, die in dem Schaubild mit 120 km angegeben ist, ragt an vielen Stellen höher hinauf und gelangt so weit in die Erdoberfläche, daß die Massen des Sima in den geologischen Kreislauf der Erdkrinde mit hineingezogen werden.

Über den physikalischen Zustand des Erdinnern lassen sich keine genauen Angaben machen, da wir das Verhalten der Stoffe bei so hohen Drucken, wie sie dort herrschen, nicht kennen. Es ist aber anzunehmen, daß das Material der Silikatschalen so weit plastisch ist, daß es bei Bewegungen in der Erdkrinde sich wie eine außerordentlich zähe Flüssigkeit verhält. Durch Druckentlastung kann es so weit flüssig werden, daß es in der Erdkrinde hochsteigt (Magma, Lava). Die Temperatur im Erdinnern ist hoch. Man nimmt aber an, daß sie nicht über 5000° hinausgeht.

Die **Erdkrinde** bestand ursprünglich nur aus Gesteinen, die sich bei der Abkühlung des glühenden Erdballs aus der Silikatschmelze durch Erstarrung bildeten. Diese ersten **Erstarrungsgesteine** sind aber längst wieder völlig durch Oberflächenumwandlung (Verwitterung und Abtragung) und Tiefenumwandlung (Metamorphose oder Umprägung) verändert, so daß wir heute nirgends mehr sichere Spuren davon nachweisen und deshalb auch nicht von Urgesteinen sprechen können. Von den Erstarrungsgesteinen, die sich sowohl an der Erdoberfläche als auch in der Erdtiefe in großem Umfang finden, lehrt uns die geologische Forschung, daß sie erst im Lauf der Erdgeschichte durch Erstarrung hochgestiegenen flüssigen Gesteinsmaterials tieferer Zonen entstanden sind.

Die Erforschung dieser Gesteine und ihrer späteren Umbildung ist für den Chemiker von Bedeutung, da sie ihm einen Einblick in chemische Reaktionen größten Ausmaßes verschafft und ihm sagt, woher die Rohstoffe stammen, die er in der Technik und Industrie für die menschliche Kultur nutzbar macht.

§ 98. Die Erstarrungsgesteine (Eruptivgesteine)

Wenn glutflüssiges Gesteinsmaterial (Magma) aus tieferen Zonen hochsteigt, so gelangt es vollständig oder teilweise noch innerhalb der Erdkrinde zur Abkühlung und Erstarrung. Dieser Erstarrungsvorgang geht sehr langsam vor sich. Die Bestandteile des Magmas haben reichlich Zeit zur Kristallisation. Es entstehen Gesteine, die sich durch besondere Größe der sie aufbauenden Kristalle auszeichnen und frei sind von Gesteinsglas: **Tiefengesteine**. Sie haben grobkörniges Gefüge (Abb. 58).

Dabei bilden nicht alle Mineralien gute Kristalle. Kristallform können nur die zeigen, die sich zuerst ausgeschieden haben. Die später gebildeten mußten die Lücken ausfüllen, die noch geblieben waren. Aus der kristallographischen Umgrenzung lassen sich Schlüsse auf die Ausscheidungsfolge ziehen. Diese

ist im allgemeinen etwa folgende: Erze, Augite und Hornblenden, Glimmer, Feldspat, Quarz.

Gelangt das Magma an die Erdoberfläche (Lava), so verläuft seine Erstarrung dort rasch. Die Gesteine, die dann entstehen, sind feinkörnig oder dicht, d. h. mit bloßem Auge lassen sich keine Gemengteile erkennen. Meist ist unter den Gemengteilen Gesteinsglas vorhanden, d. h. Silikat, das infolge der raschen Erstarrung nicht mehr kristallisieren konnte: **Ergußgesteine** (Abb. 59).

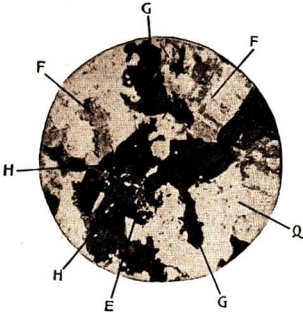


Abb. 58 Granit, Odenwald, Grobkörniges Gefüge. Feldspat (F), Quarz (Q), dunkler Glimmer (G), Eisenerz (E). (Vergr. 24 fach)

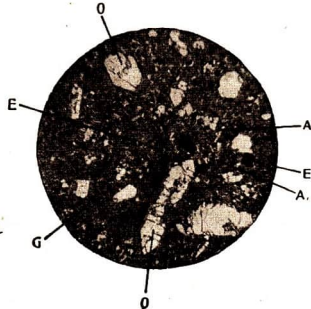


Abb. 59 Basalt, Nähe Gießen. Feinkörnige Grundmasse mit Gesteinsglas (G). Darin Einsprenglinge von Olivin (O), Augit (A) und Eisenerz (E). (Vergr. 24 fach)

Vielfach enthalten die Ergußgesteine einzelne größere Kristalle in einer dichten oder feinkörnigen Grundmasse eingesprengt. Man nennt dieses Gefüge **porphyrisch**. Die Einsprenglinge sind bereits auf dem Weg des Magmas durch die Erdkrinde zur Erdoberfläche auskristallisiert, also durch langsame Abkühlung entstanden.

Schmilzt man Basaltstückchen in einem elektrischen Lichtbogen, so erstarrt die geschmolzene Masse völlig glasig; solange sie noch zähflüssig ist, kann man sie zu Fäden ausziehen.

Jedes Magma kann zum Tiefengestein und zum Ergußgestein werden, je nach den Bedingungen, unter denen es erstarrt. Zu jedem Tiefengestein gehört ein Ergußgestein, das mit ihm in der chemischen Beschaffenheit übereinstimmt und dieselben Mineralien enthält, soweit es nicht glasig ausgebildet ist.

Die Erstarrungsgesteine sind gekennzeichnet durch ihre chemische Zusammensetzung, durch ihre Mineralien und ihr Gefüge. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die wichtigsten Gesteine. Die Gemengteile in der oberen Reihe (1) sind stets vorhanden, die der unteren (2) können z. T. auch fehlen.

Erstarrungsgesteine

Gemengteile	Orthoklasgesteine			Plagioklasgesteine		
	1. 2.	o, qu b, m, ho	o ho, b, au	o, ne au	pl ho, bi, au	pl, au ol
Tiefengestein		Granit	Syenit	Nephelin-Syenit	Diorit	Gabbro
Ergußgestein		Quarzporphyr	Trachyt, Orthoklasporphyr	Phonolith	Andesit, Porphyr	Basalt, Melaphyr, Diabas
Chemische Beschaffenheit	<p style="text-align: center;">—————→ abnehmender SiO₂-Gehalt</p> <p style="text-align: center;">←— saure Gesteine basische Gesteine —→</p>					
Aussehen	<p style="text-align: center;">—————→ Gehalt an dunklen Gemengteilen zunehmend, an hellen abnehmend</p> <p style="text-align: center;">←— leicht und hell schwer und dunkel —→</p>					
Abkürzungen: qu = Quarz, o = Orthoklas, pl = Plagioklas, ne = Nephelin, au = Augit, ho = Hornblende, ol = Olivin, b = Biotit, m = Muskovit						

Gesteinsarten, die in der Tabelle nebeneinanderstehen, sind durch Übergänge miteinander verbunden. Bei den Ergußgesteinen sind manchmal mehrere Namen angegeben. Die Namen sind lediglich historisch bedingt und bezeichnen die gleiche Gesteinsart. Sie bezogen sich ursprünglich auf das geologische Alter. Zum Überblick über den Chemismus der Erstarrungsgesteine dient folgende Tabelle:

Zusammensetzung einiger Erstarrungsgesteine in %

	1. Granit Hautzenb. im Bayr. Wald	2. Granit Lindenfels im Oden- wald	Trachyt Hartenfels im Wester- wald	Phonolith Hohen- twiel im Hegau	Diorit Lindenfels im Oden- wald	Gabbro Harzburg	Basalt Hohe Warte b. Gießen
SiO ₂	72,50	69,94	60,89	55,01	45,11	46,43	43,30
TiO ₂	0,66	---	---	Spur	0,21	1,04	2,31
Al ₂ O ₃	12,16	16,26	17,16	21,67	19,67	13,62	12,67
Fe ₂ O ₃	4,13	1,38	3,60	1,95	4,32	1,16	1,69
FeO	0,03	1,32	3,18	1,86	8,57	9,08	8,86
MgO	Spur	0,66	0,49	0,13	10,45	15,15	14,16
CaO	0,93	2,57	3,07	2,12	5,65	8,60	10,34
Na ₂ O	2,19	4,30	6,88	9,78	3,87	1,88	2,69
K ₂ O	6,46	2,79	4,23	3,54	0,64	0,84	1,43
P ₂ O ₅	---	0,11	0,37	0,08	0,25	0,22	0,68
H ₂ O	0,70	0,63	---	2,17	1,10	2,36	1,25
--- bedeutet, daß der betreffende Bestandteil zwar vorhanden ist, aber nicht bestimmt wurde							

In der Gesteinskunde ist es noch üblich, die Zusammensetzung der Silikate so anzugeben, als seien sie aus Säureanhydrid (SiO_2) und Basenanhydrid (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O) aufgebaut¹). Die Formel für Orthoklas, die in § 96 zu KAlSi_3O_8 angegeben ist, wäre demnach zu schreiben: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$. Diesem Brauche entsprechend sind in der Tabelle die Oxyde aufgeführt, nicht die Grundstoffe.

§ 99. Die chemische Verwitterung

In der Nähe der Erdoberfläche unterliegen die Gesteine der Verwitterung durch Kräfte, die von außen her angreifen (außenbürtige geologische Kräfte). Neben physikalischen Vorgängen (Spaltenfrost, Temperaturwechsel) sind es chemische Einflüsse, die zur Zerstörung der Gesteine führen. Die wichtigsten Wirkstoffe (Agenzien) dieser **chemischen Verwitterung** sind **Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure**.

1. *Kalksteinverwitterung*: Im Niederschlagswasser löst sich das Kohlendioxyd der Luft auf. Die dadurch gebildete Kohlensäure verwandelt das CaCO_3 des Kalksteins in lösliches Kalziumbikarbonat, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. 1 l Wasser kann 0,9 g davon lösen. Im Verlauf geologischer Zeiträume können so ganze Kalkgebirge zerstört werden. Die Lösung erfolgt von Klüften aus und schafft unterirdische Hohlräume, die oft von großen Wassermengen durchflossen werden (Abb. 60).

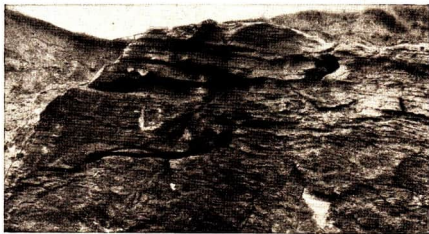
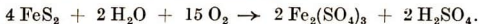


Abb. 60 Unterirdisches Gerinne in Kalkstein. Durch Steinbruchbetrieb freigelegt. Nähe Weilburg a. d. Lahn

2. *Eisenkiesverwitterung*: Manche Eisenkiesarten verwittern in der Sammlung im Verlauf weniger Jahre. Laugt man ein solches Stück aus, so kann man in der Lösung Schwefelsäure und Eisensulfat nachweisen.

Eisenkies wird durch Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser oxydiert, wobei Schwefelsäure und lösliches Eisensulfat entstehen:



1) Um 1800 noch hatte man die Auffassung, daß Säuren nur aus Nichtmetalloxyden (= Säureanhydriden) und Wasser entstünden. Sauerstoff hielt man für einen wesentlichen Bestandteil jeder Säure. Dementsprechend schrieb man z. B. $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ statt H_2SO_4 , $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ statt H_2SO_3 . Später fand man, daß z. B. der Chlorwasserstoff eine echte Säure ohne Sauerstoffgehalt ist. Entsprechend hielt man die Basen für Verbindungen von Metalloxyd (= Basenanhydrid) und Wasser und schrieb z. B. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ = Natronhydrat, $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ = Kalkhydrat. Dem entsprach die Annahme, daß die Salze aus Basen- und Säureanhydriden zusammengesetzt seien. Statt Na_2SO_4 schrieb man $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$.

Aus dem Eisensulfat entstehen durch Einfluß von Wasser braunes Eisenhydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, und freie Schwefelsäure. Eisenkies ist ein verbreitetes Mineral, das eingesprengt in vielen Gesteinen vorkommt (Dachschiefer, Kohle). Seine Verwitterung bewirkt durch die entstehende Schwefelsäure oft eine weitgehende Zerstörung dieser Gesteine (Abb. 61). Auch andere sulfidische Erze werden durch Oxydation zu Sulfaten.

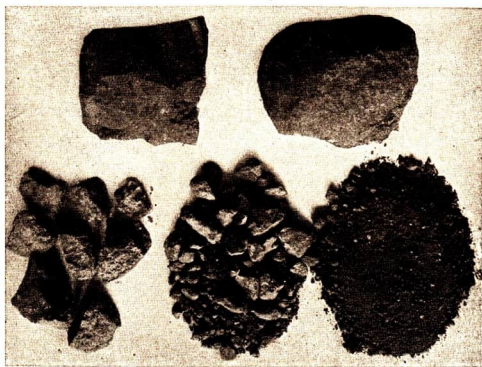
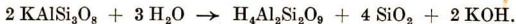


Abb. 61 Chemische Verwitterung von Basalt.
Obere Reihe von links: frischer Basalt; angewittertes Stück. Untere Reihe von links:
völlig zermürbtes Gestein; Verwitterungsschutt; daraus entstandener Ackerboden

3. Feldspatverwitterung: Fein gepulverten Kalifeldspat übergießt man im Jenaer Prüfglas mit Wasser. Die Flüssigkeit färbt Phenolphthalein rot.

Orthoklas wird durch Wasser in der Natur allmählich angegriffen, wobei wasserhaltige Aluminiumsilikate, freies SiO_2 und KOH entstehen. Aus dem KOH bildet sich durch Einwirkung von Kohlensäure dann K_2CO_3 . Der erste Teil des Vorgangs kann schematisch durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Diese Verwitterung, die auch bei anderen Silikaten einsetzt, kann man eine **Hydrolyse** (s. § 55) nennen. Sie führt stets zu wasserhaltigen Aluminiumsilikaten verschiedener Zusammensetzung, die man als **Tone** (vgl. § 101) bezeichnet. Die anderen Metalle (K, Na, Ca, Mg, Fe) werden in lösliche Verbindungen, zumeist Bikarbonate, übergeführt. Das Kalium wird im Gegensatz zum Natrium von dem Ton besonders fest zurückgehalten, so daß es als Pflanzennährstoff dienen kann. Die weggelösten Alkalien und Erdalkalien gehen durch das Grundwasser in die Flußläufe.

§ 100. Absatzgesteine. Kristalline Schiefer

1. Wenn lockere Verwitterungsmassen verfrachtet und wieder abgesetzt werden oder wenn Ausscheidungen aus Verwitterungslösungen erfolgen, dann entstehen Absatz- oder Sedimentgesteine. Ihnen sind außerdem zuzuzählen die Ablagerungen organischer Massen, wie sie uns in den Kohlelagern z. B. entgegnetreten.

Absatzgesteine

Aus Verwitterungs- Rückständen		Lösungen		Organische Stoffe
Trümmersedimente		Chemische	Organogene ¹⁾	Organische Sedimente
locker	verfestigt	Sedimente		
Staub Schlamm (Schlick)	Löß Ton, Lehm	Steinsalz Kalisalz Gips	Kalkstein Kieselgur Kiesel- schiefer	Anthrazit Steinkohle Braunkohle, z. T. Ölschiefer Torf
Sand	Letten Tonschiefer Sandstein Quarzit	Anhydrit manche Eisen- erze, z. B. Minette		
Kies	Konglomerat			

2. Gelangten im Verlauf der geologischen Geschichte Erstarrungs- oder Absatzgesteine unter die Wirkung hohen Drucks und erhöhter Temperatur, so wurden sie umgeprägt zu **kristallinen Schiefen**. Diese **Umprägung (Metamorphose)** kann beim Absinken von Erdschollen oder gelegentlich der Auf-faltung von Gebirgen eintreten. Kennzeichnend für die so entstandenen Ge-
steine ist das kristalline Gefüge und eine lagenartige Anordnung der Gemengteile, wodurch die Gesteine ein schiefriges Aussehen erhalten.

Großenteils sind sie aus Silikatmineralien aufgebaut. Aber auch die „echten“ Marmore gehören hierher. Weitere Beispiele sind: Gneis, Glimmerschiefer, Chloritschiefer, Serpentin.

§ 101. Keramische Werkstoffe

Die bei der Verwitterung der Silikatgesteine entstehenden wasserhaltigen Aluminiumsilikate werden mit dem Sammelnamen **Ton** bezeichnet. Die Tone sind wichtige Rohstoffe für die keramische Industrie. Die meisten von ihnen quellen mit Wasser und liefern plastische Massen, die leicht verformt werden können. Beim Glühen verlieren sie ihr Wasser, sintern zu-sammen und büßen ihre Quellbarkeit ein. Enthalten die Tone basische An-teile, wie Eisenoxyd und Kalk, so entstehen beim Glühen mehr oder weniger

1) Unter Mithilfe von Organismen gebildet

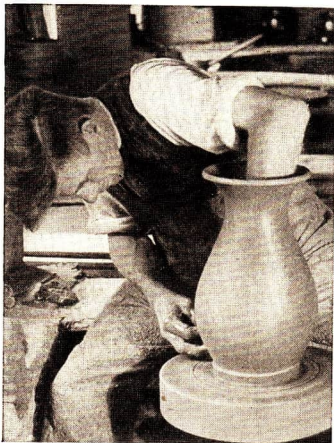


Abb. 62 Verarbeiten von Ton auf der Töpferscheibe

leicht schmelzende Silikate. Meist ist dieses Schmelzen unerwünscht, und man vermeidet es dadurch, daß man die Brenntemperatur nicht zu hoch wählt. Zu Glasuren dagegen nimmt man leichter schmelzbare Massen.

Der reinste Ton ist der kristalline **Kaolin** $H_4Al_2Si_2O_9$ ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Er ist der Rohstoff für die Gewinnung der edelsten Tonware, des Porzellans. **Porzellan** wird aus einer Mischung von Kaolin, Feldspat und Quarz hergestellt. Zu diesem Zweck werden die Materialien auf das allerfeinste gepulvert und gemischt und dann in geeigneter Weise geformt. Entweder geschieht dies auf der Töpferscheibe (Abb. 62), nämlich bei Rotationskörpern wie Tellern, Schalen, Tassen, Vasen, oder durch Pressen (Tassenhenkel) oder

durch Gießen. Beim Gießen wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Porzellanmasse in Gipsformen gegossen. Dabei saugt der poröse

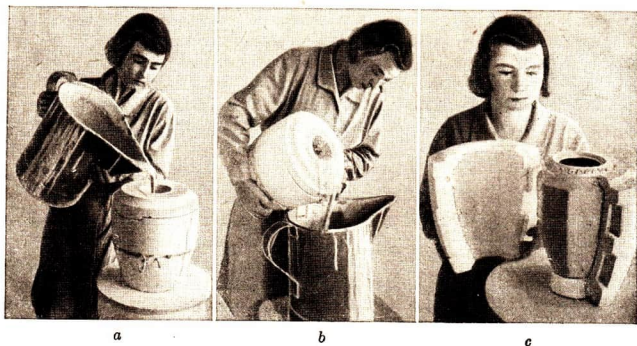


Abb. 63 Herstellung einer Porzellanvase. a Eingießen der flüssigen Porzellanmasse (Schlicker) in die Gipsform. b Ausgießen der überschüssigen Porzellanmasse. c Abnehmen der Gipsform

Gips das Wasser auf, und die Porzellanmasse scheidet sich in dünner Schicht auf der Innenseite der Form ab. Nach dem Trocknen klappt man die Form auf und nimmt den Gegenstand (Kanne, Figur u. a.) heraus (Abb. 63).

Die sehr dünnen und zerbrechlichen Stücke werden in besonders gebauten Öfen gebrannt, wobei man sie sorgfältig vor zu schnellem Erwärmen und zu schnellem Abkühlen bewahrt. Gegen den verunreinigenden Einfluß von Flugstaub aus der Feuerungsanlage schützt man sie dadurch, daß man sie in feuerfesten Kapseln brennt. Beim ersten Brand (Verglühen) ist die Brenntemperatur niedrig (900°), so daß die Masse nur schwach sintert und porös bleibt. Nach dem Abkühlen wird glasiert. Man taucht die vorgebrannten Stücke in die in Wasser aufgeschlämmte Glasurmasse, die aus leichter schmelzbarer Porzellanmasse besteht. Infolge der Porosität saugt der „Scherben“ Flüssigkeit auf und bedeckt sich mit Glasurmasse. Zuletzt wird nochmals bei 1410–1480° gebrannt (Glattbrennen im Scharfffeuer). Dabei tritt zwar kein eigentliches Schmelzen des Scherben ein, wohl aber werden die Teilchen so weit erweicht, daß sie zu einer dichten, unporösen Masse zusammensintern. Die Glasur dagegen schmilzt zu einer durchsichtigen Glashaut zusammen. (Man kann dieses Glas am Rande von Porzellan-splittern oft gut sehen.)

Porzellan ist die edelste Tonware. Es ist ursprünglich eine Erfindung der Chinesen, die es schon vor zwei Jahrtausenden gekannt haben sollen. Im 16. Jahrhundert kam es durch die Holländer nach Europa. Im Anfang des 18. Jahrhunderts (1709) erhielt es der Alchimist Böttger zufällig als Ergebnis seiner Studien über Goldmacherei, die er bei Meißen im Auftrag des Kurfürsten August I. betrieb. Von hier kam die Erfindung nach Sèvres. Etwa 40 Jahre später wurde in Berlin die Königliche Porzellanmanufaktur eröffnet.

Für andere Tonwaren wird unreines Ausgangsmaterial verwendet, das dann auch meist nicht so hoch gebrannt werden kann und dessen Scherben daher oft porig bleibt und geringere Festigkeit besitzt. Der Einfachheit halber folgt hier nur eine Aufzählung der wichtigsten Tonwaren:

1. Tonwaren mit unporösem, verglastem Scherben:

- a) Weiß, durchscheinend, auf der Bruchfläche glänzend, klingendhart, Brenntemperatur 1400° **Porzellan**
- b) Grau, gelb, braun, nicht durchscheinend, mit glänzender Bruchfläche, klingendhart, Brenntemperatur 1100° bis 1300° **Steinzeug**
Verwendet zu Wasserkrügen, säurefesten Bottichen, Kanalrohren, Ausgußbecken usw.

2. Tonwaren mit porigem Scherben:

- a) Weißer Scherben mit erdigem Bruch (klebt an der Zunge), nicht durchscheinend, durchsichtige Glasur **Steingut**
Verwendet zu Küchengeschirr, Waschtischbecken. Spülbecken, Klosettschüsseln. Wird zweimal in Kapseln gebrannt, erst bei höherer Temperatur gesintert, dann bei niedriger Temperatur glasiert. Damit die Glasur dabei schmilzt, wird ihr Bleisilikat zugefügt.
- b) Scherben weiß oder gefärbt, Glasur undurchsichtig
Töpfergeschirr (Majolika, Fayence)

- 3. Ziegelewaren** sind entweder porös oder dicht (Klinker), durch Beimengungen gefärbt und gelegentlich glasiert **Backsteine, Dachziegel**
- 4. Von besonderer Bedeutung** sind **hochfeuerfeste Steine**, die die Industrie für den Aufbau ihrer Glüh- und Schmelzöfen in großen Mengen braucht. Man unterscheidet:
- a) **Schamotte** (Schmelzpunkt nicht unter 1580°). Zur Herstellung eignen sich nur reine Tone, die arm sind an Fe, Ca, Mg, denn diese Bestandteile setzen die Schmelztemperatur herab. Ein Teil des Tons wird gebrannt, dann zerkleinert und mit wenig Rohton geformt und nochmals gebrannt.
 - b) **Quarzsteine, Silikasteine, Dinassteine** werden aus gemahlenem Quarzit hergestellt, dem man ein wenig Ätzkalk zusetzt, damit er sich beim Brennen verfestigt. Sie bestehen aus 94–95% SiO_2 und schmelzen erst oberhalb 1700°.
 - c) **Magnesitsteine** bestehen wesentlich aus MgO und CaO und schmelzen erst bei Temperaturen über 2000° (Schmelzpunkt für reines MgO: 2640°, CaO: 2570°).
 - d) **Korundsteine** aus Al_2O_3 (Schmelzpunkt 2050°).

Für die Anwendung dieser Steine ist nicht nur der Schmelzpunkt, sondern auch ihre chemische Widerstandsfähigkeit gegen das Ofengut von Bedeutung.

§ 102. Wirtschaftliche Bedeutung der keramischen Industrie

Ziegelewaren (s. 3. in § 101) werden allorts hergestellt, da hierzu auch unreine Rohtone und Lehm geeignet sind und die hergestellten Waren wegen ihres Preises keine langen Transportwege ertragen. Zumeist finden Verwitterungstone und Lehme der obersten Bodenschichten Verwendung, ferner Löß und Lößlehm und Ablagerungen von Schiefer-tonen.

Die Kaolintone sind Rückstände der Feldspatverwitterung und geologisch an Granite, Porphyre und feldspatführende Sandsteine (Arkosen) gebunden. Viel Kaolin wird auch in der Papierindustrie gebraucht.

Tone für die in § 101 unter 1b, 2 und 4a genannten Waren sind meist aus dem tiefgründigen Verwitterungsschutt der Erhebungen der frühtertiären Landoberfläche ausgeschlämmt und in Süßwasserseen abgesetzt worden. Die Zahl der Vorkommen ist sehr groß.

Die keramische Industrie hat in den letzten Jahrzehnten, vor allem durch die Forderung der chemischen Werke nach säurefesten und hitzebeständigen Gefäßen und Rohrleitungen und der Stahl-, Glas- und Gasindustrie nach feuerfesten Baustoffen, einen starken Auftrieb erfahren. An Stelle des alten Töpferhandwerks sind große Fabrikanlagen mit modernsten Maschinen getreten. So stellt die keramische Industrie heute einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor dar.

§ 103. Die Eigenschaften der Gläser

a) **Physikalischer Zustand.** Erhitzt man Glas genügend stark, so wird es schließlich weich und läßt sich formen. Der Widerstand, den es einer Formänderung entgegensetzt, die sog. innere Reibung, nimmt mit steigender Temperatur immer mehr ab, bis das Glas zu einer dünnen Flüssigkeit ge-

worden ist. Beim Abkühlen geschmolzenen Glases beobachtet man, daß das Glas ganz allmählich immer zähflüssiger wird, bis es schließlich Formänderungen einen so hohen Widerstand entgegengesetzt, daß wir es als fest bezeichnen. Wir können also beim Glas keinen genauen Schmelzpunkt angeben, sondern müssen sagen, daß das Schmelzen des Glases innerhalb eines größeren Temperaturbereiches erfolgt. Durch diese Eigenschaften stehen die Gläser im schroffen Gegensatz zu anderen Stoffen, die, wie etwa das Wasser, einen scharfen Schmelzpunkt haben. Noch in anderer Hinsicht sind die Gläser merkwürdig: Stoffe mit scharfem Schmelzpunkt kristallisieren beim Erstarren. Gläser aber weisen keinerlei Merkmale auf, die darauf deuten, daß sie kristallisiert sind. Wir nennen sie deshalb **amorph**.

Der kristalline Zustand eines Stoffes ist durch sprunghafte Änderung seiner physikalischen Eigenschaften beim Überschreiten des Schmelzpunktes gekennzeichnet. Dichte und innere Reibung haben für feste und flüssige Substanz bei der Schmelztemperatur verschiedene Werte. Der glasige Zustand ist gekennzeichnet durch das Fehlen eines scharfen Schmelzpunktes, durch den allmählichen Übergang aus dem „festen“ in den flüssigen Zustand und durch eine ganz allmähliche Änderung der physikalischen Eigenschaften beim Schmelzen und Erstarren. Man erklärt dieses Verhalten so, daß man die Gläser als Flüssigkeiten betrachtet, bei deren Abkühlung es infolge der starken inneren Reibung und der damit verbundenen Unbeweglichkeit der Moleküle zu keiner Kristallisation (= Ordnung der Moleküle) gekommen ist.

Dafür spricht auch der Umstand, daß sich in Glas, das lange Zeit auf Erweichungstemperatur erhitzt wird, Kristallkeime bilden (Entglasung) und daß kristallisiertes Gesteinsmaterial beim Umschmelzen und beim raschen Abkühlen glasig erstarrt (§ 98, Versuch).

Gläser sind unterkühlte Flüssigkeiten.

Sie befinden sich eigentlich gar nicht im „festen“, genauer „kristallin-festen“ Zustand. Infolge außerordentlich hoher innerer Reibung sind sie so zäh, daß sie (raschen) mechanischen Beanspruchungen einen Widerstand entgegengesetzen, der von der gleichen Größenordnung wie bei den echten festen Körpern ist. Gegen langsam wirkende Beanspruchungen verhalten sie sich aber noch wie Flüssigkeiten. Belastet man nämlich einen an zwei Punkten unterstützten Glasstab in der Mitte mehrere Monate lang, so erhält er eine bleibende Durchbiegung, hat also eine Verschiebung seiner Moleküle (Fließbewegung) erfahren. (Rascher zeigen diese Erscheinung andere amorphe Substanzen wie Asphalt, Vergußmasse für elektrische Kabel, Schusterpech.)

b) Chemische Beschaffenheit. Fensterglas, Glas für Flaschen und Trinkgläser sind Gemenge aus Natrium- und Kalziumsilikat. Schwer schmelzbares Glas zeichnet sich durch hohen Kieselsäuregehalt aus. Das für optische Zwecke gebrauchte Kronglas ist von ähnlicher Zusammensetzung. Das stark lichtbrechende Flintglas und das Kristallglas für Tafelgeräte sind Kaliumbleisilikate. Wird ein Teil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzt, so erhält man Gläser, die gegen Temperaturschwankungen und chemische Einflüsse besonders widerstandsfähig sind (Jenaer Glas für chemische Geräte).

In einem Jenaer Prüfglas übergießt man Glaspulver aus gewöhnlichem Thüringer Glas mit Wasser und fügt Phenolphthalein hinzu. Die Flüssigkeit wird rot. Die Rotfärbung wird verstärkt, wenn das Glaspulver längere Zeit mit Wasser erhitzt wird. Benutzt man Pulver aus Jenaer Glas, so bleibt die Rotfärbung aus.

Wasser wirkt auf gewöhnliches Glas langsam zersetzend ein. Es bildet sich in geringem Maße freie, undissoziierte Kieselsäure, während die Lösung Na-, Ca- und OH-Ionen enthält. Für feinere chemische Analysen sind Geräte aus gewöhnlichem Glas wegen dieser hydrolytischen Spaltbarkeit nicht brauchbar.

Milchglas ist gewöhnliches Glas, das durch Beimischung von Knochenasche zum Glassatz undurchsichtig gemacht wird. Email ist ein leichtflüssiges Bleiglas, das durch Zinnoxid (SnO_2) getrübt ist und das man durch Metalloxyde färbt; es wird auf die bereits fertigen Metallwaren aufgeschmolzen.

Von der Zusammensetzung des Glases hängen in hohem Grad außer Härte, Verhalten gegen Wärme und Wasser auch seine optischen Eigenschaften ab.

Das braune Flaschenglas enthält Fe_2O_3 , das grüne ist durch FeO gefärbt. Ein Zusatz von Kobaltoxyd bewirkt Blaufärbung, feinstverteiltes Gold oder Kupfer Rotfärbung. Zur Bereitung farblosen Glases nimmt man reine Rohstoffe.

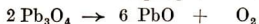
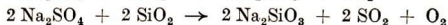
Beispiele für die chemische Zusammensetzung einiger Glassorten in %

	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	Weitere Bestandteile
1. Natrongläser a) ..	77,0	15,5	—	7,4	—	
b) ..	71,2	13,5	—	13,4	1,6	
2. Kaligläser a) ..	67,7	—	21,0	9,9	1,4	
b) ..	74,4	—	18,5	7,2	0,1	
3. Kristallglas	56,0	—	12,1	—	1,1	33,3 PbO
4. Thermometerglas (Jena)	67,3	14,0	—	7,0	2,5	7,0 ZnO 2,0 B_2O_3
5. Geräteglas (Jena)	74,5	7,7	—	0,8	8,5	3,9 BaO 4,6 B_2O_3
6. Thüringer Geräteglas	65,4	11,2	3,1	8,2	7,3	4,4 BaO

§ 104. Die Glasbereitung

Rohstoffe für die Glasbereitung sind: Kalkstein (CaCO_3), Quarz (Gangquarz oder reiner Sand, SiO_2), Natriumkarbonat (Na_2CO_3) oder Natriumsulfat (Na_2SO_4), Kaliumkarbonat (Pottasche, K_2CO_3), Bortrioxyd (B_2O_3), Mennige (Pb_3O_4) u. a. Die Rohstoffe werden fein gepulvert und dann in großen Tiegeln aus Schamotte, „Häfen“ genannt, oder in großen Wannen in Öfen mit Regenerativfeuerung (§ 130) zusammengeschmolzen. Die Fabriken heißen Glashütten.

Die chemischen Reaktionen beim Zusammenschmelzen der erwähnten Rohstoffe können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Die fertige Schmelze wird je nach ihrer Bestimmung durch **Blasen**, **Gießen**, **Pressen** oder **Ziehen** in die gewünschte Form gebracht. Das Blasen geschieht nach Art der Seifenblasen mit der „Pfeife“, einer eisernen Röhre von 1–1½ m Länge. Durch Schwenken, Einpressen in Formen usw. gibt man dem Stück die gewünschte Gestalt. Geblasene, 1 m lange walzenförmige Glaszylinder schneidet man der Länge nach auf und macht sie in besonderen Öfen halbflüssig; sie breiten sich aus und liefern das Fensterglas. **Große Glastafeln** (Schaufensterscheiben) werden auf fahrbaren Tischen gegossen, dann in Öfen wieder erhitzt, langsam abgekühlt und schließlich geschliffen und poliert. **Massenware**, wie billige Biergläser, stellt man durch Einpressen eines geformten Dornes in die mit geschmolzenem Glas gefüllte Hohlform her (Preßglas). Flaschen werden heute mit der von dem Amerikaner **O w e n s** erfundenen **Flaschenblasmaschine** hergestellt, die völlig selbsttätig die flüssige Glasmasse aus dem Ofen holt und zur fertigen Flasche verarbeitet. Die Maschine liefert in der Stunde 600–1000 Flaschen. Eine ähnliche Maschine für die Herstellung der Glühlampenkolben liefert in 24 Stunden 50 000 Stück. Fensterscheiben erhält man heute vielfach nach dem **Ziehverfahren**. Die Glasmasse wird fortlaufend maschinell

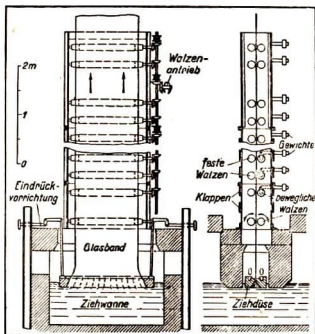


Abb. 64 Tafelglasziehmaschine

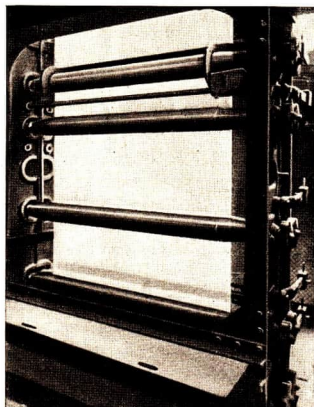


Abb. 65 Tafelglasziehverfahren, offener Teil des Ziehschachtes

aus einem engen Schlitz gezogen, geglättet, gekühlt und geschnitten (Abb. 64 und 65).

Alle Gläser müssen nach der Formgebung langsam und sorgfältig gekühlt werden, sonst sind sie gegen Temperaturänderungen und mechanische Einflüsse sehr empfindlich und zerspringen beim geringsten Anlaß.

In großem Umfange stellt man heute **Glasfaser** her, die vor allem zur Wärmeisolation z. B. für Dampfrohre gebraucht wird, aber auch zu Geweben (Filtertüchern) Verwendung findet.

Die sogenannten **unzerbrechlichen Gläser** sind kein Glas im chemischen Sinne. Zu ihrer Herstellung benutzt man organische Massen wie Zellhorn, Zellon u. a. Sie besitzen große Elastizität und lassen sich stark verformen, ohne zu brechen, haben aber nur geringe Ritzhärte und werden deshalb im Gebrauch rasch trüb.

Früher fanden sich die Glashütten wegen ihres großen Verbrauches an Holz stets in waldreichen Gebieten, so im Thüringer- und Böhmerwald. Es waren Kleinbetriebe handwerklicher Art. Heute finden wir die großen Glashütten, in denen die massenhaft gebrauchten Tafelglas- oder Hohlglaswaren erzeugt werden, in der Nachbarschaft der Kohle. Die Umsiedlung vollzog sich, als man gelernt hatte, die Glasöfen mit aus Kohle erzeugtem Gas (Generatorgas) zu beheizen. Die alten **Standortgebiete** der Glasindustrie haben heute für die Herstellung von Massenware keine große Bedeutung mehr. Die hohe handwerkliche Kunst ihrer Bewohner aber bedingt, daß wir dort auch jetzt noch die hauptsächlichsten Verarbeitungs- und Veredelungsbetriebe finden. Sowohl die vor der Lampe geblasenen Glasgeräte des Chemikers als auch der Christbaumschmuck sind zu einem wesentlichen Teil Erzeugnisse des Thüringer Landes.

§ 105. Der Kalkstein in der Natur. Kalkspat

Kalkstein ist seiner chemischen Zusammensetzung nach wesentlich **Kalziumkarbonat**, CaCO_3 , das durch Beimengungen mehr oder weniger stark verunreinigt ist.

Am Aufbau der festen Erdrinde ist das Kalzium mit rund 3,5% beteiligt. In den Erstarrungsgesteinen enthalten die Augite, die Hornblenden und die Plagioklase (§ 96) Kalzium. Bei der chemischen Verwitterung der Erstarrungsgesteine geht das Ca als Kalziumbikarbonat, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, in Lösung. Es ist in allen Grundwässern, in dem Wasser der Flüsse und Bäche, im See- und Meerwasser enthalten. Im Meerwasser tritt es in der Menge sehr hinter dem Kalziumsulfat zurück (§ 41). Auch dieses ist ein Ergebnis der chemischen Verwitterung, das immer da auftritt, wo durch Oxydation von Sulfidmineralien Schwefelsäure entsteht (§ 99).

Die Kalziumsalze des Meerwassers liefern den **Meeresorganismen** den Baustoff für ihre Kalkschalen oder Kalkskelette, die aus Kalziumkarbonat bestehen. Beim Absterben dieser Lebewesen verwesen die organischen Reste,

während die kalkigen Anteile zu Boden sinken. Am Meeresboden bilden sich Absätze von Kalkschlamm, aus denen durch spätere Verfestigung Kalksteine hervorgehen. Die riffbildenden Korallen bauen mit ihren Kalkskeletten große Kalksteinmassen auf. Die Tiere, die für die Kalksteinbildung in Frage kommen, gehören zu den verschiedensten Stämmen der Wirbellosen. Einen Überblick gibt die folgende Tabelle.

Übersicht über die wichtigsten kalkbildenden Organismen

Stamm	Klasse oder Ordnung	Beispiele daraus gebildeter Kalksteine	Fundorte
Urtiere	Foraminiferen	Kreidekalkstein	Rügen
Hohltiere	Korallen	Riffkalke der Devonzeit	Rheinisches Schiefergebirge
Stachelhäuter	Seelilien	Trochitenkalk der Muschelkalkzeit	Thüringen, Franken
	Muscheln	Muschelkalk	Thüringen, Franken
	Schnecken	manche Kalke der Tertiärzeit	Mainzer Becken
Weichtiere	Kopffüßer	Ammonitenkalke der Jurazeit	Schwäbischer und Fränkischer Jura
Armfüßer		Terebratelkalk der Muschelkalkzeit, manche Kalke der Devonzeit	Thüringen, Franken, Rheinisches Schiefergebirge

Auch **pflanzliche Lebewesen** können Kalk für Kalksteine liefern, so z. B. manche Algen, die sich mit kalkiger Kruste überziehen (Kalktuff bei Cannstatt/Württ.). Viele Kalksteine sind aber durch mechanischen Absatz oder chemische Ausfällung entstanden.

Marmor nennt die Technik alle Kalksteine, die sich schleifen und polieren lassen. In der Gesteinskunde versteht man darunter Gesteine, die aus Kalkspatkörnern aufgebaut sind und keinerlei schichtiges Gefüge oder Organismenreste erkennen lassen. Sie sind aus anderen Kalksteinen durch Umprägung (§ 100) unter Druck und erhöhter Temperatur in der Erdtiefe oder in der Nachbarschaft von Tiefengesteinsmassen entstanden (Fichtelgebirge, Odenwald).

Nur selten bestehen die Kalksteine aus reinem Kalziumkarbonat. Sehr häufig enthalten sie kleinere oder größere Mengen von Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$. Ist dieser Gehalt erheblich, so spricht man von dolomitischen Kalcken oder, wenn die Zusammensetzung dem Doppelsalz $CaCO_3 \cdot MgCO_3$

entspricht, von **Dolomit**. Auch tonige Beimengungen sind vor allem in solchen Kalksteinen, die in der Nähe der Küste gebildet wurden, häufig. Bei stärkerem Hervortreten nennt man diese Kalksteine **Mergel**; sie sind wichtige Rohstoffe für die Zementfabrikation.

Kalksteine sind weiß oder durch Beimengungen gefärbt (grau, gelb, rot, schwarz). Ihre Härte ist gering. Sie vermögen das Messer nicht zu ritzen. Mit verdünnter Salzsäure (10%) betupft, brausen sie auf. Dolomite lösen sich erst in konzentrierter Säure.

Da das CaCO_3 unter Einwirkung von Kohlensäure als Bikarbonat (§ 99) leicht in Lösung geht, sind alle **Kalkgebirge in der Natur stark der Zerstörung durch Lösung ausgesetzt**. Niederschläge versickern in den durch die Lösungsvorgänge stark ausgeweiteten Klüften sehr rasch. Das Grundwasser sammelt sich in großen Hohlräumen und Gerinnen, die durch die Auflösung entstanden sind (Abb. 60), und bewegt sich unterirdisch in Form regelrechter Wasserläufe oft über weite Strecken. Deshalb sind Kalkgebiete meist trocken und quellenarm. Flüsse, die in Kalkgebiete eintreten, versickern häufig ganz oder teilweise (Donauversickerung bei Immendingen im Schwäbischen Jura); ihr Wasser fließt dann unterirdisch weiter (das Donauwasser z. B. zur Aach, einem Nebenfluß des Rheins). Da, wo die unterirdischen Gerinne eines solchen Kalkgebietes wieder austreten, entstehen mächtige Quellen (Blautopf bei Blaubeuren). Im Verlauf der geologischen Geschichte kann sich der Grundwasserspiegel eines Kalkgebietes senken. Die Gerinne werden dann tiefer gelagert, und aus den höheren, vorher vom Wasser durchflossenen Hohlräumen entstehen trockene, luffüllte Höhlen. Solche Höhlen sind aus allen Kalkgebirgen bekannt. In ihnen kommt es zur Entstehung zapfenartiger Gebilde, die **Tropfsteine** genannt werden. Sickerwasser, das von der Tagesoberfläche durch Spalten in die Höhle gelangt, löst nämlich unterwegs CaCO_3 als Bikarbonat auf. Wo dieses Wasser in Tropfen an der Höhlendecke austritt, findet infolge von Verdunstung und CO_2 -Verlust eine CaCO_3 -Ausscheidung statt. Dies geschieht auch da, wo solche Tropfen auf den Boden der Höhle fallen.

Das Kalziumkarbonat, das als Kalkstein ganze Gebirge aufbaut, kommt auch als gut kristallisiertes Mineral vor. Es heißt dann **Kalkspat**. Nächst dem Quarz ist Kalkspat das verbreitetste Mineral. Von Haus aus ungefärbt, kann er durch Beimengungen gefärbt sein. Seine Härte ist gering ($H = 3$), so daß er leicht mit dem Messer zu ritzen ist. Vorzüglich ist die Spaltbarkeit des Kalkspates.

Das Kalziumkarbonat ist polymorph. Eine zweite Kristallart entsteht aus heißen Lösungen und heißt **Aragonit**. Mit MgCO_3 bildet das CaCO_3 ein Doppelsalz, das — wie schon oben gesagt — als Mineral den Namen **Dolomit** führt. Er tritt oft gesteinsbildend auf.

§ 106. Der Kalkstein in der Technik

1. Im Glühofen (Abb. 66) werden 30 g Marmor eine halbe Stunde lang stark geblüht. Nach dem Abkühlen ermittelt man den Gewichtsverlust.
2. Der Branntkalk vom Versuch 1 wird gelöscht.
3. Den Löschkalk von Versuch 2 übergießt man mit viel Wasser, filtriert und bestimmt den Gehalt des entstehenden Kalkwassers durch Titrieren mit 0,1-n-Salzsäure.
4. Gut getrockneten Löschkalk glüht man im Prüfglas; dabei entweicht Wasser. Die abgespaltene Wassermenge kann man durch Glühen im gewogenen Tiegel bestimmen.
5. Durch Kalkwasser leitet man Kohlendioxyd.
6. Ein Gemenge von Kalkbrei und Sand formt man zu kleinen Stäbchen und trocknet sie bei 100°. Bringt man sie dann in einen Kolben, in den man CO₂ einleitet, so wird dieses unter Wärmeentwicklung gebunden. Dabei entweicht Wasserdampf.

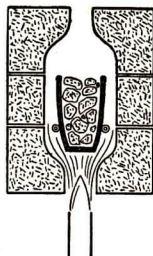
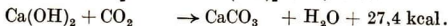
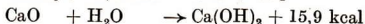


Abb. 66
Glühofen aus Diatomitsteinen zum Kalkbrennen

Kalkstein, CaCO₃, verliert beim Glühen („Brennen“) Kohlendioxyd und wird zu **Kalziumoxyd**, CaO (Branntkalk). Dieser Zerfall findet erst oberhalb 900° statt. Das Kalziumoxyd verbindet sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu **Kalziumhydroxyd**, Ca(OH)₂ (Löschkalk). Im Wasser ist das Ca(OH)₂ nur schwer löslich (0,13%). Die Lösung heißt **Kalkwasser** und ist eine starke Base. Beim Glühen zerfällt das Kalziumhydroxyd in Kalziumoxyd und Wasser. Mit Kohlendioxyd verbindet sich das Ca(OH)₂ zu Kalziumkarbonat, wobei Wasser frei wird:



Kalziumhydroxyd ist die billigste Base und spielt als solche in der chemischen Industrie eine große Rolle. In der Landwirtschaft benutzt man sie zum Entsäuern der Böden (§ 70).

Das Brennen des Kalksteins erfolgt in Schacht- oder Ringöfen. Diese (Abb. 67) besitzen eine größere Zahl von Kammern, die in einem ovalen Ring angeordnet sind. An einer Stelle des Rings werden eine oder mehrere Kammern beheizt. Die dazu erforderliche Kohle wirft man von der Decke aus ein. In diesen Kammern herrscht die höchste Temperatur, hier wird der Kalkstein fertig gebrannt. Die Feuerungsgase durchstreichen weitere Kammern, deren Beschickung sich so allmählich erwärmt. Ist der Kalk gar, dann verlegt man das Feuer in die nächste Kammer usw. Die zur Verbrennung er-

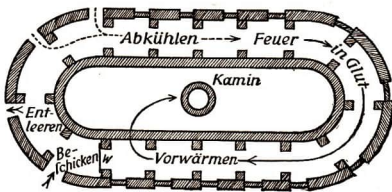


Abb. 67 Ringofen zum Brennen von Kalkstein und Ziegeleiwaren

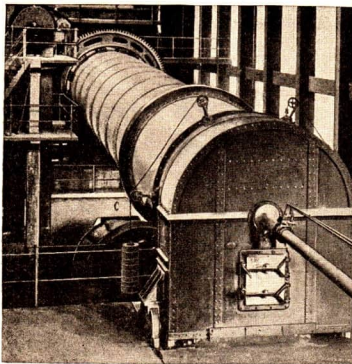


Abb. 68 Drehrohrföfen für die Zementbereitung.

Vorn die Brennkammer mit dem einmündenden Brennerrohr. Hinten ist der Zahnkranz für den Antrieb sichtbar. Das gesinterte Gut fällt in der Nähe der Brennkammer in eine sich drehende Trommel, die entgegengesetzt dem Ofen geneigt ist. Sie ist hinter der Brennkammer sichtbar

forderliche Luft strömt durch die Kammern mit dem fertigen Branntkalk, wärmt sich hier vor und kühlt den Kalk ab. Die Kammern sind miteinander verbunden und haben eine während des Betriebs vermauerte Tür. Die letzte Kammer im abziehenden Rauchgasstrom ist durch eine Papierwand (W) verschlossen, die beim Weiterrücken durch Abbrennen entfernt wird.

Aus Löschkalk stellt man durch Vermischen mit Sand (1 : 3) Mörtel her. Das Erhärten oder Abbinden des Mörtels beruht zunächst auf einem Wasserverlust und dann auf der Bildung von Kalziumkarbonat durch Einwirkung des Luftkohlendioxyds. Bei dem geringen CO_2 -Gehalt der Luft ist dazu lange Zeit erforderlich. Da Wasser dabei frei wird, sind die Wände in Neu-

bauten längere Zeit feucht. Unter Luftabschluß kann der Kalkmörtel nicht erhärten, weshalb man ihn für Bauten unter Wasser oder in feuchtem Erdreich (Grundmauern) nicht gebrauchen kann. Zu solchen Zwecken benutzt man Zement. Dieser wird aus tonigen Kalksteinen hergestellt.

Die Rohsteine werden in Kugelmöhlen fein gemahlen und dann in Drehrohrföfen (Abb. 68) stark erhitzt, wobei das Pulver zu Brocken, Klinker genannt, zusammensintert. Diese liefern gemahlen den Zement. Die Drehrohrföfen bestehen aus schwach geneigten, etwa 30 m langen Eisenblechröhren von 2 m Durchmesser, die mit feuerfesten Steinen ausgekleidet sind und sich langsam drehen, um eine Weiterbeförderung des Mahlgutes zu erreichen und ein Anbacken des Sintergutes zu verhindern. Von der unteren Öffnung her wird der Ofen mit einer Kohlenstaubflamme beheizt.

Der Zement besteht aus Kalziumsilikaten und Kalziumaluminaten, die mit Wasser unter Bildung von Hydraten (= wasserhaltigen Verbindungen) reagieren, worauf das Festwerden des Zementmörtels beruht. Im Mittel enthalten deutsche Zemente: CaO 64,6%; MgO 1,6%; SiO_2 21,2%; Al_2O_3 6,6%; Fe_2O_3 2,9%. Da Zementmörtel nur Wasser, aber keine Luft zum Abbinden braucht, nennt man ihn auch Wassermörtel und im Gegensatz dazu den Kalkmörtel Luftmörtel. Außer als Mörtel benutzt man den Zement in Mischung mit Kies auch als selbständigen Baustoff: Beton. Gibt man dem Beton Eiseneinlagen, so erlangt er zu seiner hohen Druckfestigkeit auch hohe Biegefestigkeit. Diesen Eisenbeton (Stahlbeton) benutzt man für Baukörper, die auf Biegung beansprucht werden: Decken, Träger, Brücken. An die Stelle

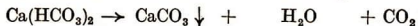
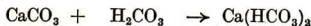
von gußeisernen Wasserleitungsrohren treten heute vielfach Zement- oder Eisenbetonrohre. Auch Regenrinnen und Regenrohre lassen sich aus geeigneten Zementmischungen herstellen.

Große Mengen Kalkstein werden in der Glasindustrie (§ 104) und in der Eisenindustrie benötigt.

§ 107. Die Härte des Wassers

1. *Durch Kalkwasser leitet man so lange CO₂, bis der zuerst gebildete Niederschlag von CaCO₃ sich wieder gelöst hat. Die Lösung wird gekocht, wobei sich CaCO₃ ausscheidet.*
2. *Zu der Lösung von Versuch 1 gibt man Kalkwasser bzw. Natronlauge. In beiden Fällen entsteht ein Niederschlag von CaCO₃.*
3. *Auch Sodalösung ruft in Kalkwasser einen Niederschlag hervor, ebenso Natriumphosphatlösung.*

Kalziumkarbonat bildet mit überschüssiger Kohlensäure **Kalziumbikarbonat**, Ca(HCO₃)₂, das in Wasser etwas löslich ist. 1 l Wasser kann bei 18° 0,9 g Ca(HCO₃)₂ lösen. Beim Kochen der Lösung zerfällt das Bikarbonat. Bei Zusatz einer Base entsteht das unlösliche neutrale Salz CaCO₃. Wichtig ist, daß auch Natriumkarbonat das Kalziumbikarbonat in unlösliches Karbonat überführt, Natriumphosphat fällt unlösliches Kalziumphosphat aus.



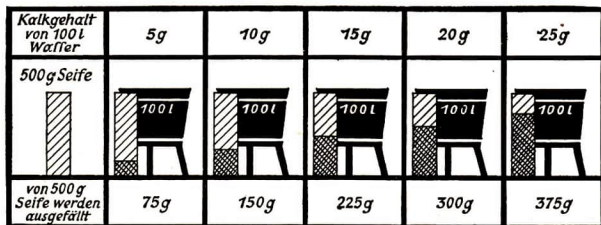
4. *Kesselstein braust mit verdünnter Salzsäure auf, wobei CO₂ entweicht.*
5. *Zu einer Kalziumsulfatlösung gibt man Sodalösung. Es entsteht ein Niederschlag von CaCO₃. Natriumphosphatlösung bewirkt eine Ausfällung von Ca₃(PO₄)₂.*

Natürliche Wässer enthalten meist Kalziumbikarbonat gelöst. Beim Kochen und Verdampfen entstehen daraus in den Kochgefäßen und Kesseln harte Krusten von **Kesselstein** (CaCO₃). Oft enthält das natürliche Wasser auch **Kalziumsulfat**, das ebenfalls etwas löslich ist (0,2%), sich aber mit Soda zu unlöslichem CaCO₃ umsetzt (Versuch 5).

In Dampfkesseln ist der Kesselstein sehr lästig, weil er als schlechter Wärmeleiter den Wärmeübergang hemmt und so Veranlassung zu erhöhtem Heizstoffverbrauch gibt. In Wasserrohrkesseln, die meist eine sehr hohe Verdampfleistung haben, würden bei Verwendung harten Wassers die engen Rohre sehr rasch mit Kesselstein völlig zuwachsen. Auch Überhitzung der Kesselbleche und damit die Gefahr einer Kesselexplosion kann durch zu reichlichen Kesselsteinansatz hervorgerufen werden. Für ortsfeste Dampfkessel wird deshalb heute das Kesselsteinwasser allgemein enthärtet. Man kennt dazu mehrere Verfahren. Weit verbreitet ist das

Kalk-Soda-Verfahren, das auf den Reaktionen der Versuche 2 und 5 beruht. An Stelle von Kalk und Soda kann man auch Natriumphosphat allein benutzen (Versuche 3, 5). Da aber das Phosphat teuer ist, benutzt man es oft nur dazu, um die bei Anwendung des Kalk-Soda-Verfahrens verbleibende Resthärte weiter herabzudrücken.

6. In $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - und CaSO_4 -Lösung entsteht beim Zusatz von Seifenlösung ein Niederschlag.
7. Zu 100 cm^3 destilliertem Wasser und zu 100 cm^3 Leitungswasser fügt man aus einer Bürette so lange Seifenlösung, bis beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht.
8. Mit Seifenlösung von bestimmtem Gehalt ermittelt man den Härtegrad verschiedener Wässer.
9. 100 cm^3 Leitungswasser versetzt man mit 3 g Soda und läßt 15 Min. stehen. Die Härte ist jetzt geringer.
10. Versuch 9 unter Zusatz von Natriumphosphat.



1—7° Härte	8—12° Härte	13—17° Härte	18—22° Härte	23° und mehr Härte
Chemnitz Dortmund Freiburg i. Br. Gelsenkirchen Gießen Görlitz Harburg Kaiserslautern Offenbach a. M. Plauen Zwickau	Altona a. d. E. Bamberg Berlin Bielefeld Bochum Brandenburg Cottbus Darmstadt Dessau Dresden Essen Flensburg Frankfurt a. d. O. Hagen i. W. Hildesheim Mainz Mühlheim a. d. R. Nürnberg Oldenburg Potsdam Rostock Solingen Wuppertal	Aachen Augsburg Berlin Bremen Duisburg Fürth i. B. Gera Hamburg Kassel Koblenz Krefeld Lübeck Magdeburg München M.-Gladbach Regensburg Ulm	Berlin Bonn Düsseldorf Frankfurt a. M. Heidelberg Karlsruhe Kiel Köln Pforzheim Trier Wiesbaden	Braunschweig Erfurt Halle a. d. S. Hannover Jena Leipzig Ludwigshafen Osnabrück Mannheim Münster Stuttgart Würzburg

Abb. 60 Seifenverbrauch durch hartes Wasser. Härte des Gebrauchswassers verschiedener Städte

Ca-Ionen geben mit Seifenlösung unlösliche Niederschläge von Kalkseife. In kalkhaltigen Wässern (harten Wässern) wird ein Teil der Seife dadurch seiner Bestimmung entzogen; die Kalkseife verschmiert auch die Wäsche. **Verwendung von hartem Wasser macht das Waschen teuer und ist volkswirtschaftlich untragbar, da es unnötig viel Seife beansprucht (Abb. 69).** Hartes Wasser muß deshalb vor dem Waschen durch Soda enthärtet werden (Versuche 3, 9, 10).

Die Härte eines Wassers wird in Graden angegeben. 1° Härte bedeutet 1 g CaO oder die äquivalente Menge MgO in 100 l Wasser, da auch Magnesiumbikarbonat als Härtebildner vorkommt. Die Mg-Ionen zeigen bei den oben angeführten Versuchen ganz ähnliches Verhalten wie die Ca-Ionen. Man gibt CaO an, da man so den Kalkgehalt des Bikarbonats und Sulfats zusammenzählen kann. Oft enthält das Wasser auch Eisenbikarbonat. In den Wasserwerken der Städte wird es meist entfernt, ehe das Wasser in die Leitung gelangt. Die Bleichsoda enthält neben Na_2CO_3 etwas Wasserglas, das auch Eisen ausfällt und die Ausfällung des CaCO_3 beschleunigt. Da dadurch die Wäsche bei Verwendung eisenhaltigen Wassers heller wird, werden die Präparate als „Bleichsoda“ bezeichnet, obwohl ihnen eine eigentliche „Bleich“-wirkung nicht zukommt.

§ 108. Der Gips

Die Unterlage der deutschen Zechsteinsalzlager bildet das Mineral **Anhydrit** (CaSO_4), das auch in starken Zwischenlagen vorkommt. Wo, wie am Süd- und Westrand des Harzes, diese Ablagerungen durch geologische Hebung in die Nähe der Erdoberfläche und damit in den Bereich des Grundwassers gelangten, wurde dieser Anhydrit in größerem Umfange in **Gips**, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, umgewandelt. Große Gipslager finden sich auch in Süddeutschland, z. B. am Neckar, wo sie in mittelzeitlichen Ablagerungen auftreten.

Das Gipsgestein ist weiß oder durch Verunreinigung auch grau gefärbt und besteht aus einem körnigen Gemenge von Gipskriställchen. Wo Gips als Kluffüllung auftritt, erscheint er meist in der Form des Fasergipses. Langgestreckte, dünne, parallelgestellte Gipskristalle füllen die Spalten aus. Gute Gipskristalle finden sich oft in tertiären Tonen. In der weichen Tonmasse konnten die Kristalle nach allen Seiten ungehindert wachsen. Entweder findet man Gruppen zusammengewachsener Kristalle oder Einzelkristalle. Gipskristalle sind farblos, haben sehr geringe Ritzhärte ($H = 2$) und sind vorzüglich spaltbar.

Der Gips ist ein wertvoller technischer Mörtelstoff. Er wird sehr fein gemahlen und in flachen, runden eisernen Kesseln bei 140–180° gebrannt („gekocht“). Dabei verliert er drei Viertel seines Wassergehalts und wird zu $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rührt man solchen gebrannten Gips mit Wasser an, so entsteht wieder $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wobei sich ein Filz feinsten Kristallnadeln bildet.

Unter dem Mikroskop erkennt man, daß gebrannter Gips aus unregelmäßigen Körnern besteht. Zu etwas gebranntem Gips gibt man im Prüfglas reichlich Wasser

und läßt unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Bringt man etwas davon unter das Mikroskop, dann sieht man lauter nadelförmige Kriställchen (Abb. 70).



Abb. 70 Links Pulver von gebranntem Gips, rechts daraus entstandene Kriställchen. 350fache Vergr.

Von dem Erhärten des Gipsbreis macht man in sehr vielen Fällen Gebrauch. In Süddeutschland benutzt man ihn vielfach an Stelle des Kalkmörtels zum Innenputz der Wohnräume. Gipsmörtel findet Verwendung zum Eingipsen von Dübeln und Eisenteilen in Mauerwerk, zum Ausbessern kleinerer Putzschäden usw. Viel wird er zum Abformen von Modellen z. B. vom Bildhauer verwendet. Der Zahnarzt benutzt ihn ebenfalls zum Abbilden. In der keramischen Industrie stellt man Gußformen (Abb. 64) daraus her. Aus Gipsdielen erstellt man leichte und dünne Wände. Gips, der bei 1000° gebrannt ist, bindet sehr langsam zu einer harten Masse ab. Man braucht ihn als Estrichgips für Fußböden.

Gips und Anhydrit können auch als Rohstoffe für die Gewinnung von Schwefeldioxyd dienen, wobei Zement erzeugt wird (s. a. § 34).

§ 109. Die Erdalkalimetalle

Das Kalzium gehört zu der Familie der Erdalkalimetalle. Ihre Glieder sind nach dem Atomgewicht geordnet: Beryllium, Be; Magnesium, Mg; Kalzium, Ca; Strontium, Sr; Barium, Ba; Radium, Ra. Das „Alkali“ im Namen bedeutet, daß die Hydroxyde alkalische (basische) Reaktion besitzen. Als „Erd“-Alkalimetalle bezeichnet man sie, weil ihre Hydroxyde nur schwer löslich sind, also „erdigen“ Charakter haben. Ihre Wertigkeit beträgt 2 (Radium s. § 138).

Die Metalle sind weiß. Ihre Härte nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Das Barium nähert sich in dieser Hinsicht am meisten den Alkalimetallen. An der Luft sind sie beständiger als diese, doch nimmt ihre Beständigkeit ebenfalls mit steigendem Atomgewicht ab. In größerer Menge dargestellt wird nur Magnesium (vgl. a. § 112). Kalzium wird zur Herstellung von Lagermetallen benutzt. Beryllium dient als Legierungszusatz z. B. zu Kupfer.

Die Oxyde der Erdalkalimetalle haben große Bildungswärmen. Magnesium dient deshalb in der Photographie zur Erzeugung sehr hellen weißen Lichtes (Blitzlicht: Gemenge aus Magnesiumpulver und einem Oxydationsmittel). Die Hydroxyde unterscheiden sich von denen der Alkalimetalle durch ihre geringe Löslichkeit, die beim $\text{Ba}(\text{OH})_2$ noch am größten ist, während das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sich nur in Spuren löst. Außerdem lassen sie sich durch Glühen in Wasser und das Oxyd zerlegen.

Die Karbonate sind unlöslich, die Bikarbonate etwas löslich. Die Karbonate können durch Hitze gespalten werden. Die Zerfallstemperaturen nehmen mit dem Atomgewicht zu. Die Karbonate entstehen als weiße Niederschläge, wenn Erdalkalimetall-Ionen mit Karbonat-Ionen zusammentreffen. In Salzsäure lösen sie sich unter Bildung der Chloride und Freiwerden von CO_2 . In der Natur treten die Karbonate als Mineralien auf (§ 105).

Das Magnesiumsulfat ist leicht löslich. Es kristallisiert mit 7 Molekülen Wasser: $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Bittersalz; es hat einen bitteren Geschmack und wird als Abführmittel verwendet (Bitterwasser). Das Kalziumsulfat ist schwer löslich, das Bariumsulfat unlöslich (§ 35). Die Sulfate kommen als Mineralien in der Natur vor. Wirtschaftliche Bedeutung hat auch der Schwespat, BaSO_4 . Seine hohe Dichte ($4,5 \text{ g/cm}^3$) macht ihn zum Beschweren des Papieres geeignet. Er dient ferner als Rohstoff für die Gewinnung weißer Anstrichfarben, z. B. Permanentweiß aus gefälltem BaSO_4 und Lithopone, ein Gemenge von Zinksulfid und Bariumsulfat.

Übersicht über die wichtigsten Erdalkalimetalle

	Atomgewicht	Dichte	Schmelzpunkt	Bildungswärme der Oxyde	Zerfallstemp. ¹⁾	Löslichkeit	Zerfallstemp. ¹⁾ der Karbonate	Löslichkeit der Sulfate	Flammenfärbung
		g/cm^3	$^\circ\text{C}$	kcal	$^\circ\text{C}$	%	$^\circ\text{C}$	%	
Mg	24,32	1,74	657	146	200	0,0008	540	24	—
Ca	40,08	1,55	850	152	547	0,13	918	0,2	orange
Sr	87,63	2,54	757	141	700	0,68	1141	0,001	rot
Ba	137,36	3,50	710	133	898	3,48	1350	0,0002	grün

Die Tabelle zeigt, wie auch in der Familie der Erdalkalimetalle die physikalischen und chemischen Eigenschaften sich mit steigendem Atomgewicht gleichsinnig ändern, also als Funktionen des Atomgewichts bezeichnet werden können.

Aufgaben

1. Versuche, in Flußsand und Flußkies Quarzkörner und Quarzgeschiebe als solche zu erkennen!
2. Vergleiche die Ausdehnungszahlen von Glas und Quarzglas (Physikbuch!) und erkläre mit ihrer Hilfe das unterschiedliche Verhalten gegen schroffen Temperaturwechsel! Woher kommt es, daß dünnwandige Gläser beim raschen Erhitzen und Abkühlen weniger leicht springen als dickwandige? Versuche zur Erklärung, die auftretenden Spannungen in einer Skizze darzustellen! Woher rührt die Temperaturbeständigkeit des Jenaer Geräteglases?
3. Was ergibt sich aus § 94, Versuch 1 für die Affinität des Magnesiums und des Siliziums zum Sauerstoff?

1) Dissoziationsdruck 760 mm

4. Welche Eigenschaften sprechen dafür, daß Silizium ein Nichtmetall ist? Wieso läßt sein Verhalten auch Metallcharakter erkennen?
5. Worin liegt es begründet, daß bei Glühhitze Kieselsäureanhydrid das Kohlendioxyd aus seinen Salzen verdrängt (§ 104)?
Welche Rolle spielt die Kohlensäure bei der Silikatverwitterung (§ 99)?
6. Versuche, an Bausteinen aus Granit die kennzeichnenden Mineralien (§ 98, Tab.) aufzufinden!
7. Welche Gesteine finden sich in der Nähe deines Schulortes?
8. Suche in der Natur oder an Bauwerken nach Beispielen für die chemische Verwitterung!
9. Überzeuge dich davon, daß technische Schlacken im wissenschaftlichen Sinne Gläser sind! Suche in Schlacken nach beginnender Kristallisation (§ 98)!
10. Schreibe die Formeln der in § 96 aufgeführten Mineralien in dualistischer Form, d. h. als Verbindungen von Basen und Säureanhydriden (§ 98)!
11. Versuche, dir bekannte keramische Erzeugnisse in die Aufstellung des § 101 einzuordnen!
12. Welche Erzeugungsstätten keramischer Werkstoffe und Geräte finden sich in der Nähe des Schulortes? Welche Rohstoffe werden verarbeitet? Nach welchem Verfahren?
13. Kennzeichne das unterschiedliche Verhalten der Gläser und kristallisierten Stoffe beim Erhitzen durch eine Kurve!
14. Welche Glasgefäße des Haushalts sind durch Pressen in Formen, welche durch Blasen in Formen und welche durch einfaches Blasen hergestellt?
15. Gibt es in der Nähe des Schulortes Kalksteinvorkommen? Technische Verwendung?
16. Welchen Zweck verfolgt man, wenn man dem Ackerboden Kalk (Ca(OH)_2) zuführt?
17. Beobachte und erkläre die Tropfsteinbildung unter gemauerten Brücken!
18. Warum deckt man oft frischen Beton mit Säcken, Papier u.dgl. ab?
19. Welche Härte hat das Wasser deines Heimatortes (beim Wasserwerk nachfragen)? Ist es als besonders hart zu bezeichnen? Woher kommt das Wasser? Welchen Schichten entstammt es? Läßt sich daraus ein Grund für die Härte herleiten? Wie groß wäre der unnötige Kostenaufwand für Seife bei einer normalen Haushaltwäsche, wenn das Wasser nicht enthärtet wird? Wieviel Geld würde dadurch im Jahr unnütz ausgegeben?
20. Warum muß man beim Eingipsen von Dübeln das Mauerwerk gut anfeuchten? Was geschieht, wenn man es unterläßt?

X. Die Gebrauchsmetalle

§ 110. Überblick

Gebrauchsmetalle dienen der Technik als Werkstoffe. Manche davon, wie Eisen, Kupfer, Blei und Zinn, werden seit den ältesten Zeiten benutzt. Viele heute unentbehrliche Werkmetalle sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden. Die Zusammenstellung auf den folgenden Seiten läßt dies erkennen. Bei einer ganzen Anzahl dieser Stoffe konnte die Frage der technischen Darstellung und Bearbeitung erst in den letzten Jahrzehnten gelöst werden. Ein Beispiel dafür ist das Aluminium, das 1827 von Wöhler dargestellt wurde. Um 1850 kostete 1 kg noch über 1000 Mark, 1885 war der Preis auf 70 Mark gesunken, aber erst 1897 wurde ein Stand erreicht, der die Verwendung dieses Metalls in größerem Umfange ermöglichte. Als jüngstes Werkmetall können wir das Magnesium ansprechen.

Die letzte Spalte der Übersicht lehrt, daß die Gebrauchsmetalle, wenn man das Aluminium, das Eisen und das Magnesium ausnimmt, nur in verschwin-

Überblick über die als Werkstoffe verwendeten Metalle

	Bekannt seit	Verwendet	Häufigkeit in der Erdrinde in %
1. Gold	— 5000 Ägypten	als Münzmetall, zu Schmucksachen und in der Zahntechnik	0,0000005
2. Kupfer	— 5000 Ägypten + 968 Bergbau am Ramelsberg/Harz	vor allem in der Elektroindustrie als Leitungsmetall, zu Legierungen (Messing, Bronze)	0,01
3. Zinn	— 3000 Ägypten, Babylonien — 2000 Mitteleuropa	als Überzugsmetall und Legierungsbestandteil (z. B. Bronze)	0,0006
4. Silber	— 2900 Babylonien + 1100 Bergbau im Erzgebirge	als Münzmetall, zu Schmucksachen, als Überzugsmetall	0,000004
5. Blei	— 3000 Babylonien	zu Röhren, Kabeln, Blech. Als säurefestes Metall in der chemischen Industrie	0,0008
6. Eisen	— 2000 Babylonien — 500 Mitteleuropa	als Grundlage jeder Industrie	4,7
7. Quecksilber	— 1500, Fund in einem ägyptischen Grab, in Griechenland seit dem 1. Jahrhundert	für wissenschaftliche Instrumente; in den Amalgamen der Zahntechnik	0,0000027
8. Antimon	dem Altertum — 2000 in germanischem Grab an der Ostsee Antimonkupferlegierung	} als Legierungsbestandteil zum Härten des Bleis	0,000023
9. Arsen	+ 1200		0,00055
10. Zink	+ 1100 Indien 13. Jahrh. China. Im 18. Jahrh. in England erste industrielle Darstellung	als Überzugsmetall und als Baustoff (Dachbedeckung), zu der Legierung Messing	0,02
11. Nickel	1754, entdeckt und dargestellt durch Cronstedt. Seit 1824 hüttenmännisch erzeugt	als Münz- und Überzugsmetall, zur Herstellung von Edelstahl	0,018
12. Kobalt	1735, von Brandt entdeckt und dargestellt	für Edelstahl	0,0018

Überblick über die als Werkstoffe verwendeten Metalle (Fortsetzung)

	Bekannt seit	Verwendet	Häufigkeit in der Erdrinde in %
13. Wolfram	1774, entdeckt von Scheele, 1783 von D'Elhujar dargestellt	für Edelmehle und als Glühdraht in den elektrischen Glühlampen	0,0055
14. Chrom	1797, entdeckt durch Vauquelin, dargestellt 1898	als Überzugsmetall und für Edelstahl	0,033
15. Platin	1736 in Kolumbien, 1822 im Ural gefunden	als Katalysator in der chemischen Industrie, zu Tiegeln und anderen Laboratoriumsgeräten	0,00005
16. Palladium	1803, von Wollaston entdeckt	neuerdings in Form von Silberpalladiumlegierung statt Gold in der Zahntechnik	0,000005
17. Iridium	1804, von Tennant entdeckt	zu Spitzen der Goldfedern in Füllhaltern	0,000001
18. Rhodium	1803, von Wollaston entdeckt	neuerdings für Spiegel	0,000001
19. Kadmium	1817, von Strohmeyer entdeckt	als Überzugsmetall	0,000011
20. Mangan	1774, entdeckt von Scheele, dargestellt 1807 durch Gahn	zur Stahlherstellung	0,08
21. Aluminium	1827, dargestellt von Wöhler	seit 1900 als leichtes Werkmetall	7,51
22. Beryllium	1828, von Wöhler dargestellt, seit 1923 technisch gewonnen	als Legierungszusatz zu Fe und Cu	0,0005
23. Vanadium	1830, von Sefström in Eisen entdeckt, rein dargestellt von Rosion 1867	zu Edelstahl	0,016
24. Tantal	1802, von Eckerberg entdeckt	um 1900 für die Tantalglühlampen, heute zu Spinnbrausen für Zellwollfabriken	0,0000012
25. Magnesium	1830, entdeckt von Liebig und Bussy, dargestellt 1852 von Bunsen durch Elektrolyse	als Leichtmetall; seit kurzem in größerem Umfang z. B. im Fahrzeugbau	1,94

denden Mengen am Aufbau der festen Erdrinde teilhaben. Kämen sie nicht örtlich in Erzlagern und Gängen vor, so wäre eine Gewinnung kaum denkbar.

Man hat versucht, den Metallgehalt der heute auf der Erde bekannten Lagerstätten zu schätzen. Diese Schätzung berücksichtigt natürlich nur solche Erze, aus denen mit dem heutigen technischen Rüstzeug eine Gewinnung wirtschaftlich möglich erscheint. Vergleicht man diese Zahlen mit der derzeitigen jährlichen Metallgewinnung (Tabelle), dann erkennt man, wie beschränkt unsere Metallvorräte sind. Erschließungen neuer Lagerstätten werden in Zukunft sicher noch bedeutende Metallmengen verfügbar machen. Trotzdem zeigen die Zahlen, daß überall mit Metall sorgsam gewirtschaftet werden muß. Vor allem dürfen Altmetalle nicht verlorengehen, sondern müssen in den Kreislauf zurückkehren.

Weltvorrat an Gebrauchsmetallen in bekannten Lagerstätten in t
(Geschätzt von J. und W. Noddack, 1936)

	Weltvorräte	Welterzeugung 1930		Weltvorräte	Welterzeugung 1930
Eisen.....	72 · 10 ⁹	80 · 10 ⁶	Blei.....	13 · 10 ⁶	1,6 · 10 ⁶
Kupfer....	93 · 10 ⁶	1,3 · 10 ⁶	Nickel....	51 · 10 ⁶	0,05 · 10 ⁶
Zink.....	26 · 10 ⁶	1,4 · 10 ⁶	Mangan...	460 · 10 ⁶	2 · 10 ⁶
Zinn.....	5,6 · 10 ⁶	0,2 · 10 ⁶	Chrom....	1,5 · 10 ⁶	0,17 · 10 ⁶

In immer weiterem Umfange treten die reichlich vorhandenen Leichtmetalle Aluminium und Magnesium an die Stelle bis jetzt verwendeter Metalle und verhindern so eine frühzeitige Erschöpfung der Lagerstätten.

A. Die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium

§ 111. Vorkommen und Gewinnung des Aluminiums

Das wichtigste Aluminiumerz ist der Bauxit. Die Zusammensetzung technisch verwertbarer Bauxite schwankt zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Deutschland hat nur unbedeutende Bauxitlager im Vogelsberg. Der dortige Bauxit ist ein Verwitterungsprodukt des Basalts. In unserem heutigen Klima entstehen bei der chemischen Verwitterung der Aluminiumsilikate des Basalts (§ 99) Tone, also wasserhaltige Aluminiumsilikate. Unter den besonderen klimatischen Bedingungen der Tertiärzeit blieb als Verwitterungsrückstand das Aluminiumoxydhydrat (Bauxit) übrig.

Die natürlichen Bauxite enthalten als Verunreinigungen Eisenhydroxyd und Kieselsäure. Zur Aluminiumgewinnung stellt man reines Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , her (§ 114). Dieses wird der Schmelzelektrolyse unterworfen. Da der Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds sehr hoch liegt (2050°), löst man es in geschmolzenem Natrium-Aluminium-Fluorid, Na_3AlF_6 , auf.

Dieses wird in der Natur als Kryolith gefunden oder künstlich hergestellt. Ein neuzeitlicher Aluminiumofen (Abb. 71) besteht aus einer Eisenblechwanne, deren Bekleidung aus einer Kohle-Teer-Mischung besteht, die als Kathode dient. In den 3 m langen und 1,5 m breiten Trog tauchen von oben zwei Reihen von je sechs würfelförmigen Kohleblöcken als Anoden ein. Der an der Anode frei werdende Sauerstoff oxydiert die Kohleblöcke zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, das über dem Bade verbrennt. Der Elektrolyt wird durch die Stromwärme in geschmolzenem Zustand erhalten. Das Aluminium sammelt sich flüssig am Boden des Troges.

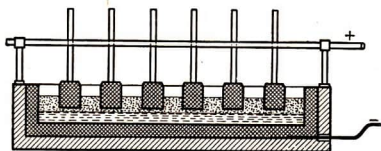


Abb. 71 Ofen zur Aluminiumgewinnung

Ein Ofen für 74 kW (12000 A, 6–7 V) liefert jährlich 15–20 t Metall.

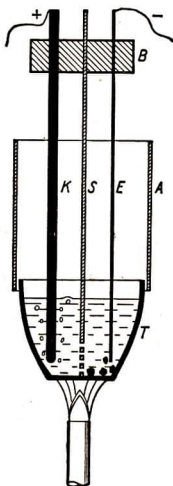


Abb. 72 Darstellung von Magnesium (T Porzellantiegel, A Asbestmantel, B Kork, K Kohleanode, S Asbestscheidewand, E Eisenblechkathode)

§ 112. Vorkommen und Gewinnung des Magnesiums

Das Magnesium, das seinem chemischen Verhalten nach zu der Familie der Erdalkalimetalle gehört (§ 109), ist erst in den letzten Jahren in die Reihe der Werkmetalle eingetreten.

Deutschland hat in den Zechsteinsalzlagern (§ 41) sehr große Rohstoffmengen zur Darstellung von Magnesium. Die Darstellung des Metalls erfolgt durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids.

Man löst 20 g Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, 7,5 g Kaliumchlorid und 3 g Ammoniumchlorid in wenig Wasser auf und verdampft in einer Porzellanschale unter Umrühren zur Trockne. Das erhaltene Salzgemenge wird in den Tiegel T (Abb. 72) gefüllt und über dem Gebläse geschmolzen. Dann schickt man einen Strom von 5–7 A hindurch, während man die Schmelze mit einem untergestellten Brenner flüssig erhält. Während der Elektrolyse wird ständig Kohlendioxyd auf das Salzgemisch geleitet. Nach 20 Min. schaltet man ab und rührt mit einem Eisendraht Flußspatpulver ein. Man erhält eine Mg-Kugel, die herausgebrochen und in verdünnter Salzsäure und Alkohol abgespült wird.

§ 113. Werkstoffeigenschaften und Verwendung von Al und Mg

Die Verwendbarkeit eines Metalls hängt von seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften ab. Wichtige physikalische Eigenschaften sind z. B. der Schmelzpunkt, die Dichte, die Zugfestigkeit, die Härte, die Elastizität. Von den chemischen Eigenschaften sind das Verhalten gegen die Bestandteile der Luft und die Beständigkeit gegen Wasser und viele Chemikalien zu nennen. Selten nur verwendet die Technik reine Metalle. Reines Aluminium hat sich z. B. für Bestecke und Geschirr des Haushalts bewährt, es ist aber so weich, daß es als Konstruktionsmetall nicht gebraucht werden kann. Geringe Beimengungen geeigneter Fremdmetalle verändern die mechanischen Eigenschaften grundlegend. Die älteste technisch verwertete Aluminiumlegierung ist das von Alfred Wilm dargestellte **Duralumin**¹⁾ mit 2,5–5,5% Cu, 0,2–1% Si, 0–1,2% Mn und 0,2–2% Mg. Es ist viel fester als Reinaluminium.

Die Zugfestigkeit von gewalztem Reinaluminium beträgt bis zu 18 kg/mm², die von Duralumin bis zu 50 kg/mm², sie bleibt also nicht weit hinter der des gewöhnlichen Stahls mit etwa 70 kg/mm² zurück. Die mechanischen Eigenschaften eines metallischen Werkstoffes hängen außer von den Legierungsbestandteilen wesentlich von der Art der Bearbeitung ab. Gegossenes Reinaluminium hat z. B. geringere Zugfestigkeit als gewalztes. Durch mechanische Bearbeitung (Pressen, Schmieden, Walzen) und bei vielen Legierungen auch durch geeignete Wärmebehandlung können die Werkstoffeigenschaften innerhalb gewisser Grenzen beeinflußt werden. Beim Duralumin erreicht man z. B. eine erhebliche Verbesserung seiner Eigenschaften durch sogenanntes Vergüten oder Aushärten (Glühen bei 500° bis 24 Stunden lang, danach Abschrecken, d. h. schnelles Abkühlen in kaltem Wasser und schließlich Alterung durch längeres Lagern bei 200°).

Aluminium hat die Dichte 2,7 g/cm³; sein Schmelzpunkt liegt bei 658°. An der Luft oxydiert es sich oberflächlich. Dadurch entsteht eine farblose, durchsichtige Schutzschicht (§ 114), die es vor weiterer Oxydation und Wassereinwirkung bewahrt. Durch geeignete chemische Behandlung kann diese Schutzschicht noch wesentlich verbessert werden. Die geringe Dichte und die gute Beständigkeit gegen Luft und Wasser bildeten den Anreiz für die Verwendung des Metalls.

Aluminium und seine Legierungen werden verwendet: 1. als **Konstruktionsmetall**, 2. im **Maschinen- und Apparatebau**, z. B. Gußkolben für Automobile, Gefäße und Rohrleitungen für die chemische Industrie, 3. in der **Geschirr- und Besteckindustrie**, 4. in der **Elektrotechnik** als Leitungsmaterial, 5. zu **Verpackungen** (Tuben und Schachteln, Blattaluminium an Stelle von Stanniol). Aluminium ist ein guter elektrischer Leiter. Seine Leitfähigkeit beträgt 0,63 von der des Kupfers. Ein Aluminiumleiter muß also für die gleiche Beanspruchung einen größeren Durchmesser aufweisen, trotzdem wiegt er nur halb so viel wie ein entsprechender Kupferdraht (wichtig für Freileitungen).

Magnesium ist ein silberweißes Metall, dessen Dichte nur 1,74 g/cm³ (Al = 2,7 g/cm³) beträgt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 657°. Reines Magnesium

1) dúrus (lat.) = hart

ist gegen Feuchtigkeit nicht unbedingt beständig, da das Magnesiumhydroxyd in Wasser wenigstens spurenweise löslich ist. Es gelingt aber, durch geeignete Oberflächenbehandlung und Legierungszusätze (Mn), ihm eine dichte und widerstandsfähige Oxydhaut zu geben, so daß es an der Luft und in Wasser nicht angegriffen wird. Gegen alkalische Lösungen ist es im Gegensatz zu Aluminium (§ 114) beständig. Auch kann man durch Legierungszusätze (Al, Zn, Mn) seine mechanischen Eigenschaften weitgehend verbessern. So gibt es **Magnesiumlegierungen**, die eine Zugfestigkeit bis zu 49 kg/mm² aufweisen. Die Schwierigkeiten, die vor allem wegen der leichten Oxydierbarkeit und wegen der Nitridbildung (§ 61) beim Gießen auftraten, sind ebenfalls überwunden. Mit dem Aluminium ist es berufen, an die Stelle altüberlieferter Werkmetalle (Kupfer, Zink, Zinn, Blei und ihrer Legierungen) zu treten und so der drohenden Verknappung an diesen Metallen entgegenzuwirken.

Die Formgebung der Leichtmetalle erfolgt durch Gießen, Walzen, Pressen, Kneten oder mit Hilfe spanabhebender Werkzeuge. Die bei der Bearbeitung der Magnesiumlegierungen anfallenden Späne sind verhältnismäßig leicht entzündlich und müssen deshalb vorsichtig gelagert werden. Man kann Aluminium seit einiger Zeit auch einwandfrei autogen schweißen, was für die Herstellung von Behältern aus diesem Metall von besonderer Bedeutung ist. Magnesiumlegierungen sind nur beschränkt schweißbar.

§ 114. Das chemische Verhalten des Aluminiums

1. *Bläst man Aluminiumpulver in die Flamme, so verbrennt es mit grellem Licht.*
2. *Aluminium reduziert Eisenoxyd unter starker Wärmeentwicklung (§ 25).*
3. *Einen dicken Aluminiumdraht schmilzt man in der Bunsenflamme. Das geschmolzene Metall tropft nicht ab, weil die zähe Oxydhaut es wie in einem Säckchen festhält.*
4. *In verdünnter Salzsäure löst sich Aluminiumblech auf. Die Wasserstoffentwicklung setzt erst nach einiger Zeit stürmisch ein, weil die Säure zunächst die schwer angreifbare Oxydhaut zur Lösung bringen muß.*

Aluminium besitzt **große Affinität zu Sauerstoff**, mit dem es sich bei höherer Temperatur unter starker Wärmeentwicklung verbindet (380 kcal/mol). Sein Vereinigungsbestreben zu diesem Element ist wesentlich größer als das des Eisens; davon macht man in dem Thermitgemisch Gebrauch (§ 25). Eine sehr dünne und außerordentlich zähe Oxydhaut schützt das kompakte Metall bei gewöhnlicher und auch bei erhöhter Temperatur vor weiterer Oxydation und läßt es an feuchter Luft edler erscheinen als das leicht rostende Eisen. Aluminium ist dreiwertig.

Das Aluminiumoxyd, Al₂O₃, heißt auch Tonerde (nicht verwechseln mit Ton!). Es kommt in der Natur als Mineral Korund vor. Der Korund ist sehr hart (H = 9). Unreine Abarten heißen **Schmirgel**. Man gewinnt ihn auf Naxos oder stellt ihn künstlich her und verwendet ihn für Schleifzwecke (Schmirgelscheiben, -papier). Besonders reine und gut gefärbte Korunde

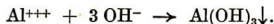
sind geschätzte Edelsteine: **Rubin** (rot), **Saphir** (blau). Man stellt sie heute künstlich her durch Schmelzen von Aluminiumoxyd im Knallgasgebläse. Künstlicher Rubin ist seiner chemischen Beschaffenheit und seiner Kristallstruktur nach genau dasselbe wie natürlicher Rubin. Zum Unterschied von minderwertigen Nachahmungen nennt man solche künstlichen Edelsteine „synthetische Edelsteine“. Synthetischer Rubin hat als Lagerstein für Uhren und elektrische Zähler große technische Bedeutung erlangt. Verdünnte Säuren lösen das Aluminium unter Salzbildung und Wasserstoffentwicklung auf.

5. Zu Aluminiumchloridlösung fügt man wenig Natronlauge. Es entsteht ein gallertartiger weißer Niederschlag.

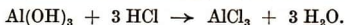
6. Fügt man zu dem Niederschlag von Versuch 5 Salzsäure, so löst er sich auf. Das gleiche erfolgt bei Zugabe von viel Natronlauge.

7. Man leitet durch die Lösung des Aluminiumhydroxyds in Natronlauge Kohlendioxyd. Das Hydroxyd fällt wieder aus.

Aluminiumionen bilden mit Hydroxylionen das unlösliche Aluminiumhydroxyd:



Das Aluminiumhydroxyd verhält sich Säuren gegenüber wie eine Base:



Dabei addiert das Aluminiumhydroxyd Hydroxylionen unter Bildung von komplexen Hydroxoaluminat-Ionen nach der Gleichung:



In Lösung zersetzt bereits die schwache Kohlensäure das Hydroxoaluminat, wobei Aluminiumhydroxyd wieder ausgeschieden wird:



Dieses Verhalten des Aluminiumhydroxyds wird in der Technik zur Reinigung des Bauxits ausgenutzt. In Druckkesseln kocht man gemahlene Bauxit mit Natronlauge. Die Aluminatlösung wird durch Filtrieren vom ungelösten Eisenhydroxyd getrennt, und dann wird aus dem Filtrat das Aluminiumhydroxyd durch Impfen mit kristallisiertem $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt. Durch Glühen erhält man daraus das reine Oxyd. Das Aluminat kann man auch durch Zusammenschmelzen von Bauxit und Soda erhalten.

8. In Natronlauge löst sich Aluminiummetall unter Wasserstoffentbindung auf.

In Natronlauge löst sich die Schutzschicht des Aluminiums als Aluminat auf. Das Metall wirkt dann auf das Lösungswasser ähnlich wie Natrium. Die Reaktion kann dauernd weiterschreiten, weil das sich bildende Aluminiumhydroxyd ständig als Aluminat in Lösung geht.

Alkalische Flüssigkeiten greifen also Aluminium an, weshalb man Gefäße aus diesem Metall nicht mit Soda reinigen darf.

§ 115. Alaun. Mischkristalle

1. *Aluminiumspäne lösen sich in verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen auf. Beim Eindampfen kristallisiert das Sulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, aus.*
2. *Im Prüfglas wird Aluminiumsulfat erhitzt. Nach dem Entwässern glüht man es. Dabei entweicht Schwefeltrioxyd.*
3. *Mischt man gesättigte Lösungen von Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat im Verhältnis 2:1, so scheiden sich beim Schütteln Kriställchen ab, die sich unter dem Mikroskop als Oktaeder erkennen lassen.*
4. *Eine bei 40° gesättigte Alaunlösung bringt man in eine Thermosflasche und hängt an einem Faden einen Kristallsplitter von Alaun hinein. Nach etwa 24 Stunden hat sich ein großes Oktaeder gebildet.*

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, ist in Wasser leicht löslich. Beim Glühen zerfällt es in das Metalloxyd und Schwefeltrioxyd. Mit Kaliumsulfat bildet es das in der Kälte schwer, bei erhöhter Temperatur dagegen leicht lösliche Doppelsalz $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, Kalialaun oder schlechthin **Alaun** genannt. Alaun kristallisiert gut in Oktaedern.

Alaun ist auch der Name für eine ganze Gruppe von **Doppelsalzen**, in denen ein Sulfat eines einwertigen Metalls oder des NH_4 mit dem eines dreiwertigen verbunden ist, z. B. $(NH_4) Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, Ammoniumalaun; $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, Ammoniumeisenalaun; $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, Kaliumchromalaun. Alle Alaune kristallisieren in Oktaedern, sie sind **isomorph**¹⁾.

5. *Einen Kristall von Kaliumchromalaun hängt man in eine Kalialaunlösung. Beim Eindunsten wächst der Kristall weiter, um den dunklen Kern aus Chromalaun legt sich eine farblose Schale von Kalialaun.*

Isomorphe Stoffe zeichnen sich dadurch aus, daß Kristalle des einen in der Lösung des anderen weiterwachsen. Aus gemischten Lösungen kristallisieren die Stoffe gleichzeitig. Die Kristalle stellen dann Mischungen der beiden Stoffe dar: **Mischkristalle**. Bei isomorphen Stoffen handelt es sich stets um chemisch ähnlich gebaute Verbindungen: **Isomorphiegesetz**. Umgekehrt kann die Isomorphie dazu dienen, chemische Ähnlichkeit zu erkennen. Eilhard Mitscherlich entdeckte die Isomorphie 1821 an folgenden Salzen: KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)H_2AsO_4$. Sein Isomorphiegesetz hat wertvolle Dienste zur Festlegung von Atomgewichten (§ 14) geleistet. So ergab sich aus der Isomorphie von Kaliumperchlorat, $KClO_4$, mit dem Kaliumpermanganat für dieses die Formel $KMnO_4$, woraus das Atomgewicht des Mangans abzuleiten war.

1) Isos (griech.) = gleich; morphé (griech.) = Gestalt

B. Zink, Blei, Kupfer, Silber

§ 116. Zink-, Blei-, Kupfererze. Erzlagerstätten

a) **Zinkerze:** Zinkblende, ZnS ; Zinkspat oder Galmei, ZnCO_3 ; Kieselzinkerz, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rotzinkerz, ZnO , und Franklinit, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, haben nur für Nordamerika Bedeutung.

b) **Bleierze:** Bleiglanz, PbS , enthält oft isomorph beigemengten Silberglanz, Ag_2S . Bleivitriol, PbSO_4 , und Weißbleierz, PbCO_3 , sind Verwitterungsprodukte.

c) **Kupfererze:** Kupferkies, CuFeS_2 , Buntkupferkies, Cu_3FeS_3 , Kupferglanz, Cu_2S . Enargit, Cu_3AsS_4 , und Rotkupfererz, Cu_2O , haben für Europa keine Bedeutung. Der grüne Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, und der blaue Kupferlasur, $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, entstehen bei der Verwitterung von sulfidischen Kupfererzen und finden sich deshalb am Ausgehenden der Lagerstätten. Gelegentlich tritt auch gediegenes Kupfer auf.

d) **Erzlagerstätten.** Nach der Art des geologischen Auftretens kann man verschiedene Lagerstättenformen unterscheiden. Hier seien nur die wichtigsten Arten beschrieben. Es sind dies: Erzgänge, Verdrängungslagerstätten und schichtige Erzlager.

1. **Erzgänge** sind Ausfüllungen von Spalten im Gestein. Es treten dann in diesen Gängen meist mehrere Erze zusammen mit anderen Mineralien, der sogenannten Gangart, auf (Abb. 73).

Spalten im Gestein können entstehen bei tektonischen Bewegungen oder bei Veränderungen im Gestein selbst, wie z. B. bei der Abkühlung, die der Erstarrung der Tiefengesteine folgte. In Spalten zirkulieren Lösungen, die entweder von der Erdoberfläche her eindringen oder aus der Tiefe kommen. Im zweiten Fall entstammen sie dem Magma und sind kondensierte Dämpfe. Aus diesen Lösungen können Mineralien ausgeschieden werden, die die Spalten allmählich ausfüllen. Die Füllmasse nennt man dann einen Gang.

Besteht sie ganz oder teilweise aus Erzen, so spricht man von Erzgängen. Die Erzgänge haben meist eine sehr wechselvolle Geschichte hinter sich. Man kann an ihnen häufig ein mehrfaches Aufreißen und Wiederverheilen sehen. Ihre Füllung besteht vielfach aus Mineralien, die sich zu ganz verschiedenen Zeiten gebildet haben.

Die **wichtigsten deutschen Ganggebiete** befinden sich: 1. im Oberharz bei Clausthal (Zinkblende, Bleiglanz, etwas Kupferkies, Quarz, Kalkspat), 2. im rechtsrheinischen Schiefergebirge: a) Bergisches Hügelland östlich Köln (Zinkblende, Bleiglanz, Quarz, Eisenspat), b) Ramsbeck im

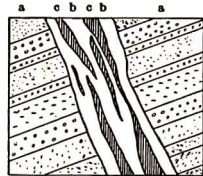


Abb. 73 Schema für einen Erzgang (a Nebengestein, b Gangart, c Erz)

Sauerland (Bleiglanz, Zinkblende, Quarz), c) Siegerland (Zinkblende, Bleiglanz, Quarz, Eisenspat und Kupferkies), d) an der unteren Lahn bei Bad Ems und Holzappel (Bleiglanz, Zinkblende, etwas Kupferkies, Quarz, Eisenspat), 3. im Schwarzwald am Schauinsland (Bleiglanz, Zinkblende, Quarz, Flußspat, Schwerspat), 4. im Erzgebirge (Zinkblende, Bleiglanz, etwas Kupferkies, Quarz).

2. Verdrängungslagerstätten. In den wirtschaftlich wichtigen Zinkgebieten der Umgebung von Aachen hat die Untersuchung gezeigt, daß Erzlösungen in Verwerfungsclüften hochgestiegen sind und daß da, wo diese Clüfte durch Kalksteine gingen, der Erzgehalt der Lösungen durch chemische Umsetzung mit dem Kalkstein ausgefüllt worden ist. Die Erze sind dort Zinkblende und daneben Bleiglanz. Durch Oxydation von der Erdoberfläche her sind Zinkspat und Kieselzinkerz entstanden.

3. Schichtige Erzlager. Deutschlands bedeutendste Kupferlagerstätte ist der **Kupferschiefer**, der einen Absatz des Zechsteinmeeres darstellt. Er ist im Gesamtgebiet des unteren Zechsteins verbreitet und reicht im Westen bis an das Rheinische Schiefergebirge, im Süden bis zum Odenwald. Der schwarz gefärbte Schiefer hat eine Mächtigkeit von ungefähr 60 cm und ist in einer etwa 15 cm breiten Zone von Kupfererz in feinsten Verteilung durchsetzt. Der Erzgehalt schwankt, weshalb der Kupferschiefer nur in bestimmten Gebieten bauwürdig ist.

Das wichtigste Vorkommen ist das Mansfelder, wo seit dem Jahre 1200 Bergbau betrieben wird. Dort beträgt der Kupfergehalt 2–3%. Wichtig ist ein Silbergehalt von 0,015–0,021%. Der Mansfelder Bergbau ist nächst dem am Rio Tinto in Spanien der größte Kupfererzeuger Europas. Auch liefert Mansfeld die größte Menge des in Deutschland gewonnenen Silbers. Die Haupterze sind Kupferkies, Kupferglanz und Buntkupferkies.

Noch älter (968) ist der Bergbau am Rammelsberg bei Goslar im Harz. Dort ist altzeitlichen, steilgestellten Gesteinsschichten ein Kieslager eingeschaltet, das Kupferkies, Eisenkies, Bleiglanz, Zinkblende und Schwerspat führt.

§ 117. Erzaufbereitung

In den Erzlagerstätten kommen die Erze nur selten in Form größerer derber Massen vor. Meist sind Erz und Nebengestein oder Gangart mehr oder weniger stark gemengt. Häufig ist auch der Fall, daß verschiedene Erze miteinander verwachsen sind. Frühere Jahrhunderte mit ihrem geringen Metallbedarf bauten nur solche Vorkommen ab, aus denen sich unmittelbar oder durch einfaches Scheiden mit der Hand (Klauben) genügend reines Erz gewinnen ließ. Mit zunehmender Industrialisierung stieg die Nachfrage nach Werkmetallen immer mehr. Überall in der Welt wurden aber auch neue Lagerstätten erschlossen. Man ging ferner dazu über, stärker verwachsene Erze abzubauen und die einzelnen Bestandteile mit Hilfe besonderer **Aufbereitungsverfahren** zu trennen und anzureichern.

Verwachsene Erze, bei denen die Größe der reinen Erzkörner mehr als 0,3 mm beträgt, lassen sich auf naßmechanischem Wege aufbereiten. Dabei wird das Gut durch Mahlen und Sieben auf gleiche Korngröße gebracht und in Wasser gerüttelt. Es findet dann eine Trennung nach der Dichte statt. Sind die Körner kleiner als 2–3 mm, dann benutzt man Stoßherde, bei größerem Korn Setzmaschinen.

1. *Abb. 74 zeigt das Modell einer Setzmaschine. In dem unten durch ein Sieb verschlossenen Rohr R befindet sich das Erzgemenge. Bei α wird ein Gummiball angebracht und mit seiner Hilfe die Luft im Zylinder Z ruckweise verdichtet und entspannt. Man benutzt ein Gemenge aus Bleiglanz, Kupferkies und Marmor. Nach 10–15 Stößen sind drei scharf voneinander getrennte Schichten (a = Bleiglanz, b = Kupferkies, c = Marmor) zu erkennen.*

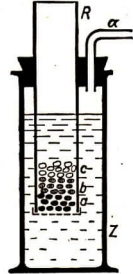


Abb. 74 Modell einer Setzmaschine

Große Teile der natürlichen Lagerstätten enthalten aber Erze und Gangart in noch wesentlich innigerer Verwachsung. Auch solche Erze lassen sich heute mit Hilfe der sogenannten Schwimmaufbereitung oder Flotation anreichern.

2. *In einen schmalen, hohen Standzylinder gibt man ein Gemenge von feingepulvertem Kupferkies und Quarz, fügt Wasser hinzu und schüttelt durch. Beim Stehen setzt sich das Gemenge ungetrennt zu Boden. Gibt man zu dem Wasser einige Tropfen Kaliumxanthogenatlösung und Amylalkohol, so schwimmt nach dem Schütteln auf dem Wasser ein Schaum, der alle Kupferkiessteilchen enthält, während das Quarzmehl absinkt.*

3. *Steinkohle- oder Graphitpulver, das man mit Quarz- oder Marmor- mehl vermischt hat, wird unter Zugabe von einigen Tropfen Steinkohlenteeröl und Amylalkohol flotiert.*

4. *Aus einem Gemisch von Schwefel- und Eisenpulver schwimmt der Schwefel auf, wenn man dem Wasser etwas Brennspritus beimengt.*

Bei der Schwimmaufbereitung erreicht man durch Zugabe geeigneter Chemikalien, daß das zu gewinnende Gut, z. B. das Erz, sich mit einer wasserabweisenden Schicht umgibt. Fügt man dann noch ein schaubildendes Mittel (in den Versuchen Amylalkohol) hinzu, so werden die wasserabweisend gemachten Körnchen von den beim Schütteln erzeugten Luftbläschen mitgenommen und sammeln sich auf der Wasseroberfläche im Schaum.

Die Schwimmaufbereitung wird für Erze, Kohle, Schwefel und viele andere Mineralien benutzt. Mit ihr können Erzvorkommen, die früher als unverwertbar galten, nutzbar gemacht werden. Sie hat dadurch außerordentliche wirtschaftliche Bedeutung gewonnen.

§ 118 Die Verhüttung der Erze von Zn, Pb, Cu, Ag

In deutschen Hütten werden in erster Linie sulfidische Erze auf Metall verarbeitet. Grundsätzlich verfährt man dabei so, daß man zunächst die Sulfide röstet, wobei die Metalloxyde und Schwefeldioxyd entstehen. Das Schwefeldioxyd wird auf Schwefelsäure verarbeitet. Aus den Metalloxyden erhält man durch Reduktion mit Kohle die Metalle. Am schwersten ist wegen der großen Affinität des Zinks zum Sauerstoff das Zinkoxyd zu reduzieren. Die Reduktionstemperatur liegt bei 1100°. Meist liefert die Verhüttung unreine Metalle, die in anschließenden Prozessen gereinigt (raffiniert) werden müssen, da die heutige Technik sehr hohe Anforderungen an den Reinheitsgrad der Werkmetalle stellen muß.

a) Gewinnung des Zinks. Die Erze führt man zuerst in Zinkoxyd über, um sie dann mit Kohle zu reduzieren. Galmei wird zu diesem Zweck gebrannt, Zinkblende sorgfältig an der Luft geröstet. Der Reduktionsprozeß vollzieht sich in feuerfesten Röhren, die neben- und übereinander im Ofen liegen. Aus dem Oxyd entsteht dampfförmiges Zink (Sdp. 906°; Reduktionstemperatur dagegen etwa 1100°), das sich in tönernen Vorlagen verdichtet. Daraus wird es von Zeit zu Zeit herausgeschöpft. Solange die Vorlagen noch kalt sind, sublimiert der Zinkdampf zu feinem grauem Pulver, dem **Zinkstaub**. Zum Reinigen von beigemischten Metallen hält man das rohe Zink einige Zeit in einem Flammofen flüssig, während Luft darüber hinstreicht. Dadurch trennt es sich von dem spezifisch schweren Blei und von dem leichter oxydierbaren Arsen. Trotzdem aber ist das **Handelszink** immer noch mit geringen Mengen Blei, Eisen und Arsen verunreinigt. Es enthält rund 99% Zn.

Neuerdings ist es gelungen, das Zink in kontinuierlichem Arbeitsgang im Schachtofen herzustellen. Man gewinnt es auch bereits elektrolytisch. Das durch Rösten erhaltene Zinkoxyd wird in Schwefelsäure zu Zinksulfat gelöst; die Lösung wird gereinigt und der **Elektrolyse** unterworfen. Als Nebenprodukte fallen ab: Schwefelsäure, Kadmium, Blei, Kupfer, Arsen, Silber, Nickel und Kobalt. Das elektrolytische Verfahren liefert reineres Zink als die ältere Reduktion mit Kohle. Auch gehen bei dem älteren Verfahren größere Mengen von Zink (10–25%), vor allem durch Verbrennung, verloren.

b) Gewinnung von Blei und Silber. Von den verschiedenen metallurgischen Verfahren zur Bleigewinnung hat die **Röst-Reduktionsarbeit** die größte Bedeutung. Das Rösten der Erze erfolgt heute vielfach auf geschlossenen Rundherden. Auf einem solchen Herd gibt man an einer Stelle des Umfangs stetig Erz auf und läßt das Röstprodukt nach einer Umdrehung durch Schaber abstreichen. Die nötige Oxydationsluft wird durchgesaugt. Bei diesem Rösten spielen sich, da die Gangart und ein Zuschlag von Kalkstein (CaCO_3) ebenfalls mit in Reaktion treten, verwickelte chemische Vorgänge ab. Sie lassen sich vereinfacht durch die Gleichung $2 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{PbO} + 2 \text{SO}_2$ darstellen.

Das Röstgut wird in Bleihochöfen (Abb. 75) mit Koks und Zuschlägen verschmolzen, wobei durch Reduktion Rohblei entsteht. Auch diese Reduktion ist in Wirklichkeit ein verwickelter Vorgang, den wir in seinem Endergebnis durch $PbO + C \rightarrow Pb + CO$ wiedergeben können. Das entstehende Rohblei, auch Werkblei genannt, enthält noch Kupfer, Eisen, Antimon, Arsen, Wismut, Silber und Gold. Arsen und Antimon oxydieren sich leicht, wenn das geschmolzene Metall erhitzt wird, und können mit der Oxydhaut abgeschöpft werden. Kupfer und Eisen bilden schwerflüssige Legierungen, welche sich teils als Kruste auf dem erkalteten Blei abscheiden (Bleistein), teils als harte Körner zurückbleiben, wenn man das Blei zwischen Kohlen langsam hindurchfließen läßt. Silber und Gold lohnen die Abscheidung schon wegen ihres hohen Preises, auch ist silberhaltiges Blei für viele Verwendungen nicht zu brauchen und darum minderwertig. Bei reichhaltigem Blei lohnt sich die **Treibarbeit**, eine Oxydation an der Luft, bei welcher das Bleioxyd als Bleiglätte über den Rand des „Treibherdes“ abfließt, während die Edelmetalle zurückbleiben. Die Bleiglätte läßt sich mit Kohle leicht wieder reduzieren. Bei silberarmem Blei wird nach Parkes Verfahren gearbeitet. Rührt man in geschmolzenes Blei 2% Zink, so löst sich nur ein kleiner Betrag darin auf. Der Rest scheidet sich als Schaum wieder ab; in ihm sind zugleich alle fremden Metalle gelöst. Der Zinkschaum wird abgeschöpft und einer Destillation unterworfen; dabei bleibt ein bleihaltiges Silber zurück, das man abtreibt. Das entsilberte Blei ist nun zinkhaltig geworden; man bläst Dampf hindurch, wodurch das Zink oxydiert wird.

e) Gewinnung und Raffination des Kupfers. Die weitaus größte Bedeutung haben die sulfidischen Erze des Kupfers, die stets Eisen enthalten. Für die Verhüttung der Sulfide ist es technisch wichtig, daß der Schwefel eine größere Verwandtschaft zu Kupfer besitzt als der Sauerstoff; Schwefelkupfer röstet sich darum viel schwerer ab als Schwefeleisen. Man röstet deshalb nur teilweise ab, so daß das Röstgut das gesamte Kupfer noch als Sulfid, das Eisen aber im wesentlichen als Oxyd enthält. Dann schmilzt man im Schachtofen, wobei das Eisenoxyd mit der kieselsäurereichen Gangart eine Schlacke (Eisensilikat) bildet. Im Gestell des Ofens entstehen so zwei Schichten; die Schlacke und der Kupferstein, der wesentlich

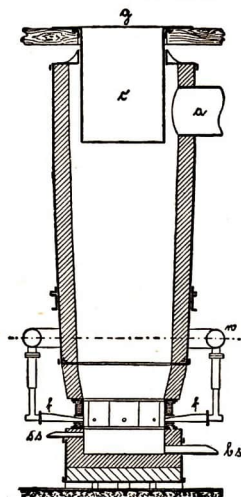
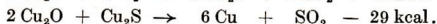
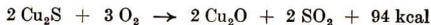


Abb. 75 Bleihochofen
(g c Beschickungsvorrichtung, a Gichtgasableitung, w Windleitung, f Düsen für den Eintritt des Gebläseswindes, ss Schlackenstichloch, bs Stichloch für Blei)

Kupfersulfid ist. Durch Wiederholung des Röstens und Schmelzens läßt sich der Kupferstein an Kupfersulfid noch weiter anreichern. Der Kupferstein wird von modernen Hütten in Konvertern¹⁾ verblasen. Die Konverter (Abb. 76) sind kippbare Gefäße, in denen durch den flüssigen Kupferstein Luft geblasen wird. Der chemische Vorgang kann dabei durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Das **Rohkupfer**, das bei der Verhüttung erhalten wird, ist noch unrein.

Es enthält nur etwa 98% Cu.

Die Technik verlangt heute sehr reines Kupfer, das aus dem Rohkupfer auf elektrolytischem Wege gewonnen wird. Man gießt aus Rohkupfer Anodenplatten, die in einem Bad von CuSO_4 dünnen Kathodenblechen aus reinem Kupfer gegenüberhängt werden. Bei dem Strom-

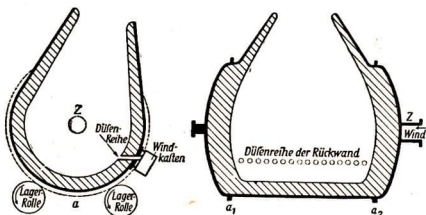
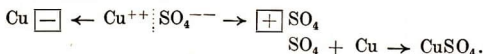


Abb. 76 Quer- und Längsschnitt durch einen Kupferkonverter (z hohler Drehzapfen, a, a₁, a₂ Schiene, mit der der Konverter auf den Lagerrollen ruht)

durchgang wird an der Kathode reines Kupfer abgeschieden, während die Anode sich allmählich auflöst:



Die Fremdmetalle sammeln sich zum Teil auf dem Boden als Anodenschlamm (Pb, Bi, Sn, Sb, Ag, Au, Pt), der als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Edelmetalle dient. Zum Teil gehen sie in Lösung (Zn, Fe, Co, Ni), werden aber bei der geringen Badspannung nicht an der Kathode abgeschieden, da sie ein größeres Lösungsbestreben besitzen als das Kupfer (s. § 91). **Elektrolytkupfer** enthält 99,994% Cu.

§ 119. Die Werkstoffeigenschaften der vier Metalle

Zink ist ein grauweißes Metall, das im gegossenen Zustand grobkristallines Gefüge besitzt. Die Dichte des Gußzinks ist 6,92 g/cm³, des Walzzinks 7,2 g/cm³. Sein Schmelzpunkt liegt bei 419,4°. Es läßt sich leicht gießen und bei etwa 100° walzen. Seine Härte und Festigkeit ist gering, so daß es stärkeren mechanischen Beanspruchungen nicht gewachsen ist. Dagegen ist es an feuchter Luft sehr beständig, weil es sich mit einer dünnen Schutz-

1) convertère (lat.) = umdrehen, umwenden

schicht von Zinkkarbonat überzieht. Seine Hauptverwendung als Werkmetall wird durch diese Eigenschaft bedingt. Zinkblech benutzt man zu Dacheindeckungen, Dachrinnen, Regenrohren. Eisendraht, Eisendrahtgewebe, Eisengefäße, z. B. Eimer, Waschwannen, eiserne Wasserleitungsrohre, verzinkt man durch Eintauchen in geschmolzenes Zink. (Auf diese Art verzinkter Draht heißt im Handel vielfach „galvanisierter“ Draht, obwohl der Überzug nicht auf elektrolytischem Wege erzeugt wurde. Richtiger sagt man „feuerverzinkte Waren“.) Eine erhebliche Menge Zink dient zur Herstellung von Messing (60–80% Cu, 20–40% Zn).

Blei ist ein graues, weiches Metall, das bei $327,4^{\circ}$ schmilzt und die Dichte $11,4 \text{ g/cm}^3$ besitzt. Es ist außerordentlich dehnbar, aber nur wenig fest. Zusatz von Arsen und Antimon machen es härter und spröder. Es ist noch wetterbeständiger als Zink und wird auch von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Man benutzt es zu Wasserleitungsrohren, vor allem für Abflußleitungen.

Blei wird von reinem Wasser angegriffen, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man einen Streifen Bleiblech in destilliertes Wasser stellt. Die in den meisten Gebrauchswässern jedoch vorhandenen Salze (Sulfate und Karbonate) bewirken die Bildung unlöslicher Schutzschichten (Bleisulfat bzw. Bleikarbonat), so daß für solche Wässer unbedenklich Bleileitungen benutzt werden können.

Die chemische Industrie verwendet vielfach Gefäße und Reaktionsräume, die mit Bleiblech ausgekleidet sind. Erd-, Luft- und Wasserkabel werden mit einem Bleimantel versehen. Große Mengen braucht die Akkumulatorenindustrie z. B. für Zugbeleuchtungsanlagen und Autobatterien. Große Mengen werden ferner im Buchdruck (Letternmetall mit 20–25% Antimon und 5–10% Zinn) benötigt. Zum Druck dieses Buches waren z. B. rund 1200 kg Letternmetall erforderlich. Auch zur Herstellung von Schrot (0,3% Arsen) dient es wegen seiner hohen Dichte.

Kupfer hat hellrote Farbe, seine Dichte beträgt je nach Verarbeitung $8,5\text{--}8,9 \text{ g/cm}^3$, sein Schmelzpunkt liegt bei 1084° . Es ist ein weiches Metall von großer Dehnbarkeit. Man kann daraus dünnstes Blattkupfer herstellen. Nächst dem Silber besitzt es die größte Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme. Die Elektroindustrie ist deshalb auch der wichtigste Kupferverbraucher. Es ist gegen Luft und auch gegen Chemikalien ziemlich beständig und findet deshalb als Baustoff und als Gerätemetall in der chemischen Industrie mannigfache Verwendung. An der Luft überzieht es sich mit Oxyd (Cu_2O) und bildet nach längerer Zeit grüne Schutzschichten aus Kupferkarbonat (Patina). Große Bedeutung haben die Legierungen des Kupfers: **Bronze** (80–90% Cu, 10–20% Sn) hat größere Härte und Festigkeit als Kupfer und läßt sich leicht gießen (Glocken, Kunstgegenstände, Maschinen, Münzen). **Messing** werden Kupferzinklegierungen genannt (z. B. Gelbguß mit 60–80% Cu, Rotguß mit 82% Cu). Sie sind leicht zu gießen, fester als Kupfer und billiger als Bronze. Das weiße **Neusilber** ist ein nickelhaltiges Messing (50–70% Cu, 10–20% Ni, 5–30% Zn). Es dient

vor allem als Besteckmetall. Aluminiumbronze hat goldähnliche Farbe. Kupfer wird dem Silber und Gold beigemischt, um diesen Metallen hinreichende Härte zu verleihen.

Silber ist das Metall, dessen Farbe uns am meisten weiß erscheint. Seine Dichte beträgt $10,5 \text{ g/cm}^3$, sein Schmelzpunkt $960,5^\circ$. Es ist sehr weich und dehnbar. Als Edelmetall ist es an der Luft beständig. Es wird zu Schmucksachen und Münzen verwendet, die immer einen gewissen Kupfergehalt aufweisen. (Der Stempel 800 auf Schmucksachen besagt: 800 Teile Silber in 1000 Teilen Legierung.) Durch Überziehen mit Silber verleiht man anderen Metallen Aussehen und Beständigkeit des Silbers. Meist geschieht dieses Versilbern heute elektrolytisch (§ 84). Durch Versilberung von Glas auf chemischem Wege stellt man Spiegel her.

§ 120. Legierungen

Der Schmelzpunkt einer Legierung läßt sich nicht als arithmetisches Mittel der Schmelzpunkte ihrer Bestandteile angeben.

Er liegt häufig tiefer als die Schmelzpunkte der Bestandteile (s. Tabelle). Wenn wir eine Legierung als Lösung des einen Metalls in dem anderen auffassen, so wird uns diese Erniedrigung des Schmelzpunktes als Gefrierpunktserniedrigung (§ 82) verständlich.

Legierung	Schmelzpunkt	Bestandteile
Schnellot .. Rosesches Metall	180°	34% Sn (231°), 66% Pb (327°)
Woodsches Metall	94°	50% Bi (271°), 25% Pb (327°), 25% Sn (231°)
	71°	50% Bi (271°), 25% Pb (327°), 12,5% Sn (231°), 12,5% Cd (321°)

Um die Erstarrung einer Legierung zu untersuchen, führt man eine sogenannte *thermische Analyse* aus, d. h. man nimmt für verschiedene Mischungen die *Abkühlungskurve* auf. Wir betrachten hier als Beispiel den einfachen Fall, daß zwei Metalle ineinander vollkommen löslich sind und keine Verbindungen miteinander bilden. Dies ist beim Blei und Silber (Abb. 77) der Fall.

Das Schaubild bezieht sich auf Legierungen mit 0–5% Ag. In der linken Hälfte des Schaubildes sind die Abkühlungskurven gegeben. Sie kommen dadurch zustande, daß man während der Abkühlung der Schmelze in bestimmten Zeitabständen die Temperaturen abliest und die gefundenen Temperaturen und Zeitwerte in ein Koordinatensystem einträgt. Die Abkühlungskurven zeigen Knicke, sogenannte Haltepunkte. Sie entstehen, wenn durch Wärmeentbindung im System (Freiwerden von Erstarrungswärme) die Abkühlung verlangsamt wird.

Wir betrachten die einzelnen Kurven, die mit 1–6 numeriert sind. Kurve 1 für reines Pb (0% Ag) zeigt scharfe Knicke und dazwischen ein kurzes horizontales Stück bei 327° . Das bedeutet, daß bei 327° die Erstarrung des Bleis beginnt, längs des horizontalen Kurvenstücks fortschreitet und bei 327° auch endet. Das tiefere Kurvenstück ist dann schon die

der Zusammensetzung. In M (Temperatur 323°) beginnt die Ausscheidung von Bleikristallen, und die weitere Abkühlung erfolgt längs der Linie MB unter ständiger Änderung der Zusammensetzung der Restschmelze. In B ist die eutektische Zusammensetzung erreicht, worauf vollständige Erstarrung der Legierung erfolgt.

Das Schaubild zerfällt in mehrere Felder I–V. I ist das Gebiet der Schmelze, II Schmelze + Pb-Kristalle, III Schmelze + Ag-Kristalle, IV Eutektikum Pb/Ag + Pb-Kristalle, V Eutektikum Pb/Ag + Ag-Kristalle. Meist liegen die Verhältnisse nicht so einfach, weil sich Verbindungen der beiden Bestandteile bilden oder weil Mischbarkeit in festem Zustand (Mischkristall) besteht.

Nach Anschleifen und Ätzen der polierten Schlißflächen der erstarrten Legierungen kann man unter dem Mikroskop die Gefügebestandteile erkennen und das Gefüge feststellen (Metallographie). Das Gefüge einer Legierung ist von außerordentlicher Bedeutung für ihre mechanischen Eigenschaften. Das systematische Studium der Legierungen durch thermische Analyse und Mikroskop hat wertvolle Ergebnisse für die Technik (s. a. §§ 128, 129).

§ 121. Die Oxyde und Hydroxyde von Zn, Pb, Cu, Ag

1. *Zn, Pb, Cu wird beim Erhitzen an der Luft oxydiert; Ag bleibt unverändert. Ozon verwandelt aber Ag in Ag_2O_2 (§ 27).*
2. *Bei vorsichtigem Erhitzen von Bleiglätte PbO an der Luft (400°) bildet sich rote Mennige, Pb_3O_4 .*
3. *Übergießt man Mennige mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt braunes Blei-4-oxyd, PbO_2 , zurück, während aus der Lösung beim Eindampfen Bleinitrat auskristallisiert.*
4. *Blei-4-oxyd spaltet beim Erhitzen Sauerstoff ab.*
5. *Rotes Kupferoxyd wird beim Erhitzen zu schwarzem Kupferoxyd oxydiert.*

Die Affinität der Metalle Zn, Pb, Cu, Ag zu Sauerstoff nimmt vom Zink zum Silber ab (vgl. die Spannungsreihe in § 91). Silber ist ein Edelmetall und oxydiert sich nicht an der Luft, wohl aber in Ozon. Die Bildungswärme der Oxyde (ZnO: 93, PbO: 53, CuO: 41 kcal) bestätigt die aufgestellte Affinitätsreihe, desgleichen die Reduzierbarkeit (§ 118).

Zinkoxyd, ZnO, stellt die Technik durch Verbrennen von Zinkdampf als weiße Malerfarbe (Zinkweiß) her.

Blei-2-oxyd, PbO, auch Bleiglätte genannt, hat gelbe Farbe. Es wird bei der Glasbereitung gebraucht. Mennige, Pb_3O_4 , kann, wie Versuch 3 lehrt, als gemengtes Oxyd $2 PbO \cdot PbO_2$ aufgefaßt werden. Sie ist lebhaft rot gefärbt und dient als Rostschutzfarbe für eiserne Gegenstände, die der Witterung oder dem Wasser (Schiffsrumpf) ausgesetzt sind. Blei-4-oxyd, PbO_2 , hat braune Farbe. Es wird als Oxydationsmittel und im Akkumulator verwendet. Blei tritt also 2- und 4wertig auf.

Das Kupfer bildet auch zwei Oxyde, rotes Kupfer-1-oxyd, Cu_2O , und schwarzes Kupfer-2-oxyd, CuO. Es kann sich also 1- und 2wertig verhalten.

6. Zu Zinksulfat- und Bleinitratlösung fügt man Natronlauge. Es entstehen weiße Niederschläge, die sich in einem Überschuß von Lauge lösen.
7. In Kupfersulfatlösung erzeugt Natronlauge einen hellblauen Niederschlag von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, der beim Erhitzen der Flüssigkeit schwarz wird (CuO).
8. Silbernitratlösung liefert mit Natronlauge einen braunen Niederschlag von Ag_2O .

Die Hydroxyde von Zink, Blei und Kupfer sind unlöslich in Wasser und bilden sich beim Zusammentreffen von Hydroxytionen mit den betreffenden Metallionen. Zink- und Bleihydroxyd verhalten sich gegen Laugen wie Säuren. Sie ähneln in dieser Hinsicht dem Aluminiumhydroxyd (vgl. § 114). Kupferhydroxyd spaltet bereits bei schwachem Erhitzen Wasser ab, während diese Wasserabspaltung beim Silberhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt (Versuche 7 und 8).

§ 122. Die Salze von Zn, Pb, Cu, Ag

1. Zu Lösungen von ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und CuSO_4 gibt man Na_2CO_3 -Lösung. Es entstehen Niederschläge der betreffenden Karbonate. Erwärmt man etwas, so beobachtet man gleichzeitig eine schwache Kohlendioxydentwicklung.
2. In Bleinitratlösung entstehen durch Chlor- und Sulfat-Ionen Niederschläge.
3. In einer Silbernitratlösung erzeugen Cl-, Br- und J-Ionen Niederschläge, die auf Salpetersäurezusatz nicht in Lösung gehen. Bei Zusatz von Natriumthiosulfatlösung lösen sich die Niederschläge auf. In NH_3 -Lösung ist AgCl leicht, AgBr schwerer und AgJ fast gar nicht löslich. Im grellen Sonnenlicht färben sich die Silberhalogenide dunkel.
4. Salzlösungen der vier Metalle werden mit Lackmuspapier geprüft. Sie röten Lackmus.

Die wasserlöslichen Salze des Zinks und Bleis kann man durch Auflösung der Metalle in verdünnten Säuren erhalten, während Kupfer von verdünnten Säuren bei Abwesenheit oxydierend wirkender Stoffe nicht angegriffen wird (§ 90). Bei Zn, Pb, Cu führt auch Einwirkung der Säuren auf das Oxyd zur Salzbildung. Verdünnte Salpetersäure löst alle zu Nitraten (§ 68). Die Karbonate sind unlöslich und schlagen sich beim Zusammentreffen der erforderlichen Ionen nieder. Sie zerfallen aber teilweise unter Kohlendioxydabgabe und Bildung basischer Salze, z. B. $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Basisches Bleikarbonat, das man durch gleichzeitige Einwirkung von Essigsäuredämpfen und Kohlendioxyd auf Blei erhält, ist eine geschätzte weiße Malerfarbe für Außenanstriche: **Bleiweiß**.

Gefälltes Bleikarbonat ist zu grob und besitzt deshalb nicht genügende Deckkraft. Bleisulfat, PbSO_4 , ist in Wasser unlöslich.

Bleichlorid, PbCl_2 , löst sich kaum in kaltem, wohl aber in heißem Wasser. Außer Silberfluorid sind die Halogenide des Silbers (AgCl , AgBr , AgJ) unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Natriumthiosulfatlösungen auf. Sie sind lichtempfindlich und werden zur Herstellung photographischer Schichten

benutzt. Silbernitratlösung dient in salpetersaurer Lösung als Prüfmittel (Reagens) auf die Ionen Cl^- , Br^- und J^- .

Wasserlöslich sind ZnCl_2 , ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 . Beim Auskristallisieren aus Lösungen nehmen Zink- und Kupfersulfat Kristallwasser auf; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Zinkvitriol; $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Kupfervitriol. Zinkchlorid ist stark hygroskopisch, seine Lösung dient als **Lötlösung** zum Reinigen der Metalloberflächen beim Löten von Weiß-, Messing- und Kupferblech.

Beim Löten von Zink benutzt man Salzsäure, für Eisen und Nickel mit Salmiak versetzte Zinkchloridlösung. Zink- und Kupfersalzlösungen reagieren infolge hydrolytischer Spaltung (§ 89) sauer.

5. In der Spritzflasche des Laboratoriums siedeln sich im Laufe der Zeit grüne Algen an. Ein Kupferblechstreifen im Wasser verhindert das.

Alle löslichen Verbindungen der vier Metalle wirken stark giftig.

In verzinkten Gefäßen dürfen deshalb keine Speisen zubereitet oder aufbewahrt werden (Konservenbüchsen, Milchkannen usw. werden verzinkt). Stark verdünnte Zinksulfatlösung dient in der Augenheilkunde als Medikament. Zinksalbe enthält Zinkoxyd. In blanken Kupferkesseln können saure Speisen gekocht werden, dürfen aber darin nicht längere Zeit stehen, da sich dann durch die hinzutretende Luft Kupferoxyd bildet, das sich in der Säure löst. Bleiverbindungen rufen im Körper schwere Vergiftungserscheinungen hervor. Selbst kleinste Mengen, die keine sofortige Wirkung zeigen, häufen sich im Körper an, bis es, oft erst nach Jahren, zu schwerer Krankheit kommt.

Besonders gefährdet sind Schriftsetzer und Maler sowie Schweißer, die an verbleiten Geräten arbeiten. Unter den Berufserkrankungen ist die Zahl der durch **Bleivergiftung** bewirkten weitaus die größte. Verwendung von geeignetem Atemschutzgerät kann die Einatmung bleihaltigen Farbstaubes oder bleihaltiger Schweißdämpfe sicher verhindern. Vielfach wird Blei dadurch in den Körper aufgenommen, daß mit Händen, an denen Bleistaub hängt, gegessen wird. Mehr Sorgfalt kann hier schwere **Schäden verhüten**.

§ 123. Der Akkumulator

- 1. Zwischen zwei Bleiplatten wird verdünnte Schwefelsäure einige Zeit elektrolysiert. Die Anode ist dann mit einer braunen Schicht überzogen. Verbindet man jetzt die beiden Elektroden durch ein 2-Volt-Lämpchen, so leuchtet es auf.*
- 2. Beim Laden eines Akkumulators steigt die Dichte der Säure, beim Enladen fällt sie (Dichte mit dem Aräometer messen).*

Bleiplatten überziehen sich in verdünnter Schwefelsäure mit einer dünnen Schicht Bleisulfat. Elektrolysiert man zwischen zwei solchen Platten die Schwefelsäure, dann reduzieren die an der Kathode auftretenden Wasserstoffatome das Bleisulfat zu metallischem Blei. Der an der Anode freiwerdende Sauerstoff gibt Veranlassung zur Bildung einer Blei-4-oxydschicht. Schaltet man die angelegte Spannung ab und verbindet die beiden Elek-

troden, so fließen Elektronen von der Bleielektrode (–) zur Blei-4-oxyd-elektrode (+). Die Zusammenstellung $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$ ist also ein galvanisches Element. Bei seinem Arbeiten bildet sich an den Elektroden die Bleisulfatschicht wieder, und durch erneute Elektrolyse kann das Element wieder geladen werden. Die Vorgänge beim Laden und Entladen veranschaulicht die nachstehende Übersicht.

Übersicht über die Vorgänge im Akkumulator

1. Laden	
Elektroden vorher	<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">PbSO_4</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">PbSO_4</div> </div>
Elektrolyse	<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"> $\ominus \longleftarrow \text{H}_2^{++} \quad \text{SO}_4^{--} \longrightarrow \oplus$ $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}$ </div> <div style="text-align: center;"> $2e + \text{SO}_4 \leftarrow \text{SO}_4^{--}$ </div> </div> <p style="text-align: center;">↑ Elektronenstrom ↓</p>
Sekundäre Vorgänge	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H} \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{PbSO}_4 + \text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ Elektrolyt wird konzentrierter
Elektroden nachher	<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Pb</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">PbO_2</div> </div>
2. Entladen	
Vorgänge	<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"> $\text{Pb} \longleftarrow \text{SO}_4^{--} \quad \text{H}_2^{++} \longrightarrow \text{PbO}_2$ $\text{Pb} + \text{SO}_4^{--} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e$ </div> <div style="text-align: center;"> $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ </div> </div> <p style="text-align: center;">↑ Elektronenstrom ↓</p> <p style="text-align: center;">Elektrolyt wird verdünnter</p>
Elektroden nachher	<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">PbSO_4</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">PbSO_4</div> </div>

Die Spannung des geladenen Akkumulators beträgt 2,4 V, sinkt sehr rasch auf 2 V und bleibt dann lange Zeit konstant. Die Dichte der Schwefelsäure ist im geladenen Zustand $1,24 \text{ g/cm}^3$, im entladenen $1,16 \text{ g/cm}^3$.

Die chemischen Vorgänge spielen sich nur in einer oberflächlichen Schicht ab. Durch Verwendung von Gitterplatten erreicht man eine Vergrößerung der Oberfläche und kann größere Elektrizitätsmengen aufspeichern („die Kapazität“ wird größer). Gewöhnlich stellt man in eine „Zelle“ mehrere untereinander verbundene Bleiplatten und Blei-4-oxydplatten.

Ein Nachteil des Bleiakкумуляtors ist sein hohes Gewicht – nur ein kleiner Teil der Gesamtbleimenge nimmt an den Reaktionen teil – und der 20–40% betragende Energieverlust. Man hat andere Akkumulatoren konstruiert, z. B. den Eisen-Nickel-Akkumulator, die aber den Bleiakкумуляtor nicht ersetzen konnten. Akkumulatorenbatterien verwendet man: 1. bei der Auto- und Zugbeleuchtung, 2. zum Anlassen des Automobilmotors, 3. in Elektrofahrzeugen, 4. in Lichtzentralen beim Aussetzen des Netzstroms.

§ 124. Die chemischen Grundlagen der Photographie

1. *Man weicht ein altes Negativ in Wasser ein. Die Gelatine der Schicht quillt auf. Danach schabt man die Schicht mit einer Rasierklinge ab, bringt sie in einen Tiegel, trocknet und verascht durch Glühen. Die Asche wird mit etwas Soda vor dem Lötrohr auf Kohle geschmolzen. Man erhält ein Silberkorn.*
2. *Tageslichtpapier belichtet man im Kopierrahmen bei grellem Sonnenlicht. Der Geruch nach Chlor ist beim Öffnen des Rahmens festzustellen.*
3. *Eine belichtete Platte wird entwickelt und fixiert.*
4. *Konzentrierten und warmen verdünnten Entwickler gießt man im verdunkelten Raum auf eine unbelichtete Photoplatte.*

Die Photographie beruht darauf, daß Silberhalogenide durch Licht zersetzt werden (s. § 122). Die lichtempfindlichen Schichten der Photoplaten, Filme und Vergrößerungspapiere enthalten in Gelatine eingebettet Silberbromid. Zu den für Kontaktabzüge verwendeten Kunstlichtpapieren benutzt man ein Gemenge von Silberchlorid und Silberbromid. Sogenanntes Tageslichtpapier enthält nur Silberchlorid.

Photoplaten und Filme stellt man her, indem man eine Silbernitratlösung in eine Ammoniumbromid enthaltende Gelatinelösung im Dunkeln einfließen läßt. Dabei scheidet sich Silberbromid in feinsten Zerteilung ab; es entsteht eine Emulsion. Erwärmt man die Flüssigkeit längere Zeit, so ballen sich die AgBr-Teilchen zu größeren Kristalkörnern zusammen. Je größer das Korn, um so lichtempfindlicher wird die Schicht. Die üblichen Emulsionen enthalten Körner von 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-3}$ mm Durchmesser. Hat die Emulsion die gewünschte Reife erreicht, dann läßt man sie erstarren, zerkleinert sie, wäscht gründlich aus, um alle löslichen Salze zu entfernen, schmilzt und vergießt auf Glasplatten oder Zelluloidstreifen (Film). Die Silbermenge in photographischen Schichten beträgt bei den allgemein benutzten Platten und Filmen etwa $0,9 \text{ mg/cm}^2$, bei Papieren etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$.

Die photographische Schicht belichtet man im photographischen Apparat, d. h. man erzeugt auf ihr mit Hilfe der Apparatlinse (Objektiv) ein reelles Bild. Nach dem Belichten sieht die Schicht unverändert aus. Bringt man sie aber in den Entwickler, dann schwärzt sie sich an allen vom Licht getroffenen Stellen. Man weiß heute, daß durch die Belichtung in den betreffenden Silberbromidkristallen einige Silberionen entladen werden, so daß freie Silberatome vorhanden sind. Diese wirken als Katalysatoren, so daß der Entwickler die Gesamtmasse des Silberbromidkorns zerlegt. Das freiwerdende Silber schwärzt die Platte.

Konzentrierter oder warmer Entwickler greift auch unbelichtete Körner an. Ebenfalls tritt eine Wirkung ein, wenn man zu lange entwickelt (Schleierbildung). Die üblichen Entwickler sind so abgestimmt, daß sie bei 18–20° in der zur Entwicklung der belichteten Stellen erforderlichen Zeit kein unbelichtetes Bromsilber zerstören.

Die heute benutzten Entwicklersubstanzen sind verwickelt zusammengesetzte Stoffe. Für das viel benutzte Hydrochinon kann man die Reaktion schematisch (!) durch folgende Gleichung darstellen:

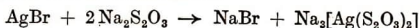


Das Chinon, $C_6H_4O_2$, entsteht aus dem Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, durch Wasserstoffabspaltung. Die Zerlegung des AgBr ist also eine Reduktion.

Entwickler sind Reduktionsmittel.

Beispiel für einen Entwickler: 5 g Metol und 8 g Hydrochinon werden in 1 l Wasser gelöst. Dann löst man darin nacheinander noch 120 g Natriumsulfit, $Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$, 120 g Pottasche, K_2CO_3 , und 1 g Kaliumbromid, KBr. Das Natriumsulfit soll die Oxydation der Entwicklerstoffe durch den Luftsauerstoff verhindern. Die Pottasche bindet den bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff. In saurer Lösung tritt nämlich keine Entwicklung ein. Die Br-Ionen des KBr sollen die Entwicklung etwas verlangsamen (Massenwirkungsgesetz) und dadurch Schleierbildung verhüten.

Auf das Entwickeln folgt das **Fixieren**. Dabei wird das noch vorhandene Silberbromid herausgelöst. Das geschieht mit einer wäßrigen Lösung von Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ (Fixiernatron). Das entstehende Natrium-Silberthiosulfat ist wasserlöslich.



Schließlich muß die Schicht gut gewässert werden, damit keine löslichen Salze darin bleiben, die sonst beim Trocknen auskristallisieren und zerstörend wirken. Selbstverständlich müssen das Entwickeln und das Fixieren in der Dunkelkammer erfolgen.

Beispiele für Fixierbäder: 1. 200 g Fixiernatron, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, 20 g Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, 1 l Wasser; 2. (Schnellfixierbad) 200 g Fixiernatron, 150 g Salmiak, NH_4Cl , 20 g Natriumbisulfit, 1 l Wasser. Das sauer reagierende Natriumbisulfit soll die Entwicklung schlagartig unterbrechen.

Die belichteten Teile der Photoplatte erscheinen nach dem Entwickeln und Fixieren durch das ausgeschiedene Silber dunkel. Man nennt die erhaltene Platte oder den Film deshalb ein **Negativ**. Es muß noch **kopiert** werden, um im Bild die richtige Lichtverteilung zu haben. Zu diesem Zweck legt man Papier, das mit einer photographischen Schicht versehen ist, so auf das Negativ, daß Schicht auf Schicht liegt, und belichtet. Nach dem Entwickeln, Fixieren und Wässern, das in ganz gleicher Weise erfolgt, liegt ein **Positiv** vor.

Benutzt man statt Papier geeignete Platten, so erhält man durchsichtige Positive, sogenannte **Diapositive**. Bei der Herstellung von Vergrößerungen wird das photographische Papier belichtet, indem man das Negativ darauf projiziert.

Von den Spektralfarben wirken Blau, Violett und Ultraviolett am stärksten auf das Silberbromid, unserem Auge dagegen erscheinen Gelb und Rotgelb am hellsten. Um auf Bildern farbiger Gegenstände dem Auge angepaßte Helligkeitswerte zu erhalten, muß man die **Farbempfindlichkeit der Seicht** steigern (Sensibilisation). Dies erreicht man durch Baden in geeigneten Farbstofflösungen, wobei sich an die Silberbromidkörnchen Farbstoffkörner anlagern und hier eine stärkere Absorption der betreffenden Strahlen bewirken. Man erhält so farbenrichtige oder orthochromatische Platten. Ihre Empfindlichkeit für dunkles Rot ist aber immer noch so klein, daß man sie bei nicht zu hellem rotem Licht in der Dunkelkammer verarbeiten kann.

Farbverteilung im Gegenstand							
Schwarz	Weiß	Durpur	Rot	Gelb	Grün	Blaugrün	Blaue
Belichtet	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
blauempfindliche Schicht							
grünempfindliche Schicht							
rotempfindliche Schicht							
Schwarz-Weiß-Entwicklung							
Farben-Entwicklung							
Gelb			Gelb	Gelb	Gelb		Purpur
Durpur		Durpur	Durpur			Blaugrün	Blaugrün
Blaugrün					Blaugrün	Blaugrün	Blaugrün
Herauslösen des Silbers							
Gelb			Gelb	Gelb	Gelb		Durpur
Durpur		Durpur	Durpur				Durpur
Blaugrün					Blaugrün	Blaugrün	Blaugrün
Bild in der Durchsicht							
Schwarz	Weiß	Durpur	Rot	Gelb	Grün	Blaugrün	Blaue

Abb. 78 Vorgänge im Farbenfilm

entwickeln sind in jeder Schicht diejenigen Stellen geschwärzt, die Licht der betreffenden Farbe erhalten haben. Der Film wird dann erneut, diesmal aber mit gleichmäßig weißem Licht belichtet und zum zweitenmal entwickelt. Bei dieser Entwicklung werden jetzt an die Silberkörnchen, die an den vorher noch nicht geschwärzten Stellen entstehen, Farbstoffkörnchen angelagert, und zwar in der obersten Schicht Gelb, in der mittleren Purpur (Blaurot) und in der untersten Blaugrün. Zuletzt wird alles Silber herausgelöst. Wo der Film ursprünglich mit Rot belichtet war, liegen jetzt gelbe und purpurfarbene Farbkörnchen, die in der Durchsicht Rot liefern usw.

Vorläufer der heutigen Photographie war das Verfahren des Franzosen Daguerre (1839), der auf den Vorarbeiten seines Landsmanns Nicéphore Niepce (1822) weiterbaute. Er erzeugte auf versilberten Kupferplatten durch Joddämpfe einen Silberjodidüberzug, belichtete und entwickelte mit Quecksilberdämpfen. Die auf den belichteten Stellen niedergeschlagenen feinen Quecksilbertröpfchen erschienen auf dem spiegelnden Hintergrund weiß, so daß also unmittelbar ein Positiv entstand. Die Verwendung von Glasplatten und Papier geht auf den Engländer Talbot zurück. Die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze entdeckte J. H. Schulze in Halle 1727.

§ 125. Verschiedene andere Metalle

a) **Zinn.** Es ist ein weißes, glänzendes Metall, das an der Luft sehr beständig ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 232° , seine Dichte ist $7,3 \text{ g/cm}^3$. Es ist von geringer Härte und hat geringe Festigkeit. Das Stänniol¹⁾ besteht aus Zinn; heute ist es meist durch Aluminiumfolie ersetzt. Zinn braucht man vor allem zum Verzinnen von Eisenblech (Weißblech) und für Legierungen:

1) stannum (lat.) = Zinn

Neuerdings stellt man auch rotempfindliche, sogenannte panchromatische Platten her, ja es gibt sogar Emulsionen, die im infraroten Teil des Spektrums noch ansprechen.

Photographische Diapositive in natürlichen Farben erhält man mit Hilfe des Farbfilms. Er enthält drei Schichten (Abb. 78). Die oberste ist nur empfindlich für Blau, die mittlere für Grün, die unterste für Rot.

Nach dem ersten Ent-

Bronze (s. § 119), Schnellot (70 bis 40% Sn, 30–60% Pb), Lagermetalle, Britanniametall für Bestecke (85–94% Sn, 4–10% Sb, 0–3% Cu).

Das Zinn wird durch Reduktion von Zinnstein (SnO_2) gewonnen. Hauptherkunftsländer sind: 1. die Malaienstaaten, 2. Holländisch-Indien, 3. Bolivien. Deutschland hat keine Zinnerze, aber einen erheblichen Zinnverbrauch. Konservbüchsen und Zinnblechabfälle werden gesammelt und daraus das Zinn wiedergewonnen.

Starke Salzsäure löst das Zinn zu Zinn-2-chlorid, SnCl_2 ; es dient als Beize in der Zeugfärberei. Zinn-4-oxyd, SnO_2 (Zinnasche), wird zu Glasuren und Email gebraucht (s. § 103).

b) Quecksilber. Es findet sich in Zinnober, HgS , vor allem bei Almaden in Spanien und bei Idria in Krain. Deutschland hat einige Vorräte in der Rheinpfalz. Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall (Smp.: $-38,83^\circ$, Sdp.: 357° , Dichte: $13,546 \text{ g/cm}^3$). Es verdunstet merklich bei Zimmertemperatur (Nachweis durch Gewichtsverlust und durch Einwirkung auf eine Goldchloridlösung, mit der Filtrierpapier getränkt wurde). Die Dämpfe sind sehr giftig. Deshalb Vorsicht beim Arbeiten mit Quecksilber (Lüften!)

Verwendung: zu Thermometern, Barometern und anderen wissenschaftlichen Apparaten. Quecksilberlegierungen heißen **Amalgame**. Sie werden z. B. vom Zahnarzt für Zahnfüllungen benutzt.

Quecksilber ist ein- und zweiwertig. Das wichtigste Salz ist das Quecksilber-2-chlorid, HgCl_2 , das gewöhnlich **Sublimat** heißt. Es wird als Desinfizienz in der Medizin verwendet, z. B. für chirurgische Instrumente und für die Hände des Arztes. Quecksilbersalze sind sehr giftig. Die Saatgutbeizmittel sind z. T. Quecksilberverbindungen.

e) Gold. Es kommt als Metall auf Quarzgängen in feinen Flitterchen vor. Durch Verwitterung und Abtragung gelangt es in die Flußsande oder Geschiebe, wo es sich infolge seiner hohen Dichte ($\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$) örtlich anreichert. Solche Lagerstätten heißen **Goldseifen**. Durch Verkittung können daraus wieder goldhaltige Sandsteine oder Konglomerate werden, wie die goldführenden **Konglomerate Transvaals**, der wichtigsten Lagerstätte der Welt.

Reines Gold ist rotgelb, sehr politurfähig und nur wenig härter als Blei. Von allen Metallen besitzt es die größte Dehnbarkeit. Durch Walzen und Hämmern läßt es sich zu Blättchen von 0,0001 mm Dicke ausarbeiten. Es läßt dann das Licht mit schwach blaugrüner Farbe durchdringen. Für den Gebrauch ist das reine Gold zu weich. Härter wird es durch Legieren mit Silber oder Kupfer.

Den Feingehalt von **Goldlegierungen** drückt man gesetzlich in Tausendteilen aus. Die früheren deutschen Goldmünzen enthielten z. B. 900/1000 Gold. Im gewerblichen Leben ist es vielfach noch üblich, den Feingehalt in Karat anzugeben. Feingehalt und Karätigkeit entsprechen sich wie folgende Zahlen: 1000/1000 = 24 Karat, 750/1000 = 18 Karat, 583/1000 = 14 Karat, 330/1000 = 8 Karat.

Die Industrie verbraucht für **Kunstgeräte** und **Schmuckwaren** alljährlich etwa 150 000 kg Feingold. Diese Menge dient teilweise auch zur Oberflächenveredlung von Metallen oder anderer Gegenstände. Größere Mengen Gold werden auch vom Zahnarzt verbraucht. Hier treten neuerdings **Palladium-Silber-Legierungen** und **Chromnickelstahl** an seine Stelle.

Die wichtigste Goldverbindung ist das **Goldchlorid**, AuCl_3 . Es entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes, feinverteiltes Gold. In Königswasser löst sich das Gold zu **Goldchlorwasserstoffsäure**, $\text{H}(\text{AuCl}_4)$.

C. Das Eisen

Eisen ist das wichtigste Gebrauchsmetall. Es kommt in der Natur in reinem Zustand nicht vor, sondern nur an Sauerstoff, mitunter auch an Kohlen- säure oder Schwefel gebunden in Form der Eisenerze. Die Erze werden im Hochofen auf Roheisen verhüttet.

In der Deutschen Demokratischen Republik ist auf Grund des Zweijahrplans die Produktion von Stahl in den Hochofen der volkseigenen Stahlwerke (Maxhütte Unterwellenborn, Riesa, Hennigsdorf, Gröditz) wesentlich erhöht worden.

§ 126. Die Vorgänge im Hochofen

Die **Rohstoffe**, die der Hochofen braucht, sind Eisenerz, Koks, Zuschlag und Luft (Gebläseluft oder Wind).

Von der Gichtbühne aus wird der Hochofen beschickt (Abb. 79). Abwechselnd füllt man Koks und Möller, wie man die Mischung aus Erz und Zuschlag nennt, ein. Die Gicht trägt einen Verschuß, der das Begichten erlaubt, ohne daß Gas aus dem Hochofen entweicht. In dem Maße, wie in der Rast Koks verbrennt und Schlacke und Eisen abtropfen, rutscht die Beschickung nach.

Die Massen gelangen in immer heißere Zonen. Brauneisenerze verlieren in den oberen Teilen des Ofens zunächst Wasser und gehen in Eisen-3-oxyd, Fe_2O_3 , über. Bei etwa 400° beginnt die Reduktion durch das aus der Rast aufsteigende Kohlenoxyd. Sie erfolgt stufenweise und ist bei rund 900° beendet.



Das so erhaltene Eisen befindet sich noch im festen Zustand und hat wegen des Sauerstoffverlustes schwammiges Gefüge. An seiner Oberfläche findet ein katalytischer Zerfall des Kohlen-

oxyds nach der Gleichung $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ statt. Der freiwerdende Kohlenstoff dringt durch Diffusion in das feste Eisen hinein, das sich mit ihm legiert. Dieses kohlenstoffhaltige Eisen ist wesentlich leichter schmelzbar ($1100\text{--}1200^\circ$) als reines Eisen (1535°). In dem unteren Teil der Rast schmilzt schließlich das Eisen und tropft in das Gestell, wo es sich zunächst ansammelt. Von Zeit zu Zeit (alle 4–6 Stunden) öffnet man das Stichloch und läßt das flüssige Roheisen abfließen.

Die Gangart der Eisenerze kann vorwiegend kalkiger Natur sein (CaCO_3), sie kann aber auch in der Hauptsache aus Kieselsäureanhydrid, SiO_2 (Quarz), bestehen, oder sie kann von toniger Beschaffenheit sein, also Aluminiumsilikate enthalten. Die Gangart kann von dem Eisen nur getrennt werden, wenn auch sie verflüssigt wird. Die Schmelzpunkte der in Frage kommenden Mineralien liegen aber meist so hoch, daß sie im Hochofen nicht erreicht werden. So läßt sich CaO , das aus dem CaCO_3 beim Glühen entsteht, erst bei 2572° schmelzen, für SiO_2 ist der Smp. 1710° , für reines Aluminiumsilikat rund 1600° . Man muß daher die Gangart in leichter

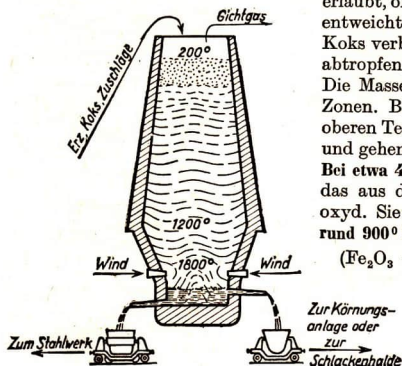
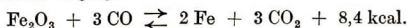


Abb. 79 Hochofen

schmelzende Verbindungen überführen, die man **Schlacken** nennt. Die Zusammensetzung dieser Hochofenschlacken liegt zwischen folgenden Werten: 35–48% CaO, 30–40% SiO₂, 8–20% Al₂O₃, 0,5–1,5% FeO. Man erhält eine brauchbare Schlacke, indem man geeignete Erzsorten, deren Gangarten sich ergänzen, mischt und Zuschläge hinzufügt (meist CaCO₃). Die flüssige Schlacke sammelt sich im Gestell über dem Eisen und fließt in dem Maße, in dem sie sich bildet, durch das Schlackenloch ab.

Heute werden wesentlich ärmere Eisenerze (z. B. mit nur 28% Fe) verhüttet als früher. Die anfallenden Schlackenmengen haben sich dadurch gewaltig vergrößert. Ihre wirtschaftliche Verwertung ist ein dringendes Gebot. Sie einfach auf Halde zu schütten, ist schon wegen der dazu notwendigen Bodenflächen nicht mehr tragbar. Man verwertet die Schlacke zu Pflastersteinen, Straßenschotter, Mauersand und Mauersteinen. Aus kalkreichen Schlacken, wie sie bei der Erzeugung grauen Roheisens anfallen, stellt man hochwertigen **Zement** (Eisenportlandzement) her.

Die Reduktion des Eisenoxys durch Kohlenoxyd ist ein umkehrbarer Vorgang:



Nur durch einen großen Überschuß an Kohlenoxyd kann man das Gleichgewicht so verschieben, daß alles Eisenoxyd reduziert wird. Deshalb enthält das entweichende **Gichtgas** noch viel Kohlenoxyd (55–60 Vol.-% N₂, 24–28 Vol.-% CO, 12–16 Vol.-% CO₂) und ist brennbar. Sein Wärmeinhalt, der rund 900 kcal/m³ beträgt, wird heute ausgenutzt.

Man leitet das Gichtgas zur Reinigung durch Entstaubungskammern. Die Entstaubung geschieht meist durch elektrische Aufladung der Staubteilchen (Crottellverfahren) an Hochspannungselektroden (80 000 V). Die geladenen Teilchen wandern an geerdete Elektroden und lagern sich dort ab. Beim Rütteln dieser Elektroden fällt der gesammelte Staub herunter.

Auf 1 t Roheisen entfallen rund 5000 m³ Gichtgas, wovon etwa 40% in den Winderhitzern zur Vorwärmung der Gebläseluft verbraucht werden, während der Rest zur Kesselheizung und zum Antrieb von Gichtgasmaschinen dient, die wiederum die Gebläsemaschinen und elektrischen Generatoren antreiben. Von den 60% der Gichtgasenergie, die nicht in den Winderhitzern ausgenutzt werden, braucht das Hochofenwerk selbst etwa 25%, so daß rund 35% zur Abgabe an andere Betriebe frei bleiben.

In den **Winderhitzern** (Abb. 80) schlägt die Flamme des Gichtgases in einem gemauerten Schacht in die Höhe.

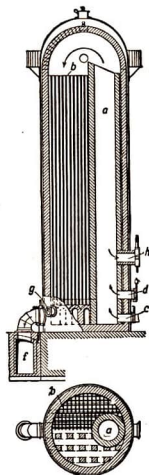


Abb. 80 Vereinfachter Schnitt durch einen Winderhitzer. Die Gichtgase treten bei e in den Schacht a ein und vermischen sich mit der von d kommenden Luft. Das brennende Gas strömt durch das Gitterwerk b aus feuerfesten Steinen, erhitzt dieses und zieht durch den Rauchkanal f in die Esse ab. Ist das Steingitter genügend heiß, dann schließt man Gas- und Luftkanal und läßt die zu erhitzende Gebläseluft bei g eintreten. Sie erwärmt sich dann im Gitterwerk und wird durch k in die Windformen gepreßt.

Die Verbrennungsprodukte ziehen durch ein enges Kanalnetz aus feuerfesten Steinen nach der Esse ab. Die Wände des Netzes werden dabei glühend. Wenn der Winderhitzer heiß geblasen ist, wie der Hüttenmann sagt, dann stellt man die Zufuhr des Gichtgases ab und schickt jetzt die Gebläseluft hindurch, die sich darin auf rund 800° erwärmt. Man braucht zu jedem Hochofen 3–4 Winderhitzer.

Zum Erschmelzen von 1 t Eisen braucht man in der Praxis etwa 1 t Koks mit einem Wärmehalt von rund $7 \cdot 10^6$ kcal. Man erhält als Nebenprodukt 5000 m^3 Gichtgas mit rund $4,5 \cdot 10^6$ kcal, wovon 35%, also ungefähr $1,5 \cdot 10^6$ kcal, nicht im Hochofenwerk verbraucht werden. (Dieser Betrag ist von der obengenannten Wärmemenge von $7 \cdot 10^6$ kcal abzuziehen, dann findet man, daß für 1 t Roheisen rund $5,5 \cdot 10^6$ kcal benötigt werden.) Da die Bildungswärme von 1 Mol Fe_2O_3 195 kcal beträgt, erfordert die Erzeugung von 1 t Eisen theoretisch $1,8 \cdot 10^8$ kcal. Die praktisch erforderliche Wärmemenge ist aber mehr als dreimal so groß. Der Hochofenbetrieb arbeitet also mit bedeutenden Wärmeverlusten.

§ 127. Das Roheisen

Der Hochofen liefert Roheisen. Es enthält Kohlenstoff und daneben noch Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel (s. Tabelle). Bei heißem Ofengang wird aus der Gangart mehr Silizium reduziert, und man erhält **graues Roheisen**. In ihm ist der Kohlenstoff in Form kleiner Graphitblättchen ausgeschieden. Sein Schmelzpunkt beträgt etwa 1200° . Man verwendet es als „Gußeisen“ zur Herstellung von Gießereiwaren (Öfen, Herden, Maschinenteilen, Rohren). Mit geringerem Wärmeeaufwand läßt sich das siliziumarme **weiße Roheisen** erschmelzen, das zudem noch Mangan enthält. In ihm ist der Kohlenstoff als Eisenkarbid, Fe_3C , enthalten. Es ist deshalb heller gefärbt und härter als das graue Roheisen (Smp. 1100°). Zur Herstellung von Gußwaren ist es ungeeignet. Man braucht es zur Gewinnung des schmiedbaren Eisens.

Stets enthält das Roheisen etwas Phosphor und Schwefel. Phosphor macht das Eisen dünnflüssig, es läßt sich dann leicht gießen. Mehr als 0,5–1% aber läßt den Guß spröde werden (kaltbrüchig). Im weißen Roheisen ist ein möglichst hoher Phosphorgehalt erwünscht, er erreicht bei Verhüttung phosphorreicher Erze 2%. Schwefel stammt hauptsächlich aus dem Koks, der etwa 1,2% davon enthält. Der Schwefel beeinflusst die Eigenschaften des Eisens stets in ungünstiger Weise. Er geht in die Schlacke, wenn diese kalkreich ist. Muß man mit kalkarmen Schlacken arbeiten, dann entschweifelt man das abgestochene Roheisen nachträglich durch einen Sodazusatz.

In geringerer Menge erzeugt man für besondere Zwecke **Spiegeleisen** mit 5–20% Mn, **Ferromangan** mit 25–85% Mn, **Ferrosilizium** mit 8–17% Si. Sie werden bei der Herstellung des schmiedbaren Eisens als Zusätze gebraucht.

Neutraleisen, Thermisilid enthält 10–20% Si und ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren (s. a. § 94).

Zusammensetzung einiger Roheisensorten in % (mittlere Werte)

	C	Si	Mn	P	S
Gießereirohisen (graues Roheisen). Roheisen für Thomas- stahl (weißes Roh- eisen)	3,5–4	2,25–3,0	bis 0,8	bis 0,7	bis 0,04
Spiegeleisen	3,2–3,6	0,3– 0,4	1,2– 1,5	1,8–2,2	0,05–0,12
Ferromangan (50% ig)	4,5–5,5	bis 1,0	6,0–16,0	bis 0,1	0,04
Ferrosilizium	6,0–8,0	rd. 1,0	42,0–55,0	rd. 0,35	0,02
	1,2–1,6	9,0–14,0	0,5– 0,7	0,12–0,16	0,02–0,04

§ 123. Die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen

Flüssiges Eisen löst Kohlenstoff zu einer Eisen-Kohlenstoff-Legierung auf. Beim Abkühlen einer solchen Legierung treten ähnliche Verhältnisse auf, wie dies für Blei und Silber in § 120 beschrieben ist. Das Zustandsdiagramm für Eisen-Kohlenstoff ist aber wesentlich verwickelter. Dies hat seinen Grund darin, daß festes Eisen Kohlenstoff gelöst enthalten kann und daß sich diese Löslichkeit mit der Temperatur ändert. Außerdem geht das Eisen mit dem Kohlenstoff eine Verbindung, Eisenkarbid Fe_3C , ein, die die Eisenhüttenleute Zementit nennen.

Läßt man eine Schmelze mit 0,3% C erstarren (Abb. 81, Linie a–f), dann beginnt in a bei 1496° die Erstarrung. Es scheiden sich Eisenkristalle aus, die Kohlenstoff in sogenannter fester Lösung enthalten. Ihren C-Gehalt finden wir aus b zu 0,07%. Mit sinkender Temperatur wird der C-Gehalt der Schmelze immer größer. Bei c = 1460° ist er d = 0,75%, während die jetzt ausgeschiedenen Mischkristalle e = 0,17% C enthalten. In f = 1410° ist die Erstarrung beendet, der C-Gehalt der letzten Reste der Schmelze war g = 1,32%. Aus der Schmelze, deren mittlerer C-Gehalt 0,3% betrug, ist eine Kristallmasse geworden. Im angeätzten Schliff sieht man unter dem Mikroskop einen wirren Filz feinsten Kriställchen (Abb. 82 a).

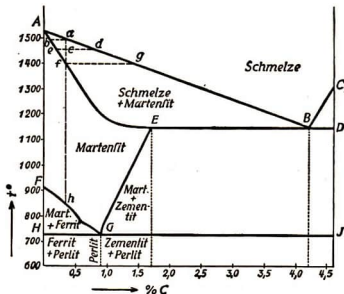


Abb. 81 Diagramm für die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit 0–4,5% C

Man nennt diese Mischkristalle **Martensit**. Wird durch weitere Abkühlung die Temperatur $t = 840^\circ$ erreicht, dann beginnen die Mischkristalle zu zerfallen. Es scheidet sich reines Eisen aus, das **Ferrit** heißt. Die verbleibenden Mischkristalle reichern sich mit sinkender Temperatur dadurch immer mehr mit Kohlenstoff an. Für 750° ergeben sich 0,6%. Bei 720° ist mit 0,86% C



a. Martensit



b. Ferrit (weiß) mit Perlit

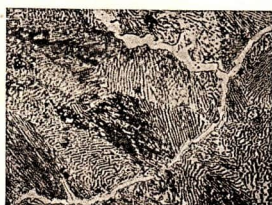
c. Perlit (dunkle Streifen von Ferrit in Zementit).
Eutektikumd. Weiße Zementitbänder
in Perlitgrundmasse

Abb. 82 Gefügebilder von Stahl an angeätzten Schlifflinien

das eutektische Gemisch erreicht. Jetzt zerfallen die restlichen Mischkristalle in Ferrit und Zementit, die ein feinstreifiges Gefüge, **Perlit** genannt, bilden (Abb. 82 b und c). Bei dieser Betrachtung ist zur Vereinfachung die Umwandlung des γ -Eisens in das α -Eisen nicht berücksichtigt worden. Für andere Ausgangsgemische läßt sich in ähnlicher Weise der Abkühlungsverlauf angeben. Eine Schmelze mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,86–1,7% liefert Mischkristalle, die beim Zerfallen Zementit ausscheiden (Abb. 82 d). Roheisen mit mehr als 4,2% C scheidet beim Erstarren Graphit aus. Anwesenheit von Si bewirkt Graphitausscheidung schon bei geringerem C-Gehalt (Graues Roheisen!), Mn hemmt die Graphitausscheidung (Weißes Roheisen!). Wird Stahl erwärmt, dann erfolgen die Umwandlungen in umgekehrter Reihenfolge. Vorausgesetzt war bisher, daß genügend langsam abgekühlt und erhitzt wurde. Erhitzt man Stahl und kühlt plötzlich ab, so bleibt keine Zeit zur Umwandlung, und das der höheren Temperatur entsprechende Ge-

füge bleibt erhalten. Abgeschreckter Stahl enthält Martensit und ist hart (Abb. 82a). In langsam abgekühltem Stahl zerfällt der Martensit. Der Stahl ist weich.

§ 129. Schmiedbares Eisen. Stahl

Beträgt der Kohlenstoffgehalt des Eisens weniger als 1,7%, dann läßt es sich schmieden. Früher unterschied man „Stahl“ mit 0,5–1,7% C vom „Schmiedeeisen“ mit weniger als 0,5% C. „Stahl“ zeigt größere Härte und Elastizität als „Schmiedeeisen“. Seine Härte läßt sich, wie oben gezeigt,

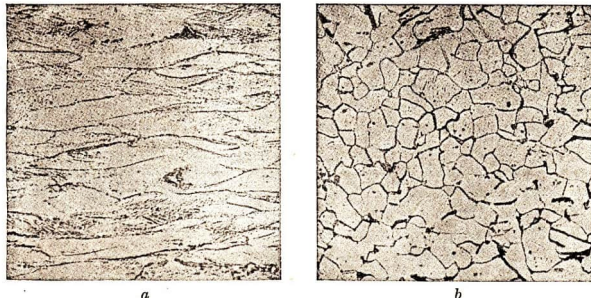


Abb. 83 Kaltgewalztes Stahlblech (a) zeigt im angeätzten Schriff (bei 200facher Vergrößerung) deutlich eine Streckung der Gefügebestandteile in der Walzrichtung. Diese Verformung verschwindet beim Glühen zwischen 500 und 700° (b).

durch Wärmebehandlung beeinflussen. Heute ist diese Einteilung nicht mehr zweckmäßig, da man durch Zusätze von anderen Metallen (Mn, Ni, Cr) die Stahleigenschaften auch bei sehr geringem Kohlenstoffgehalt erzielen kann. Deshalb geht man in der Praxis immer mehr dazu über, alles schmiedbare Eisen schlechthin als Stahl zu bezeichnen, und unterscheidet Kohlenstoffstähle von sogenannten legierten Stählen. Die legierten Stähle, auch Edelmehle genannt, haben große technische Bedeutung erlangt. Die Zugfestigkeit des Stahls beträgt je nach der Sorte 70–170 kg/mm². Seine Eigenschaften sind wesentlich von der Art der Bearbeitung und der Wärmebehandlung, die er erfahren hat, abhängig (Abb. 83).

§ 130. Die Stahlgewinnung

a) In den ältesten Zeiten gewann man das Eisen in Schmiedeherden, sogenannten Rennfeuern („rennen“, d. h. rinnen lassen). Als Brennstoff diente Holzkohle. Es entstanden kohlenstoffarme, teigige Eisenluppen, da die Schmelztemperatur nicht erreicht werden konnte. Diese verarbeitete man

dann durch Schmieden weiter. Den erforderlichen Luftzug erzielte man zunächst dadurch, daß man die Öfen an Berghängen anlegte. Später verwendete man Blasebälge. Als man lernte, diese Blasebälge mit Wasserkraft anzutreiben, siedelten sich die Hüttenleute in den Tälern an. Die Öfen wurden größer. Es entwickelte sich um 1200 ein Schachtofen von etwa 2 m Höhe (Stückofen, Wolfsofen). Mit zunehmender Verbesserung der Gebläseinrichtung erreichte man schließlich um das Jahr 1400 die Schmelztemperatur und erzielte flüssiges, kohlenstoffreiches Eisen, wie im heutigen Hochofen. Dieses Eisen war aber nur zum Eisenguß tauglich. Geschützkugeln, Geschützrohre, Ofen- und Herdplatten waren die ersten Eisengußwaren. Aus dem Roheisen lernte man aber bald auch Stahl zu erzeugen, indem man es in kleinen Öfen bei reichlicher Luftzufuhr stark erhitzte. Dieses **Windfrischen** lieferte das schmiedbare Eisen ebenfalls in Form teigiger Luppen.

b) Im 18. Jahrhundert stieg die Eisengewinnung gewaltig an. Die Erfindung der Dampfmaschine machte die Hüttenwerke von der Wasserkraft unabhängig und erlaubte eine bedeutende Vergrößerung der Anlagen. Immer knapper aber wurde dadurch die Holzkohle. Man versuchte an ihrer Stelle die Steinkohle einzusetzen und hatte Erfolg, als man in ähnlicher Weise, wie man aus Holz Holzkohle gewann, in Meilern nun aus Steinkohle **Koks** herstellte. Auch das Windfrischen zur Stahlbereitung, das besonders viel Holzkohle verbrauchte, gelang mit Steinkohle, als man flüssiges Roheisen auf einem flachen Herd der Einwirkung einer sauerstoffreichen Steinkohlenflamme aussetzte. Aus den oberflächlichen Teilen des Bades verbrannte der Kohlenstoff. Durch Umrühren (engl. = to puddle) erreichte man schließlich eine Entkohlung auch der tieferen Teile. Da aber die Temperatur nicht den Schmelzpunkt des Stahls erreichte, erhielt man in **Puddelöfen** auch wieder nur **Schweißstahl**.

c) Der Vorteil des Puddelverfahrens lag in der Verwendung der billigen Steinkohle und in der Möglichkeit, größere Stahlmengen zu erzielen. Der Engländer Henry Bessemer kam 1855 auf den Gedanken, die zur Entkohlung des Roheisens erforderliche Luft nicht oben darauf zu blasen, sondern sie durch das flüssige Roheisen hindurchperlen zu lassen: **Windfrischen**. Die Entkohlung geht dabei so rasch vonstatten, daß die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs, Siliziums und Phosphors freiwerdende Wärmemenge die Temperatur des Bades über den Schmelzpunkt des Stahls steigert. Man erhält auf diese Art den Stahl in flüssiger Form: **Flußstahl**. Das Bessemer-Verfahren konnte aber nur für phosphorarmes Roheisen verwendet werden. Thomas und Gilchrist machten es 1878 für phosphorreiches Roheisen brauchbar, indem sie die Birne mit einem basischen Futter (CaO und MgO) auskleideten und einen Zuschlag von Kalk hinzugaben. Dadurch wird das entstehende Phosphorpentoxyd als Phosphat gebunden. Man erhält als Nebenprodukt die wertvolle **Thomasschlacke**, die gemahlen als Phosphordüngemittel (s. § 76) dient. Das Thomasverfahren verdrängte auf den deutschen

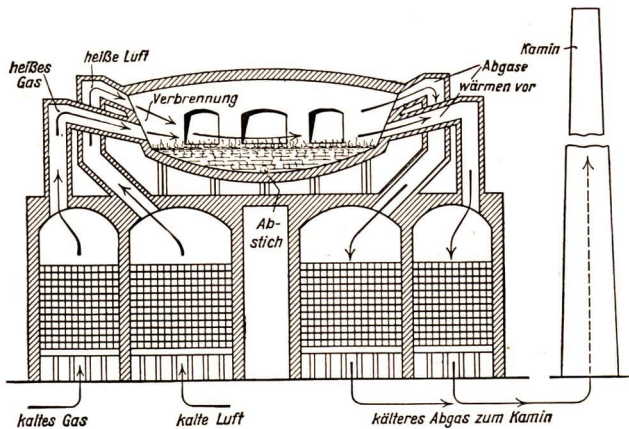


Abb. 84 Schnitt durch einen Siemens-Martin-Ofen

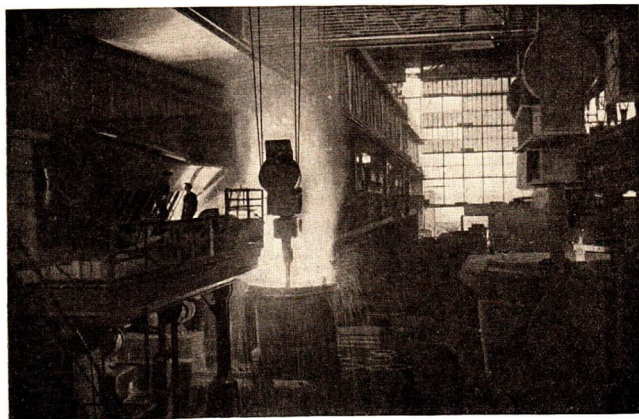


Abb. 85 Ansicht eines Siemens-Martin-Ofens

Hütten, die viel phosphorhaltige Erze verarbeiteten, sehr rasch das mühsame Puddelverfahren. In großen Massen konnte jetzt Stahl erzeugt werden.

Der Bau der Eisenbahnen forderte diese gewaltigen Stahlmengen. Auch sonst nahm die Verwendung des Stahls als Bau- und Werkstoff in ungeahntem Maße zu. Bei seiner Verarbeitung entstanden Abfälle, die sich in den Werken anhäuften. Aus der Wirtschaft kehrten Alteisenmengen in immer größerem Umfange zurück. Diese **Schrott** genannten Massen eines an sich hochwertigen Werkstoffes konnten zunächst nicht anders als auf dem Weg durch den Hochofen wieder nutzbar gemacht werden. Wirtschaftlich günstig stellte sich ihre Verwertung erst durch das **Siemens-Martin-Verfahren**. Friedrich Siemens hatte 1856 die sog. **Regenerativfeuerung**¹⁾ erfunden. In dem von ihm erdachten Ofen (Abb. 84 und 85) wird ein Herd durch eine darüberstreichende Gasflamme erhitzt. Die heißen Abgase durchziehen die eine Hälfte eines gemauerten Kanalsystems unter dem Herd und erhitzen es zur Glut. Nach einiger Zeit wird der Weg der Gase umgestellt. Die Rauchgase gehen durch die andere Hälfte, während das erhitze System auf getrennten Wegen von dem Heizgas und der Verbrennungsluft durchstrichen wird. Beide werden erhitzt und liefern dann beim Zusammentreffen über dem Herd eine sehr heiße Flamme. 1864 gelang es Emile und Pierre Martin, im Siemensofen Stahl zu erschmelzen. Bei dem Siemens-Martin-Verfahren schmilzt man Schrott mit Roheisen zusammen, wobei der Kohlenstoff des Roheisens durch den Sauerstoffgehalt des Schrotts (Rost , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, und Glühzunder, Fe_3O_4) oxydiert wird. Man erhält Flußstahl.

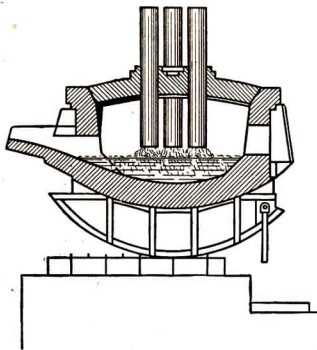


Abb. 86 Elektro-Ofen mit Flammenbogen zwischen den Elektroden und dem Eisenbad

Das neue Verfahren erlaubte die Stahlbereitung auch fern vom Hochofenwerk, während das Thomasverfahren, das flüssiges Roheisen braucht, nur im Anschluß an den Hochofenbetrieb durchgeführt werden kann. Zur Beheizung kann auch Braunkohlengas dienen, so daß nun auch in Mitteldeutschland Stahlwerke entstanden, die den in diesen Bezirken anfallenden Schrott verwerteten. Waren die Schrottmengen zunächst ein unerwünschter Ballast der Industrie, so erwuchs bald eine lebhaftere Nachfrage danach. Die Folge war, daß man das Verfahren änderte und Roheisen und reine Eisenerze als Rohstoffe zu verschmelzen lernte.

d) Stahl von besonderer Güte erhielt man früher durch Umschmelzen des Flußstahls in Tiegeln. Das Ergebnis nannte man **Gußstahl**. Heute benutzt man zum Umschmelzen den **Elektro-Ofen** (Abb. 86). In diesem werden auch die legierten Stähle erschmolzen.

1) regenerare (lat.) = wiedergewinnen, nämlich die in den Abgasen enthaltene Wärmeenergie

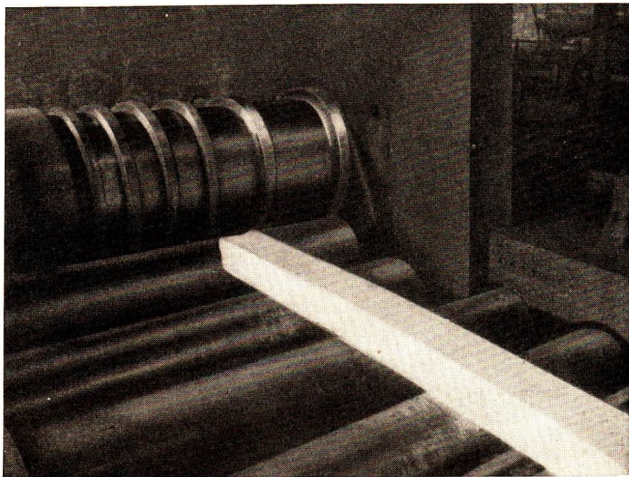


Abb. 87 Blockwalzwerk.

Der Block liegt auf der Walzenstraße, deren Rollen sich drehen und den Block zu den Walzen führen

e) Aus Flußstahl wird z. T. direkt wie beim Gußeisen **Stahlformguß** hergestellt. Die Räder unserer Eisenbahnwagen bestehen z. B. aus Stahlguß. Sie sind umgeben von einer Bandage aus gewalztem Stahl, die man nach Abnutzung erneuert. Die Hauptmenge des Flußstahls aber gießt man zunächst in gußeisernen Kokillen zu Blöcken. Diese Blöcke werden dann durch **Walzen** (Abb. 87) oder **Schmieden** weiter geformt. Heute erfolgt das Schmieden der schweren Blöcke meist mit Hilfe hydraulischer Pressen (Abb. 88).

f) Man kann auch kleine Gußeisenwaren nachträglich in Stahl verwandeln. Die Gußstücke glüht man einige Tage in Eisenoxyd aus. Dabei verringert sich ihr Kohlenstoffgehalt durch Oxydation mittels des aus dem Eisenoxyd stammenden Sauerstoffs, sie verwandeln sich in schmiedbares Eisen: **Temperguß**. Das Verfahren wird für billige Massenware, wie Schlüssel, gewöhnliche Werkzeuge (Zangen) und Fittings (Verbindungsstücke für Gas- und Wasserleitungsrohre), viel angewendet.

Draht bis zu 5 mm Durchmesser stellt man durch Walzen her. Dünnen Draht (bis 0,1 mm und weniger) erhält man durch Ziehen. Das zugespitzte Drahtende steckt man durch eine enge Stahllöse, faßt es mit einer Klammer

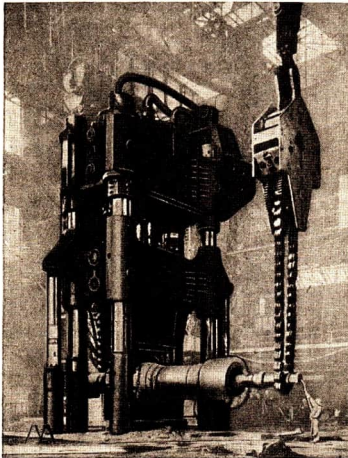


Abb. 88
Ausschmieden eines Blockes unter der Schmie­de­presse

und zieht den Draht hindurch, wobei er länger und dünner wird. Für sehr dünne Drähte werden Edelmetallöfen verwendet.

§ 131. Verfahren zur direkten Stahlgewinnung

Die heutige Stahlgewinnung geht vom Roheisen aus. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Umweg über den Hochofen zu vermeiden und Stahl unmittelbar aus dem Erz zu gewinnen, wie es vor Zeiten im Rennfeuer geschah. In gewissem Umfang erhält man beim Siemens-Martin-Verfahren aus dem zugefügten Erz unmittelbar Stahl; Schrott und Roheisen machen aber doch den Hauptanteil der Beschickung aus.

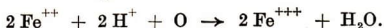
Aus reinen Erzen, die allerdings in Deutschland nicht gefunden werden, kann man

durch Reduktion mittels CO im Drehrohröfen kohlenstoffarmes Eisen in festem Zustand (Eisenschwamm) gewinnen. Das Produkt muß man aber nachträglich einschmelzen, um große und dichte Stahlblöcke, wie sie für die Verarbeitung durch Walzen oder Schmieden erforderlich sind, zu erhalten. Besser wäre es, wenn man flüssigen Stahl in einem Arbeitsgang erhalten könnte. Nun besteht zwischen dem Fe_3C -Gehalt des flüssigen Eisens und dem FeO-Gehalt der Schlacke ein festes Verhältnis. Will man erreichen, daß wenig Eisen in die Schlacke geht, dann erhält man zwangsläufig immer ein kohlenstoffreiches Eisen, also Roheisen, wie es der Hochofen liefert. Flüssigen Stahl könnte man unmittelbar nur erlangen, wenn man große Eisenverluste in Kauf nehmen wollte (bei den alten Rennfeuern gingen bis 45% Fe in die Schlacke). Die direkten Verfahren haben also nur in Sonderfällen Bedeutung. Der Hochofen behauptet trotz seiner Wärmeverluste heute technisch und wirtschaftlich das Feld, dies vor allem auch deshalb, weil sich in ihm die glatte Trennung von Eisen und Gangart durch Bildung einer Schlacke ohne nennenswerte Eisenverluste erreichen läßt.

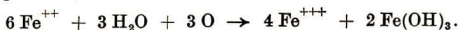
§ 132. Das chemische Verhalten des Eisens

1. Eisen wird beim Erhitzen an der Luft oxydiert und verbrennt in Sauerstoff mit greller Glut. Es vermag Kupferoxyd zu reduzieren. Eisenoxyd wird durch Aluminium reduziert (s. § 25).
2. Eisen löst sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung auf.
3. Wenig Eisenpulver löst man im Prüfglas in überschüssiger verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Gegen Ende des Versuchs erhitzt man die Lösung zum Sieden, verschließt das Glas mit einem Gummistopfen und läßt es abkühlen. In beiden Fällen entstehen blaßgrüne Lösungen.
4. Führt man Versuch 3 aus, ohne die Gläser zu verschließen, dann färben sich die Lösungen nach einiger Zeit dunkler und werden schließlich gelbbraun, bleiben aber klar. Rascher erfolgt dies beim Schütteln und augenblicklich bei Zugabe von Wasserstoffperoxyd oder anderen Oxydationsmitteln.
5. Man übergießt viel Eisenpulver mit wenig Säure und filtriert, wenn die Wasserstoffentwicklung beendet ist. Die Lösungen werden beim Stehen gelbbraun und trübe.

Eisen nimmt unter den Gebrauchsmetallen hinsichtlich seiner Affinität zu Sauerstoff eine Mittelstellung ein. Es sind drei Oxyde bekannt: FeO , Fe_2O_4 , Fe_2O_3 . Eisen vermag die Wasserstoffionen verdünnter Säuren zu entladen. Es bildet dabei zweiwertige Eisenionen, die der Lösung blaßgrüne Färbung erteilen. Aus den Lösungen erhält man die kristallisierten Salze: Eisen-2-chlorid, $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, und Eisen-2-sulfat, Eisenvitriol, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Bei Gegenwart von Luft oder Oxydationsmitteln gehen die zweiwertigen Eisenionen in dreiwertige über, Lösungen von Salzen des dreiwertigen Eisens sind gelb bis braun gefärbt. Diese Farbe rührt nicht von den Fe^{+++} -Ionen her, die farblos sind, sondern entsteht durch Hydrolyse (s. § 134). In saurer Lösung (Versuch 4) erfolgt der Übergang der zweiwertigen Eisenionen in dreiwertige nach der Gleichung:



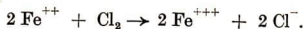
In neutraler Lösung entsteht daneben unlösliches Eisen-3-hydroxyd, das die Lösung trübt (Versuch 5):



6. In Eisen-2-chloridlösung leitet man Chlor ein. Die Lösung färbt sich gelbbraun.

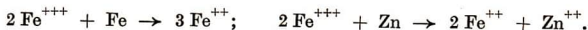
Aus Eisen-2-chlorid entsteht durch Einwirkung von Chlor Eisen-3-chlorid. Jedes Eisen-2-Ion gibt dabei ein Elektron an ein Chloratom ab, wodurch dieses zum Ion wird. Das Chlor hat hier dieselbe Wirkung wie der Sauerstoff bei den Versuchen 4 und 5. In Erweiterung des Begriffs nennt man deshalb

diesen Vorgang, bei dem ebenfalls eine Zunahme der positiven Ladung des Eisenions erfolgt, eine Oxydation:



7. *Eisen-3-oxyd löst sich in Salzsäure zu einer gelbbraunen Lösung von Eisen-3-chlorid.*
8. *Eisen-3-chlorid entsteht beim Überleiten von Chlor über erhitztes Eisenpulver (s. § 42).*
9. *Zu Eisen-3-chloridlösung fügt man Eisenpulver. Die gelbbraune Lösung wird fast farblos. Das gleiche erreicht man mit Zinkpulver.*

Eisen-3-chlorid ist gelbbraun. Man stellt es durch Einwirkung von Chlor auf Eisen her. Eisen-3-chlorid löst sich leicht in Wasser. Eisen-3-Ionen werden durch Eisen oder Zink zu Eisen-2-Ionen reduziert:



10. *Zu luftfreier Eisen-2-chloridlösung (Versuch 3) fügt man luftfreie Natronlauge. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der an der Luft oder durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd dunkelgrün und schließlich braun wird.*

Eisen-2-Ionen verbinden sich mit OH-Ionen zu unlöslichem weißem **Eisen-2-hydroxyd**, das bei Gegenwart von Sauerstoff rasch in das beständigere braune **Eisen-3-hydroxyd**, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, übergeht.

11. *In eine Waschflasche bringt man ausgekochtes Wasser und dazu etwas frisch bereitete (Versuch 3) Eisen-2-chloridlösung. Dann leitet man einige Zeit Kohlendioxyd hindurch und fügt etwas Natriumkarbonatlösung dazu. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der sich bei weiterem Durchleiten auflöst. Schickt man durch diese Lösung einen Luftstrom, so trübt sie sich und wird braun.*

Eisen-2-Ionen vereinigen sich mit Karbonationen zu unlöslichem weißem Eisen-2-karbonat, das in der Natur als **Eisenspat** auftritt. Mit überschüssiger Kohlensäure entsteht daraus lösliches **Eisenbikarbonat**, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, das aber an der Luft rasch unter CO_2 -Verlust zu Eisen-3-hydroxyd wird. Natürliche Wässer enthalten oft Eisenbikarbonat gelöst. Beim Stehen an der Luft scheidet sich aus solchen Wässern ein brauner Bodensatz ab. Mineral- und Trinkwasser muß deshalb meistens enteisent werden, was man durch Belüften erreicht.

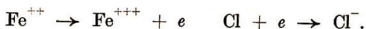
12. *Durch eine Waschflasche, in der sich in Wasser aufgeschlämmtes Eisenpulver befindet, leitet man einige Zeit Kohlendioxyd. Wird dann filtriert, so erhält man eine farblose Lösung, in der sich beim Stehen an der Luft ein brauner Bodensatz bildet.*

Das Rosten des Eisens kann durch Bikarbonatbildung erklärt werden. Das entstandene Bikarbonat wird gleich an Ort und Stelle oder nach kurzem

Transport oxydiert, wobei es zu Eisen-3-hydroxyd (Rost) und Kohlendioxyd zerfällt. Der entstandene Rost ist porös, so daß keine dichte Schutzschicht wie etwa beim Aluminium und Zink entsteht und der Vorgang in immer größere Tiefen des eisernen Gegenstandes vordringt. So kommt es, daß das edlere Eisen weniger beständig gegen Sauerstoff und Wasser ist als die beiden genannten Metalle.

§ 133. Oxydation und Reduktion im weiteren Sinne

Den Übergang des Eisen-2-Ions in das Eisen-3-Ion nannten wir im § 132 eine Oxydation auch dann, wenn er durch Chlor bewirkt wurde. Die Chloratome nehmen dabei Elektronen auf, die von den Eisen-2-Ionen abgegeben werden. Das können wir so schreiben:



Die Aufnahme von Elektronen müssen wir dementsprechend eine Reduktion nennen. Das Chlor erleidet also bei dem Vorgang eine Reduktion.

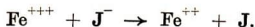
Im weiteren Sinne nennt der Chemiker die Abgabe von Elektronen oder, was dasselbe ist, die Zunahme der positiven Ladung eines Atoms eine Oxydation, die Aufnahme von Elektronen bzw. die Zunahme der negativen Ladung dagegen eine Reduktion.

1. Aus Gold- oder Silbersalzlösung scheidet Eisen-2-sulfat metallisches Gold oder Silber aus.
2. Eisen-3-chlorid fällt aus Kaliumjodidlösung Jod aus. Nachweis durch Jod-Stärke-Reaktion.

Im ersten Versuch wird Eisen-2-Ion oxydiert, das Silberion dagegen reduziert:



Im zweiten Falle findet eine Reduktion des Eisen-3-Ions und eine Oxydation des Jodions statt.



§ 134. Kolloide Lösungen

1. Eisen-3-chloridlösung reagiert stark sauer. Aus klaren Lösungen des FeCl_3 scheidet sich beim Stehen ein Bodensatz ab. Erwärmt man eine stark verdünnte Eisen-3-chloridlösung, so wird sie dunkler.
2. In eine Pergament- oder Cellophanhülle bringt man verdünnte warme Eisenchloridlösung und hängt die Hülle in warmes destilliertes Wasser, das man so oft wechselt, als noch Chlorionen darin nachweisbar sind.

Eisenchloridlösungen reagieren durch Hydrolyse sauer. Die Eisenionen bilden mit den wenigen OH-Ionen des Wassers undissoziiertes Eisen-3-

hydroxyd. Infolge des Verbrauchs an OH-Ionen wird das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers gestört. Neue Wassermoleküle dissoziieren. Die entstehenden OH-Ionen reagieren erneut mit Eisenionen. Dieser Vorgang geht so lange, bis eine erhebliche Menge freier Wasserstoffionen gebildet ist. Dann tritt Gleichgewicht ein, weil die Gegenreaktion $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+++} + 3 \text{H}_2\text{O}$ immer stärker wird.

Das undissoziierte Eisen-3-hydroxyd scheidet sich erst bei längerem Stehen als Bodensatz ab. Zunächst bleibt es gelöst. In der Hitze wird die Hydrolyse stärker. Die Lösung enthält dann mehr $\text{Fe}(\text{OH})_3$, weshalb sie dunkler gefärbt ist. Durch das Pergamentpapier diffundieren in Versuch 2 die Eisen- und Chlorionen allmählich vollständig nach außen. Die Flüssigkeit in der Hülse bleibt aber braun gefärbt. Das Eisen-3-hydroxyd diffundiert also nicht.

3. Die Lösung von Versuch 2 bringt man in einen Glastrog und schickt einen Lichtkegel hindurch (Abb. 89). Der Lichtkegel erscheint bei seitlicher Betrachtung hell und trübe, während die Lösung in der Durchsicht völlig klar aussieht.

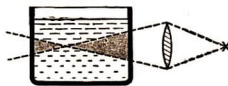


Abb. 89 Kolloide Lösungen zeigen den Tyndallkegel

4. Man betrachtet die Eisen-3-hydroxydlösung unter dem Ultramikroskop im sogenannten Dunkelfeld, d. h. bei seitlicher Beleuchtung. Zahllose Teilchen blitzen auf, die die Brownsche Bewegung (s. § 78) zeigen. Gewöhnliche Lösungen zeigen diese Erscheinung nicht.

In der Flüssigkeit, die das Eisenhydroxyd enthält, leuchtet ein Lichtkegel bei seitlicher Betrachtung auf. Diese Erscheinung nennt man den **Tyndallkegel**¹⁾. Sie ist bei Wasser oder gewöhnlichen Lösungen nicht zu beobachten. Die Eisenhydroxydlösung ist eine Lösung besonderer Art. Sie erhält, wie Versuche 2, 3 und 4 lehren, Teilchen, die größer sind als Ionen oder Moleküle. Diese Teilchen diffundieren nicht wie Eisen- und Chlorionen durch Pergament. In seitlich auffallendem Licht werden sie sichtbar. Sie sind aber doch wieder so klein, daß sie im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop auch bei stärkster Vergrößerung nicht mehr abgebildet werden können. Das ist, wie theoretisch nachgewiesen werden kann, der Fall bei Teilchen, die kleiner sind als eine halbe Lichtwellenlänge, die für rotes Licht $8 \cdot 10^{-5}$ cm, für violettes $4 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt. Ionen und Moleküle sind dagegen von der Größenordnung 10^{-8} cm. Zwischen 10^{-5} und 10^{-7} cm ist also der Bereich der Teilchen, wie wir sie in der Eisenhydroxydlösung vor uns haben. Man nennt Lösungen dieser Art **kolloide Lösungen**²⁾.

1) John Tyndall, englischer Physiker, 1820–1893

2) cōlla (lat.) = Leim

Nach dem Zerteilungsgrad eines Stoffes in einem Lösungsmittel unterscheidet man:

Grobe Zerteilungen (grobdisperse ¹) Systeme	Kolloide Zerteilungen Kolloide Lösungen (kolloiddisperse Systeme)	Zerteilung in Moleküle oder Ionen Echte Lösungen (molek. und iondisperse Systeme)
1. Die Teilchen sinken mit der Zeit zu Boden	Die Teilchen bleiben in der Schwebelage	
2. Die Teilchen sind im Mikroskop abbildbar	Die Teilchen beugen das Licht und sind deshalb im Tyndall- kegel durch das Ultramikro- skop als Lichtpünktchen sichtbar zu machen	Auch unter dem Ultramikro- skop sind keine Teilchen sichtbar
3. Dringen nicht durch Papierfilter	Dringen durch Papierfilter	
4. Diffundieren nicht	Diffundieren nicht durch Per- gament und dgl.	Diffundieren
5. $> 10^{-5}$ cm	$10^{-5} - 10^{-7}$ cm	$< 10^{-7}$ cm

Kolloide Lösungen heißen auch kurz *Sole*; Beispiel: Eisenhydroxydsol.

§ 135. Darstellung und Eigenschaften kolloider Lösungen

1. Beim Erwärmen sehr verdünnter Goldlösungen (0,001%) mit Tanninlösung (1%) entsteht durch Reduktion eine rote kolloide Lösung von metallischem Gold (Goldsol).
2. Entsprechend erhält man aus Silberlösung (100 cm³, 0,001%) durch Zugabe von 1 Tropfen Tanninlösung (1%), 1 Tropfen Sodalösung (1%) und 1 Tropfen Gummiarabikumlösung (1%) ein braunes Silbersol. (Das Gummiarabikum macht das Silbersol haltbar.)
3. Tropft man eine alkoholische Fichtenharzlösung (1%) in Wasser, so entsteht ein opaleszierendes Harzsol.
4. Eisenhydroxydsol s. § 134.

Kolloide Lösungen entstehen, wenn sich aus echten Lösungen unlösliche Stoffe so ausscheiden, daß Teilchen von kolloider Größenordnung gebildet werden. Dies erreicht man durch Wahl geeigneter Konzentration der anzuwendenden Lösungen. Auch durch Zerkleinerung grober Teilchen kann man, wenn auch weniger einfach, zu kolloiden Teilchen kommen.

1) *dispérgere* (lat.) = zerteilen

5. Die hergestellten Lösungen zeigen den Tyndallkegel.
6. Unter dem Ultramikroskop werden aufblitzende Teilchen sichtbar, die Brownsche Bewegung zeigen.
7. In Prüfgläsern überschichtet man erstarrte Gelatine (2%) mit kolloiden Lösungen, z. B. verdünnter Tusche (Rußsol), Gold-, Silber-, Eisenhydroxydsol. Das gleiche macht man mit echten Lösungen (Kupfersulfat, Kaliumpyrochromat). Die Sole diffundieren nicht in die Gelatine, während dies die echten Lösungen tun.
8. In einem mit Elektroden ausgerüsteten U-Rohr, an das eine Gleichspannung angelegt wird, wandern die Kolloidteilchen, wenn auch sehr langsam, nach einer Richtung und zeigen damit eine Ladung an (Harz-, Eisenhydroxydsol).

Kolloidteilchen zeigen elektrische Ladung, die aber nicht mit der Ladung der Ionen zu vergleichen ist, da sie je nach den Herstellungsbedingungen verschieden sein kann und da sie auch nicht in eindeutiger Beziehung zum Gewicht des Teilchens steht.

9. Bringt man zu verdünnter Tusche, Harzsol, Gold- oder Silbersol etwas Alaunlösung, so scheiden sich die Kolloidteilchen nach einiger Zeit in Flocken ab.

Elektrolytionen entladen die kolloiden Teilchen, wodurch diese sich zusammenballen, damit gröber werden und ausflocken. Um Flockung zu vermeiden, müssen kolloide Lösungen stets mit destilliertem Wasser bereitet und verdünnt werden (Tusche).

§ 136. Eisenähnliche Metalle

a) Nickel ist stark metallglänzend und besitzt gelblichweiße Farbe. Es steht in Härte und Festigkeit dem Eisen nahe und läßt sich auch wie dieses in erwärmtem Zustand verarbeiten. Dichte = 8,9 g/cm³, Smp. = 1453°. Vom Magneten wird es angezogen. Seine große Beständigkeit gegen Luft sowie gegen saure und alkalische Flüssigkeiten machen es zu einem wertvollen Gebrauchsmetall. Man verwendet es vor allem zur Herstellung von Nickel- und Chromnickelstahl und dann zum Vernickeln von Eisenwaren. Das Vernickeln geschieht elektrolytisch oder durch Aufschweißen von dünnem Nickelblech auf blankes Eisenblech (Plattieren). Schon geringe Mengen Nickel verleihen Kupferlegierungen weiße Farbe. Neusilber ist eine Legierung von 50–70% Cu, 10–20% Ni, 5–30% Zn. Es läßt sich besonders gut versilbern und dient deshalb als Unterlage für versilberte Waren (Bestecke aus Christoflmetall).

Deutschlands Nickelierzförderung ist ganz unbedeutend. Den Weltbedarf liefert vor allem Kanada, wo man nickelhaltigen Magnetkies (FeS) und Kupferkies abbaut.

Nickel löst sich in allen stärkeren Säuren auf, am leichtesten in Salpetersäure. Seine Ionen sind grün gefärbt und stark giftig. In den Salzen ist das Nickel zweiwertig. Das technisch wichtigste Nickelsalz ist das Nickelsulfat NiSO₄ · 7 H₂O.

b) Kobalt kommt meist mit Nickel zusammen in der Natur vor (Kanada, Nordrhodesien, Belgisch-Kongo, Französisch-Marokko). Seine Farbe ist etwas dunkler als die des Nickels und besitzt einen Stich ins Bläuliche. Dichte = 8,9 g/cm³, Smp. = 1492°. Verwendung findet das Metall bei der Herstellung von Edelstählen. Kobalt-3-oxid, Co₂O₃, dient in der Porzellanmalerei für blaue Glasuren. Kobalt-2-chlorid, CoCl₂ · 6 H₂O, ist rot gefärbt und stark hygroskopisch. Ein mit seiner Lösung getränktes Papier ist im feuchten Zustand rosa und wird tiefblau, wenn man es trocknet.

c) Chrom ist hellgrau gefärbt mit einem Stich ins Bläuliche. Es ist spröde, außerordentlich hart und sehr beständig. Die Hauptmenge wird zur Herstellung von Stahl verwendet. Chrom-

nickelstahl hat als rostfreier Stahl große Bedeutung erlangt. Chromnickeldraht dient als Heizdraht in elektrischen Öfen und Herden. Verchromung tritt heute als Rostschutz vielfach an die Stelle der Vernickelung. Das wichtigste Chromerz ist der Chromeisenstein, FeCr_2O_4 . Reich an Chromerzen sind Griechenland, Jugoslawien, Rußland, Türkei, Britisch-Indien, Südafrikanische Union, Südrhodesien, Neukaledonien.

Durch oxydierendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält man aus Chromeisenstein das gelbe Kaliumchromat, K_2CrO_4 , und daraus durch Säurezugabe das rotgelbe Kaliumpyrochromat (Kaliumdichromat), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Sie leiten sich von der Chromsäure, H_2CrO_4 , und Pyrochromsäure, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ab, die nicht beständig sind. Ihr Anhydrid, Cr_2O_3 , Chrom-6-oxyd, dient als starkes Oxydationsmittel.

d) **Wolfram.** Dem Chrom nahe verwandt ist das **Wolfram**, das ebenfalls für Edelmehle Verwendung findet, aber wegen seines hohen Schmelzpunktes (3380°) vor allem zur Herstellung der Glühdrähte unserer Glühlampen und der Glühkathoden der Radioröhren Bedeutung hat.

e) **Mangan** ist stahlgrau, im Bruch stark glänzend und luftbeständig. Beim Erwärmen wird es oberflächlich oxydiert und zeigt Anlauffarben. Manganpulver zersetzt kochendes Wasser. Von Säuren wird das Metall sehr leicht aufgelöst. Seine auffallende Sprödigkeit macht es zur unmittelbaren Verwendung unbrauchbar. Im Roheisen ist es oft in Mengen von drei und mehr Prozent enthalten. Bei seiner Gegenwart scheidet sich aus dem Roheisen Kohlenstoff nicht frei ab, sondern tritt nur als Karbidkohlenstoff auf (s. § 127). Manganhaltiges Roheisen ist darum weiß, im Bruch feinkörnig, bei größerem Mangan Gehalt aber sehr grobkristallin. Spiegeleisen mit 5–20% Mn wird im Hochofen hergestellt, Ferro-mangan mit bis 80% Mn erzeugt man im elektrischen Ofen aus einem Gemisch von Eisen- und Manganerzen. Beide dienen bei der Herstellung des Stahls nach dem Thomasverfahren und zur Gewinnung von Manganstahl. Manganstahl ist ein zäher und harter Werkzeugstahl, der sich dicht und blasenfrei gießen läßt.

Das wichtigste Manganerz ist der **Braunstein**, ein grauschwarzes, oft strahlig kristallisierendes und dann ziemlich hartes Mineral; bisweilen ist es aber auch erdig. Der beste deutsche Braunstein stammt aus dem Thüringer Wald. Die deutsche Förderung ist jedoch nur klein. Den meisten Braunstein liefert der Kaukasus. Für die Eisenindustrie werden vielfach Eisenmanganerze (Mn-haltiger Brauneisenstein) verwendet.

Das Mangan tritt 2-, 3-, 4-, 6- und 7wertig auf. Von den beiden höchstwertigen Oxyden leiten sich Säuren ab: die Mangansäure, H_2MnO_4 , und die Übermangansäure, HMnO_4 . Viel verwendet als Oxydationsmittel wird das Kaliumpermanganat, KMnO_4 .

Aufgaben

1. Sind in der Nähe deines Schulortes Erzvorkommen bekannt? Werden sie ausgebeutet? Art der Erze? Verfahren der Gewinnung?
2. Vergleiche den Energiebedarf für die Gewinnung von Eisen, Aluminium und Magnesium aus ihren Oxyden!
3. Suche in Steinbrüchen nach Gesteinsklüften und Spalten! Läßt sich die Ursache ihrer Entstehung angeben? Führen sie Mineralfüllungen? Welche?
4. Warum muß bei der naßmechanischen Erzaufbereitung (s. § 117) das angewendete Haufwerk gleiche Korngröße haben? Vergleiche die Erzaufbereitung mit der Windsichtung des Getreides!
5. Gib Beispiele für Stoffe, die von Wasser nicht benetzt werden! Gib Schaumbildner an!
6. Welches ist die Reaktionsgleichung für das Abrösten der Zinkblende zu Zinkoxyd (s. § 118)? Durch Rösten von Zinkblende stellt man auch Zinksulfat dar; wie lautet in diesem Fall die Gleichung? Unterschiede?
7. Versuche, die teilweise Röstung des Kupferkieses und die Verschlackung des gebildeten Eisenoxys durch eine chemische Gleichung wiederzugeben unter der Annahme, daß nur Eisenmetasilikat entsteht!
8. Erkläre mit Hilfe der in § 91 entwickelten Vorstellungen die Trennung der Fremdmetalle vom Kupfer bei der elektrolytischen Reinigung (s. § 118)!

9. Berichte über Erfahrungen, die du über Werkstoffeigenschaften des Zinks gewonnen hast!
10. Versuche aus dem Diagramm in § 120 das Schicksal auch anderer Legierungen als der beschriebenen abzulesen!
11. Blei ist gegen verdünnte Schwefelsäure beständig, löst sich aber in verdünnter Salpetersäure. Erkläre das verschiedene Verhalten!
12. Wo besteht im Haushalt die Möglichkeit einer Vergiftung? Kennst du Fälle von Metallvergiftungen? Versuche dir bekannt gewordene Unfallverhütungsvorschriften (Bilder, Tafeln) zu verstehen und zu begründen!
13. Warum muß ein „Akku“ gelegentlich mit destilliertem Wasser nachgefüllt werden?
14. Vergleiche Gichtgas und Generatorgas!
15. Gib aus dem täglichen Leben Beispiele für die Verwendung verschiedener Eisensorten (z. B. Gußeisen, Temperguß, weicher Stahl, gehärteter Stahl, Edelstahl)!
16. Wie verfährt der Schmied beim Härten eines Meißels? Begründung?
17. Lies aus dem Diagramm in § 128 auch das Schicksal anderer Legierungen ab!
18. Versuche die Energie- und Stoffverteilung in einem Hochofenbetrieb in einem Schaubild darzustellen!
19. Beachte die Absätze von Eisenhydroxyd an Wasseraustritten im Freien! Kennst du Eisenhydroxydausscheidungen aus Gebrauchswässern?
20. Welche Beobachtungen über das Rosten hast du im täglichen Leben gemacht (Art und Beschaffenheit des Rostes, Ansatzpunkte für das Rosten, Wirkung des Rostschutzes u. a.)?
21. Gib zu der in § 132 beschriebenen Reaktion die Gleichungen in Molekülform an!
22. In der Drucktechnikätzt man Kupferdruckplatten mit Eisen-3-chloridlösungen. Gib eine Erklärung!
23. Versuche noch andere Beispiele für Oxydation und Reduktion im weiteren Sinne anzugeben!
24. Beobachte eine Aufschlammung von Ton einige Zeit! Welche Art von Zerteilung (s. § 134) liegt vor?
25. Die heute allenthalben im Straßenbau verwendeten Kaltsphalte sind kolloide Zerteilungen von verschiedenen Bitumenarten in Wasser. Wie ist ihre Verfestigung zu erklären? Stelle selbst Beobachtungen bei Straßenausbesserungen an!

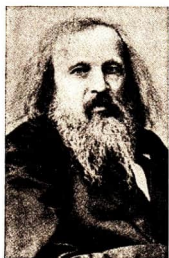
XI. Der Bau der Atome

§ 137. Das Periodensystem der Elemente

Im Jahre 1815 stellte der englische Arzt William Prout die Hypothese auf, daß die Atome aller Grundstoffe aus Wasserstoffatomen bestünden, weil die Atomgewichte ganze Zahlen seien. Abweichungen erklärte er als Messungsfehler. Diese Hypothese war der Anlaß zu sehr sorgfältigen Atomgewichtsbestimmungen, die aber ergaben, daß die vorausgesetzte Ganzzahligkeit nicht vorhanden war. Damit mußte Prouts Annahme fallen gelassen werden. In veränderter Form aber findet sich ihr Grundgedanke in der neueren Atomlehre wieder. Eine weitere Folge der Proutischen Hypothese waren die Versuche, ein natürliches System der Elemente auf Grund ihrer Atomgewichte aufzustellen.

Diese Versuche stützten sich auf die Tatsache, daß gewisse Elemente natürliche Familien bilden, wie wir dies am Beispiel der Halogene (s. § 50), der Alkalimetalle (s. § 58), der Edelgase (s. § 71), der Stickstoffgruppe (s. § 77) und der Erdalkalimetalle (s. § 109) gesehen haben. In diesen Elementfamilien zeigte sich jeweils eine Abhängigkeit der chemischen und physikalischen Eigenschaften vom Atomgewicht.

Die größten Erfolge bei der Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente hatten der Deutsche Lothar Meyer (1830–1895) und der Russe



Dimitri Mendelejew
(1834—1907)

Dimitri Iwanowitsch Mendelejew (1834–1907). Sie ordneten etwa gleichzeitig (1869) die Elemente in einer Weise, die sich für die chemische Wissenschaft als außerordentlich fruchtbar erwies. Die von ihnen gefundene Zusammenstellung nennt man das Periodensystem der Elemente. Die Tafeln 1 und 2 am Ende des Buches enthalten das System in einer älteren und einer neueren Darstellung. Die letzte wird hier benutzt.

Im **Periodensystem** werden die Grundstoffe nach steigenden Atomgewichten zusammengestellt. Diese Reihe wird jedesmal bei einem Edelgas unterbrochen und die folgenden Grundstoffe unter die voranstehende Reihe so gesetzt, daß einander ähnliche Elemente untereinanderstehen. Bei der Aufstellung des Systems waren noch 30 Grundstoffe unbekannt. Die beiden

Forscher verfuhr nun, um ähnliche Elemente (Elementfamilien) untereinanderzusetzen zu können, so, daß sie Lücken ließen. Sie behaupteten, daß diese Plätze noch nicht bekannten Grundstoffen zukämen. Für die fehlenden Grundstoffe machte Mendelejew auf Grund ihrer Stellung im System Aussagen über ihr chemisches Verhalten. Er sagte auf Grund seines Bauplanes drei Elemente voraus. Sie wurden später als Scandium (Sc) von dem Schweden Nilson (1879), als Germanium (Ge) von dem Deutschen Winkler (1886) und als Gallium (Ga) von dem Franzosen Boisboudran (1875) entdeckt. Die Voraussagen Mendelejews in bezug auf die Eigenschaften der damals noch nicht aufgefundenen Elemente erleichterten ihre Entdeckung und bestätigten sich später in geradezu verblüffender Weise.

Für das **Germanium** seien die von Mendelejew vorausgesagten Werte angegeben und die von Winkler später gemessenen in Klammern daneben gesetzt: Atomgewicht 72,9 (72,5), Dichte 5,5 (5,47) g/cm³, Dichte des Dioxyds 4,7 (4,7) g/cm³; das Tetrafluorid sollte flüssig sein, Sdp. < 100° und die Dichte 1,9 g/cm³ haben (flüssig, Sdp. 86°, Dichte 1,89 g/cm³).

Die beiden ersten **waagerechten Reihen** des Systems enthalten je acht Glieder. Betrachten wir die zweite, so erkennen wir, daß in ihr die höchstmögliche Wertigkeit gegen Sauerstoff mit steigendem Atomgewicht von 0 bis 7 zunimmt (Ne, Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl₂O₇). Entsprechendes gilt für die erste Reihe. Die Wertigkeiten wiederholen sich also in periodischer Weise. Deshalb nennt man die Reihen **Perioden**. Betrachten wir die Abb. 90, in der die Atomvolumina (Atomgewicht : Dichte im festen Zustand) der Elemente eingetragen sind, so erkennen wir die Periodizität im ganzen Bereich des Systems. Das gleiche findet man für andere Eigenschaften, z. B. die Schmelzpunkte und Siedepunkte.

Das Periodensystem baut sich aus zwei Perioden zu 3, zwei zu 18 und einer zu 32 Grundstoffen auf, während die letzte Periode nur 7 Elemente umfaßt.

In den senkrechten Reihen (Gruppen) des Systems finden wir bekannte Elementfamilien, so in Stab 0 die Edelgase, in Stab I die Alkalimetalle, in Stab II die Erdalkalimetalle, in Stab V die Stickstofffamilie und in Stab VII die Halogene. Die Nummern der Stäbe entsprechen dabei der

Wertigkeit gegen Sauerstoff (Ausnahme Stab VIII). Gegen Wasserstoff nimmt die Wertigkeit innerhalb der kleinen Perioden ab (SiH_4 , PH_3 , H_2S , HCl , Ar). In den großen Perioden finden wir ein zweimaliges An- und Abschwellen der Wertigkeit. Deshalb gehören zu den Elementgruppen der kleinen Perioden je zwei Elementgruppen (a und b) der großen Perioden, mit deren einer sie aber nur geringe Ähnlichkeit besitzen. Zusammengehörige Elemente (Familien) sind durch gleichschraffierte Felder gekennzeichnet. In den schrägen Verbindungsfeldern zwischen der 2. und 3. Periode

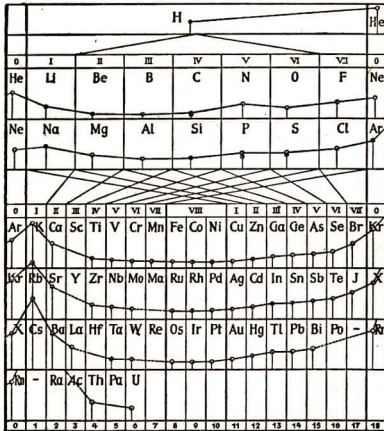


Abb. 90 Periodizität der Atomvolumina

ist die größere Verwandtschaft mit durchlaufender Schraffierung angedeutet.

Je symmetrischer zwei a- und b-Gruppen liegen, um so größer die Ähnlichkeit. Si ist dem Ti und Ge in gleichem Maße verwandt, dagegen sind Cl und Mn einander weniger ähnlich.

Die Auffindung der noch unbekannt Grundstoffe wurde durch die Aufstellung des Systems wesentlich gefördert, da aus dem daraus ablesbaren chemischen Verhalten Schlüsse auf das Vorkommen in bestimmten Mineralien gezogen werden konnten.

Um dem Grundgedanken des Systems gerecht zu werden, mußte an einigen Stellen das leichtere Element hinter das schwerere gesetzt werden. So K (39,1) hinter Ar (39,9), J (126,9) hinter Te (127,6) und Ni (58,7) hinter Co (58,9). Jedes Element hat im System eine bestimmte Nummer, die **Ordnungszahl (Z)** heißt. Das Wesen dieser Ordnungszahl und die Begründung der eben erwähnten Abweichung wird aus den heutigen Anschauungen

vom Aufbau des Atoms ersichtlich. Die strenge Ordnung der Elemente erfolgt heute nicht mehr nach dem Atomgewicht, sondern eben nach dieser Ordnungszahl. Den Bauplan des Systems können wir dann durch folgenden Satz wiedergeben:

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe sind Funktionen der Ordnungszahl.

§ 133. Der Aufbau des Atoms

Im Radium, das in der Uranpechblende von Jáchymor (Joachimsthal) durch das französische Ehepaar Curie zuerst aufgefunden wurde, lernte man einen Grundstoff kennen, dessen Atome freiwillig zerfielen. Als Zerfallsprodukte treten dabei positiv geladene Heliumatome (α -Strahlung), Elektronen (β -Strahlung) und ein neuer Grundstoff Radon (Nr. 86, früher Emanation genannt) von Edelgasnatur auf. Daneben ist eine Strahlung (γ) mit Wellennatur festzustellen, die als eine Röntgenstrahlung von sehr kleiner Wellenlänge bezeichnet werden kann. Diese γ -Strahlung hat großes Durchdringungsvermögen und kann auf photographischem Wege leicht sichtbar gemacht werden. Auch andere Grundstoffe, z. B. das Thorium (Abb. 91) und das Uran, sind radioaktiv, d. h. ihre Atome erleiden einen freiwilligen Zerfall. Später fand man, daß auch das Radonatom weiter zerfällt, wobei eine ganze Reihe neuer Elemente auftreten, unter ihnen das Polonium, das schließlich zu Blei wird. Damit mußte notwendigerweise die Auffassung von der Unteilbarkeit der Atome fallen gelassen und versucht werden, die kleineren Bausteine des Atoms zu erkennen. Dem Engländer Rutherford und dem Dänen Niels Bohr verdanken wir eine Lehre über den Aufbau des Atoms.

Das Atom baut sich aus einem Kern und Elektronen auf, die den Kern dauernd umkreisen.

Die **Elektronen** sind Elektrizitätsteilchen von negativer elektrischer Wirkung. Ihr Gewicht wurde zu $\frac{1}{1840}$ des Atomgewichts von Wasserstoff bestimmt. Ihre Ladung (s. § 86) beträgt $1,6 \cdot 10^{-19}$ Amperesekunden. Das Gewicht des Atoms ist also fast ganz im Kern zusammengedrängt, dessen Durchmesser von der Größenordnung 10^{-12} cm ist, während der Durchmesser des Atoms die Größenordnung 10^{-8} cm hat. Da das Atom elektrisch neutral ist, muß der Kern als Ausgleich der negativen Elektronenladungen positive Ladung tragen.



Abb. 91 Abbildung eines Gasglühstrumpfs, durch ausgesandte radioaktive Strahlung auf photographischem Papier entstanden

Das Wasserstoffatom besteht aus einem positiv geladenen Kern, dem Proton, und einem Elektron, das diesen Kern umkreist (Abb. 92).

Andere Atome haben schwerere Kerne als das Wasserstoffatom. Ihre Kerne werden von einer verschiedenen großen Zahl von Elektronen umkreist. Dafür gilt:

Die Anzahl der Elektronen, die einen Atomkern umkreisen, ist gleich der Ordnungszahl (Z) des Elements.

Die Kernladung rührt von Protonen her, die der Kern enthält. Ihre Zahl ist gleich der Zahl der Außenelektronen und damit auch gleich Z . Da nun aber das Atomgewicht im allgemeinen größer als die Ordnungszahl ist, müssen im Kern noch Teilchen vorhanden sein, die wohl Gewicht, aber keine Ladung besitzen. Man hat solche Bausteine gefunden und sie Neutronen genannt. Sie haben (fast) dasselbe Gewicht wie die Protonen und stellen einen Grundstoff



- Kern
- Elektron

Abb. 92 Aufbau des Wasserstoffatoms (schematisch)

mit dem chemischen Zeichen N_n und der Ordnungszahl 0 dar (s. a. Taf. 2). Soll dagegen das Neutron als Kernbestandteil gekennzeichnet werden, so benutzt man dafür im allgemeinen das Zeichen n .

Die Atomkerne enthalten Z Protonen und $(A-Z)$ Neutronen.

Für Sauerstoff ist $Z = 8$, $A = 16$, also baut sich der Sauerstoffkern aus $Z = 8$ Protonen und 8 Neutronen auf; er wird umkreist von 8 Elektronen.

Beim freiwilligen Zerfall des Radiumatoms werden Heliumkerne (α -Teilchen) und Elektronen (β -Teilchen) mit großer Geschwindigkeit ausgeschleudert. Durch Beschießen mit α -Teilchen, die man auch künstlich herstellen kann (Kanalstrahlen), ist es gelungen, andere Atome (z. B. N) zu zertrümmern. Dabei hat man das Proton und das Neutron entdeckt. Schnell bewegte geladene Teilchen weist man nach, indem man sie in eine Kammer eintreten läßt, die mit

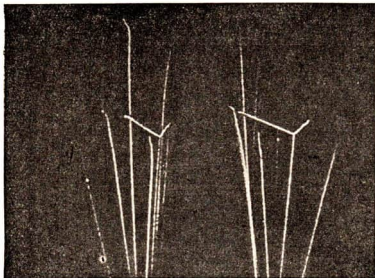


Abb. 93 Bahnen von α -Teilchen. An den Knickstellen fanden Zusammenstöße mit Sauerstoffatomen statt. Die abgelenkte Bahn ist der neue Weg des α -Teilchens. Wo an der Knickstelle eine Gabelung auftritt, ist das kürzere Stück die Bahn des durch den Zusammenprall in Bewegung gesetzten Sauerstoffatoms.

Wasserdampf übersättigte Luft enthält (Wilson-Kammer). Auf ihrer Bahn bewirken sie Kondensation von Nebeltröpfchen (Abb. 94). Man kann sie auch in einem Zählrohr zählen, in dem sie die Luft elektrisch leitend machen. Dadurch bricht das an der Kammer liegende elektrische Feld zusammen; ein Stromstoß entsteht, der nach entsprechender Verstärkung in einem Lautsprecher ein Knacken bewirkt. Ladung und Gewicht geladener Teilchen kann man durch Beeinflussung mit Hilfe magnetischer und elektrischer Felder ermitteln.

Außer den obengenannten Teilchen kennt man noch Positronen, das sind die Elementarteilchen der positiven Elektrizität.

§ 139. Die Elektronenschalen der Atome

Betrachten wir aufeinanderfolgende Elemente, so hat nach dem vorstehenden jedes folgende ein Elektron mehr als das vorhergehende. Diese Änderung in der Elektronenhülle muß natürlich eine Änderung der Eigenschaften bedingen. So muß sich z. B. das Atomvolumen dadurch ändern. Dieses nimmt aber nicht etwa ständig zu, sondern ändert sich periodisch (Abb. 92). Auch die chemischen Eigenschaften zeigen diese Periodizität. Elemente einer Familie müssen trotz verschieden großer Zahl von Elektronen in dem Aufbau ihrer Atome Ähnlichkeiten aufweisen. Die Gesetze dieses Aufbaues sind aus der spektroskopischen Untersuchung der von den Grundstoffen zurückgestrahlten Röntgenstrahlung erkannt worden.

N. Bohr hat gefunden, daß die beiden Elektronen des Heliums den Kern in gleichem Abstand umkreisen (Abb. 94). Von den drei Elektronen des Lithiums kreisen zwei in Kernnähe, das dritte auf einer Bahn mit größerem Durchmesser. Bei den folgenden Elementen treten in diese äußere Bahn nacheinander weitere Elektronen ein. Das Neon hat schließlich acht äußere Elektronen. Beim Natrium beginnt eine dritte Elektronenschale zunächst mit einem Elektron, die beim Argon mit 8 Elektronen wieder ihre volle Besetzung erreicht, worauf beim Kalium eine neue Schale angelegt wird. Die Schalen werden mit K, L, M und N bezeichnet. Die Tabelle gibt einen Überblick über den Bau der Atomschalen bis zum Krypton.



● Kern
○ Elektronen
Abb. 94
Aufbau eines Heliumatoms (schematisch)

Elektronenanordnung der Elemente 1—36

Ordnungszahl und Element	Schale			Ordnungszahl und Element	Schale			
	K	L	M		K	L	M	N
1 H	1			19 K	2	8	8	1
2 He	2			20 Ca	2	8	8	2
3 Li	2	1		21 Sc	2	8	9	2
4 Be	2	2		22 Ti	2	8	10	2
5 B	2	3		23 V	2	8	11	2
6 C	2	4		24 Cr	2	8	13	1
7 N	2	5		25 Mn	2	8	13	2
8 O	2	6		26 Fe	2	8	14	2
9 F	2	7		27 Co	2	8	15	2
10 Ne	2	8		28 Ni	2	8	16	2
11 Na	2	8	1	29 Cu	2	8	18	1
12 Mg	2	8	2	30 Zn	2	8	18	2
13 Al	2	8	3	31 Ga	2	8	18	3
14 Si	2	8	4	32 Ge	2	8	18	4
15 P	2	8	5	33 As	2	8	18	5
16 S	2	8	6	34 Se	2	8	18	6
17 Cl	2	8	7	35 Br	2	8	18	7
18 Ar	2	8	8	36 Kr	2	8	18	8

Bei den Elementen mit mehr als zwei Elektronen umkreisen diese den Kern in verschiedenen Abständen. Es entstehen so mehrere Elektronenschalen.

Der Schalenaufbau bedingt das periodische Verhalten der Elemente.

Aus der Tabelle entnehmen wir folgendes: Elemente mit einem Elektron auf der äußersten Schale sind einwertig (Li, Na, K). Zwei Elektronen auf der äußersten Schale bedingen zweiwertige Grundstoffe (Be, Mg, Ca). B und Al sind dreiwertig, weil sie drei äußere Elektronen haben. In den beiden ersten Perioden herrschen leicht zu übersehende Verhältnisse. Hier gilt: Die Wertigkeit (gegen Sauerstoff) ist gleich der Zahl der Elektronen, mit denen die äußerste Schale besetzt ist. Diese Elektronen heißen Valenzelektronen (Wertigkeitselektronen). Die Kraft, mit der die Atome in einem Molekül zusammengehalten werden, muß elektrischer Natur sein.

Da die Edelgase als nullwertig bezeichnet werden können, muß die K-Schale mit zwei und die L- und M-Schale mit acht Elektronen dem Atom eine besondere Stabilität verleihen.

Bei den höheren Perioden treten verwickeltere Verhältnisse auf. Die M-Schale kann bis zu 18, die N-Schale bis zu 32, die O-Schale bis zu 18 Elektronen tragen. Die Auffüllung der M-Schale von 8 auf 18 findet aber erst statt, nachdem beim K und Ca bereits die N-Schale mit einem bzw. zwei Elektronen besetzt ist. Die Bahnen der Elektronen sind Kreise oder Ellipsen.

§ 140. Isotope

Das Element Radium entsteht durch Zerfall aus dem Uran. Das Radium selbst zerfällt weiter, wie oben dargelegt wurde, wobei Blei entsteht. Uranerze enthalten stets solches durch radioaktiven Zerfall entstandenes Blei. Hönigschmidt bestimmte 1914 das Atomgewicht dieses Bleis zu 206,046. 1917 fand er, daß das aus dem radioaktiven Thor entstehende Blei das Atomgewicht 207,90 hat, während gewöhnlichem Blei der Wert 207,21 zukommt. Die drei Bleiarten unterscheiden sich chemisch in keiner Weise. Die genaue Untersuchung hat zu der Auffassung geführt, daß es im ganzen vier Bleiatomarten mit den Gewichten 204, 206, 207 und 208 gibt und daß das gewöhnliche Blei ein Gemisch dieser vier Isotope¹⁾ ist, wie man solche Elemente nennt. Jedes Bleiisotop hat gleichviel Außenelektronen, also gleiche Ordnungszahl. Daher rührt das chemisch gleiche Verhalten. Ihre Kerne unterscheiden sich um bis zu vier Neutronen, ihre Protonenzahl ist gleich. Sie gehören also an dieselbe Stelle des Periodensystems. Für die meisten Elemente wurde festgestellt, daß sie Mischelemente aus verschiedenen Isotopen sind. So erklärt sich die Abweichung der Atomgewichte von

1) Isos (griech.) = gleich, τόπος (griech.) = Platz

ganzen Zahlen. Auch die oben erwähnte Schwierigkeit im Periodensystem bei der Einordnung des K und Ar, des Te und J und des Co und Ni wird jetzt überwunden. Das Kalium besteht aus einem Gemisch der Isotope 39, 40 und 41, seine Kernladungszahl ist 19. Das Argon hat die Isotope 36, 38 und 40 und die Kernladungszahl 18. Auch beim Wasserstoff hat man ein Isotop gefunden mit dem Atomgewicht 2. In diesem Falle hat man dem Isotop einen besonderen Namen und ein chemisches Zeichen gegeben: Deuterium D; auch bezeichnet man es als „schweren“ Wasserstoff. Im gewöhnlichen Wasser ist unter 5000 Molekülen ein Molekül „schweres Wasser“, D_2O , enthalten.

§ 141. Die Herkunft der Ionenladung

Die Entstehung der Ionen wird durch die heutige Atomlehre verständlich. Wir betrachten den Fall des Kochsalzes. Das Natriumatom hat 11 Außenelektronen, von denen 2 der K-, 8 der L- und 1 der M-Schale angehören. Das Chlor hat 17 Außenelektronen, davon 7 auf der M-Schale. Bei der Bildung der $NaCl$ -Moleküle gibt das Na-Atom das eine Elektron der M-Schale an das Chloratom ab, dessen M-Schale dann mit 8 Elektronen besetzt ist (Abb. 95). Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß der Atomaufbau ein besonderes Maß von Beständigkeit aufweist, wenn die äußere Schale mit Elektronen voll besetzt ist. Das Atom strebt gewissermaßen nach Erreichung dieses stabilen Aufbaus. Jetzt überwiegt beim Na die positive Ladung des Kerns die Ladung der Schalen, und beim Chlor überwiegt die Ladung der Schalen die Ladung des Kerns. Aus den beiden Atomen sind Ionen geworden, die einander festhalten, weil sie entgegengesetzt elektrisch geladen sind.

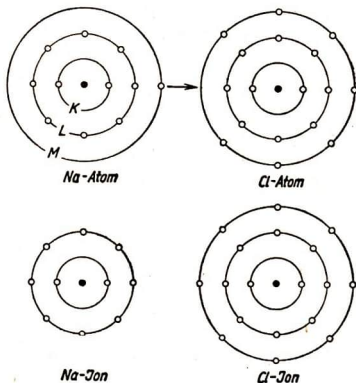


Abb. 95

Elektronenschalen der Atome und Ionen von Natrium und Chlor

In Lösung trennen sich diese Ionen und schwimmen als freie Ionen zwischen den Wassermolekülen. Das Na-Ion hat aber den Schalenbau des Neons ($2 + 8$) und das Chlorion den des Argons ($2 + 8 + 8$). Ihr chemisches Verhalten ist deshalb das eines Edelgases (s. a. § 139).

Das zweiwertige Ca gibt 2 Außenelektronen ab, wenn es sich mit einem Säurerest oder OH verbindet. Das Ca-Ion hat den Schalenbau des Argons.

Beim Al sind es die 3 Elektronen der M-Schale, die von dem Säurerest gebunden werden.

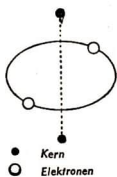


Abb. 96 Aufbau des Wasserstoffmoleküls

Die Atomtheorie gibt Antwort auf die Frage der Herkunft der Ionenladung und vermittelt gleichzeitig ein anschauliches Bild von den Bindekräften, die die Moleküle der Elektrolyte zusammenhalten.

Bei den Nichtelektrolyten erfolgt die Bindung auch durch elektrische Kräfte, aber auf andere Weise. Einfachstes Beispiel ist das Wasserstoffmolekül, dessen Atome dadurch zusammengehalten werden, daß ihre Elektronen die beiden Kerne auf einer gemeinsamen Bahn umkreisen (Abb. 96).

§ 142. Künstliche Radioaktivität. Atomzertrümmerung

Radioaktive Prozesse können auch künstlich eingeleitet werden. Als erstem ist es Rutherford gelungen, Umwandlungen im Atomkern eines sonst nicht radioaktiven Elements, nämlich des Stickstoffs, zu erzeugen. Er benutzte die mit großer Geschwindigkeit vom Radium ausgeschleuderten α -Teilchen und ließ sie auf reinen Stickstoff einwirken. Er konnte dann beobachten, daß manchmal eine neue Art der Strahlung entstand, die mitten im bestrahlten Stoff ihren Ursprung hatte. Diese neue Strahlung war darauf zurückzuführen, daß ein α -Teilchen einen Atomkern des Stickstoffs getroffen hatte und dieser nun unter Aussendung neuer Teilchen zerplatzte.

An Stelle der α -Teilchen aus einem Radiumpräparat lassen sich nun auch künstlich erzeugte Ionenstrahlen benutzen. Solche werden in Kanalstrahlrohren erzeugt. Man benutzt besonders häufig Protonenstrahlen (positiv geladene H-Kerne) und Deuteronenstrahlen (positiv geladene D-Kerne). Schließlich werden auch Neutronenstrahlen angewendet.

Man kennt heute schon mehrere hundert künstlicher Elementumwandlungsprozesse. Durch Zerplatzen eines beschossenen Kerns entstehen meist neue radioaktive Kerne, so daß radioaktive Isotope heute bereits von recht vielen Elementen bekannt sind. Die Mengen, die dabei erzeugt werden, waren bis vor kurzer Zeit nur ganz gering.

XII. Kohlenstoff und einfache Kohlenstoffverbindungen

Mineralien, Treibstoffe, chemische Energie

§ 143. Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur

In dem Schaubild, das die Zusammensetzung der festen Erdrinde angibt (Abb. 7), ist der Kohlenstoff nicht zu finden, weil er nur 0,2% ausmacht. Diese Zahl wird aber der Bedeutung des Kohlenstoffs nicht gerecht. Wir finden ihn an der Erdoberfläche in der sog. **Biosphäre** angereichert, wo seine Verbindungen die Grundlage alles irdischen Lebens bilden.

Die **Luft** enthält 0,03 R-% CO_2 , auf die Gesamtlufthülle der Erde umgerechnet ergibt das $6 \cdot 10^{11}$ t Kohlenstoff.

Aus dem Kohlendioxyd der Luft und dem Wasser des Bodens erzeugen die **Pflanzen** durch Assimilation Kohlenhydrate. Daraus entstehen dann weiter Fette und durch Hinzutreten von Stickstoff Eiweißstoffe. Jährlich werden so rund $4 \cdot 10^{10}$ t Kohlenstoff assimiliert.

Die **tierischen Lebewesen** ernähren sich mittelbar oder unmittelbar von Stoffen, die in der Pflanze entstehen. Zum Teil werden diese Nahrungsstoffe zum Aufbau des tierischen Körpers gebraucht, zum Teil werden sie durch die Atmung oxydiert und dienen so als Energiespender. Dabei entsteht aus dem Kohlenstoff wieder Kohlendioxyd. Auch die Pflanze veratmet einen Teil der von ihr aufgebauten Kohlenstoffverbindungen.

Der Kohlenstoff macht also in der Biosphäre einen Kreislauf durch (Abb. 97).

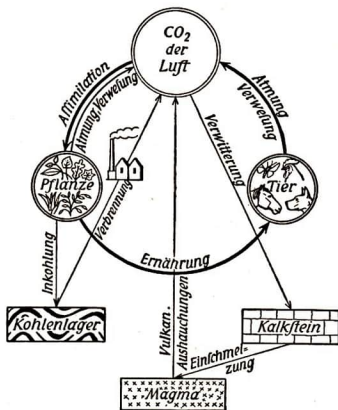


Abb. 97 Kreislauf des Kohlenstoffs

Diesem Kreislauf fließt nun aus vulkanischen Aushauchungen ständig CO_2 zu. Andererseits entzieht ihm die Kohlebildung gewisse Kohlenstoffmengen. In manchen geologischen Zeitabschnitten (Steinkohlenzeit, Braunkohlenzeit) waren das gewaltige Massen. Bei der Verwitterung der Gesteine (s. § 99) wird ständig CO_2 , vor allem in Form von Karbonaten, gebunden und, z. B. im Kalkstein als CaCO_3 , festgelegt. Wo Kalksteine durch geologische Erd-

bewegungen in große Erdtiefen gelangen, entbindet die Reaktion zwischen Karbonat und Kieselsäureanhydrid (s. § 104) wieder Kohlendioxyd, das in den Glutfluß und von dort in die vulkanischen Aushauchungen gelangt. Ob der Kreislauf des Kohlenstoffs in sich geschlossen ist oder ob mehr Kohlendioxyd gebunden als wieder in Freiheit gesetzt wird, wissen wir nicht. Sollte das Letzte der Fall sein, so könnte dadurch das Leben auf der Erde schließlich einmal sein Ende erreichen.

§ 144. Organische Chemie

Die unendliche Mannigfaltigkeit und Fülle der organischen Stoffe werden vom lebenden Organismus aus wenigen Grundstoffen (vor allem C, O, H und N) aufgebaut. Die verschiedenen Zuckerarten, Stärke, Zellulose, zahlreiche Eiweißstoffe, Farb- und Duftstoffe, Verbindungen, die in wenigen Milligramm als schwere Gifte wirken, und andere, die in äußerst geringen Mengen für die Regelung der Arbeit der Körperorgane verantwortlich sind (Hormone, Vitamine), werden im tierischen und pflanzlichen Körper aufgebaut (Biosynthese). Viele dieser **organischen Verbindungen** können wir heute künstlich herstellen. Dem Chemiker ist es gelungen, darüber hinaus zahlreiche neue Kohlenstoffverbindungen, die die Natur nicht liefert, aufzubauen. Auch sie werden einem alten Herkommen gemäß als organische Verbindungen bezeichnet. Ihre Zahl beträgt heute einige hunderttausend. Entsprechend nennt man den Zweig der chemischen Wissenschaft, der sich mit ihrer Forschung befaßt, „**Organische Chemie**“. Ihr sind die §§ 160–244 gewidmet.

§ 145. Der elementare Kohlenstoff

a) Elementarer Kohlenstoff entsteht, wenn man organische Stoffe unter Luftabschluß erhitzt (Zersetzungsdestillation). Beispiele: **Holzkohle**, **Zuckerkohle**, **Blutkohle**, **Knochenkohle**. Beim Verbrennen von Öl, Harz, Teer und C-reichen Gasen unter beschränktem Luftzutritt scheidet sich Kohlenstoff in feinzerteilter Form als **Ruß** ab. Die Entgasung der Kohle liefert **Koks**. All diese Formen des Kohlenstoffs zeigen äußerlich keine Kristallform. Untersuchungen mit Röntgenstrahlen haben aber ergeben, daß sie eine kristalline Struktur besitzen.

Ruß dient zur Herstellung von Druckerschwärze, Ölfarben und Tusche. Dem Gummi der Auto- und Fahrradreifen verleiht eine Rußbeimischung große Festigkeit. Blutkohle wird in der Medizin verwendet. Koks ist Heizstoff und auch Rohstoff für die chemische Industrie.

1. *Farbstofflösungen werden durch Schütteln mit Tierkohle oder aktiver Kohle entfärbt.*
2. *Aktivkohle adsorbiert Benzoldampf unter Erwärmen (Verdichtungswärme). Nach einiger Zeit ist die Kohle erschöpft, und das Benzol wird nicht mehr zurückgehalten. Erhitzt man die beladene Kohle in einem Prüßglas, so kann man an der Mündung eine Benzolflamme entzünden.*

Manche Sorten des künstlichen Kohlenstoffs zeigen die Erscheinung der Adsorption¹⁾.

Bei der Adsorption werden Moleküle gasförmiger oder gelöster Stoffe auf der Oberfläche des adsorbierenden Stoffes festgehalten.

Je größer diese Oberfläche, desto stärker die Adsorptionswirkung. Durch besondere Behandlung der Holzkohle bei oder nach der Herstellung kann man Kohlen mit außerordentlich großer Adsorptionsfähigkeit herstellen: **Aktivkohle (A-Kohle)**. Diese Behandlung erstrebt die Herstellung einer äußerst feinporigen Kohle, um dadurch die wirksame Oberfläche möglichst groß zu machen. Man hat festgestellt, daß 1 g A-Kohle eine Oberfläche von 300–600 m² besitzt.

Die Aktivkohle hat in den letzten Jahren weitgehende Anwendung in der Technik gefunden. Sie wird zum Entchloren von Trinkwasser verwendet, das vorher durch einen Zusatz von gasförmigem Chlor keimfrei gemacht wurde. Bei der Benzolgewinnung aus Leuchtgas tritt heute die A-Kohle schon vielfach an die Stelle des früher verwendeten Teeröls. Mit A-Kohle kann man Lösungsmitteldämpfe aus Luft zurückgewinnen. Auch zum Entfärben z. B. von Zuckerlösungen, die älteste Art der Anwendung, wird sie noch in großem Umfange benutzt.

b) Deutlich kristallisiert tritt der Kohlenstoff in den Mineralien **Diamant** und **Graphit** auf. Kohlenstoff ist demnach wie Schwefel und Phosphor polymorph. Diamant wandelt sich bei hoher Temperatur in Graphit um.

Graphit findet sich in der Natur entweder als Ausscheidung des Magmas oder als Umwandlungsprodukt kohligter Massen in Gesteinen, die durch hohe Temperatur und hohen Druck umgeprägt worden sind (kristalline Schiefer). Fundorte: 1. Bei Passau und Linz als Linsen und Putzen im Gneis, 2. auf Ceylon als Adern im granitischen Gestein, 3. auf Madagaskar.

Künstlichen Graphit stellt man im elektrischen Ofen durch Erhitzen von Koks her. Graues Roheisen enthält Graphit in kleinen Kriställchen (s. § 127). Bei der Entgasung der Steinkohle entsteht an den heißen Wänden der Entgasungskammern durch Zersetzung des Leuchtgases die graphitähnliche **Retortenkohle**. Sie wird zur Herstellung von Elektroden, Bogenlampenkohlen und Kohlebürsten für Motoren und Generatoren gebraucht.

§ 146. Kohlendioxyd

Kohlenstoff bildet zwei Oxyde, das Kohlendioxyd, CO₂, und das Kohlenoxyd, CO.

Kohlendioxyd, CO₂, entsteht bei der Verbrennung des Kohlenstoffs und kohlenstoffhaltiger Brennstoffe. Es bildet sich bei der Atmung und bei alkoholischer Gärung. Ferner ist es in den Vulkangasen enthalten und tritt in Gebieten mit erloschenem Vulkanismus vielfach aus Erdspalten frei oder in Wasser gelöst (Mineralquellen) aus (Eifel, Westerwald, Vogelsberg). In der Lufthülle der Erde macht es 0,03 R.-% aus.

1) adsorbere (lat.) = heransaugen

Im Handel erhält man flüssiges Kohlendioxyd in Stahlflaschen. Da seine kritische Temperatur bei $+31,9^{\circ}$ liegt, kann man es bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck (bei $20^{\circ} : 60$ at) verflüssigen.

Der Druck des über der Flüssigkeit in den Flaschen vorhandenen gasförmigen Kohlendioxyds ist nur von der Temperatur, nicht vom Füllungszustand der Flasche abhängig (Druck eines gesättigten Dampfes). Der Inhalt der Flasche kann deshalb nur durch Wägen bestimmt werden.

Kehrt man eine solche Stahlflasche um, so daß ihre Mündung nach unten zu liegen kommt, dann strömt beim Öffnen flüssiges CO_2 aus, das aber sofort unter der Wirkung der Verdunstungskälte erstarrt. Das feste Kohlendioxyd ist eine weiße, schneeartige Masse, die an der Luft langsam vergast, ohne vorher zu schmelzen. Ihre Temperatur mißt man am besten, indem man sie in Äther einbringt und ein Toluolthermometer eintaucht ($-78,5^{\circ}$). Gepreßtes festes Kohlendioxyd ist heute als sogenanntes „Trockeneis“ käuflich zu haben und wird als Kühlmittel verwendet. Der Schmelzpunkt, der nur bei höherem Druck bestimmt werden kann, liegt bei -56° , also höher als der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck.

Kohlendioxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas, das schwach sauer schmeckt. Es ist in Wasser löslich, das besonders unter Druck größere Mengen davon aufnehmen kann. 1 Liter Wasser löst bei 12° und 1 at 1 Liter CO_2 . Die Lösung enthält eine Säure, Kohlensäure, H_2CO_3 , die aber wasserfrei nicht dargestellt werden kann. Ihre Salze heißen **Karbonate**.

Ausgeatmete Luft enthält im Durchschnitt 2–3% CO_2 . Sind in der eingeatmeten Luft mehr als etwa 5% CO_2 vorhanden, so treten ernste gesundheitliche Schäden auch dann auf, wenn an sich noch genügend Sauerstoff vorhanden ist.

Ein Mensch von 70 kg Gewicht braucht in der Minute bei völliger Bettruhe 0,18, sitzend 0,25, stehend 0,36, gehend (6 km/h) 1,5, bei schwerer Arbeit 3 l Sauerstoff. Gefahren durch CO_2 entstehen in Gärkellern, Kanalschächten, Abortgruben und in unzulänglich gelüfteten Lagerräumen organischer Materialien (Beispiel: In einem Silo fanden 1931 drei Arbeiter den Tod durch CO_2 , das sich bei Gärungsvorgängen im frisch geschnittenen Gras gebildet hatte).

§ 147. Kohlenoxyd. Generatorgas

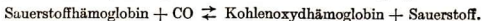
1. Zur Reduktion des Kohlendioxyds mit Holzkohle benutzt man eine gemessene Menge CO_2 . Man erhält das doppelte Volumen Kohlenoxyd.
2. Leitet man Luft durch eine genügend lange Schicht glühender Holzkohle, so erhält man ein brennbares Gas (Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxyd).
3. Auf konzentrierte Schwefelsäure schichtet man im Prüfglas wasserfreie Ameisensäure und erwärmt vorsichtig. Kohlenoxyd entweicht.

Kohlendioxyd wird durch glühenden Kohlenstoff zu Kohlenoxyd reduziert. Dieses bildet sich auch bei der Verbrennung von Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Massen, wenn die Luftzufuhr ungenügend ist. Rein gewinnt man es durch Wasserabspaltung aus Ameisensäure ($\text{H}_2\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$).

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, äußerst giftiges Gas. Bereits ein Gehalt von 0,1 R-% in der Luft ist äußerst gefährlich. Bei langer Einwirkung sind auch geringere Gehalte nicht unbedenklich.

Das Hämoglobin des Blutes, das den Sauerstoff der Atemluft bindet, hat eine viel größere Affinität zu CO als zu O₂. Kohlenoxydhämoglobin vermag dem Körper keinen Sauerstoff zuzuführen. Überschüssiger Sauerstoff kann aber das Kohlenoxyd aus dem Kohlenoxydhämoglobin wieder verdrängen. Bei CO-Vergiftung ist also künstliche Atmung, möglichst mit reinem Sauerstoff, am Platze.

Die Bildung des Kohlenoxydhämoglobins ist ein umkehrbarer Vorgang:

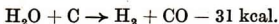


Das Gleichgewicht liegt aber selbst bei äußerst geringen CO-Gehalten der Atemluft bereits so, daß die Kohlenoxydhämoglobinbildung viel stärker eintritt als die Spaltung. In CO-freier Luft erfolgt durch den überschüssigen Sauerstoff eine Verlagerung des Gleichgewichts und als Folge davon eine ganz allmähliche Spaltung des Kohlenoxydhämoglobins unter Rückbildung von Sauerstoffhämoglobin.

Die Kohlenoxydbildung nach Versuch 2 dient in der Technik zur Herstellung des Generatorgases. Der Prozeß ist stark exotherm:



Je Mol CO werden $(94,0 - 41,2) : 2 = 26,4$ kcal frei. Diesen Wärmeüberschuß nutzt man meist dazu aus, um eine gewisse Menge Wasserdampf im Generator (Abb. 98) zu reduzieren, wobei in endothermer Reaktion Wassergas (s. § 19) entsteht:



Beschiekt man den Gaserzeuger nicht mit Koks, so sind dem Generatorgas noch die Entgasungsprodukte der Kohle (Leuchtgas!) beigemischt. Da bei Generatorgasbildung die gesamte Kohlenmasse zu Heizgas wird, spricht man auch von **Vergasung** der Kohle im Gegensatz zu der bei der Leuchtgasgewinnung stattfindenden **Entgasung**, bei der Koks als Rückstand bleibt.

Beispiel für die Zusammensetzung technischen Generatorgases: 29% CO, 11% H₂, 1,5% CH₄ (Methan), 4% CO₂, 54,5% N₂; Heizwert 1265 kcal/m³.

Generatorgas, wassergashaltiges Generatorgas und auch reines Wassergas sind heute wichtige Heizgase der Industrie und vor allem für Schmelzöfen in der Metall- und Glasindustrie unentbehrlich (s. § 130).

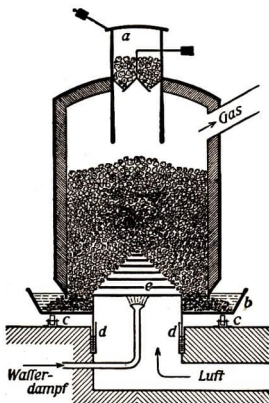
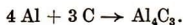


Abb. 98 Schnitt durch einen Drehrostgenerator. (Beschickung bei a; die wassergefüllte Schüssel b dreht sich langsam, damit die Asche gleichmäßig durchfällt.)

§ 148. Karbide

1. Man erzeugt in einem innigen Gemenge aus Aluminium- und Koks-pulver, das in einer Eisenschale liegt, einen elektrischen Lichtbogen (Abb. 99). Nach kurzer Zeit verbinden sich die Stoffe unter Aufglühen.
2. Im elektrischen Flammenbogenofen schmilzt man ein Gemenge von Kalziumoxyd und Koks zusammen. Es entsteht Kalziumkarbid (Abb. 100).

Bei hoher Temperatur vereinigt sich der Kohlenstoff mit Aluminium zu Aluminiumkarbid, Al_4C_3 :



Im Hochofen verbindet sich Kohlenstoff mit Eisen zu Eisenkarbid, Fe_3C (s. § 128). Auch auf Oxyde vermag der Kohlenstoff unter Karbidbildung einzuwirken. Technisch wichtig ist das als Schleifmittel benutzte Siliziumkarbid, SiC , das auch **Karborundum** heißt. Man stellt es im elektrischen Ofen durch Reduktion von SiO_2 mit Koks her. Seine Härte ist wenig kleiner als die des Diamanten.

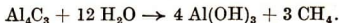
In größtem Maßstab wird im elektrischen Ofen Kalziumkarbid, CaC_2 , erschmolzen. Man verwendet es für Kalkstickstoff (s. § 61) und zur Bereitung von Azetylen, das als Heizgas und Rohstoff immer größere Bedeutung gewinnt (Abb. 103):



§ 149. Methan. Azetylen. Äthylen

1. Läßt man im Gasentwickler auf Aluminiumkarbid Wasser einwirken, so entsteht ein Gas, das beim Anzünden mit blauer Flamme zu CO_2 und H_2O verbrennt: Methan.
2. Man ermittelt das Litergewicht des Methans.

Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, das aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut ist. Aus seinem Litergewicht 0,714 g/l folgt das Molekulargewicht 16. Die Formel für das Methan muß also CH_4 sein. Die Reaktionsgleichung für seine Bildung lautet demnach:



Methan entsteht bei der Faulschlamm-bildung (s. § 151) und heißt deshalb auch Sumpfgas. Die Steinkohle enthält oft erhebliche Mengen von Methan eingeschlossen: Grubengas. Es bildet mit der Grubenluft explosive Gemenge, die der Bergmann „Schlagende Wetter“ nennt. Im Steinkohlenbergbau werden deshalb keine offenen Grubenlampen verwendet. Man benutzte



Abb. 99 Darstellung von Aluminiumkarbid



Abb. 100 Lichtbogenofen für Kalziumkarbid

früher allgemein die von dem Engländer Humphry Davy (1778–1829) erfundene Sicherheitslampe, deren Flamme innerhalb eines Drahtnetzkorbes brennt (Abb. 101). Enthält die Luft Schlagwetter, so entzünden sich diese innerhalb des Drahtnetzes und bringen die Flamme zum Zucken oder Erlöschen, die Entzündung kann aber nicht nach außen dringen, da durch das Drahtnetz eine so starke Abkühlung der Flamme erfolgt, daß die Entzündungstemperatur außen nicht erreicht wird. Die Davysche Sicherheitslampe dient heute noch allgemein als Schlagwetteranzeiger. Für die Beleuchtung der Gruben aber ist sie durch ortsfeste oder tragbare elektrische Lampen ersetzt worden.

3. In einem Gasentwickler mit langem Hahntrichter läßt man Wasser auf Kalziumkarbid tropfen. Es entweicht Azetylen. Der Inhalt des Kolbens erhitzt sich stark.
4. Man entzündet Azetylen, das aus einer Glasröhre und einem Azetylenbrenner ausströmt (Vorsicht! Knallgasprobe! Stahlwollsicherung verwenden!).
5. Eine Glasröhre, durch die Azetylen (luftfrei!) strömt, wird stark erhitzt. Unter Aufglühen scheidet sich Ruß ab.

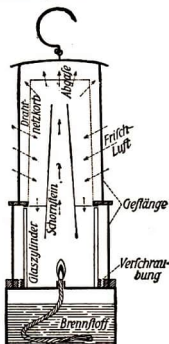
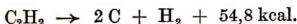


Abb. 101 Schlagwetterlampe

Azetylen, C_2H_2 , ist ein farbloses und im reinen Zustand auch geruchloses Gas. Das technische Azetylen, das man aus Kalziumkarbid durch Einwirken von Wasser erhält, ist stets unrein und hat einen kennzeichnenden Geruch. Es ist heute ein wichtiger Rohstoff der chemischen Industrie (Abb. 102):



Beim Erhitzen zerfällt es unter Kohlenstoffabscheidung. Dieser Zerfall ist von einer positiven Wärmeentwicklung begleitet:



Derselbe Zerfall tritt auch in der Azetylenflamme ein, die deshalb eine hohe Temperatur hat und stark rußt, wenn nicht durch geeignete Brennerform für reichliche Luftzufuhr gesorgt wird.



Abb. 102 Technische Bedeutung des Kalziumkarbids

Mit Luft bildet das Azetylen, wie jedes brennbare Gas, ein explosives Gemenge. Die Zündgrenze liegt bei einem Mindestgehalt von 2,8 und einem Höchstgehalt von 65% Azetylen. Für Wasserstoff sind diese Zahlen 10 und 68%, für Leuchtgas 10 und 25%, für Methan 6 und 13%. Azetylenluftgemenge sind also bereits bei einem sehr geringen Azetylengehalt gefährlich. Auf leichtsinniges Verhalten und Nichtbeachten der Vorschriften sind zahllose schwere Unfälle bei der Verwendung von Azetylen zurückzuführen. Bei einigem Verantwortungsbewußtsein lassen sich solche Unfälle vermeiden. Die Unfallverhütungsvorschriften sind das Ergebnis langjähriger Erfahrung. Ihre Nichtbeachtung rächt sich immer wieder. Für sich allein darf Azetylen nicht zusammengepreßt werden, da es dann leicht explodiert. Auch bildet es mit manchen Metallen (Cu, Ag) explosive Verbindungen.

6. In dem schwerschmelzbaren Prüfglas der Abb. 103 befindet sich unten eine Sandschicht *s*, die mit etwa 2 cm³ Alkohol getränkt ist. In der Mitte des Glases liegt Aluminiumoxyd *a*, das kräftig erhitzt wird. Man bringt den Alkohol durch schwaches Erwärmen zum allmählichen Verdampfen und fängt das entweichende Gas in einem Glockengasometer oder einer Gassammelwanne auf.

Das Äthylen, C₂H₄, ist, wie das Methan und Azetylen, ein farbloses Gas. Es brennt mit leuchtender Flamme und entsteht aus Alkohol durch Wasserabspaltung:

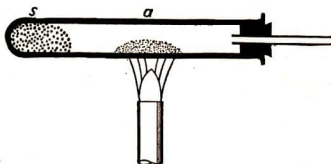


Abb. 103 Äthylendarstellung

§ 150. Kohlenwasserstoffe

Methan, Äthylen und Azetylen nennt man, weil sie nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind, **Kohlenwasserstoffe**. Die Zahl der bekannten Kohlenwasserstoffe ist sehr groß.

In verflüssigter Form als sogenanntes „Flüssiggas“ kommen heute als **Treibstoffe** die Gase Propan, C₃H₈, und Butan, C₄H₁₀, in den Handel. Zwischen Methan und Propan steht das Äthan, C₂H₆. Im **Benzin** finden sich Pentan, C₅H₁₂, Hexan, C₆H₁₄, Heptan, C₇H₁₆, Oktan, C₈H₁₈, und andere. Die zuletzt genannten Kohlenwasserstoffe bilden eine Reihe, in der jedes Glied vom vorhergehenden sich um die Gruppe -CH₂ unterscheidet. Die allgemeine Formel der Glieder dieser Reihe ist C_nH_{2n+2}. Mit zunehmendem C-Gehalt steigen der Schmelzpunkt, der Siedepunkt und die Dichte. Bis C₄ sind die Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von C₅ bis C₁₆ flüssig und über C₁₇ fest. Das zur Kerzenbereitung verwendete **Paraffin** ist ein Gemisch aus festen Kohlenwasserstoffen.

Man nennt die angeführte Reihe die **Reihe der Paraffine**. Das Äthylen, C₂H₄, und das Azetylen, C₂H₂, gehören nicht dieser Reihe an. Sie haben, wie der Vergleich mit der allgemeinen Formel zeigt, einen zu geringen Wasserstoffgehalt. Es gibt noch sehr viele solcher wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe, die man wiederum in Reihen ordnen kann. Auch das **Benzol**, C₆H₆, das als Nebenerzeugnis der Steinkohlenentgasung auftritt und ein wertvoller Treibstoff ist, hat einen geringeren Wasserstoffgehalt als das entsprechende Glied, C₆H₁₄, der Paraffinreihe.

§ 151. Entstehung und Alter der Mineralkohlen

Abgestorbene pflanzliche und tierische Stoffe verwesen bei ungehindertem Luftzutritt. Die Verwesung besteht im wesentlichen in einer Oxydation und ist ein verwickelter Vorgang, der sich unter Mitwirkung von Bakterien abspielt. Die Endprodukte sind: CO_2 , H_2O und NH_3 oder N_2 .

Wird durch Feuchtigkeit oder stehendes Wasser der Luftsauerstoff abgesperrt, dann treten an die Stelle der Verwesung andere Vorgänge, die chemisch als Reduktion anzusprechen sind und zu kohlenstoffreichen Massen, Torf und Faulschlamm, führen.

Torf hat einen geringeren Sauerstoffgehalt und einen höheren Kohlenstoffgehalt als Holz (Abb. 104). Bei der Torfbildung entweicht der Sauerstoff vor allem als CO_2 . Es tritt also auch ein Verlust an Kohlenstoff ein, der Torf hat aber trotzdem im Verhältnis mehr Kohlenstoff als das Holz.

Wir haben Grund zur Annahme, daß die **Braun- und Steinkohlen** aus Torflagern hervorgegangen sind. Ihre Zusammensetzung zeigt uns, daß bei ihrer Entstehung zunächst weiter eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes und schließlich auch eine Verringerung des Wasserstoffgehaltes erfolgt ist. Dadurch tritt eine immer stärkere verhältnismäßige Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ein.

Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit sind Stufen der durch Inkohlung erfolgten Kohlebildung.

Torf finden wir in der Nähe der Erdoberfläche. Braunkohle tritt stets in wenig gestörten Schichten unter nicht allzu starker Bedeckung mit Absatzgesteinen auf. Steinkohle findet sich in gefalteten Gesteinsschichten (Abb. 105), die einst in große Tiefe gelangt waren. Die zutiefst liegenden Steinkohlen sind die kohlenstoffreichsten. Hoher Gebirgsdruck und höhere Temperatur haben die stärkere Inkohlung der Steinkohle veranlaßt.

Die Entstehung der mächtigen Torfbildungen der norddeutschen Tiefebene und der schwäbisch-bayrischen Hochebene geht in die Diluvialzeit zurück. Die deutsche Braunkohle entstammt der Tertiär-

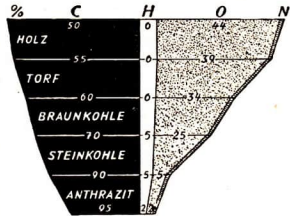


Abb. 104 Stufen der Inkohlung



Abb. 105 Querschnitt durch das Ruhrkohlengebiet. Die flözführenden Schichten der Karbonzeit streichen im Süden zutage aus und sind im Norden von jüngeren Deckschichten (Kreidezeit) überlagert. Die karbonischen Schichten sind gefaltet und durch Verwerfungen und Überschiebungen oft gestört.

zeit. Die deutschen Steinkohlen sind in der Hauptsache in der Steinkohlenzeit gebildet worden (die Steinkohle des Deisters in der Kreidezeit). Die Braunkohlen sind aus Laub- und Nadelhölzern entstanden. Sie sind entweder holzig (Lignit) oder erdig. In der Steinkohlenzeit bestand die Pflanzenwelt nur aus Sporenpflanzen, die heute nur noch in wenigen Arten in tropischen Ländern vorkommen: baumartigen Schachtelhalm, Baumfarnen, Schuppenbäumen und Siegelbäumen.

Aus den absterbenden Organismen der stehenden Gewässer bildet sich **Faulschlamm**. Diese Massen sind tierischen und pflanzlichen Ursprungs. Die Pflanzen, die dafür in Frage kommen, sind echte Wasserpflanzen, vor allem Algen und andere niedere Pflanzen. Sie enthalten, wie die tierischen Organismen, verhältnismäßig viel Fett- und Protein-(Eiweiß-)Substanz (in getrockneter Algenwasserblüte sind 22% Fett enthalten). Diese Organismen kommen in ruhenden Wasserbecken massenhaft vor und liefern beim Absterben im Laufe der Zeit bedeutende Faulschlammablagerungen. Der Faulschlamm bildet sich aus dem organischen Stoff durch Zersetzungsvorgänge, die so verlaufen, daß allmählich aller Sauerstoff als CO_2 abgegeben wird, während der gesamte Wasserstoff erhalten bleibt. Das Endprodukt ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, die reich an Wasserstoff sind. Dieses Kohlenwasserstoffgemisch nennt man auch **Bitumen** und den Vorgang, der zu seiner Bildung führt, **Bituminierung**. Doch werden mit Bitumen auch aus Harz- und Wachsbestandteilen höherer Pflanzen entstehende Stoffe, die bei der Verwesung der Pflanzen nicht oxydiert werden (Erdwachs, Ozokerit), bezeichnet.

Werden Faulschlammablagerungen fossil, so geht der breiige Faulschlamm zunächst in eine gallertige Masse über und wird schließlich hart und fest und erlangt das Aussehen der Kohle. Ein Teil unserer Braun- und Steinkohlen sind solche **Faulschlammkohlen**. Im Gegensatz dazu nennt man Kohlen, die aus höheren Pflanzen durch Vertorfung und Inkohlung entstanden sind, **Humuskohlen**. Steinkohlen aus Faulschlamm zeigen keine glänzende Bruchfläche: **Mattkohlen**.

§ 152. Die technische Verwertung der Kohle

In erster Linie dient Kohle als Energiequelle, und zwar in weitestem Umfange noch in direkter Verfeuerung, obgleich flüssige und gasförmige Heiz- und Treibstoffe von Jahr zu Jahr in rasch wachsendem Ausmaße Verwendung finden.

Kohle dient als:

Energiequelle	Reduktionsmittel	Rohstoff für		
Haushalt Verkehr Kraftwerk Industrie	Metallgewinnung	Kalziumkarbid (Kalkstickstoff, Kautschuk, Kunststoffe)	Treibstoffe (Benzin, Benzol, Gasöl)	Farbstoffe Arzneimittel Kunststoffe Fette

An zweiter Stelle steht die Verwendung als Reduktionsmittel in der Metallgewinnung.

An dritter Stelle folgt die Ausnutzung der Kohle als Rohstoff in der chemischen Industrie.

§ 153. Die Entgasung der Steinkohle

Die Entgasung ist das älteste Kohleveredelungsverfahren. Ihr sind später die Vergasung (§ 147) und die Hydrierung zur Seite getreten. Das Ziel der Entgasung war ursprünglich die Gewinnung wertvollerer Heizstoffe, nämlich Koks und Steinkohlengas (Leuchtgas). Zur Reduktion der Eisenerze im Hochofen konnte man Steinkohle nicht gebrauchen. Erst die Umwandlung in Koks ermöglichte ihre Verwertung für diesen Zweck. Das Steinkohlengas war lange Zeit das herrschende Beleuchtungsmittel.

Es eignete sich dazu, weil es infolge seines Gehalts an C-reichen Kohlenwasserstoffen mit stark leuchtender Flamme brennt. Diese „Leuchtkraft“ wurde unwesentlich, als man das Gasglühlicht (Auer von Welsbach, 1885) einführte, bei dem ein aus Thoriumoxyd und Ceriumoxyd gebildeter Glühstrumpf in einer Bunsenflamme zu heller Glut erhitzt wird. Wählte man ursprünglich die zu entgasende Kohle so, daß ein möglichst leuchtkräftiges Gas entstand, so ging man dann auch in den Stadtgaswerken dazu über, mehr auf eine gute Beschaffenheit des Kokses zu achten. Ja, man setzt heute vielfach dem Steinkohlengas aus dem anfallenden Koks erzeugtes Wassergas (§ 19) zu, um höhere Gasausbeuten zu erzielen. Statt von Leuchtgas spricht man deshalb heute besser von **Steinkohlengas** und unterscheidet nach seinem Herstellungsort **Stadtgas** und **Kokereigas**.

In dem Maße, wie das Steinkohlengas als Beleuchtungsmittel durch den Gebrauch des elektrischen Lichtes verdrängt wurde, fand es immer ausgedehntere Verwendung als Heizgas. Bei seiner Bereitung erhielt man **Nebenprodukte**, die zunächst durchaus unerwünscht waren, da man sie ihm durch umständliche Reinigungsverfahren entziehen mußte, was Mühe und Kosten verursachte. In den Kokereien verzichtete man deshalb zuerst darauf, die Entgasungsprodukte zu gewinnen, und verkokte in offenen, sogenannten Bienenkorböfen. Schließlich aber entdeckte man in den unerwünschten Abfallstoffen brauchbare Rohstoffe für die chemische Industrie. Man lernte, aus dem schwarzen **Steinkohlenteer** leuchtende Farbstoffe herzustellen, Arzneimittel daraus zu bereiten, überhaupt eine Fülle der wertvollsten Stoffe zu gewinnen. Wie so oft in der Geschichte der chemischen Industrie war auf einmal aus einem lästigen Abfall ein gesuchter Rohstoff geworden. Aufs sorgfältigste verfeinerte man die Gewinnungsverfahren. Auch die Kokereien gingen dazu über, die Entgasungsprodukte zu gewinnen. Was ursprünglich wertloses Nebenprodukt war, wurde zu einem Haupterzeugnis. Damit näherten sich die Verfahren der Gaswerke und Kokereien einander immer mehr, so daß heute in ihrer Arbeitsweise keine grundsätzlichen Verschiedenheiten mehr bestehen.

Die Entgasung geschieht in rechteckigen Kammern, die aus passend geformten feuerfesten Steinen (Schamotte) aufgemauert werden. In den

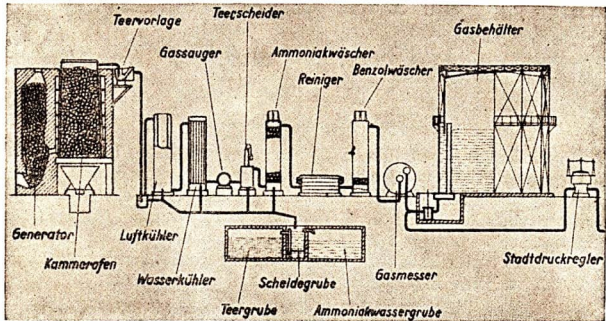


Abb. 106 Übersicht über die Einrichtungen eines Gaswerkes

Öfen der **Kokereien** steht eine große Zahl solcher Kammern nebeneinander, die rund 0,5 m breit, 3 m hoch und 10 m tief sind. Dazwischen verbrennt man aus reihenförmig angeordneten Brennern Steinkohlengas und bringt so die Wände der Kammern auf helle Glut (1300°). Der Koks-kuchen, der sich schließlich in der Kammer bildet, wird nach Entfernung des vorderen und hinteren Kammerdeckels maschinell ausgedrückt. In den **Gaswerken** vereinigt man eine kleinere Zahl von Kammern zu einem Ofen (Abb. 106). Die Beheizung erfolgt hier nicht durch Steinkohlengas, das ja nicht wie bei der Kokerei Nebenprodukt ist, sondern durch Generatorgas (§ 147). Dieses Heizgas erzeugt man im Generator aus dem „Nebenprodukt“ Koks. Es verbrennt unter Luftzutritt in der Umgebung der Kammerwände.

Die Feuerungsgase verlassen die Kammerwände mit sehr hoher Temperatur. Ihre Wärme nutzt man zur Vorwärmung der Verbrennungsluft und in Abhitze-kesseln zur Dampferzeugung aus.

Die aus den Entgasungskammern entweichenden Gase und Dämpfe gelangen in die **Teervorlage**. Das Einleitungsrohr mündet in der Flüssigkeit der Vorlage. Dadurch wird ein Abschluß jeder Kammer gegen die anderen erzielt, so daß jede Kammer geöffnet werden kann, ohne daß Gas aus den benachbarten entweicht. In der Teervorlage verdichtet sich ein Teil der Teerdämpfe. Der Rest geht durch Köhlen in besonderen **Kühltürmen** in den flüssigen Zustand über. Dabei entstehen aber auch sehr feine Teernebel, die von dem durch eine Pumpe angesaugten Gasstrom mitgerissen werden. Sie gelangen im **Teerscheider** zur Abscheidung. Ein solcher Teerscheider besteht aus einer Reihe übereinandergestülpter Siebglöcken. Aufteilung des Gasstroms in viele feine Teilströme und die damit verbundene Geschwindigkeitsverringernng sowie das wiederholte Aufprallen auf die Wandung der

Siebglocken, deren Löcher gegeneinander versetzt sind, bewirken die Abscheidung der Teertröpfchen. Den Teer sammelt man in der **Teergrube**. Er wird in besonderen Fabriken aufgearbeitet.

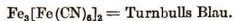
Heute benutzt man in neuen Anlagen auch elektrische Abscheider. In einem elektrischen Feld von hoher Spannung (80 000 V) werden die Tröpfchen durch die von der spannungsführenden Elektrode ausgesandten Ionen aufgeladen. Sie wandern unter der Einwirkung des elektrischen Feldes an die gegenüberstehende geerdete Elektrode und fließen dort ab (s. a. § 126).

Das von Teerdämpfen befreite Rohgas wäscht man nun in Turmwäschern oder rotierenden Wäschern mit Wasser. Dabei gelangt das in dem Gas enthaltene Ammoniak (N-Gehalt der Kohle!) zur Lösung. Aus dem **Gaswasser**, das zunächst in einer Grube gesammelt wird, treibt man in besonderen Geräten das Ammoniak durch Erhitzen aus und leitet es in starke Schwefelsäure. Es bildet sich **Ammoniumsulfat**, das herausgeschöpft und in Zentrifugen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wird.

Durch Waschen mit Teeröl entzieht man dem Steinkohlengas die noch darin enthaltenen **Naphthalindämpfe**, die sonst in den Rohrleitungen zu festem Naphthalin sublimieren und Verstopfungen herbeiführen. In sogenannten Trockenwäschern oder Reinigern bindet man durch Eisen-3-hydroxyd den Schwefelwasserstoff und die **Zyanverbindungen**.

Die mit Schwefel und Zyanverbindungen beladene Reinigermasse wird verkauft. Man stellt elementaren **Schwefel** sowie **Schwefelsäure** daraus her und gewinnt Zyanverbindungen. Das Zyngas ist eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff $(CN)_2$. Es bildet eine Wasserstoffverbindung, die äußerst giftig ist und in ihrem chemischen Verhalten den Halogenwasserstoffen nahesteht. Ihre Formel ist HCN und ihr Name **Zyanwasserstoff** oder **Blausäure**. Die Alkalizyanide KCN, NaCN haben technische Bedeutung. Aus Kalium- und Eisenzyanid entstehen die Blutlaugensalze, die man früher aus geronnenem Blut durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat und Eisen herstellte.

Das gelbe Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6$, enthält zweiwertiges, das rote, $K_3Fe(CN)_6$, dreiwertiges Eisen. Sie heißen darum auch Kaliumeisen-2-zyanid und Kaliumeisen-3-zyanid. Durch Umsetzung mit überschüssigen 2- oder 3wertigen Eisenionen liefern die Blutlaugensalzlösungen blaue Niederschläge, die als Farbstoffe technische Bedeutung haben:



Schließlich entzieht man dem Leuchtgas noch **Benzoldämpfe**, was heute meist mit aktiver Kohle geschieht (§ 145). Das fertig gereinigte Gas wird gemessen und in Gasbehältern gesammelt. Die Kokereien verbrauchen nur einen Teil des erzeugten Gases im eigenen Betrieb. Den Rest versucht man als „**Ferngas**“ nutzbar zu machen.

Zum Aufsammeln des Gases benutzt man entweder „nasse“ Gasbehälter wie in Abb. 106 oder „trockene“. Bei diesen bewegt sich in dem zylindrischen Behälter ein scheibenförmiger Deckel, dessen Rand durch dauernd an der Wand herabfließendes Teeröl gegen diese abdichtet wird.

§ 154. Verschmelzung

Die Entgasung der Braunkohle führt man bei 600° durch und bezeichnet sie als Verschmelzung. Man schwelt in stehenden Öfen (Abb. 107), die von oben (*K*) mit getrockneter und gekörneter Kohle beschickt werden. Die

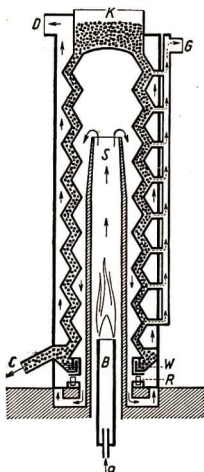


Abb. 107 Schmelofen für Braunkohle

Kohle rutscht durch den Zwischenraum zwischen zwei beheizten Zylindern, die aus gußeisernen Ringen aufgebaut sind. Der innere Zylinder dreht sich langsam. (Antrieb bei *R*; Abschluß durch die Wassertasse *W*.) Aus Schlitzen im äußeren Zylinder entweicht das Schwelgas nach dem Gassammelrohr, das es durch den Stutzen *G* verläßt. Das von den kondensierbaren Anteilen befreite Schwelgas dient zum Beheizen des Ofens. Es tritt bei *a* in den Brenner *B* ein, der wie ein Bunsenbrenner gebaut ist. Die Flamme schlägt in dem Schamotteschacht *S* hoch. Die Feuerungsgase ziehen dann am Schwelzylinder nach unten und treten danach in den Zwischenraum zwischen äußerem Zylinder und Ofenmantel ein. Bei *D* entweichen sie aus dem Ofen mit etwa 150° und gehen zum Kamin. Der Schwelkoks verläßt den Ofen bei *C*.

Das Schwelgas wird gekühlt, durch einen Teerscheider geführt und mit Wasser gewaschen. Die letzten dampfförmigen Anteile holt man durch Waschen mit Teeröl heraus. Man erhält **Teer**, **Mittelöl** und **Leichtöl** (Benzin). Der Teer wird entweder hydriert und so zu Benzin verarbeitet

oder wie das Mittelöl durch fraktionierte Destillation in verschiedene Anteile zerlegt. Man erhält dann:

1. Benzin (2–4%), 2. Leuchtöl (Solaröl, 3%), 3. Paraffinöl (Gasöl und Heizöl, 50–60%), 4. Hart- und Weichparaffin (10–15%).

Früher war der Hauptzweck der Schwelerei die Erzielung der oben genannten Erzeugnisse. Die Schwelöfen waren nicht allzu groß. Solche Schwelereien finden sich vor allem in der Nähe von Halle. Der anfallende „Grudekoks“ wird in den Haushaltungen als billiges und sauberes Brennmaterial verwendet. Heute führt man die Verschmelzung im großen durch, um **Braunkohlenteer für die Treibstoffgewinnung** zu erhalten. Zur Verwertung der anfallenden Koksmenge verbindet man die Schwelwerke mit elektrischen Überlandzentralen, unter deren Dampfkesseln der staubfein gemahlene Koks verfeuert wird (Kohlenstaubfeuerungen).

Auch die Steinkohle versucht man zu verschwelen. Der dabei anfallende Schwelkoks ist leichter entzündlich als der bei hoher Temperatur erhaltene Entgasungskoks und deshalb als Haushaltbrennstoff und für Generatoren gut geeignet. Man erhält Benzin und sogenannten Urteer (abgekürzt aus Tieftemperaturteer).

§ 155. Flüssige Heiz- und Treibstoffe. Erdöl

Zur Heizung der Schiffskessel wird in steigendem Maße Heizöl verwendet. Das Heizöl erfordert weniger Raum als die Kohle und weniger Arbeitskräfte. Vor allem aber dienen flüssige Brennstoffe als Treibstoffe im Motor.

Flüssige Brennstoffe wurden ursprünglich aus Erdöl gewonnen.

Engler hat im Jahr 1888 gezeigt, daß aus tierischem Fett (Fischtran) bei Destillation unter Druck erdölartige Stoffe entstehen. Das gleiche konnte er 1905 für die Algenwasserblüte (§ 151) nachweisen. Auf Grund dieser Feststellung und der geologischen Verhältnisse nimmt man heute an, daß das Erdöl durch natürliche Druckdestillation aus Faulschlammgesteinen, die in die Tiefe der Erdrinde gelangten, entstanden ist.

Kennzahlen flüssiger Brennstoffe (mittlere Werte)

Brennstoff	Dichte g/cm ³	Flamm- punkt °C	Selbstzünd- temp. °C	Heizwert		Luftbedarf	
				kcal/kg	kcal/l	m ³ /kg	m ³ /l
Benzin	0,74	— 23	300	10 000	7 400	12,0	8,9
Benzol	0,88	— 6	580	9 600	8 500	10,5	9,2
Gasöl	0,86	70	350	10 000	8 700	12,5	10,6
Heizöl	0,89	80	350	9 500	8 500	13,5	12,0
Alkohol ...	0,79	8	400	6 400	5 050	7,3	5,8

Das Erdöl durchtränkt da, wo es vorkommt, poröse Gesteine (Sandsteine und Sande) und füllt in ihnen größere Hohlräume, besonders Spalten, aus. Nach der Art seiner Entstehung ist es verständlich, daß es erst nachträglich in diese Gesteine gelangt ist. In gefalteten Gesteinen findet es sich vielfach in den Sattelwölbungen. Oft enthalten die erdölführenden Schichten gespannte Gase, die das Öl, wenn die Schichten angebohrt werden, nach oben treiben (Erdgas, § 71). Meist wird das Erdöl durch Bohrungen erschlossen. Soweit es nicht selbst in den Bohrlöchern hochsteigt, wird es emporgepumpt. Man täuft aber auch Schächte ab und fördert ölhaltige Sande zutage, z. B. in der Provinz Hannover.

Aus Erdöl kann man durch Destillation nur einen verhältnismäßig kleinen Benzinanteil gewinnen.

Das pennsylvanische Öl liefert 10–20%, das russische 2–10%, das deutsche 2% Benzin. Der steigende Benzinbedarf führte zu Verfahren, die eine höhere Benzinausbeute ermöglichten.

Im Benzin sind Kohlenwasserstoffe mit etwa 5 bis 10 Kohlenstoffatomen (C₅H₁₂ bis C₁₀H₂₂) enthalten. Die höher siedenden Anteile des Erdöls sind noch kohlenstoffreicher und besitzen verhältnismäßig weniger Wasserstoff.

Aus einem Tropftrichter läßt man auf den erhitzten Boden eines Siedekölbchens, der mit Stahlwolle bedeckt ist, langsam Paraffinöl tropfen. Die entweichenden Gase und Dämpfe gehen durch einen Kühler in eine Vorlage. Die nicht verdichtbaren Gase werden entzündet. Das flüssige Destillat der Vorlage läßt sich in einem Schälchen entzünden, nicht aber das verwendete Paraffinöl, das einen zu hohen Flammpunkt hat.

Werden kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe stark erhitzt, so zerfallen sie in flüssige Anteile (Benzin) und Gase, die bei niedriger Temperatursieden. Bei diesem Zerfall entstehen

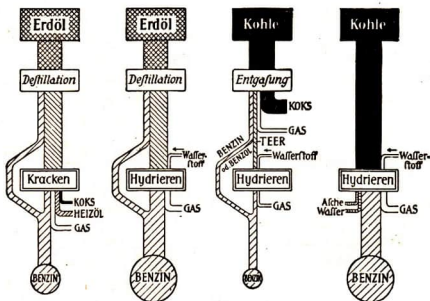
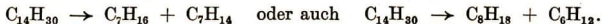


Abb. 108 Benzinausbeute aus Erdöl und Kohle nach verschiedenen Verfahren

wasserstoffreichere und daneben wasserstoffärmere Verbindungen mit weniger Kohlenstoffatomen, als sie die Ausgangsmoleküle aufweisen. Zum Teil sind diese Produkte gasförmig. Schematisch kann der Zerfall durch folgende Gleichung wiedergegeben werden, wobei aber betont sei, daß sich in Wirklichkeit verwickeltere Vorgänge abspielen:



Nebenher entstehen kokshaltige Rückstände.

Dieses Verfahren wird in der Technik, oft unter Erhöhung des Druckes, in ausgedehntem Maße zur vermehrten Benzingewinnung verwendet (Abb. 108). Man nennt es **Kracken** nach dem englischen Zeitwort to crack = zerbrechen.

Eine noch höhere Ausbeute (theoretisch 100%) an Benzin erhält man, wenn man an die hochsiedenden Anteile Wasserstoff anlagert, sie hydriert.

§ 156. Treibstoffe aus Kohle. Hydrierung

a) Entgasung der Steinkohle. Der erste Schritt zur Treibstoffgewinnung aus Kohle war mit der Entgasung der Steinkohle getan. Der dabei anfallende Teer enthält Benzol, das außerdem dem Leuchtgas dampförmig beigemischt ist (§ 153).

b) Verschmelzung der Braunkohle. Das zweite Verfahren, das Treibstoff aus Kohle lieferte, war die Verschmelzung der Braunkohle (§ 154). Dabei fielen kleine Mengen Benzin und Dieselöl an. Durch **Hydrierung des Braunkohlenteers** konnten weitere Mengen Benzin gewonnen werden (§ 155). Die jüng-

sten Verfahren sind die unmittelbare Hydrierung von Braun- und Steinkohle nach Bergius und die Synthese von Benzin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer und Tropsch.

e) **Hydrierung der Kohle.** Bei der Hydrierung der Kohle mischt man die feingemahlene Kohle mit Katalysatoren und vermengt sie mit Schweröl (Sdp. 300°) zu einem steifen Brei. Der Brei wird zusammen mit Wasserstoff unter hohem Druck in die Reaktionskammern, die denen der Ammoniak-synthese (§ 65) ähnlich sind, eingepreßt (Abb. 109). Hier findet Aufspaltung und Hydrierung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen von mittlerem Kohlen-

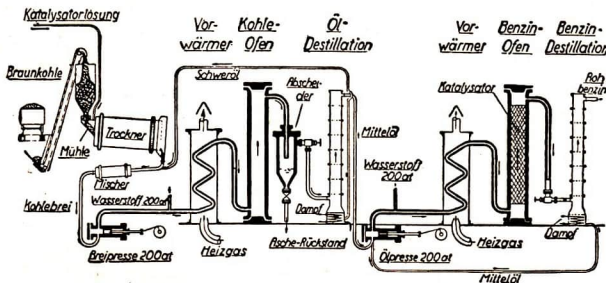


Abb. 109 Benzingerinnung nach dem Verfahren von Bergius

stoffgehalt, sogenanntem Mittelöl, statt. Durch Destillation befreit man dieses Mittelöl von hochsiedenden Anteilen (Schweröl), die zur Herstellung des Kohlenbreis wieder Verwendung finden. In einem weiteren Ofen findet dann die Hydrierung des Mittelöls unter Verwendung fest eingebauter Katalysatoren statt. Aus dem Endprodukt destilliert man das Benzin ab, während die höher siedenden Anteile wieder in den Hydrierofen zurückwandern. Als Nebenerzeugnisse fallen gasförmige Kohlenwasserstoffe an, deren Propan- und Butananteil als Treibstoff dient (§ 150). Der Rest findet Verwendung als Heizgas und als Rohstoff zu organischen Synthesen.

Es gelingt, 97% der Kohle in Öle oder Gase zu verwandeln. Die angewendeten Drucke betragen 300–700 at, die Arbeitstemperatur liegt bei 500°.

d) **Das Fischer-Tropsch-Verfahren** arbeitet bei gewöhnlichem Druck mit Katalysatoren. Zu seiner Durchführung erzeugt man zunächst durch Vergasung der Kohle ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd, das dann nach entsprechender Reinigung in die Kontaktöfen gelangt. Den Reaktionsverlauf soll folgende Gleichung veranschaulichen; in Wirklichkeit spielen sich eine ganze Reihe ähnlicher Reaktionen ab:



§ 157. Gasförmige Brennstoffe

Die Reaktion zwischen festem Brennstoff und Luft verlangt, wenn vollständige Verbrennung eintreten soll, einen Überschuß an Luft. Dadurch wird die Flammentemperatur herabgesetzt. Bei der Verbrennung gasförmiger Brennstoffe kann ein Luftüberschuß vermieden werden. Man erhält heißere Flammen. Durch Vorwärmen von Heizgas und Luft (§ 130) kann die Flammentemperatur noch weiter gesteigert werden. Außerdem kann man die Gasflamme leicht in der unmittelbaren Nachbarschaft der Stellen, die erhitzt werden sollen, erzeugen. Aus diesen Gründen benutzt man in der Technik vielfach Gasheizung. Gase finden auch Verwendung zum Betrieb von Motoren (Gichtgasmaschinen der Hüttenwerke; Holzgas, Leuchtgas und Propan für Fahrzeugmotoren).

Heizgase erhält man: 1. durch Entgasung. Der feste Brennstoff wird im geschlossenen Raum erhitzt. So gewinnt man Leuchtgas aus Steinkohle und Schwelgas aus Braunkohle (§ 153, 154). Dabei wird nur ein Teil des Brennstoffes in Gas verwandelt, ein großer Teil bildet einen festen Rückstand (Koks). 2. durch Vergasung (§ 147). Dabei wird die gesamte brennbare Substanz zu Gas. 3. aus Erdgasquellen, z. B. bei Neuengamme unweit Hamburg. Reich an Erdgas sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika. 4. aus Kalziumkarbid: Azetylen (§ 149). 5. als Abfallstoffe bei der Hydrierung der Kohle (Propan, Butan, § 156).

Heizwert gasförmiger Brennstoffe

Gas	Zusammensetzung	Heizwert kcal/m ³	Gas	Zusammensetzung	Mittlerer Heizwert kcal/m ³
Wasserstoff	H ₂	2 590	Wassergas	CO/H ₂	2500
Äthylen	C ₂ H ₄	15 400	Leuchtgas	H ₂ /CH ₄ u. a.	5300
Azetylen	C ₂ H ₂	13 900	Leuchtgas-Wassergas-Gemenge		4500
Propan	C ₃ H ₈	23 600	Generatorgas	CO/N ₂	1200
Butan	C ₄ H ₁₀	30 700	Gichtgas	CO/CO ₂ /N ₂	900
Kohlenoxyd	CO	3 034			

§ 158. Energieumsatz bei chemischen Vorgängen

An früherer Stelle wurde öfter darauf hingewiesen, daß chemische Reaktionen von einer **Wärmetönung** begleitet sind. Diese kann positiv sein, dann nennt man den Vorgang **exotherm**, oder sie ist negativ, dann spricht man von einer **endothermen** Reaktion. Wärme ist nur eine Form der Energie. Andere Formen sind z. B. die mechanische, die elektrische und die Lichtenergie.

Daß auch Lichtenergie bei chemischen Vorgängen eine Rolle spielen kann, zeigten uns die Synthese des Chlorwasserstoffs und die Zersetzung der Silberhalogenide (Photographie). Es gibt auch chemische Reaktionen, bei denen Lichtenergie abgegeben wird. Dahin gehört das Leuchten des Phosphors. Die bei stark exothermen Vorgängen auftretende Lichtausstrahlung ist dagegen zumeist eine Temperaturstrahlung, sie ist durch starke Erhitzung fester Teilchen bedingt (z. B. Rußteilchen in der Leuchtgasflamme). Mit Hilfe elektrischer Energie werden chemische Umsetzungen bei der Elektrolyse bewirkt, und im galvanischen Element liefern chemische Vorgänge elektrische Energie (§ 92). Auch mechanische Energie kann auftreten, z. B. bei der Gasentbindung. Die Anwendung der Explosivstoffe beruht auf dem Freiwerden mechanischer Energie.

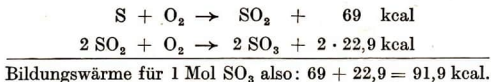
Jeder chemische Vorgang ist mit einem Energieumsatz verknüpft.

In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Wärmeenergie. Die Wärmetönung eines chemischen Vorganges wird bestimmt, indem man den Vorgang sich in einem Kalorimeter abspielen läßt (§ 21).

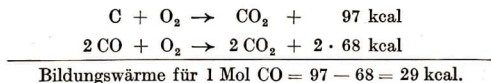
Nach dem **Gesetz von der Erhaltung der Energie** kann Energie nicht geschaffen und nicht zerstört werden. Wenn ein chemischer Vorgang Wärmeenergie liefert, dann muß demnach diese Energie vorher in dem chemischen System als gebundene (latente) Energie vorhanden gewesen sein. Wir sagen, das chemische System, z. B. $[C, O_2]$ oder $[2 H_2, O_2]$, besitzt **chemische Energie**.

Aus dem Energiegesetz folgt, daß bei umkehrbaren Vorgängen die Wärmetönung der einen Richtung entgegengesetzt gleich sein muß der Wärmetönung der anderen. Das Energiegesetz kann uns dazu dienen, Wärmetönungen von Reaktionen zu ermitteln, die der Messung nicht unmittelbar zugänglich sind.

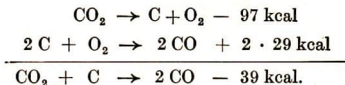
Beispiele: 1. Die Bildungswärme des SO_3 läßt sich nicht unmittelbar bestimmen, da beim Zusammentreten der Grundstoffe stets SO_2 entsteht. Der Messung zugänglich ist die SO_2 -Bildung und die Oxydation des SO_2 zu SO_3 . Daraus folgt die Bildungswärme des SO_3 :



2. Bei der Darstellung von Kohlenoxyd aus den Grundstoffen stellt sich stets ein Gleichgewicht zwischen CO und CO_2 ein, so daß man nie nur CO erhält und deshalb seine Bildungswärme nicht unmittelbar bestimmen kann:



3. Wärmetönung bei der Reduktion des CO_2 zu CO :



4. Bildungswärme des Azetylens: Die Verbrennungswärme des Azetylens läßt sich messen. Sie beträgt je Mol 312,4 kcal. Diese Wärmetönung setzt sich zusammen aus der Zerfallswärme (§ 149) des Azetylens und den Verbrennungswärmen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Bei der Verbrennung von 1 Mol Azetylen bilden sich 2 Mol Kohlendioxyd und 1 Mol Wasser. Dafür sind die zugehörigen Wärmemengen $2 \cdot 97 + 68,5 = 262,5$ kcal. Die Differenz $312,4 - 262,5 = 49,9$ kcal ist die Zerfallswärme des Azetylens. Sie ist seiner Bildungswärme entgegengesetzt gleich.

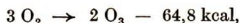
G. E. Heß hat schon vor Aufstellung des allgemeinen Energiegesetzes durch Robert Mayer (1847) auf Grund experimenteller Ergebnisse das „Gesetz der konstanten Wärmesummen“ ausgesprochen (1840): „Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge konstant, es mag die Verbindung direkt oder indirekt und zu wiederholten Malen geschehen.“ Einfacher kann man sagen:

Die Wärmetönung ist unabhängig von den Zwischenstufen, die ein chemischer Vorgang durchläuft.

§ 159. Die chemische Energie und ihre praktische Bedeutung

Chemische Energie wird stets im Wärmemaß angegeben, auch wenn sie in anderer Form bei der Reaktion in Erscheinung tritt.

So schreibt man die Bildungsgleichung des Ozons:



obwohl bei der Reaktion elektrische Energie aufgewendet wird. Das ist möglich, weil ja die verschiedenen Formen der Energie sich ineinander umwandeln lassen. Bei der Umrechnung werden die Wärmeäquivalente benutzt: $1 \text{ kWh} = 860 \text{ kcal}$, $1 \text{ kcal} = 427 \text{ mkg}$. In der Technik wird gelegentlich noch der Ausdruck „Wärmeeinheiten“ (WE) benutzt: $1 \text{ WE} = 1 \text{ kcal}$.

Von den Brennstoffen sagt man gewöhnlich, daß sie Energie enthalten, und gibt ihren Heizwert in kcal je kg an. Diese Ausdrucksweise ist nicht ganz eindeutig. Erst das chemische System [Brennstoff, Sauerstoff] besitzt Energie. Am weitaus wichtigsten für unsere Energiewirtschaft ist die Arbeit, die wir aus der Kohle gewinnen können, in der die Sonnenenergie früherer Erdzeiten aufgespeichert ist. Dagegen treten die aus Wasserkraften gewinnbaren Energiemengen, zumal in Deutschland, stark zurück.

Aufgaben

1. Wozu benutzt man im täglichen Leben Graphit?
2. Gibt es in der Nähe des Schulortes Mineralquellen? Zusammensetzung des Mineralwassers? Kohlendioxydgehalt?
3. Wieviel Liter Kohlendioxyd unter den gerade herrschenden Bedingungen (p , t) kann man einer Stahlflasche entnehmen, die 8 kg flüssiges CO_2 (Dichte $0,8 \text{ g/cm}^3$) enthält?
4. Berechne die theoretische Zusammensetzung von Wassergas und Generatorgas in Raum- und Gewichtsprozenten!
5. Sind dir Fälle von Kohlenoxydgasvergiftung (Zeitung) bekannt geworden?
6. Versuche, die in Werkstätten aushängenden Vorschriften über die Behandlung der Aze-tylenentwickler zu verstehen und zu begründen!
7. Berechne für einige Kohlenwasserstoffe den Kohlenstoffgehalt! (In Prozenten.)
8. Vergleiche Preise und Heizwerte für verschiedene feste und flüssige Brennstoffe!
9. Rechne die Heizwerttabelle für Gase in § 157 auf kcal/kg um! Welches Gas hat danach den größten Heizwert?
10. Gib Beispiele für die technische Auswertung chemischer Energie an!
11. Berechne den Energieinhalt einiger chemischer Systeme (kcal/g)!
12. Ermittle die Bildungswärme des Äthylens aus seinem Heizwert (§ 157) und den Bildungs-wärmen seiner Oxydationsprodukte!

XIII. Alkohol und Oxydationsprodukte

Einführung in die organische Chemie

§ 160. Alkohol

1. Aussehen, Geruch, Geschmack und Dichte des Alkohols werden festgestellt.
2. Im Destilliergerät (Abb. 110) bestimmt man mittels des Thermometers den Siedepunkt.
3. Die Mischbarkeit mit Wasser, Benzin und Benzol wird untersucht.
4. In einer langen, an einem Ende geschlossenen Glasröhre überschichtet man 52 Rt Wasser mit 48 Rt absolutem Alkohol, verstopft und mischt. Die Mischung beansprucht nur 96 Rt.
5. Eine 20%ige Lösung destilliert man und wechselt die Vorlage von Zeit zu Zeit. Die ersten Anteile sind brennbar, die späteren nicht mehr.
6. Entwässertes Kupfervitriol wird in käuflichem Alkohol grünblau durch Wasseraufnahme.
7. Man löst Jod, Schellack und Fichtenharz in Alkohol.
8. Aus kleingeschnittenen grünen Blättern kann man mit Alkohol das Blattgrün ausziehen.

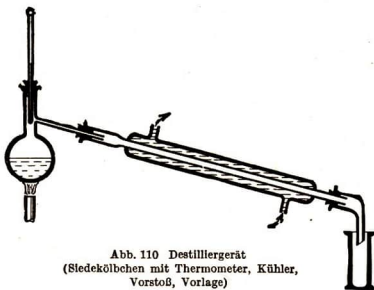


Abb. 110 Destilliergerät
(Siedekölbchen mit Thermometer, Kühler,
Vorstoß, Vorlage)

Alkohol ist eine farblose, würzig riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Mit Wasser, Benzin, Benzol mischt er sich in jedem Verhältnis. Bei Vermischen mit Wasser tritt eine Volumverminderung ein, die von einer Erwärmung begleitet ist. Käuflicher Alkohol enthält meist etwas Wasser, den Prozentgehalt gibt man nach Volum- oder Gewichtsprozenten an. Handelsüblich ist ein Alkohol mit 96 Vol.-% (94 Gew.-%). Kleinere Mengen, die nur noch wenig Wasser enthalten, kann man mit entwässertem Kupfervitriol wasserfrei machen (absoluter Alkohol). Dichte $\rho = 0,789 \text{ g/cm}^3$, Sdp. = 78° , Smp. = -114° .

Alkohol heißt auch Spiritus, Sprit oder Weingeist. Brennspritus ist ein zum Genuß durch Vergällungsmittel (Methanol, Pyridin) untauglich gemachter Alkohol.

Erhitzt man ein Alkohol-Wasser-Gemisch in einer Apparatur, wie sie in Abb. 110 dargestellt ist, so fängt es bei einer Temperatur, die zwischen den Siedepunkten der beiden Bestandteile (78 bzw. 100°) liegt, an zu sieden. Allmählich steigt

der Siedepunkt und erreicht schließlich 100° . Das sich bildende Dampfgemisch enthält zuerst einen größeren Prozentsatz Alkohol als die Flüssigkeit, da der Alkohol bei der betreffenden Temperatur eine höhere Dampfspannung als das Wasser besitzt. Dadurch verarmt die Flüssigkeit an Alkohol, ihr Siedepunkt steigt, und schließlich geht reines Wasser über. Wechselt man von Zeit zu Zeit die Vorlage, dann erhält man Anteile oder Fraktionen¹⁾ mit abnehmendem Alkoholgehalt. Man erreicht also eine Trennung der beiden Bestandteile, die allerdings nicht vollständig ist. Besser kann man das Gemisch trennen, wenn man einen Fraktionieraufsatz (Abb. 111) verwendet. In ihm findet eine Abkühlung

Alkoholtabelle

Vol.-%	Dichte bei 15°C g/cm^3
5	0,9928
10	0,9866
15	0,9811
20	0,9761
25	0,9709
30	0,9654
35	0,9591
40	0,9518
45	0,9436
50	0,9344
55	0,9243
60	0,9135
65	0,9021
70	0,8900
75	0,8773
80	0,8639
85	0,8495
90	0,8339
95	0,8161
100	0,7938

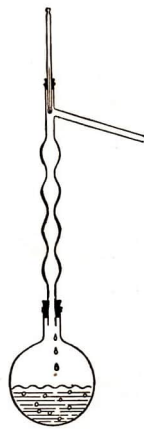


Abb. 111.

Kolben mit Fraktionieraufsatz

des Dampfgemisches statt, es verdichtet sich vorzugsweise Wasserdampf, und der Dampf reichert sich an Alkohol an. Durch wiederholte fraktionierte Destillation gelangt man zu einer fast vollkommenen Trennung.

Flüssigkeitsgemische kann man im allgemeinen durch fraktionierte Destillation trennen.

1) fractum (lat.) = zerbrochen

Alkohol ist ein gutes Lösungsmittel für viele Stoffe, die sich in Wasser nicht lösen. Über die Darstellung und seine Wirkung als Genußmittel wird später berichtet.

Alkohol dient vielfach dazu, aus **Drogen** die wirksamen Bestandteile (Heilmittel, Duftstoffe, Farbstoffe u. a.) herauszulösen, zu extrahieren¹⁾. Solche Lösungen heißen Extrakte. Unter Drogen versteht man Pflanzen oder Pflanzenteile, die arzneilich oder technisch verwendet werden. Pflanzliche Drogen sind: Kräuter, Blätter, Blüten, Wurzeln, Rinden, Harze, Balsame. Auch tierische Drogen finden Verwendung, z.B. Spanische Fliegen, Koschenilleschildläuse u. a.

§ 161. Elementaranalyse

1. Hält man über die Alkoholflamme einen trockenen Trichter, so beschlägt er mit Wassertröpfchen. Benutzt man einen mit Kalkwasser ausgespülten Trichter, dann trüben sich die Kalkwassertröpfchen.

In den Verbrennungsprodukten des Alkohols sind Kohlendioxyd und Wasser nachweisbar. Also enthält das Alkoholmolekül Kohlenstoff und Wasserstoff (qualitative Elementaranalyse). Ob noch weitere Grundstoffe beteiligt sind, zeigt die mengenmäßige Ermittlung.

2. In einer 30 cm langen schwerschmelzbaren Glasröhre liegt bei *a* (Abb. 112) ein asbestgefülltes Glühröhrchen mit einer abgewogenen Menge reinen Alkohols, bei *b* eine Platindrahtwendel (aus 0,1 mm dickem Draht), die katalytisch die Entzündung des Alkohols bewirkt. An der Stelle *c* befindet sich eine oxydierte Kupferdrahtnetzwalze, die für restlose Oxydation sorgen soll. Das rechte Drittel der Röhre liegt in einer Blechrinne und ist mit einem Dach aus Asbestpappe versehen. Es wird durch den Breitbrenner *n* zum lebhaften Glühen erhitzt. U-Rohr *d*

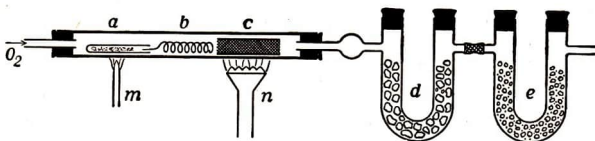


Abb. 112 Elementaranalyse des Alkohols

enthält entwässertes Kalziumchlorid zur Absorption des H_2O , *e* Natronkalk (Gemenge von $NaOH$ und CaO) zur Bindung des CO_2 . Beide Röhren werden vor und nach dem Versuch gewogen. Mit dem Brenner *m* wird der Alkohol langsam verdampft, so daß an der Mündung des Röhrchens *a* dauernd ein kleines Flämmchen brennt. Während des Versuchs (10–15 Minuten) leitet man einen genügend raschen Strom trocknen, CO_2 -freien Sauerstoffs durch das Verbrennungsrohr.

Bei der quantitativen Elementaranalyse verbrennt man eine gewogene Menge Alkohol und ermittelt das Gewicht der in den Absorptionsröhren festgehaltenen Verbrennungsprodukte (CO_2 und H_2O). Ein Versuch lieferte aus

1) extráhere (lat.) = herausziehen

0,391 g Alkohol 0,742 g CO₂ und 0,469 g H₂O. Aus CO₂: C = 44 : 12 = 0,742 : x berechnen sich 0,202 g C. Aus H₂O: 2 H = 18 : 2 = 0,469 : y erhält man 0,052 g H. Addiert man die beiden Zahlen 0,202 und 0,052, so erhält man weniger als die angewendete Alkoholmenge. Also muß das Alkoholmolekül noch einen oder mehrere andere Grundstoffe enthalten. Untersuchungen, die hier nicht dargelegt werden können, ergeben, daß das Alkoholmolekül außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthält. Die Sauerstoffmenge in vorliegendem Beispiel ist 0,391 - (0,202 + 0,052) = 0,137 g. Im Alkohol haben wir also das **Gewichtsverhältnis**

$$C : H : O = 0,202 : 0,052 : 0,137.$$

Da als Ausgangspunkt für die Atomgewichte die Zahl 16 für Sauerstoff festgesetzt ist, erweitern wir das Gewichtsverhältnis so, daß für Sauerstoff gerade 16 herauskommt, in unserem Beispiel also mit $\frac{16}{0,137}$. Wir erhalten dann für das Gewichtsverhältnis

$$C : H : O = 23,59 : 6,07 : 16,00.$$

Aus diesen Zahlen ergibt sich bei Division durch die entsprechend abgerundeten Atomgewichte das Atomzahlenverhältnis zu:

$$\frac{23,59}{12} : \frac{6,07}{1} : \frac{16}{16} = 1,96 : 6,07 : 1.$$

Weitere Messungsergebnisse
(Einwaage jedesmal 0,391 g Alkohol)

CO ₂ g	H ₂ O g	Gewichtsverhältnis C : H : O	Atomzahlen- verhältnis
0,740	0,463	0,201 : 0,051 : 0,138	1,94 : 5,92 : 1
0,718	0,452	0,196 : 0,050 : 0,143	1,82 : 5,80 : 1
0,728	0,463	0,199 : 0,051 : 0,141	1,87 : 5,83 : 1
0,730	0,475	0,199 : 0,053 : 0,139	1,91 : 6,10 : 1

Genauere Untersuchungen lehren, daß dieses Verhältnis innerhalb der Fehlergrenzen dem Verhältnis 2 : 6 : 1 entspricht. Die Formel für den Alkohol ist also C₂H₆O oder ein Vielfaches davon. Um diese Unsicherheit zu beheben, ist eine Molekulargewichtsbestimmung erforderlich.

Durch **qualitative Elementaranalyse** erfahren wir, welche Grundstoffe am Aufbau eines organischen Stoffes beteiligt sind.

Die **quantitative Elementaranalyse** liefert uns das Atomzahlenverhältnis der Grundstoffe und eine vorläufige Formel.

Das oben benutzte Verfahren ist eine für Schulzwecke abgewandelte Art der im Laboratorium üblichen Elementaranalyse. Liebig kommt das Verdienst zu, vor etwa 100 Jahren die allgemeine Elementaranalyse für organische Stoffe entwickelt zu haben.

§ 162. Molekulargewichtsbestimmung

Nach § 12 erhält man das Molekulargewicht eines Gases, indem man das **Gewicht von 22,4 l** (22400 cm³) im Normzustand ermittelt. Will man das für Alkohol ausführen, so muß man eine gewogene Menge verdampfen und das Dampfvolumen bestimmen.

Der Kolben *K* (Abb. 113) enthält siedendes Wasser. Aus *a* strömt überschüssiger Wasserdampf ab. *b* ist mit einer Gasbürette (§ 71, Abb. 44) verbunden. Sobald keine Volumänderung mehr daran festzustellen ist, hat *Z* die Temperatur des Wasserdampfes angenommen. Dann läßt man durch Zurückziehen des Glasstäbchens *S*, das in einem Schlauchstückchen beweglich ist, das Fläschchen *F* in den Kolben *Z* fallen, dessen Boden mit Glaswolle gepolstert ist. Die in dem Fläschchen abgewogene Alkoholmenge verdampft. Der Alkoholdampf verdrängt eine ihm gleiche Luftmenge, die in der Bürette gemessen wird. Man liest gleichzeitig den Barometerstand und die Raumtemperatur ab. (Verfahren nach Viktor Meyer.)

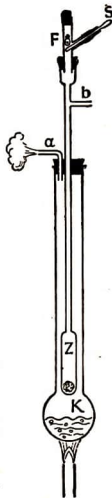


Abb. 113
Molekulargewichts-
bestimmung

Beispiel: 0,0569 g Alkohol verdrängten nach dem Verdampfen 29,7 cm³ Luft, gemessen mit Wasser als Absperrflüssigkeit bei 18° und 747 mm Hg. Tatsächlich wird zwar eine größere Luftmenge von etwa 100° durch den am Boden des Gefäßes *Z* entwickelten Alkoholdampf verdrängt, entscheidend für die Berechnung der Luftmenge sind aber die Bedingungen, bei denen sie gemessen wird. Bei der Umrechnung auf den Normzustand ist zu berücksichtigen, daß aus dem Rohr *Z* trockene Luft verdrängt worden ist, sie dagegen im mit Feuchtigkeit gesättigten Zustand gemessen wurde. Es ist daher entweder eine der Versuchstemperatur entsprechende Menge Wasserdampf abzuziehen, oder es ist mit einem niedrigeren Gasdruck zu rechnen als er tatsächlich beobachtet wurde. Diese Korrektur beträgt für die Versuchstemperatur von 18° 15 mm Hg. Die verdrängte trockene Luft entspricht also einem Volumen von 29,7 cm³ bei 18° und 747 - 15 = 732 mm Hg. Umgerechnet auf den Normzustand (0°, 760 mm Hg), ergibt das $\frac{29,7 \cdot 273 \cdot 732}{291 \cdot 760} = 26,8 \text{ cm}^3$. Der verdrängten Luft würde, wenn Alkohol bei 0° und 760 mm Hg vollständig verdampfen könnte, ein ebenso großes Volumen Alkoholdampf im Normzustand entsprechen.

Durch den Versuch wurde also festgestellt, daß 0,0569 g Alkohol beim Verdampfen eine bestimmte Menge Alkoholdampf liefert, die auf Normzustand umgerechnet 26,8 cm³ beträgt. Diejenige Gewichtsmenge Alkohol, die 22400 cm³ Alkoholdampf (Normzustand) liefern würde, ist das durch den Versuch bestimmte Molekulargewicht des Alkohols

$$M = \frac{0,0569 \cdot 22400}{26,8} = 47,5.$$

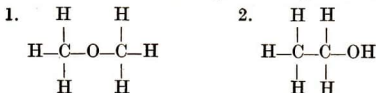
Die Formel C_2H_6O fordert das Molekulargewicht 46,1, sie steht also innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit dem experimentellen Befund. C_2H_6O nennt man eine **Summenformel**.

Die Elementaranalyse muß man durch eine Molekulargewichtsbestimmung ergänzen, um zur endgültigen Summenformel des organischen Stoffes zu gelangen.

Für Stoffe, die nicht verdampft werden können, benutzt man die in § 82 beschriebenen Verfahren.

§ 163. Strukturuntersuchung

Die Summenformel C_2H_6O für den Alkohol sagt nichts darüber aus, in welcher Weise die einzelnen Atome miteinander verbunden sind. Denkbar wären auf Grund der bekannten Wertigkeiten folgende beiden **Bauformeln**:



Welche davon die richtige ist, kann aus dem **chemischen Verhalten** erschlossen werden.

1. *Wirft man einige Stückchen Natrium in Alkohol, der sich in einem Prüfglas mit Ableitungsrohr befindet (Kühlung!), so löst sich das Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei scheidet sich ein weißer Stoff aus.*

Natrium ersetzt Wasserstoff des Alkoholmoleküls. Es bildet sich ein Stoff, dessen Zusammensetzung sich durch Elementaranalyse zu C_2H_5ONa ergibt. Er heißt **Natriumäthylat**. Es gelingt auf keine Weise, mehr als 1 Atom Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen. Das spricht für **Formel 2**, in der das Hydroxylwasserstoffatom unter den vorhandenen 6 Wasserstoffatomen eine Sonderstellung einnimmt. Natrium- und Kaliumäthylat sind auch in den alkoholischen Lösungen der Hydroxyde der beiden Metalle enthalten.

2. *In einem Destillierkolben gibt man zu 20 cm³ Bromwasserstoffsäure ein wieder abgekühltes Gemisch aus 10 cm³ konz. Schwefelsäure und 10 cm³ Alkohol und erwärmt. In der Vorlage, die man vorher mit etwas Wasser beschickt hat (vgl. Abb. 110), sammelt sich eine schwere ölige Flüssigkeit. In einem Hahntrichter (Scheidetrichter, Abb. 114) trennt man das Destillat vom Wasser, wäscht es zweimal mit frischem Wasser und trocknet es durch einige Körnchen Kalziumchlorid.*

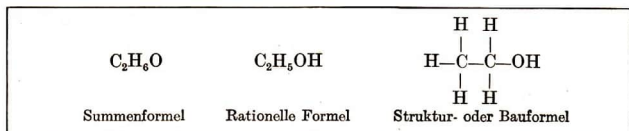
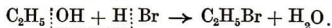
3. *Bringt man etwas von dem Destillat des Versuchs 2 auf einem ausgeglühten Kupferdrahtnetz in die Flamme, so färbt sie sich grün (Beilsteinprobe auf Halogen).*

Wirkt Bromwasserstoff auf Alkohol ein, so entsteht ein neuer Stoff, der Brom enthält. Eine Elementaranalyse liefert die Formel C_2H_5Br , **Äthyl-**



Abb. 114
Scheidetrichter

bromid. Auch diese Reaktion spricht für die zweite Bauformel. Das Alkoholmolekül enthält demnach eine Hydroxylgruppe. Alkohol ist Äthylhydroxyd, C_2H_5OH . Die Atomgruppe C_2H_5- wird als **Äthylgruppe** bezeichnet.



Eine Strukturformel ist ein Bild, das unser Wissen vom Aufbau des Moleküls anschaulich darstellt. Zur Strukturformel gelangt man auf Grund theoretischer Erwägungen, die auf dem chemischen Verhalten der Stoffe beruhen; dieses entscheidet, welche von mehreren möglichen Formeln zu wählen ist.

Die Untersuchungen von Wladimir Wassiljewitsch Markownikow (1838–1904), einem der größten russischen Organiker, gaben wertvolle Ergebnisse für den Beweis der Richtigkeit der Strukturchemie. Bei der Untersuchung der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Verbindungen mit Doppelbindung entdeckte er die Gesetzmäßigkeit, welche jetzt als „Markownikowregel“ bekannt ist. Er entdeckte die Naphthenkohlenwasserstoffe.

4. Alkohol oder wäßrige Lösungen von Alkohol verhalten sich gegen Lackmus neutral, sie leiten den elektrischen Strom nicht.
5. Eine alkoholische Lösung von Äthylbromid liefert mit einer alkoholischen Silbernitratlösung keinen Niederschlag von Silberbromid.

Alkohol und Äthylbromid sind Niehtelektrolyte. Äthylbromid zeigt keine Ionenreaktionen. Man kann das Hydroxyd Alkohol nicht den Basen der anorganischen Chemie gleichsetzen. Am ehesten ist es noch dem Wasser, HOH, zu vergleichen. Äthylbromid ist kein Salz, obwohl seine Bildung, der Reaktionsgleichung nach, einer Neutralisation entspricht.

§ 164. Halogenverbindungen

1. Ersetzt man in Versuch 2 von § 163 den Bromwasserstoff durch Chlorwasserstoff und fügt ein Kondensationsmittel, z. B. Zinkchlorid, hinzu, dann entsteht Äthylchlorid, das man aber nur bei starker Kühlung (Sdp. 13°) in flüssiger Form erhält.

Äthylchlorid, C_2H_5Cl (Chloräthyl), ist bei Zimmertemperatur gasförmig. Im Handel erhält man es in Röhrcchen mit Schraubverschluß, in denen es unter Druck steht, in flüssiger Form. Beim Öffnen entweicht es gasförmig oder spritzt flüssig heraus, wenn man das Röhrcchen mit der Mündung nach unten hält. Spritzt man es auf die Haut, so erzeugt es eine starke lokale Abkühlung durch seine Verdunstungswärme und demzufolge Gefühllosigkeit (örtliche Betäubung für kleine Operationen). Eingeatmet bewirkt es Bewußtlosigkeit (Verwendung zu kurzdauernder Narkose, z. B. bei Halsoperationen).

Äthylbromid, C_2H_5Br , ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Sdp. von 38° . Auch **Äthyljodid**, C_2H_5J , (Sdp. 72°) läßt sich herstellen.

2. *Erwärmt man etwas Äthylbromid mit alkoholischer Kalilauge, so lassen sich in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit Bromionen durch Silbernitrat nachweisen.*

Durch Kalilauge wird Äthylbromid zersetzt, wobei Alkohol und Kaliumbromid entstehen. Wegen der Unlöslichkeit des Äthylbromids im Wasser nimmt man die Reaktion in alkoholischer Lösung vor. In dem entstandenen Salz, Kaliumbromid, kann man das Brom als Ion mit Silbernitrat nachweisen.

Versuch 2 dieses § sowie Versuch 3 des vorhergehenden (**Bellsteinprobe**) zeigen Verfahren zum qualitativen Nachweis von Halogen in organischen Stoffen, die Nichtelektrolyte sind. Zur quantitativen Halogenbestimmung erhitzt man solche Stoffe in einem zugeschmolzenen dickwandigen Glasrohr (Bombenrohr) mit konz. Salpetersäure und Silbernitrat. Die Salpetersäure oxydiert den Stoff, das Halogen geht in Ionenform über und bildet mit den Silberionen unlösliches Silberhalogenid, das gewogen wird.

§ 165. Azetaldehyd. Synthese. Polymerisation

1. *In ein Prüfglas, das wenig Alkohol enthält, taucht man eine rotglühende Kupferdrahtnetzwalze. Die Kupferoxydschicht der Walze wird zu blankem Kupfer reduziert. Der Alkohol oxydiert sich zu einem Stoff mit einem scharfen Geruch, der an den Geruch unreifer Äpfel erinnert.*

2. *Durch Oxydation von Alkohol mit Hilfe von Dichromat-Schwefelsäure stellt man im Destilliergerät eine größere Menge des neuen Stoffes her.*

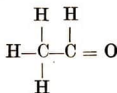
Oxydation des Alkohols führt zu **Azetaldehyd**, dessen Summenformel durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung zu C_2H_4O gefunden wird. Sein Molekül enthält 2 Atome Wasserstoff weniger als das Alkoholmolekül (Aldehyd = al[cohol]-dehyd[rogenatus]). Die Gleichung für Versuch 1 lautet also:



Azetaldehyd ist eine farblose, erstickend riechende Flüssigkeit, die schon bei 220° siedet. Mit Wasser und Alkohol ist sie unbegrenzt mischbar. Den Molekülbau veranschaulichen die Formeln:



Rationelle Formel

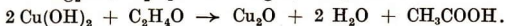
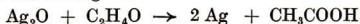


Bauformel

3. *Man fügt zu Silbernitratlösung etwas Natronlauge. Den entstehenden Silberoxydniederschlag löst man durch Zugabe von Ammoniaklösung. Erwärmt man diese Lösung mit Aldehyd, so entsteht metallisches Silber, das sich z.T. an der Wand als Silberspiegel abscheidet, z.T. in kolloider Form die Flüssigkeit dunkel färbt.*

4. Zu Kupfervitriollösung wird Natronlauge gebracht. Der entstandene Niederschlag von Kupfer-2-hydroxyd löst sich in Seignettesalzlösung mit tiefblauer Farbe. Erwärmt man diese „Fehlingsche Lösung“ genannte Flüssigkeit mit etwas Aldehyd, so scheidet sich rotes Kupfer-1-oxyd aus.
5. Fuchsinlösung, die durch schweflige Säure entfärbt worden war, nimmt bei Zugabe von Azetaldehyd ihre rote Farbe wieder an.

Azetaldehyd ist ein starkes Reduktionsmittel. Er zersetzt Fuchsin-schweflige Säure unter Rückbildung des roten Fuchsinfarbstoffes.



6. Gut gereinigtes Azetylen leitet man durch 50%ige Schwefelsäure, die etwas Quecksilberoxyd enthält und auf 70° erwärmt ist. Das abströmende Gas läßt man durch Wasser strömen. Dieses nimmt den Geruch des Azetaldehyds an und rötet Fuchsin-schweflige Säure.

Azetylen verbindet sich bei Gegenwart von Quecksilbersulfat, das katalytisch wirkt, mit Wasser zu Azetaldehyd. Dieser Aufbau des Aldehyds ist eine der modernen organischen Synthesen (Synthese hier in einem weiteren Sinne gemeint). Sie hat technisch große Bedeutung gewonnen, da der Azetaldehyd wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit als Ausgangsstoff für die Herstellung zahlreicher anderer Stoffe dienen kann.



7. In einem hohen Standzylinder gibt man zu einigen Kubikzentimetern Azetaldehyd 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Es tritt eine heftige Reaktion mit positiver Wärmetönung ein, wobei ein Herausspritzen nicht immer zu vermeiden ist. Die im Zylinder verbleibende Flüssigkeit hat einen anderen Geruch als Azetaldehyd und löst sich nicht wie dieser in Wasser. Man bringt etwas davon in ein Prüfglas, während man ein zweites mit Azetaldehyd beschickt. Zu beiden fügt man einige Siedesteinchen und taucht die Prüfgläser in warmes Wasser (50°): Azetaldehyd siedet, das Reaktionsprodukt dagegen nicht.

Aus Azetaldehyd entsteht bei Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe (konz. H_2SO_4) der Para-Azetaldehyd (Sdp. = 123°), dessen Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ oder $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ lautet. Azetaldehyd und Para-Azetaldehyd haben gleiches Atomzahlenverhältnis, aber verschiedenes Molekulargewicht. Sie sind polymere Stoffe (§ 31). Durch Polymerisation kann man auch zu einem geruchlosen, festen weißen Stoff, dem Meta-Azetaldehyd, gelangen, dessen Formel $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ ist. Die Größe des Moleküls ist nicht genau bekannt. Er kommt in Tablettenform als Metabrennstoff in den Handel. Beim Erhitzen vergast und sublimiert er, wobei er zum Teil zu Azetaldehyd zerfällt. Vollständig depolymerisieren kann man sowohl den Para- als auch den Meta-Azetaldehyd durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure.

Unter Polymerisation versteht man die Zusammenlagerung mehrerer gleicher Moleküle zu einem größeren Molekül. Polymere Stoffe haben gleiches Atomzahlenverhältnis, aber verschiedenes Molekulargewicht.

§ 166. Essigsäure

1. Führt man den Versuch 1 des vorigen Paragraphen mit Azetaldehyd aus, so findet ebenfalls Reduktion des Kupferoxyds statt. Der Prüfglasinhalt zeigt saure Reaktion.
2. Aussehen, Geruch und Dichte der Essigsäure werden festgestellt.
3. Eisessig wird im Eisenlöffel in der Flamme erhitzt; er brennt mit nicht leuchtender, wenig heißer Flamme.
4. Verdünnte Essigsäure läßt man auf Magnesiumband einwirken.
5. Man neutralisiert Essigsäure mit Natronlauge und Kalilauge und gewinnt die entstandenen Salze durch Eindampfen.
6. In verdünnter Essigsäure werden PbO und CuO gelöst (erwärmen!).

Aus Azetaldehyd erhält man durch Oxydation Essigsäure¹⁾: $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$.

Die in dieser Formel erscheinende einwertige Atomgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, oder auch $-\text{COOH}$ geschrieben, heißt Karboxylgruppe.



Auch bei den Versuchen 3 und 4 des vorigen Paragraphen bildet sich Essigsäure, die aber dort zu Salzen gebunden wird. Essigsäure entsteht ferner durch bakterielle Oxydation aus alkoholischen Flüssigkeiten und ist ein Nebenprodukt der Holzentgasung. Die größte Menge wird aber heute aus synthetischem Azetaldehyd gewonnen.

Wasserfreie Essigsäure erstarrt bei Abkühlung zu einer blättrigen, eisartigen Masse und heißt deshalb **Eisessig**. Wegen eintretender Unterkühlung muß man dabei stark unter den Smp., der $+16,6^\circ$ beträgt, abkühlen. In wäßriger Lösung ist Essigsäure (schwach) in Ionen gespalten (Tabelle in § 87). Ihre Salze, die in üblicher Weise hergestellt werden können, heißen **Azetate**. Da sie nur eine Reihe von Salzen bildet, muß sie einbasisch sein, ihr Molekül enthält nur 1 Säurewasserstoffatom. Es ist dies das Hydroxylwasserstoffatom der Karboxylgruppe.

Azetate sind z. B. das Natriumazetat $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, das grüne Kupferazetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das basische Kupferazetat (Grünspan) $\text{CH}_3\text{COOCu} \cdot \text{OH}$, das in Wasser lösliche Bleiazetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das wegen seines süßlichen Geschmacks (Gift!) auch Bleizucker heißt. Eine wäßrige Bleiazetatlösung nimmt noch Bleioxyd auf und enthält dann das basische Salz $\text{CH}_3\text{COOPb} \cdot \text{OH}$. Nur in Lösung bekannt ist ein basisches Aluminiumazetat: **essigsäure Tonerde**. Sie riecht, wie die Lösungen der entsprechenden Bleiverbindungen, nach Essigsäure, weil das Salz hydrolytisch zerfällt. Beim Aufbewahren wird essigsäure Tonerde schließlich un-

1) acétum (lat.) = Essig

wirksam, weil die Essigsäure abdunstet und so der hydrolytische Zerfall schließlich alle Moleküle erfaßt. Zurück bleibt Aluminiumhydroxyd. Essigsäure Tonerde verwendet man verdünnt (1 Eßlöffel auf 1 l Wasser) zu Umschlägen bei Entzündungen. Ihr medizinischer Wert ist umstritten. Auch benutzt man sie zum Wasserdichtmachen von Geweben (Wagenplanen, Zeltbahnen), deren Poren durch das bei der Hydrolyse entstehende Aluminiumhydroxyd verschlossen werden.

§ 167. Äthan

Im Gerät der Abb. 115 elektrolysiert man Natriumacetatlösung und sammelt das Anodengas in einem Gasometer. Es enthält, wie die Kalkwasserprobe zeigt, Kohlendioxyd. Läßt man das Gas zur Entfernung des CO_2 durch eine Röhre mit Natronkalk streichen, so bleibt ein Gas übrig, das beim Anzünden mit schwachleuchtender Flamme brennt. Seine Verbrennungsprodukte sind CO_2 und H_2O . Es enthält demnach Kohlenstoff und Wasserstoff. (Für kleinere Mengen genügt das Hofmannsche U-Rohr, Abb. 9.)

Bei der Elektrolyse von Natriumacetat zerfällt der an der Anode frei werdende Essigsäurerest in Kohlendioxyd und Äthan, C_2H_6 . Äthan ist ein farbloses, geruchloses, brennbares Gas (§ 150).

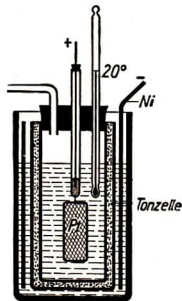
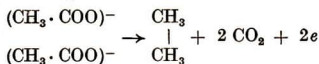
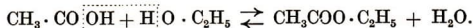


Abb. 115 Äthandarstellung

§ 168. Essigester

1. Im Destilliergerät erhitzt man wasserfreies Natriumacetat (20 g) mit Alkohol (20 cm^3) und konzentrierter Schwefelsäure (20 cm^3). Eine charakteristisch riechende Flüssigkeit, Essigester, destilliert über.
2. Im Prüfglas schüttelt man 3 cm^3 Essigester mit 10 cm^3 Wasser. Ein Teil des Esters löst sich. Gibt man zu der Lösung Kochsalz, so scheidet sich der Ester wieder aus. Alkohol wirkt auf Essigsäure ein nach der Gleichung:



Die Hydroxylgruppe des Alkohols verbindet sich mit dem Säurewasserstoffatom zu Wasser. Die Äthylgruppe bindet den Essigsäurerest. Der entstandene Stoff heißt Äthylacetat oder Essigsäureäthylester, kurz auch Essigester. Essigester ist eine farblose, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit, die in Wasser etwas löslich ist (8%) und aus dieser Lösung durch Kochsalz ausgesalzen werden kann. Essigester reagiert neutral und ist ein Nichtelektrolyt. Seine Bildung entspricht formal der Salzbildung durch Neutralisation. Er kann aber nicht als Salz angesprochen werden. Durch Einwirkung von

Wasser zerfällt der Essigester wieder. Seine Bildung ist deshalb ein umkehrbarer Vorgang und wird nach dem Massenwirkungsgesetz begünstigt, wenn man das gebildete Wasser entfernt. Dies geschah bei dem Versuch durch die hygroskopische Schwefelsäure. Essigester dient als Lösungsmittel.

Den Essigester können wir seinem chemischen Verhalten und seiner Zusammensetzung nach mit dem Äthylbromid und Äthylchlorid zusammensetzen. In allen drei Fällen haben wir es mit Verbindungen aus dem Alkoholrest Äthyl und einem Säurerest zu tun. Wir nennen die beiden anderen Stoffe deshalb auch **Ester**: Bromwasserstoffsäureäthylester und Chlorwasserstoffsäureäthylester.

§ 169. Äther

1. In dem Gerät der Abb. 116 erhitzt man ein Gemisch aus Alkohol (50 cm³) und konzentrierter Schwefelsäure auf 130–140° und läßt dann langsam Alkohol aus dem Hahntrichter zufließen. Die Vorlage steht dabei in Eiswasser. Das Destillat wäscht man mit Wasser im Scheidetrichter, trennt es vom Wasser und trocknet es mit entwässertem Kalziumchlorid. (Vorsicht!)

Aus Alkohol und Schwefelsäure entsteht Äthylschwefelsäure, C₂H₅HSO₄, die mit weiterem Alkohol unter Bildung von **Diäthyläther**, C₂H₅ · O · C₂H₅, – meist kurz **Äther** genannt – reagiert:

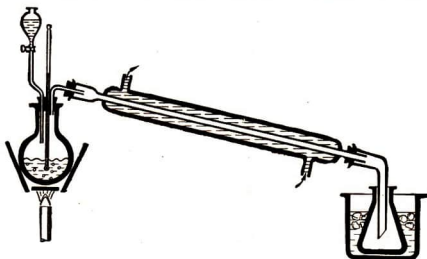
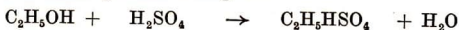


Abb. 116 Darstellung von Äthyläther



Abb. 117

2. Die Watte des Trichterrohres in Abb. 117 wird mit Äther befeuchtet. Nach kurzer Zeit kann man am Ende des Trichterrohres ein Flämmchen entzünden.
3. Ein Prüfglas mit 1–2 cm³ Äther taucht man in warmes (40°) Wasser. Der Äther siedet. An der Mündung kann man eine Ätherflamme entzünden.
4. Äther wird im Scheidetrichter mit Wasser geschüttelt. Die Flüssigkeiten mischen sich nicht. Das Wasser riecht nach dem Trennen nach Äther, und der Äther enthält, wie mit entwässertem Kupfervitriol (§ 160, Versuch 6) festzustellen ist, Wasser.

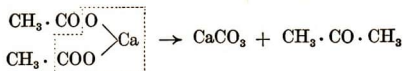
5. Ein Uhrglas benetzt man unten mit Wasser, setzt es auf ein Brettchen und gibt etwas Äther hinein. Bringt man den Äther durch Aufblasen eines Luftstromes zum raschen Verdunsten, dann friert das Glas am Brettchen fest (Verdunstungskälte).
6. Äther löst Jod, Fett, Harz.

Diäthyläther ist eine leichtbewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit, die bei 35° siedet und die Dichte 0,71 g/cm³ hat. 100 g Wasser lösen 7,5 g Äther. Äther löst ein wenig Wasser. Er verdunstet leicht, sein Dampf ist schwerer als Luft und leicht brennbar. (Vorsicht beim Arbeiten mit Äther! Nicht über freier Flamme erhitzen!) Äther dient vielfach als Lösungsmittel. Sein Dampf wirkt eingeatmet berauschend und ruft schließlich Bewußtlosigkeit hervor. Er wird zur Narkose verwendet.

§ 170. Azeton

1. In einem einseitig verschlossenen Eisenrohr wird Kalziumazetat kräftig erhitzt. Die entweichenden Dämpfe kühlt man in einem Liebigkühler und fängt das Destillat in einem Prüfglas auf, das in Eiswasser steht. Der Glührückstand braust mit Salzsäure unter Kohlendioxydentwicklung auf.
2. Das Destillat wird auf Brennbarkeit und Löslichkeit in Wasser untersucht.
3. In dem Destillat löst man Harz, Fett, Zelluloid, Azetatseide.

Kalziumazetat zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung:



zu Kalziumkarbonat, CaCO₃, und Azeton, CH₃ · CO · CH₃. Dieses ist im reinen Zustand eine wasserklare, brennbare Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt. Es dient als Lösungsmittel.

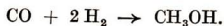
§ 171. Methanol

1. Führe die Versuche der §§ 160–162 und Versuch 1 in § 163 mit Methanol durch!
2. Man läßt wie beim Alkohol (§ 163, Versuch 2) Bromwasserstoff auf Methanol einwirken und leitet die Dämpfe in ein U-Rohr, das in einer Kältemischung steht.
3. Versuch 1 in § 168 mit Methanol.

Das Methanol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die mit blaßblauer Flamme verbrennt; Dichte = 0,79 g/cm³, Sdp. = 65°, Smp. = – 97°. Mit Wasser, Alkohol und Benzol mischt es sich in jedem Verhältnis. Die Mischbarkeit mit Benzin ist begrenzt. Die Summenformel des Methanols ist CH₄O. Es bildet bei Einwirkung von Natrium Natriummethylat, CH₃ONa, durch Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht Methylbromid, CH₃Br (Sdp. = 4,6°). Essigsäure liefert Essigsäuremethyl-ester, CH₃COO · CH₃, oder Methylazetat. Methanol ist in seinem chemi-

schen Verhalten also dem Alkohol ähnlich. Wir dürfen deshalb in seinem Molekül auch eine Hydroxylgruppe annehmen: CH_3OH . Man kann es vom Methan durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl herleiten und nennt es deshalb und wegen seiner Ähnlichkeit mit Alkohol auch **Methylalkohol**. Die einwertige Gruppe $-\text{CH}_3$ heißt Methyl. Den gewöhnlich als Alkohol schlechthin bezeichneten Stoff nennt man zur Unterscheidung dann Äthylalkohol. Um in der Technik Verwechslungen zu vermeiden, wird dort die Bezeichnung Methanol verlangt. Methanol ist nämlich viel giftiger als Äthylalkohol. Sein Genuß führt zur Erblindung und sogar zum Tod. Es ist im Brennspiritus als Vergällungsmittel enthalten. Das Vorkommen in den Produkten der Zersetzungsdestillation des Holzes und seine Flüchtigkeit hat ihm den Namen **Holzgeist** verschafft.

Seit 1923 stellt man Methanol in Deutschland synthetisch her. Mittasch fand damals, daß Kohlenoxyd sich in Gegenwart von Zinkoxyd als Katalysator bei 370° und 150 at durch Wasserstoff zu Methanol reduzieren läßt:



§ 172. Formaldehyd

1. *Versuch 1 des § 165 mit Methanol führt zur Bildung von Formaldehyd.*
2. *Ein Becherglas beschickt man mit wenig Methanol, erwärmt es und taucht in den Luftraum eine vorher ausgeglühte Platinspirale. Die Spirale fängt an zu glühen, der Geruch nach Formaldehyd tritt auf.*

Oxydation von Methanol führt zu **Formaldehyd**, dessen Formel CH_2O oder $\text{H} \cdot \text{CHO}$ ist. Sein Molekül enthält wie das des Azetaldehyds die einwertige

Gruppe $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, die **Aldehydgruppe** heißt. Formaldehyd ist ein Gas

(Sdp. -22°) mit stechendem Geruch, der an den des Azetaldehyds erinnert. Technisch stellt man Formaldehyd durch katalytische Oxydation von Methanol her. Im Handel erhält man eine 40%ige Lösung unter dem Namen **Formalin**.

3. *Versuche 3, 4, 5 des § 165 mit Formalin.*
4. *In Formalin bildet sich beim Aufbewahren ein weißer Niederschlag.*

Formaldehyd ist ein Reduktionsmittel wie Azetaldehyd, dem er chemisch recht ähnlich ist. Er polymerisiert sich leicht zu festem weißem **Paraformaldehyd** (Versuch 4), dessen Molekül aus mindestens drei, wahrscheinlich aber wesentlich mehr Formaldehydmolekülen aufgebaut ist. Paraformaldehyd gibt bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Depolymerisation etwas Formaldehyd ab (Geruch!). Beim Erwärmen zerfällt er vollständig. Die leichte Polymerisierbarkeit des Formaldehyds spielt heute eine große Rolle in der Kunststoffherstellung.

5. Zu 10 cm³ Formalin fügt man 1 cm³ Hühnereiweiß. Es gerinnt sofort.

Formaldehyd bringt Eiweiß zum Gerinnen und ist deshalb ein Gift für Lebewesen aller Art. Man benutzt ihn als Desinfektionsmittel (Entseuchungsmittel) z. B. für Krankenzimmer. Zu diesem Zweck verdampft man in dem betreffenden Raum Formalin.

§ 173. Ameisensäure

1. Oxydation von Methanol mit Chromsäure liefert ein saures Destillat.

2. Versuche 2–6 des § 166 mit Ameisensäure.

Die nächste Oxydationsstufe des Methanols nach dem Formaldehyd ist die

Ameisensäure, $\text{HC}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, deren Salze **Formiate**¹⁾ heißen. Sie ist einbasisch

wie die Essigsäure, und ihr Molekül enthält ebenfalls die einwertige Carboxylgruppe. Reine Ameisensäure ist eine farblose, scharf riechende Flüssigkeit, die auch in Lösung stark saure und ätzende Wirkung hat. Mit den Alkoholen bildet sie Ester: Ameisensäuremethylester, $\text{HCOO} \cdot \text{CH}_3$; Ameisensäureäthylester, $\text{HCOO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

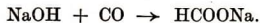
Auch in der Natur kommt diese Säure vor, allerdings immer nur in sehr geringen Mengen. Sie ist das Gift der Waldameisen, der Bienen und Wespen; sie findet sich in den Brennhaaren der ProzeSSIONsspinnerraupe, in den Nesselkapseln der Quallen und vieler Polypen, sie ist das schmerzzerregende Gift der Brennesselhaare.

3. Spaltung durch konzentrierte Schwefelsäure s. § 147, Versuch 3.

Konzentrierte Schwefelsäure spaltet aus der Ameisensäure durch Wasserentzug Kohlenoxyd ab:



Technisch stellt man durch Einleiten von Kohlenoxyd (Generatorgas, § 147) in heiße Natronlauge (120°) Natriumformiat her und gewinnt daraus die freie Säure durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure:



§ 174. Zusammenfassung. Technische Synthesen

Die Zusammensetzung eines organischen Stoffes ermittelt man mit Hilfe der Elementaranalyse. Führt man dann noch eine Molekulargewichtsbestimmung durch, so läßt sich die Summenformel angeben. Aus dem chemischen Verhalten kann man auf den Bau des Moleküls Schlüsse ziehen und die Bau- oder Strukturformel aufstellen, deren Wesenszüge sich auch in der einfacher zu schreibenden rationellen Formel widerspiegeln.

1) fórmica (lat.) = Ameise

Überblick über die in §§ 160–173 behandelten organischen Stoffe

Kohlenwasserstoffe	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Salze
C_2H_4 C_2H_6	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	$\text{H} \cdot \text{CHO}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$	$\text{H} \cdot \text{COOH}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	$\text{H} \cdot \text{COONa}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$ u. a.
Ester anorganischer organischer Säuren		Äther		Azeton
CH_3Cl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ CH_3Br $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{H} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$ $\text{H} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	

Das chemische Verhalten der betrachteten Stoffe führte zur Kennzeichnung einer Reihe neuer **Atomgruppen**:

Methylgruppe — CH_3	Karboxylgruppe — CO
Äthylgruppe — C_2H_5	Karboxylgruppe — COOH .
Aldehydgruppe — CHO	

Von den besprochenen Reaktionen haben großtechnische Bedeutung:

1. die Methanolsynthese (§ 171),
2. die Azetaldehydsynthese (§ 165),
3. die Formiatsynthese (§ 173),
4. die Polymerisation des Formaldehyds (§ 172),
5. die katalytische Oxydation des Methanols (§ 172),
6. die katalytische Oxydation des Azetaldehyds (§ 166).

Aufgaben

1. Gib Beispiele für die gewerbliche Verwendung von Alkohol!
2. Liebig erhielt bei der Elementaranalyse von 0,533 g Gallussäure 0,969 g CO_2 und 0,172 g H_2O . Berechne daraus das Atomzahlenverhältnis C : H : O wie in § 161 angegeben! Suche das einfachste, möglichst ganzzahlige Verhältnis zu ermitteln, indem du nacheinander für 1, 2, 3, ... einsetzt! Wie lautet danach die einfachste Summenformel der untersuchten Säure?
3. In dem in § 162 beschriebenen Gerät verdrängten 0,065 g Benzol 20 cm³ Luft von 18°/744 mm Hg. Wie groß ist das Molekulargewicht?
4. In welchen anorganischen Verbindungen kommen Hydroxylgruppen als Bausteine des Moleküls vor? Wie verhalten sich diese Verbindungen bei der elektrolytischen Dissoziation? Vergleiche damit die Alkohole!

5. Gib Beispiele für Polymerie aus der anorganischen Chemie an!
6. Vergleiche den Heizwert von Spiritus und Metabrennstoff!
7. In welchem Verhältnis muß man Essigessenz (80%ige Essigsäure) mit Wasser verdünnen, um einen 5%igen Speiseessig zu erhalten?
8. Vergleiche das Litergewicht des Ätherdampfes mit dem der Luft (§ 169)!
9. Liebig sagt in seinen „Biographischen Aufzeichnungen“ (herausgegeben von K. Esselborn, Gießen 1926) mit Bezug auf die organischen Verbindungen: „... ich sah sehr bald, daß aller Fortschritt in der organischen Chemie wesentlich von ihrer (d. h. der Elementaranalyse) Vereinfachung abhängig sei; denn man hat es in ihrem Gebiet nicht mit verschiedenartigen Elementen, die sich in ihren Eigentümlichkeiten erkennen lassen, sondern immer mit denselben Elementen zu tun, deren Verhältnis und Anordnung die Eigenschaften der organischen Verbindungen bestimmt. Was in der anorganischen Chemie eine Reaktion war, mußte in der organischen eine Analyse sein.“ Versuche, diese Sätze zu verstehen und durch Beispiele zu erläutern!

XIV. Das chemische Verhalten der Kohlenwasserstoffe

A. Kettenkohlenwasserstoffe

§ 175. Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe

1. In einem bedeckten Standzylinder oder besser in einer Gasbürette (Abb. 44) schüttelt man Methan, Äthan, Äthylen und Azetylen mit Bromwasser. Bei den beiden ersten Versuchen ist keine Veränderung festzustellen. Beim dritten und vierten wird das Bromwasser entfärbt, während die Gase verbraucht werden.
2. In einer Waschflasche leitet man durch einige Kubikzentimeter Brom einen Strom von Äthylen, bis das Brom verbraucht ist. In der Waschflasche befindet sich dann eine ölige, bräunliche Flüssigkeit, die beim Waschen mit Natronlauge farblos wird. Das gleiche führt man mit Azetylen durch. Sollte die Reaktion nicht recht in Gang kommen, dann hilft man durch Belichten nach.

Äthylen und Azetylen verbinden sich leicht mit Brom zu Äthylenbromid und Azetylentetrbromid. Auch entsprechende Chlorverbindungen lassen sich darstellen:

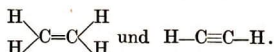


Die Vereinigung nennt man eine **Anlagerung** oder **Addition**. Methan und Äthan, wie überhaupt die Methankohlenwasserstoffe, können Halogen nicht addieren. Wegen dieses Verhaltens hat man Äthylen und Azetylen als ungesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Im Gegensatz dazu nennt man die Glieder der Methanreihe gesättigte Verbindungen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren Halogene.

Man will aber mit der Bezeichnung „ungesättigt“ nicht sagen, daß in den Molekülen dieser Stoffe freie Wertigkeiten vorhanden sind. Denn diese Stoffe sind ja beständig, während sich Atomgruppen mit freien Valenzen ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) als unbeständig erweisen und frei nicht ohne weiteres hergestellt

werden können. Vielmehr nimmt man an, daß doppelte und dreifache Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen bestehen können und daß an diesen Atomen durch Übergang der mehrfachen in die einfache Bindung bei der Addition die erforderlichen Wertigkeiten frei werden. Die Bauformeln für Äthylen und Azetylen sind also:



Man stellt sich vor, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, in dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom sich befindet (van't Hoff und Le Bel, 1874). Nur bei dieser Anordnung sind nämlich alle vier Wertigkeiten vollkommen gleichwertig. Abb. 118 und 119 zeigen den Bau des Methan- und Äthanmoleküls auf Grund dieser Vorstellung.

Wenn zwischen zwei Kohlenstoffatomen zweifache oder dreifache Bindung herrscht, dann bedeutet das eine Änderung der ursprünglichen Richtung dieser Bindekräfte. Infolgedessen herrscht in dem Molekül ein Spannungszustand, der die leichte

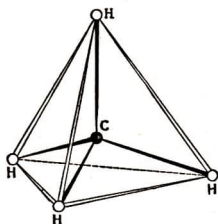


Abb. 118 Strukturmodell des Methans

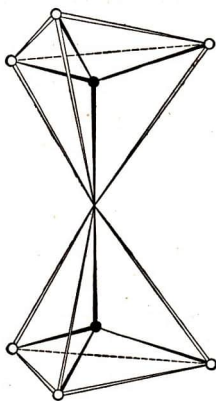


Abb. 119 Strukturmodell des Äthans

Lösung der Mehrfachbindung bei der Addition verständlich macht und auch die endotherme Natur des Azetylens erklärt.

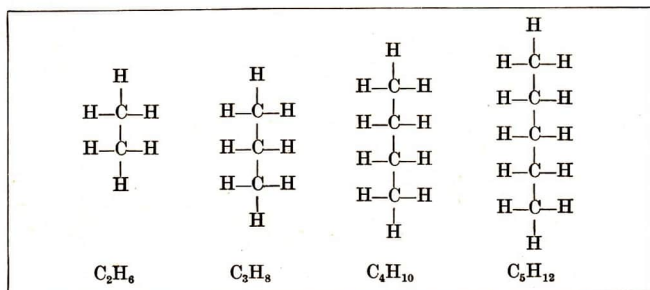
An die drei einfachsten Kohlenwasserstoffe CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 schließen sich jeweils Reihen von weiteren Verbindungen an, in denen sich jedes Glied von dem vorhergehenden durch den Mehrgehalt einer CH_2 -Gruppe unterscheidet. Man nennt solche Zusammenstellungen **homologe Reihen**. Für jede Reihe läßt sich die Zusammensetzung ihrer Glieder durch eine allgemeine Formel wiedergeben. Die schon in § 150 angeführte **Methanreihe** hat die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Das Äthylen ist das Anfangsglied einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, die man **Olefine** nennt. Ihre allgemeine Formel ist C_nH_{2n} .

An das Azetylen schließt sich eine Kohlenwasserstoffreihe mit der Formel C_nH_{2n-2} an. Diese allgemeine Summenformel kommt auch Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen, den sogenannten **Diolefinen**, zu. Von diesen hat das **Butadien** C_4H_6 ($CH_2=CH-CH=CH_2$) technische Bedeutung zur Herstellung des synthetischen Kautschuks erlangt.

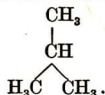
§ 176. Kohlenstoffkette. Isomerie

Die in § 175 entwickelte Vorstellung von dem Bau der Kohlenwasserstoffmoleküle führt zur Annahme einer **kettenförmigen Anordnung** der Kohlenstoffatome, wie dies in den folgenden Bauformeln zum Ausdruck kommt.



Es ist eine besondere Eigenschaft des Kohlenstoffs, daß seine Atome einander fest binden und daß sehr viele solcher Atome zusammentreten können. Von anderen Grundstoffen kennt man das nur in sehr beschränktem Umfange, z. B. beim Silizium. Im Gegenteil, wo Bindungen gleicher Atome auftreten, wie z. B. bei Ozon oder den Peroxyden, da sind sie nie besonders fest. Die sehr große Zahl der organischen Verbindungen, von denen ein wesentlicher Teil nur aus wenigen Atomarten aufgebaut ist, erklärt sich aus dieser Fähigkeit des Kohlenstoffatoms.

Die für Butan, C_4H_{10} , oben angeschriebene Bauformel stellt nicht die einzig denkbare Anordnung der Atome dar. Denkbar ist auch folgende Formel:

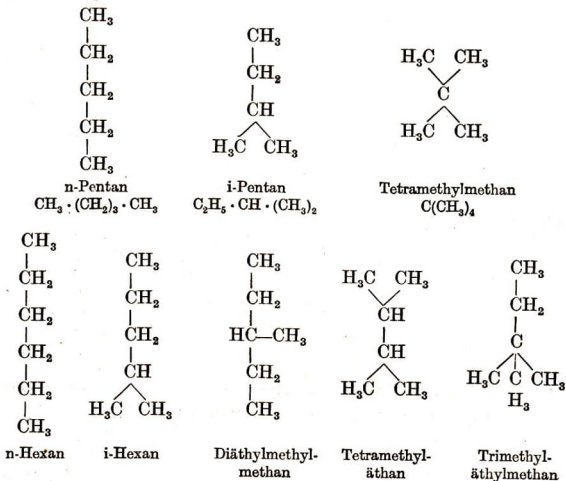


Nun sind in der Tat zwei Stoffe bekannt geworden, die beide die Formel C_4H_{10} haben, aber verschiedene Eigenschaften aufweisen. Dem einen schreibt

man die einfache Kettenformel zu: **Normalbutan**, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$, (Sdp. + 1°), dem anderen die verzweigte Kette: **Isobutan**, $\text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_3$, (Sdp. - 17°). Die beigeschriebenen rationellen Formeln lassen erkennen, daß die Abweichung im Bau auch hierin zur Geltung gebracht werden kann. Man nennt die eben beschriebene Erscheinung **Isomerie**.

Isomere Stoffe haben gleiche Summenformel, aber verschiedenen Molekülaufbau.

Beim Pentan, C_5H_{12} , kennt man drei, beim Hexan, C_6H_{14} , fünf Isomeriefälle. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Zahl der möglichen Isomeren stark zu.



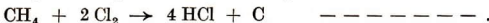
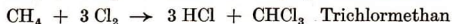
§ 177. Halogenabkömmlinge der gesättigten Kohlenwasserstoffe

1. Eine Methanflamme brennt in einem mit Chlorgas gefüllten Zylinder unter Rußen und Chlorwasserstoffbildung.
2. Von zwei Standzylindern füllt man den einen mit Chlor, den anderen mit Methan und stülpt sie aufeinander. Durch mehrfaches Umdrehen mischt man die Gase, trennt dann die Zylinder wieder und verschließt sie mit Glasplatten. (Helle Beleuchtung dabei vermeiden!) Der eine Zylinder wird mit der Mündung an die Flamme gehalten. Der Inhalt explodiert, Rußwolken treten auf, und Chlorwasserstoff ist zu beobachten. Den anderen Zylinder hebt man im zerstreuten Tageslicht auf. Das Chlor verschwindet allmählich, der Inhalt ist nicht mehr entzünd-

bar. Chlorwasserstoff ist festzustellen, und bei aufmerksamer Beobachtung sieht man kleine Öltröpfchen.

3. In ein Prüfglas bringt man 10 cm³ Hexan und fügt etwas Brom hinzu. Belichtet man stark (Sonne oder 500-Watt-Lampe), dann tritt eine heftige Reaktion ein. Bromwasserstoff entweicht, und die Flüssigkeit wird farblos. Nun werden weiter kleine Mengen Brom gebunden, bis nach einigen Minuten Stehens keine Entfärbung mehr eintritt. Die rote Flüssigkeit wäscht man, um Brom und Bromwasserstoff zu entfernen, mehrmals mit verdünnter Natronlauge, dann zweimal mit warmem Wasser, trennt die Flüssigkeiten im Scheidetrichter und trocknet mit Kalziumchlorid. Es ist eine farblose Flüssigkeit entstanden, die schwerer als Wasser ist und einen kennzeichnenden Geruch besitzt. Sie enthält Brom (Beilsteinprobe! § 163, Versuch 3).

Auch gesättigte Kohlenwasserstoffe reagieren mit Halogenen. Licht fördert den Vorgang. Dabei wird Halogenwasserstoff frei, und es entstehen Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe. Der Vorgang ist aber grundlegend verschieden von der in § 175 beschriebenen Addition von Halogen durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Hier findet keine Anlagerung von Halogen statt, sondern eine Ersetzung (Substitution) von Wasserstoff durch Halogen. Da der verdrängte Wasserstoff gleichzeitig Halogen bindet, ist die doppelte Menge dieser Stoffe notwendig wie bei der Addition, wenn man gleichviel Halogenatome in das betreffende Molekül einführen will. Beim Methan können sich folgende Reaktionen abspielen:



In das Molekül eines gesättigten Kohlenwasserstoffes kann Halogen durch Substitution von Wasserstoffatomen aufgenommen werden.

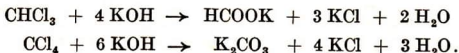
Die direkte Substitution führt meist zu Gemengen von Halogenderivaten. Rein stellt man sie deshalb technisch im allgemeinen auf anderen Wegen dar. Das Monochlormethan ist identisch mit dem aus Methanol und Chlorwasserstoff zu gewinnenden Ester: Methylchlorid. Die entsprechende Bromverbindung ist das Methylbromid (§ 171). Trichlormethan ist unter dem Namen Chloroform käuflich. Man stellt es her durch Einwirken von Chlorkalk auf Äthylalkohol, wobei sich eine verwickelte Reaktion abspielt. Tetrachlormethan heißt auch Tetrachlorkohlenstoff oder kurz Tetra. Es wird durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff gewonnen.

Man hat nur ein Monochlormethan erhalten können. Die 4 Wasserstoffatome des Methans müssen also gleichwertig sein und auch gleichartig angeordnet sein.

Diese Tatsache bestätigt die in § 175 entwickelte Vorstellung des tetraedrischen Aufbaus.

4. *Aussehen, Geruch, Brennbarkeit, Dichte, Siedepunkt und Lösefähigkeit von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff werden festgestellt.*
5. *Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff erwärmt man mit alkoholischer Kalilauge. Weiße Stoffe scheiden sich aus.*
6. *In Standzylindern, in denen man einige Tropfen Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff zur Verdunstung gebracht hat, läßt man ein Leuchtgasflämmchen brennen. In beiden Fällen tritt ein eigentümlich fauliger Geruch (Vorsicht!) auf.*

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sind farblose, süßlich riechende Flüssigkeiten, die leicht verdunsten (Sdp. 61° bzw. 77°). Sie sind schwerer als das Wasser (1,488 g/cm³; 1,594 g/cm³) und mischen sich nicht damit. Man kann sie nicht entzünden. Sie sind gute Lösungsmittel für Jod, Fett u. a. Durch alkoholische Kalilauge werden sie zersetzt. Aus Chloroform entsteht Kaliumformiat; dieser Beziehung zur Ameisensäure verdankt das Chloroform seinen Namen. Aus Tetrachlorkohlenstoff und Kalilauge entsteht Kaliumkarbonat neben Kaliumchlorid und Wasser:



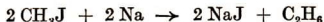
Brennt eine Flamme in den Dämpfen der beiden Stoffe, so entstehen kleine Mengen des äußerst giftigen **Phosgens**, COCl_2 .

Chloroform verwendet man als Lösungsmittel und in der Medizin zur **Narkose**. Die Chloroformnarkose wurde von dem englischen Arzt Simpson in Edinburgh 1847 zuerst benutzt (vgl. § 169). Das Chloroform haben Liebig und Soubeiran gleichzeitig (1831) und unabhängig voneinander entdeckt.

Tetrachlorkohlenstoff dient vielfach an Stelle des feuergefährlichen Benzins als Fettlösungsmittel (manche Fleckenwasser enthalten CCl_4). Seine Dämpfe sind giftig. In Handfeuerlöschern verwendet man ihn zum Löschen von Benzin- und Ölbränden. Er leitet den elektrischen Strom nicht und kann deshalb zur Brandbekämpfung in elektrischen Anlagen (z. B. bei Ölschalterbränden) benutzt werden. In geschlossenen Räumen ist dabei Bedacht darauf zu nehmen, daß die Dämpfe des Tetrachlorkohlenstoffs giftig sind und daß bei Berührung mit der offenen Flamme auch das hochgiftige Phosgen (Versuch 6) entstehen kann.

Dem Chloroform entsprechen **Bromoform**, CHBr_3 , und **Jodoform**, CHI_3 , die beide medizinische Bedeutung haben. Jodoform ist ein starkriechendes gelbes Pulver, das zur Wunddesinfektion gebraucht wird. Aus Azetylen-tetrachlorid erhält man durch Abspaltung von HCl das **Trichloräthylen**, C_2HCl_3 , kurz „Tri“ genannt. Es ist ein heute viel beliebtes Lösungsmittel, dessen Dämpfe aber recht giftig sind. Ein Abkömmling des Äthans ist das feste **Hexachloräthan**, C_2Cl_6 . Es hat als Mottenbekämpfungsmittel Bedeutung.

Die einfach substituierten Jodabkömmlinge haben große wissenschaftliche Bedeutung. Läßt man z. B. Natrium auf Methyljodid einwirken, so entsteht Äthan. Aus Methyljodid und Äthyljodid entsteht Propan neben Äthan und Butan:



Auf diese Weise lassen sich die Kohlenwasserstoffe nacheinander synthetisch aufbauen.

§ 178. Überblick über die wichtigsten Abkömmlinge der Kettenkohlenwasserstoffe

Die Kettenkohlenwasserstoffe nennt man auch *aliphatische*¹⁾ Kohlenwasserstoffe. Einwertige Reste dieser Kohlenwasserstoffe, wie z. B. das Methyl, $-\text{CH}_3$, und das Äthyl, $-\text{C}_2\text{H}_5$, heißen *Alkyle*.

Halogenabkömmlinge leiten sich von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung von Wasserstoffatomen ab, von ungesättigten durch Anlagerung.

Das Methanol kann als Methan aufgefaßt werden, in dem ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Äthylalkohol leitet sich vom Äthan auf die gleiche Weise ab. Entsprechend kennt man Hydroxylabkömmlinge auch von den übrigen Kohlenwasserstoffen. Beispiele: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} = \text{Propylalkohol}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ oder $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} = \text{Isoamylalkohol}$ (im Fuselöl enthalten). Tritt die OH-Gruppe nicht an ein endständiges C-Atom, sondern an ein mittelständiges, so entstehen sekundäre oder tertiäre Alkohole. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, sekundärer Propylalkohol, ist isomer mit dem oben erwähnten. Vom Isobutan leitet sich der *tertiäre Butylalkohol*, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}(\text{OH})$, ab. Es können auch zwei oder mehr OH-Gruppen in das Molekül eintreten. Dann spricht man von *mehrwertigen Alkoholen*. Beispiel: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ oder $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} = \text{Glykol}$ (Gefrierschutzmittel für Autokühler); $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ oder $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} = \text{Glyzerin}$ ²⁾.

Knetet man Glyzerin mit Bleioxyd, so erhält man einen Kitt, der nach einigen Stunden erhärtet. Es bildet sich Bleiglyzerinat, eine dem Natriumäthylat entsprechende Verbindung.

Aliphatische Alkohole bauen sich aus dem Rest eines Kettenkohlenwasserstoffes und einer oder mehreren Hydroxylgruppen auf. Alkohole bilden Metallverbindungen: *Alkoholate*.

Oxydation primärer Alkohole führt durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen zunächst zu einem Aldehyd.

Aldehyde enthalten die einwertige Gruppe $-\text{CHO}$, die an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist. Sie sind meist starke Reduktionsmittel und polymerisieren sich leicht.

Ein ungesättigter Aldehyd ist das vom Äthylen sich ableitende *Akrolein*, $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CHO}$. Es entsteht bei starkem Erhitzen von Fett und besitzt einen unerträglichen Geruch.

1) aloiphé (griech.) = Fett

2) glykýs und glykerós (griech.) = süß

Aus sekundären Alkoholen entstehen durch Oxydation Ketone, z. B. aus $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ das $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Azeton oder Dimethylketon. Ein gemischtes Keton ist das Methyläthylketon: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Ketone sind durch die Gruppe $=\text{CO}$ ausgezeichnet, die zwei Kohlenwasserstoffreste verbindet.

Weiteroxydation eines Aldehyds liefert eine Säure. Die CHO-Gruppe nimmt ein Sauerstoffatom auf und geht in die COOH-Gruppe über. Es gibt noch anders gebaute organische Verbindungen, die ebenfalls Säurenatur haben (s. § 186). Die hier betrachteten nennt man deshalb **Karbonsäuren**. An die Essigsäure reiht sich die **Propionsäure**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Die **Buttersäure**, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, findet sich in der ranzigen Butter und im zersetzten Schweiß. Sie hat einen äußerst durchdringenden üblen Geruch.

Karbonsäuren enthalten die **Karboxylgruppe** $-\text{COOH}$ an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden. Das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe ist ein Säurewasserstoffatom.

Wirken anorganische oder organische Säuren auf Alkohole ein, so entstehen Ester, während sich zugleich Wasser bildet. Die Ester der einfachen Karbonsäuren sind wohlriechende Flüssigkeiten, die in der Natur weit verbreitet sind. Sie werden künstlich bereitet und vielfach zur Nachahmung von Fruchtaroma benutzt; in der Praxis heißen sie oft fälschlich Äther (Fruchtäther). $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, **Amylacetat**, riecht nach Birnen und Bananen. $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, **Buttersäureäthylester**, ist in der Ananas enthalten. $(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$, **Buttersäureglyzerinester**, ist ein Bestandteil der frischen Butter.

Ester bauen sich aus Alkoholrest und Säurerest auf.

§ 179. Mehrbasische Säuren

Die **Oxalsäure**, $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$, ist eine zweibasische Säure. Ihr saures Kaliumsalz, $\text{COOK} \cdot \text{COOH}$, findet sich im Sauerklee, Sauerampfer und im Rhabarber (hier vor allem im Blatt). Die Säure und ihre löslichen Salze sind starke Gifte. Das fast unlösliche Kalziumoxalat trifft man kristallisiert oft in Pflanzenzellen. Auch im Harn ist es enthalten. Saures Kaliumoxalat, auch **Kleesalz** genannt, benutzt die Hausfrau zum Entfernen von Rostflecken. Bei seiner Verwendung ist Vorsicht geboten wegen seiner Giftigkeit und weil es das Gewebe angreift. Andere zweibasische Säuren sind die **Malonsäure**, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, und die **Bernsteinsäure**, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

In der Milch bildet sich durch bakterielle Zersetzung des Milchzuckers die **Gärungsmilchsäure**. Sie hat die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$. Danach hat sie gleichzeitig Alkohol- und Säurenatur. Solche Stoffe nennt man **Oxysäuren**. Die isomere Fleischmilchsäure findet sich im Muskel als Abbaustoff von Kohlenhydrat. Ihre Anhäufung bewirkt die Ermüdungserscheinungen. In der Ruhe wird sie durch Oxydation entfernt, wodurch die Ermüdung aufhört. **Apfelsäure**, Mono-Oxybernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, tritt in unreifen Äpfeln, Vogelbeeren, Johannisbeeren u. a. auf.

Weinsäure, Dioxybernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, ist frei und in Form ihres sauren Kaliumsalzes, $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOK}$ (Weinstein), ein Bestandteil der Trauben und anderer Früchte. Ihre Salze heißen **Tartrate**. Das Kalium-Natrium-Tartrat, $\text{COOK} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COONa}$, **Seignettesalz**, dient zur Bereitung der Fehlingschen Lösung (§ 165). Bei ihrer Herstellung bildet das Kupferhydroxyd mit dem Seignettesalz ein lösliches Alkoholat: $\text{COOK} \cdot (\text{CHO})_2\text{Cu} \cdot \text{COONa}$. Eine dreibasische Oxysäure ist die **Zitronensäure**: $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Sie kommt vor in Zitronen, Apfelsinen, Preiselbeeren, Stachelbeeren und anderen Früchten.

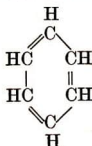
B. Ringkohlenwasserstoffe

§ 180. Benzol

Bei der Entgasung der Steinkohle bildet sich Benzol, das sich teils in Teer vorfindet, teils dampfförmig dem Leuchtgas beigemischt ist und aus ihm ausgeschieden wird. Aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung folgt die Formel C_6H_6 . Sie paßt in keine der bisher besprochenen Reihen von Kohlenwasserstoffen.

- Aussehen, Geruch, Dichte, Siedepunkt und Löslichkeit in Wasser, Benzin und Alkohol werden festgestellt. Man verbrennt eine kleine Menge und weist in den Verbrennungsgasen CO_2 und H_2O nach. Man prüft die Lösefähigkeit (mit Jod, Harz, Fett, Drachenblutharz, Kautschuk).*
- Schüttelt man Benzol mit Bromwasser, so findet keine Entfärbung statt.*

Benzol ist eine farblose Flüssigkeit, die leicht verdunstet und aromatischen Geruch besitzt. Sdp. = 80° , Smp. = $5,5^\circ$, Dichte = $0,879 \text{ g/cm}^3$. Benzol brennt mit stark rußender Flamme (Heizwert: Tab. in § 155) und ist ein gutes Lösungsmittel für viele Stoffe. In Benzinbenzolgemischen kann man es mit Drachenblutharz nachweisen, das sich in Benzin nicht, in Benzol dagegen mit roter Farbe löst. Nach seiner Formel könnte man vermuten, daß Benzol ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist. Sein Verhalten gegen Bromwasser ist aber anders, als wir es bei den bisher besprochenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen kennengelernt haben. Der Molekülbau des Benzols ist von Kekulé geklärt worden, der 1865 seine berühmte Benzolformel aufstellte, die heute noch Bedeutung hat. Kekulé nahm eine ringförmige Verteilung der C-Atome an mit abwechselnden Doppelbindungen (Formel 1).



1.



2.

Der Einfachheit halber zeichnet man in Bauformeln nur das Sechseck (Formel 2), das man aus Raumgründen etwas in die Länge streckt, ohne damit eine Unsymmetrie des Moleküls andeuten zu wollen. Jedes Eck dieses „Ringes“ hat man sich mit einem C-Atom und einem H-Atom besetzt zu denken.

Kekulé wurde am 7. September 1829 in Darmstadt geboren. Er lehrte in Heidelberg (1856 bis 1858), Gent (1858—1865) und Bonn, wo er am 13. Juli 1896 starb. Sein Verdienst ist der Ausbau der Valenzlehre (insbesondere der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs), deren Grundlagen der Deutsche Kolbe und der Engländer Frankland gelegt hatten.

§ 181. Ringkohlenwasserstoffe

Im Steinkohlenteer finden sich neben dem Benzol noch andere Kohlenwasserstoffe, so das **Toluol** oder **Methylbenzol**, $C_6H_5 \cdot CH_3$, in dem ein H-Atom des Benzols durch die Methylgruppe ersetzt ist, und das **Xylol** oder **Dimethylbenzol**, $C_6H_4(CH_3)_2$, das zwei solche Methylgruppen aufweist.

Naphthalin, $C_{10}H_8$, und **Anthrazen**, $C_{14}H_{10}$, sind ebenfalls Bestandteile des Steinkohlenteers. Ihr Molekülbau weist 2 bzw. 3 Kohlenstoffringe auf.

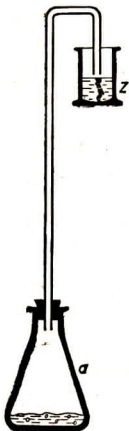
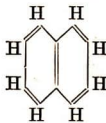
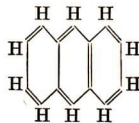


Abb. 120
Darstellung
von Brombenzol



Naphthalin



Anthrazen

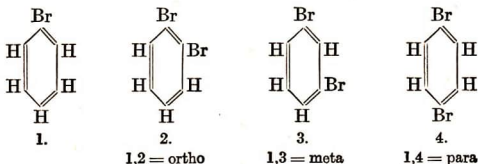
Toluol und Xylol sind Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, der dem des Benzols ähnelt. Naphthalin und Anthrazen sind feste Stoffe. Das Naphthalin bildet weiße, blättrige, schuppige Kristalle von eigenartigem Geruch; es vergast und sublimiert leicht. In Form von Kugeln dient es vielfach als Mottenbekämpfungsmittel, doch soll es in reiner Form ohne Wirkung sein (vgl. § 182).

Man nennt Benzol und die von ihm abgeleiteten Kohlenwasserstoffe auch **aromatische Kohlenwasserstoffe**.

§ 182. Halogenabkömmlinge. Isomerie

In das Kölbchen der Abb. 120 gibt man 5 cm^3 Benzol und dazu etwa 1 g Eisenfeilspäne. Dann setzt man 4 cm^3 Brom zu und verschließt mit Stopfen und Ableitungsrohr, das auf das Wasser in dem hochgestellten Zylinder führt. Wenn die Reaktion nicht gleich einsetzt, erwärmt man, wird sie zu heftig, dann kühlt man den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser. Bromwasserstoff entweicht, der sich in dem Wasser des Zylinders löst. Die erhaltene Flüssigkeit wäscht man mit etwas Natronlauge, dann mehrmals mit Wasser, trennt im Scheidetrichter und trocknet mit Kalziumchlorid.

Brom wirkt auf Benzol bei Gegenwart eines Überträgers (Fe) substituierend ein. Es entsteht **Monobrombenzol**, C_6H_5Br , eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, und daneben festes **Dibrombenzol**, $C_6H_4Br_2$.



Die Zählung fängt mit 1 beim wichtigsten Substituenten an und wird rechts und links herum fortgeführt.

Formel 1 gibt den Bau des Monobrombenzols wieder. Da alle 6 H-Atome des Benzols, wie man nachgewiesen hat, völlig gleichwertig sind, gibt es keine Isomere. Anders beim Dibrombenzol. Theoretisch sind hier drei verschiedene Stoffe zu erwarten, wie die Formeln 2, 3 und 4 andeuten. Die Stellung kann benachbart sein: 1,2- oder **Orthostellung**; die Br-Atome können durch ein H-Atom getrennt sein: 1,3- oder **Metastellung**, und sie können einander gegenüberstehen: 1,4- oder **Parastellung**. Die Stoffe werden entsprechend benannt, z. B. 1,2-Dibrombenzol oder *o*-Dibrombenzol (gelesen: Einszweidibrombenzol bzw. Orthodibrombenzol).

Selbstverständlich stehen auch Atome an den Plätzen, 2,3 oder 3,4 oder 4,5 oder 5,6 oder 6,1 in Orthostellung usw., da die 6 H-Atome des Benzols völlig gleichwertig sind und deshalb die Numerierung bei jedem von ihnen begonnen werden kann. Dieser Gleichwertigkeit wird die Kekulé'sche Benzolformel nicht ganz gerecht. Man muß weiterdenn annehmen, daß die doppelten Bindungen im Molekül nicht festliegen, sondern oszillieren¹⁾. Bessere Übereinstimmung ergibt sich aus räumlichen Formeln, doch lassen sich diese zu schwer übersehen und handhaben. Von dem in § 181 erwähnten Xylol gibt es dementsprechend auch drei Isomere: *o*-, *m*- und *p*-Dimethylbenzol.

Die Dibrombenzole sind alle drei hergestellt worden. Bei obigem Versuch entsteht neben Monobrombenzol etwas festes weißes *p*-Dibrombenzol, das in dem Reaktionsprodukt gelöst ist und bei Verwendung größerer Mengen daraus gewonnen werden kann. *o*-Dibrombenzol kann man nur auf einem Umweg erhalten. Die Entscheidung, welches der zweifach substituierten Benzole die *o*-, *m*- oder *p*-Verbindung ist, kann auf Grund des chemischen Verhaltens dieser Stoffe gefällt werden.

Entsprechend lassen sich Chlor- und Jodbenzole gewinnen. Das **Monochlorbenzol** ist flüssig, das als Mottenpulver verwendete ***p*-Dichlorbenzol** („Glöbol“) fest. Beide haben einen süßlichen Geruch. Es können auch 3 H-Atome ersetzt werden, wobei neue Isomeriemöglichkeiten auftreten. Auch alle 6 H-Atome sind ersetzt worden, z. B. C_6Cl_6 , **Hexachlorbenzol**.

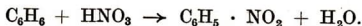
Vom Benzol leiten sich Halogenabkömmlinge durch Substitution ab.

1) oscilläre (lat.) = schwingen

§ 183. Nitrobenzol

1. Man mischt 8 cm³ konzentrierte Schwefelsäure mit 7 cm³ Salpetersäure ($\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$), kühlt das Gemisch ab und fügt tropfenweise unter Umschwenken und Kühlen 5 cm³ Benzol hinzu. Schließlich erwärmt man eine halbe Stunde lang in warmem Wasser (60°). Gießt man nach dem Abkühlen die Flüssigkeit in viel kaltes Wasser, dann scheidet sich am Boden des Gefäßes ein gelbliches Öl ab, dessen Geruch an den des Bittermandelöls erinnert.
2. Man wiederholt den Versuch mit stärkster Salpetersäure ($\rho = 1,52 \text{ g/cm}^3$), kühlt nicht und erhitzt zuletzt in siedendem Wasser. In diesem Fall erhält man ein festes Endprodukt.

Benzol wird im Gegensatz zu den Kettenkohlenwasserstoffen leicht durch Salpetersäure angegriffen (Versuch 1). Dabei tritt die NO₂-Gruppe an die Stelle eines Wasserstoffatoms. Es entsteht Nitrobenzol, C₆H₅NO₂, nach folgender Gleichung:



Zum Binden des Reaktionswassers fügt man beim Nitrieren, wie der Vorgang heißt, konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Mit stärkster Salpetersäure (Versuch 2) entsteht vorwiegend *m*-Dinitrobenzol, C₆H₄ · (NO₂)₂. Das (giftige) Mononitrobenzol, gewöhnlich einfach Nitrobenzol genannt, wird an Stelle von Bittermandelöl zum Parfümieren der Seife verwendet.

Stoffe, die die Gruppe — NO₂ aufweisen, werden Nitroverbindungen genannt. Ringkohlenwasserstoffe lassen sich leicht nitrieren.

§ 184. Aminobenzol

In ein Kölbchen gibt man 2 g gekörnte aktive Kohle und läßt 1 cm³ Nitrobenzol davon aufsaugen. Dazu fügt man 1,5 g Zinkstaub und verteilt ihn durch Schütteln. In kleinen Anteilen bringt man im Laufe von 10 Minuten verdünnte Salzsäure hinzu und filtriert schließlich in ein Prüfglas. Gießt man jetzt Natronlauge hinzu, so fällt Zinkhydroxyd aus, das man in einem Laugenüberschuß zur Lösung bringt. Die Flüssigkeit bleibt aber durch das entstandene Anilin getrübt. Man fügt Äther hinzu, schüttelt durch, hebert den Äther ab und läßt ihn auf einem Uhrglas eindunsten. Es bleiben kleine Tropfen einer öligen Flüssigkeit zurück, die einen schwach laugenartigen Geruch besitzt. Diese Flüssigkeit löst man in einigen Tropfen Salzsäure. Die Lösung färbt Fichtenholz oder holzhaltiges Papier gelb. Sie trübt sich, wenn man Lauge zugibt.

Gerade entstehender Wasserstoff (atomarer Wasserstoff) reduziert Nitrobenzol zu Anilin¹⁾:

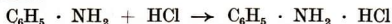


Die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin führte als erster im Jahre 1842 der russische Chemiker N. N. Sinin (1812–1880) durch. Das Anilin wurde

1) *ānil* (indisch) = Indigo

bereits 1826 von O. Unverdorben bei der trockenen Hitzespaltung des Indigos sowie 1834 durch F. F. Runge im Steinkohlenteer entdeckt.

Das Anilin kann als Abkömmling des Ammoniaks aufgefaßt werden, in dem ein H-Atom durch die **Phenylgruppe**, $-\text{C}_6\text{H}_5$, ersetzt ist. Diese Auffassung erklärt das Verhalten gegen Salzsäure. Wie das Ammoniak ein Molekül Chlorwasserstoff zu einer salzartigen Verbindung ($\text{NH}_3 \cdot \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$) anlagert, so auch das Anilin. Das salzsaure Anilin (Anilinhydrochlorid) ist in Wasser löslich. Natronlauge scheidet daraus Anilin wieder ab. Anilin heißt auch **Aminobenzol**.



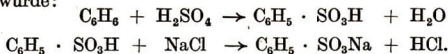
Anilin ist eine ölige farblose Flüssigkeit von schwachem, eigentümlichem Geruch. An der Luft färbt es sich rasch braun; es ist giftig. Anilin ist ein wichtiger Rohstoff der Farbenindustrie.

Verbindungen, die die Gruppe $-\text{NH}_2$ enthalten, heißen Amine. Sie haben basischen Charakter.

§ 185. Benzolsulfonsäure

Zu 10 cm³ rauchender Schwefelsäure (mit 5–8% SO₃) fügt man unter Kühlen allmählich 5 cm³ Benzol. Das Reaktionsgemisch gießt man in gesättigte Kochsalzlösung (t = 15°). Bei einigem Stehen scheiden sich weiße Kristalle ab.

Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Benzol in Benzolsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, deren wasserlösliches Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3 \cdot \text{Na}$, bei dem Versuch gewonnen wurde:

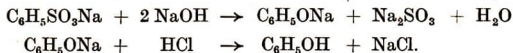


Sulfonsäuren enthalten die einwertige SO₃H-Gruppe.

§ 186. Phenol

1. In einer Eisenschale schmilzt man 10 g Natriumhydroxyd unter Zugabe von 5 cm³ Wasser (Umrühren! Vorsicht, spritzt! Schutzbrille!). In den Schmelzfluß werden 10 g benzolsulfonsaures Natrium eingerührt. Die Schmelze gießt man auf ein Eisenblech. Nach dem Erkalten löst man sie in wenig Wasser und fügt Salzsäure hinzu, wobei der Geruch nach Karbolsäure auftritt.

Aus benzolsulfonsaurem Natron entsteht durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd das Natriumsalz des **Phenols**. Das freie Phenol erhält man aus dem Salz durch Zugabe von Salzsäure:



Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, hat saure Eigenschaften, es wird daher auch mit dem alten Namen Karbolsäure bezeichnet.

2. Bringt man Phenol in Wasser und erwärmt, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Nimmt man sehr viel Wasser (1:50), so erhält man eine klare Lösung: Karbolwasser. Die Lösung rötet Lackmus.
3. 1 g Phenol zerteilt man in 10 cm³ Wasser und gibt Natronlauge hinzu. Eine klare Lösung von Natriumphenolat entsteht.
4. Zu einer wäßrigen Lösung von Phenol fügt man Bromwasser, wodurch ein Niederschlag von Tribromphenol ausfällt.

Das Phenol leitet sich vom Benzol durch Ersetzung eines H-Atoms durch eine OH-Gruppe ab (Mono-Oxybenzol). Es ist ein fester weißer Stoff von eigentümlichem Geruch und starker Ätzwirkung, der bei 41° schmilzt und sich in Wasser nur schwer löst (6%). Es wirkt stark antiseptisch und dient als **Desinfektionsmittel**. Das Phenol hat die Eigenschaften einer Säure und unterscheidet sich dadurch von den Alkoholen, den Hydroxylabkömmlingen der Kettenkohlenwasserstoffe. Durch Bromierung erhält man aus dem Phenol das Tribromphenol, C₆H₂Br₃OH. Durch Nitrierung kann Mono-, Di- und Trinitrophenol hergestellt werden, von denen das gelbgefärbte Trinitrophenol, C₆H₂ · (NO₂)₃ · OH, das auch Pikrinsäure¹⁾ heißt, als Sprengstoff und als Farbstoff verwendet wird.

Ersetzt man im Benzol 2 H-Atome durch Hydroxyl, so erhält man 3 Dioxycenzole, C₆H₄(OH)₂: 1,2 = Brenzkatechin; 1,3 = Resorzin; 1,4 = Hydrochinon (s. § 124). Man bezeichnet diese Stoffe auch als mehrwertige Phenole. Die Hydroxylabkömmlinge des Benzols nennt man Phenole.

5. Man erwärmt 2 g Resorzin mit 4 g Wasser und fügt 3 cm³ Formalin und einige Tropfen Natronlauge hinzu. Bei weiterem Erwärmen entsteht eine harzartige rote Masse.

Phenole lagern sich mit Formaldehyd unter Polymerisation zu harzähnlichen Stoffen zusammen: Kunstharz. Diese Reaktion hat große technische Bedeutung erlangt.

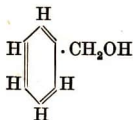
§ 187. Zusammenfassung

In den §§ 180–186 wurden einige wichtige Reaktionen des Benzols beschrieben. Ähnlich verhalten sich die übrigen Ringkohlenwasserstoffe gegen die dort verwendeten Stoffe. Dabei entstehen entsprechend gebaute Abkömmlinge. Im ganzen erscheint schon so die Zahl der möglichen Verbindungen recht groß. Sie ist aber in Wirklichkeit unübersehbar, weil es noch eine große Zahl anderer Reaktionsmöglichkeiten gibt. Die systematische Durchforschung hat zu zahllosen technisch wichtigen Stoffen geführt. Hier sei nur erwähnt, daß unsere **Farbstoffe** meist aromatische Verbindungen sind und daß auch viele synthetische **Arzneimittel** hierher gehören. Davon handeln die §§ 239 bis 244.

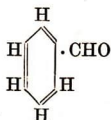
Stoffe wie das Toluol, die einen C-Ring und daneben eine **Seitenkette** (z. B. —CH₃) haben, können entweder wie das Benzol oder auch wie ein Ketten-

1) pikrós (griech.) = bitter

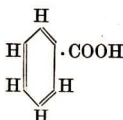
kohlenwasserstoff reagieren. Vom Toluol leiten sich z. B. durch Reaktion in der Seitenkette ab:



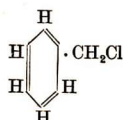
Benzylalkohol



Benzaldehyd



Benzoesäure



Benzylchlorid

Diese Verbindungen sind den entsprechenden Methanabkömmlingen zu vergleichen. Eins der Methanwasserstoffatome ist dabei durch die Phenylgruppe, $-C_6H_5$, ersetzt.

§ 183. Steinkohlenteer

Hauptrohstoff für die Gewinnung der Ringkohlenwasserstoffe ist der bei der Entgasung von Steinkohle anfallende Teer. Von dem in Deutschland erzeugten Teer entstammen etwa 80 % den Kokereien, der Rest wird in der Hauptsache in den Gasfabriken gewonnen. Nur ein kleiner Anteil fällt bei der Bereitung des Generatorgases ab. Man unterwirft den Teer der fraktionierten Destillation und erhält die in der Tabelle aufgeführten Bestandteile.

Erzeugnisse aus Steinkohlenteer

	Siedegrenzen °C	Beispiel für Ausbeute %	Dichte g/cm ³
Leichtöl	bis 180	1,4	0,90—0,96
Mittelöl	180—230	3,5	1,01—1,02
Schweröl	230—270	9,9	1,04—1,10
Anthrazenöl ..	270—350	24,8	1,10
Pech	über 350	56,0	—
Wasser	—	2,7	—
Verlust	—	1,3	—

Das Leichtöl besteht aus Benzol, Toluol und Xylol. Als Beimengungen sind Phenole und Pyridine darin enthalten. Sie werden durch Waschen mit Natronlauge (bindet Phenol) und Schwefelsäure (bindet Pyridine) entfernt. Die weitere Trennung des Leichtöls geschieht durch erneute Destillation. Benzol dient vor allem als Treibstoff.

Der Molekülaufbau des Pyridins stimmt mit dem des Benzols überein, nur tritt an die Stelle einer dreiwertigen CH-Gruppe ein Stickstoffatom: C_5H_5N . Durch Ersatz von H-Atomen durch Alkylreste leiten sich Homologe davon ab, z. B. Methylpyridin, $C_5H_4NCH_3$. Pyridin hat einen unangenehmen Geruch und dient zum Vergällen von Spiritus (Brennspiritus).

Mittelöl enthält vor allem Phenol (Karbolsäure) und Naphthalin. Naphthalin dient vorwiegend zur Herstellung von Farbstoffen. Die Phenole des Mittelöls

finden vorzugsweise Verwendung zur Herstellung von Desinfektionsmitteln (Lysol z. B.), auch sind sie als Rohstoff für die Gewinnung von Kunststoffen wichtig geworden.

Schweröle benutzt man wegen ihres Gehaltes an Phenolen zum Tränken von Eisenbahnschwellen, oder sie dienen als Diesel- und Heizöle; auch gewinnt man daraus eine Reihe technisch wichtiger Stoffe, z. B. das in der Lackindustrie verwendete Cumaronharz, und Rohstoffe für die Farbenindustrie.

Aus dem **Anthrazenöl** erhält man das wertvolle Anthrazen, den Rohstoff für das Alizarin (§ 241). Den nach der Abscheidung des Anthrazens verbleibenden Rest verwendet man unter dem Namen Karbolineum als Anstreichmittel für Holz und zum Tränken von Eisenbahnschwellen.

Das **Steinkohlenteerpech** wird in der Brikettindustrie benutzt (Eiforbriketts z. B.), oder man stellt daraus Dachpappe, Dachlack, Eisenlack und Isolierpappe (zur Isolation der Grundmauern gegen Feuchtigkeit) her.

Die aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Stoffe bilden die Rohstoffgrundlage der Farbstoff- und Arzneimittelindustrie (§ 239 und folgende).

Aufgaben

1. Wieviel Gramm Brom vermögen 1 l Äthylen und Azetylen zu addieren?
2. Stelle dir mit Hilfe von Holzstäbchen und Kartoffelstückchen oder Plastilinkugeln Strukturmodelle verschiedener Verbindungen her!
3. Gib die Summenformeln für einige Glieder der Olefin- und Azetylenreihe an!
4. Versuche, die Bauformeln für die Isomeren des Heptans aufzustellen!
5. Zähle sämtliche Chlorsubstitutionsprodukte des Äthans auf und benenne sie!
6. Wieviel Prozent Jod enthält das Jodoform?
7. Ist bei dem tertiären Butylalkohol (§ 178) eine Oxydierbarkeit (ohne vollständigen Zerfall) wie bei dem primären und sekundären zu erwarten? Begründung?
8. Welcher Stoff ist bei der Oxydation des Glykols (§ 178) zu erwarten?
9. Bei der Analyse von zitronensaurem Silber erhielt Liebig folgende Werte: Aus 1,5425 g entstanden bei der Elementaranalyse 0,778 g CO_2 und 0,134 g H_2O . Die Zerlegung von 0,794 g des Salzes lieferte ihm 0,500 g Silber. Ermittle hieraus die Summenformel! Wieviele basisch ist danach die Zitronensäure? Vergleiche mit der Formel in § 179!
10. Wieviel Isomeriefälle sind beim dreifach substituierten Benzolmolekül zu erwarten?
11. Das Dimethylanilin hat die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2$. Erläutere seinen Aufbau, indem du es als Abkömmling des Ammoniaks aufbaust!
12. Vergleiche die Bildung der Benzolsulfonsäure mit der des Nitrobenzols! Welche Beziehung ergibt sich?
13. Vergleiche das Verhalten des Phenols mit dem des Äthylalkohols!
14. Schreibe die Formeln für die Toluolabkömmlinge auf, die den betrachteten Benzolabkömmlingen entsprechen!

XV. Fette und Seifen

§ 189. Vorkommen und Gewinnung

Fette sind Bestandteile des tierischen und des pflanzlichen Körpers. Vor allem dienen sie in der Natur als Reservestoffe. Tierische Fette sind Talg, Knochenfett (fest); Schmalz, Butterfett, Wollfett (halbfest); Lebertran, Fischtran, Waltran (flüssig); pflanzliche Fette: Kokosfett, Palmöl (fest); Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Nußöl, Olivenöl, Erdnußöl, Sesamöl, Baumwollsaatöl (flüssig).

1. In dem Kolben T (Abb. 121) siedet Tetrachlorkohlenstoff. Seine Dämpfe verdichten sich in dem Rückflußkühler K. Das Kondensat tropft auf zerkleinerte, ausgekochte und wieder getrocknete Knochen, die sich in einer Papierhülle P in dem Extraktionsrohr R befinden, und löst Fett daraus. Hat die Lösung die Umbiegung des Hebbers H erreicht, dann fließt sie vollständig in den Kolben zurück. Dort verdampft das Lösungsmittel und gelangt nach Verdichtung in K wieder zur Wirksamkeit. Wenn das Gut 3 bis 4 mal ausgezogen worden ist, verbindet man den Kolben mit einem absteigenden Kühler und destilliert das Lösungsmittel ab. Den Rückstand läßt man in einem Schälchen erstarren.

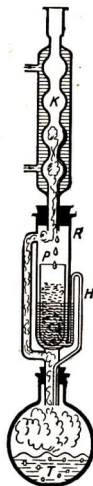


Abb. 121
Fettextraktion

2. Auf einer Glasplatte verreibt man einen Tropfen Olivenöl und einen Tropfen Leinöl. Nach einigen Tagen ist das Leinöl zu einem durchsichtigen Häutchen erstarrt, das Olivenöl nicht. Die Erhärtung erfolgt nicht unter Wasser.

Leinöl ist ein sogenanntes trocknendes Öl. Durch Sauerstoffaufnahme geht es unter Polymerisation in **Linoxyn** über. Das Linoxyn ist ein weicher, zäher, etwas elastischer Stoff. Es wird technisch hergestellt und mit Korkpulver und Harz vermischt auf Zeugstreifen gepreßt: **Linoleum**. Das Trocknen der Ölfarbe, der Öllacke (Gemenge von Harzen und Leinöl) und der Drucker-schwärze beruht auf Linoxynbildung. Katalysatoren, sogenannte **Trockenmittel** oder **Sikkative** (harzsaures und leinölsaures Mangan oder Blei), beschleunigen das Erhärten. **Firniss** ist ein mit Katalysatoren behandeltes,

rasch trocknendes Leinöl. Ölfarbe besteht aus dem Farbpigment (z. B. Bleiweiß, Zinkweiß, Eisenoxyd, Chromoxyd), dem Firnis und einem Verdünnungsmittel, das bei der Verwendung verdunstet. Früher benutzte man dazu Terpentinöl aus Fichtenharz, heute meist Scherbenzin. Öllacke sind elastischer als der spröde Spirituslack. Auch sie enthalten oft ein Farbpigment (Emaillack, Fußbodenlack). Sie sind für viele Zwecke durch Nitrozelluloselacke verdrängt.

Nichttrocknende Öle dienen in der Technik zur Seifen- und Kerzenfabrikation.

§ 190. Butter. Margarine

Milch enthält im Mittel 3,4% Fett, 3,5% Eiweißstoffe (davon 0,5% Milchalbumin und 3% Kasein), 4,6% Milchzucker, 0,75% Salze und rund 88% Wasser. Das Fett ist in zahllosen Tröpfchen in der Milch verteilt, die sich beim Stehen oder Zentrifugieren zum Rahm zusammenballen. Man nennt ein solches Gemenge eine Emulsion. Die Fetttröpfchen fließen in der Milch und im Rahm nicht zusammen, sondern bleiben getrennt. Dies wird bewirkt durch den Gehalt der Flüssigkeit an Eiweißstoffen (Albumin).

1. In einem Erlenmeyerkolben, der mit einem Gummistopfen verschlossen ist, schüttelt man Rahm kräftig. Es bilden sich Butterklümpchen.

Bei starker Erschütterung erstarren die Fetttröpfchen des Rahms und lagern sich enger zusammen. Das **Butterfett** trennt sich von dem größten Teil der wäßrigen Flüssigkeit (Buttermilch), von der aber ein Teil in der Butter verbleibt (rund 12%). Ihr verdankt die Butter ihre Streichfähigkeit, die sich verliert, wenn man die wäßrige Lösung durch Ausschmelzen abtrennt.

Ein billiges Streichfett von butterartiger Beschaffenheit ist die **Margarine**. Man erhält sie, indem man geeignete tierische und pflanzliche Fette zusammenschmilzt. Das Gemenge wird in der „Kirne“ (= Butterfaß) mit etwas Magermilch vermischt, deren Bestandteile emulgierend auf das Fett wirken. Das steife, rahmartige Produkt kühlt man, wobei es erstarrt. Zur Erhöhung der Haltbarkeit fügt man etwas Kochsalz zu. Ein Zusatz von Eigelb bewirkt, daß die Margarine beim Erhitzen sich wie Butter bräunt. Damit Margarine jederzeit als solche erkannt werden kann, bestimmt ein Gesetz, daß sie 10% Sesamöl oder 1–2% Stärke enthalten muß. Heute wird meist der letztgenannte Bestandteil verwendet.

2. In einem weiten Prüfglas schmilzt man Margarine durch Eintauchen in heißes Wasser. Wenn die Trennung in eine wäßrige und eine Fettschicht vollzogen ist, entnimmt man dem Glas etwas von der wäßrigen Flüssigkeit mit einer Pipette. Beim Versetzen mit Jodlösung (vorher abkühlen!) zeigt auftretende Blaufärbung Stärke an.

§ 191. Zusammensetzung der Fette

Erhitzt man Fette in verschraubten Kesseln (Autoklaven) unter Druck (8–10 at) mit Wasser, dem etwas Zinkoxyd beigemischt ist, so bekommt man eine wäßrige Flüssigkeit, die Glycerin (§ 178) enthält, und darüber eine Schicht, die aus einem Gemisch einbasischer Karbonsäuren, Fettsäuren, besteht. Den Vorgang nennt man Fettspaltung.

Fette sind Glycerinester der Fettsäuren.

Aus der großen Zahl der in der Natur auftretenden Fette und Fettsäuren sind in der Tabelle die am häufigsten vorkommenden aufgeführt.

Überblick über die wichtigsten Fettsäuren und Fette

Fettsäuren	Smp. °C	Fette	Smp. °C
$C_{15}H_{31}COOH$ Palmitinsäure (Palmitin)	62	$(C_{15}H_{31}COO)_3 \cdot C_3H_5$ Tripalmitin ¹⁾ .	65
$C_{17}H_{33}COOH$ Stearinsäure (Stearin)	69	$(C_{17}H_{33}COO)_3 \cdot C_3H_5$ Tristearin ¹⁾ ..	72
$C_{17}H_{33}COOH$ Ölsäure (Olein).....	14	$(C_{17}H_{33}COO)_3 \cdot C_3H_5$ Triolein ¹⁾	— 17
$C_{17}H_{31}COOH$ Leinölsäure (Linölsäure)	— 9	$(C_{17}H_{31}COO)_3 \cdot C_3H_5$ Leinölsäure- glycerinester ..	flüssig

Aus der Zusammenstellung ersieht man auch, daß die dort aufgeführten Ester feste oder flüssige Stoffe sind. Je nach dem Mengenverhältnis, in dem die natürlichen Fette diese Stoffe enthalten, sind sie fest, halbfest oder flüssig (Öle).

Soweit man das bei der Fettspaltung entstehende Fettsäuregemisch nicht als solches zur Seifenbereitung verwendet, trennt man es durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck. Stearin dient, oft im Gemenge mit Paraffin, zur Kerzenbereitung. Olein benutzt man viel in der Wollspinnerei zum „Schmälzen“ der Wolle.

1. Gleiche Mengen verschiedener Fettsäuren löst man in Tetrachlorkohlenstoff und fügt solange ebenfalls in Tetra gelöstes Brom hinzu, bis eine bleibende Braunfärbung entsteht.

2. Man verfährt auf dieselbe Weise mit verschiedenen Fetten.

Stearin- und Palmitinsäure addieren kein Brom. Ölsäure und Leinölsäure dagegen lagern dieses Halogen an:



Stearin- und Palmitinsäure leiten sich, wie schon ihre Formeln zeigen, von gesättigten Kohlenwasserstoffen ab. Ölsäure ist ungesättigt, sie hat eine

1) Eigentlich Tripalmitinsäureglycerinester usw.

Doppelbindung im Molekül. **Leinölsäure** ist noch stärker ungesättigt, ihr Molekül enthält zwei Doppelbindungen. Nach Versuch 2 kann man sich ein Bild vom Gehalt der Fette an ungesättigten Estern machen.

Die Fettsäuremoleküle bauen sich aus langen Kohlenstoffketten auf. Am besten stellt man sie sich als Stäbchen vor, deren Längserstreckung rund das Zehnfache der Breite beträgt.

§ 192. Fettsäuresynthese

Neuerdings ist man dazu übergegangen, die für die Seifenherstellung benötigten Fettsäuren synthetisch herzustellen. Die Kohlehydrierung (§ 156) liefert bei entsprechender Lenkung geeignete Kohlenwasserstoffe. Diese werden in 8 m hohen und 2,5 m weiten Behältern aus chromnickelplattiertem Stahl mittels Durchblasen von Luft oder Sauerstoff bei 115° zu Fettsäuren oxydiert ($2R \cdot CH_3 + 3 O_2 \rightarrow 2R \cdot COOH + 2H_2O$; der Buchstabe R bedeutet Kohlenwasserstoffrest, z. B. $-C_{17}H_{35}$).

§ 193. Darstellung und Eigenschaften der Seife

1. 10 cm³ Rizinusöl werden im Kölbchen mit 30 cm³ Natronlauge (40%) versetzt und unter Umschwenken erwärmt, bis die Flüssigkeit klar ist.
2. Etwas von dem nach 1 erhaltenen Seifenleim schüttelt man mit Wasser; Seifenschaum entsteht. Wenig Seifenleim löst man in viel Wasser. Zu einem Teil der Lösung gibt man Kochsalz. Seife scheidet sich aus.

Alkalilaugen setzen sich mit Fetten unter Seifebildung um, dabei wird Glycerin frei; auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich die Seife aus. Beispiel:



Seifen sind Alkalisalze der Fettsäuren.

Schmierseifen sind mit Kalilauge zubereiteter erstarrter Seifenleim. **Kernseifen** erhält man mit Natronlauge. Es sind Gemische von Natriumsalzen der Fettsäuren.

Die Herstellung von Seife erfolgt entweder durch Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Fett oder von Alkalikarbonat auf freie Fettsäure, die man in großen dampfgeheizten Behältern vornimmt. Die Lauge oder die Karbonatlösung gibt man allmählich zu. Ist die Verseifung beendet, so wird bei der Herstellung der Kernseife Kochsalz zugegeben. Die ausgesalzene Seife sammelt sich flüssig oben an. Man pumpt sie ab und läßt sie zu großen Blöcken oder in Kühlpressen zu Tafeln erstarren, die später zerschnitten werden. Oder man läßt sie auf gekühlte Walzen laufen und erhält Flocken, die man dann im heißen Luftstrom trocknet. Aus den Flocken preßt man unter Zusatz von Duftstoffen Feinseife (Toiletteseife). Die käuflichen Seifen enthalten zwecks Verbilligung oft noch Wasserglas (§ 94).

3. Man löst Seife unter Erwärmen in Wasser und Alkohol. Stärkere Lösungen gelatinieren in der Kälte. Die wäßrige Seifenlösung färbt Phenolphthalein rot, die alkoholische nicht.
4. Seifenlösungen zeigen den Tyndallkegel (§ 134).

5. Zu einer wäßrigen Seifenlösung gibt man Säure (HCl). Es scheidet sich Fettsäure aus.

6. In einer wäßrigen Seifenlösung erzeugen Ca-Ionen einen Niederschlag.

Seife ist in Wasser und Alkohol löslich. In der wäßrigen Seifenlösung findet Hydrolyse (§ 89) statt. Die Fettsäurerestionen verbinden sich mit den H-Ionen des Wassers zu undissoziierter Fettsäure, die das trübe Aussehen der wäßrigen Seifenlösung bewirkt. Die freien OH-Ionen verleihen der Lösung alkalische Wirkung. Durch Säuren werden die Seifen in freie Fettsäure und das Alkalisalz der zugefügten Säure gespalten. Fettsaures Kalzium ist in Wasser unlöslich. Es entsteht bei Verwendung harten Wassers und verursacht erhebliche Seifenverluste (§ 107).

Stärkere Seifenlösungen, die man durch Erwärmen leicht herstellen kann, erstarren in der Kälte zu gallertartigen Massen. Die Ursache ist in folgendem zu suchen: Seife ist in wäßriger Lösung in sehr geringem Umfange in Ionen gespalten. Der größte Teil des gelösten Stoffes ist in Molekülform vorhanden. Nur sehr verdünnte Seifenlösungen (bis etwa 0,3%) aber enthalten Einzelmoleküle. In stärkeren Lösungen sind Seifenteilchen vorhanden, die durch Zusammenlagerung von mehreren Molekülen entstehen (in 3%iger Lösung etwa 10–15). Diese Teilchen sind so groß, daß die Seifenlösungen zu den kolloiden Lösungen gerechnet werden müssen. Diese großen Teilchen bewirken eine große innere Reibung der Lösung, deren Zähigkeit so groß werden kann, daß sie nicht mehr fließt, sondern eine Gallerte ist (Hartspiritus = durch Seife gelatinierter Brennspritus).

§ 194. Die Waschwirkung der Seife

1. Man schüttelt etwas Öl mit Wasser und mit Seifenlösung. Im ersten Fall tritt beim Stehen rasch wieder Trennung ein, im zweiten Fall entsteht eine milchig trübe Flüssigkeit.

2. Ruß wird in gleicher Weise behandelt. Ebenfalls Trennung bzw. Zerteilung.

Seifenlösungen bilden mit Fetten haltbare Gemenge, Emulsionen.

Man hat Grund zu der Annahme, daß sich bei dem Emulgieren um die Fetttröpfchen eine einfache Schicht Seifenmoleküle legt. Diese Seifenmoleküle sind mit der $-COONa$ -Gruppe nach außen in das Wasser hineingerichtet, weil zwischen dieser elektrisch-polaren Gruppe und den Ionen des Wassers elektrische Anziehungskräfte wirksam werden. Die Kohlenwasserstoffreste sind nach dem Innern des Fetttröpfchens gerichtet. Die so besetzten Fetttröpfchen vereinigen sich ohne weiteres nicht wieder miteinander. Sie bilden mit dem Wasser bei genügender Kleinheit eine kolloide Lösung (§ 134). Auch feste Körperchen (Ruß in Versuch 2), die von reinem Wasser nicht benetzt werden, lagern Seifenmoleküle auf ihrer Oberfläche an und werden so benetzbar (vgl. auch § 117). Diese Anlagerung ist ein Adsorptionsvorgang (§ 145).

Die Waschwirkung der Seife wird von mehreren Faktoren bestimmt. Vor allem wirkt Seife emulgierend und benetzend und erlaubt so ein Abheben und Fortspülen der Schmutzteilchen. Da Seifenlösungen alkalisch reagieren, vermögen sie neutralisierend zu wirken (z. B. auf freie Fettsäuren im Schweiß). Dazu kommen noch andere Einflüsse (Adsorption, Zerteilung, elektrische Aufladung), auf die hier nicht eingegangen werden kann.

§ 195. Waschmittel

Neben der reinen Seife werden zum Waschen und Reinigen Seifenpräparate verwendet. **Seifenpulver** sind Gemenge aus Seife und Soda, die meist etwas Wasserglas und oft Natriumphosphat enthalten. „Selbsttätige“ Waschmittel sind Seifenpulver, die sauerstoffabgebende Stoffe enthalten. Die beim Erwärmen sich entwickelnden Sauerstoffbläschen sollen mechanisch den Schmutz abheben. Außerdem sollen die verwendeten Oxydationsmittel bleichend wirken. In Frage kommt vor allem Natriumperborat, eine Molekülverbindung aus Natriummetaborat, NaBO_2 , und Wasserstoffperoxyd: $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, sowie Natriumperoxyd, Na_2O_2 , das mit Wasser Wasserstoffperoxyd bildet. Um eine Zerstörung der Wäschefaser zu vermeiden, müssen die Bestandteile sorgfältig aufeinander abgestimmt sein und die Waschvorschriften eingehalten werden. Dann aber erfolgt die „chemische Wäsche“ schonender als die mechanische durch Reiben, Schlagen usw.

Als Waschhilfsmittel benutzt man Soda (Bleichsoda) zum Enthärten (§ 107) und Einweichen (Lösen der Eiweißstoffe).

Für manche Zwecke ist die alkalische Reaktion der Seife unerwünscht. Für Wollsachen nimmt man von alters her deshalb oft Auszüge aus Panamaspänen, die einen Schaumstoff (Saponin) enthalten. Neuerdings liefert die Industrie neutralreagierende Waschmittel (Kopfwaschpulver). Man reduziert Fettsäuren zu Alkoholen: $\text{R} \cdot \text{OH}$. Diese Alkohole liefern, mit Schwefelsäure in geeigneter Menge zusammengebracht, Halbester (Alkylschwefelsäuren s. a. § 169), $\text{R} \cdot \text{OSO}_3\text{H}$. In der Technik nennt man heute die so erhaltenen Produkte nicht ganz richtig Sulfonsäuren (s. § 185); die Lösungen ihrer Alkalisalze ($\text{R} \cdot \text{OSO}_3\text{Na}$ z. B.) sind neutral. Eine weitere Eigenschaft dieser Sulfonate ist, daß sie mit Ca-Ionen keine unlöslichen Verbindungen eingehen, also auch in hartem Wasser Verwendung finden können.

Aufgaben

1. Welche physiologische Bedeutung haben die Fette im pflanzlichen und tierischen Körper?
2. Wieso kann man den Vorgang der Fettspaltung eine Hydrolyse nennen?
3. Welches Fett entsteht durch Härtung von Triolein?
4. Wieviel Wasserstoff braucht man theoretisch zur Härtung von 1 kg Triolein?
5. Nenne Reaktionen, die man als Hydrierungen bezeichnen kann! Welche Katalysatoren werden dabei benutzt? Technische Bedeutung dieser Vorgänge?
6. In welchem Mengenverhältnis muß man Fett und Natriumhydroxyd bei der Seifenbereitung anwenden?
7. Wieviel Prozent Brom addieren Ölsäure und Leinölsäure?
8. Wieviel Triolein ist in einem nichttrocknenden Öl enthalten, wenn 100 g davon 40 g Brom addieren?
9. Versuche, über die Größenordnung von Seifenteilchen eine Aussage zu machen!
10. Erläutere die in § 194 entwickelte Vorstellung von der Emulsionswirkung der Seife durch eine Skizze!

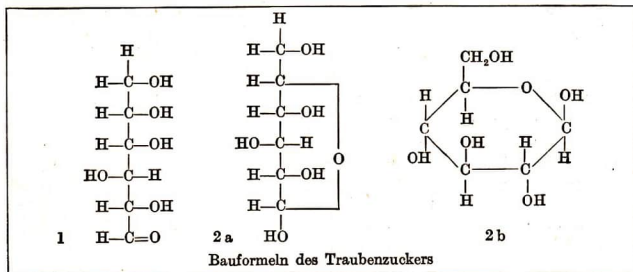
XVI. Die Kohlenhydrate

A. Zucker

§ 196. Traubenzucker

1. Aussehen, Geschmack und Löslichkeit werden festgestellt.
2. Erhitzt man Traubenzucker mit Kupferoxyd im Prüfglas, so entweichen Kohlendioxyd und Wasserdampf.
3. Das Molekulargewicht kann durch Messen der Siedepunktserhöhung (§ 82) bestimmt werden.
4. Traubenzucker verhindert die Ausfällung von Kupfer-2-hydroxyd beim Zusammentreffen von Kupfer-2-Ionen und Hydroxylionen.
5. Gibt man zu Traubenzuckerlösung Kalkmilch aus frisch bereitetem Ätzkalk, dann löst sich das Kalziumhydroxyd auf. Leitet man in die Lösung Kohlendioxyd, so erhält man einen dicken Niederschlag von CaCO_3 .
6. Traubenzuckerlösungen reduzieren Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberoxydlösung (s. § 165).

Traubenzucker schmeckt weniger süß als der gewöhnliche Zucker. In Wasser ist er leicht löslich. Die Lösung leitet den Strom nicht (§ 83). An seinem Aufbau nehmen C, H und O teil. Seine Summenformel ist $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Er bildet mit Metallen Verbindungen vom Charakter der Alkoholate (Versuch 4, 5), die Saecarate¹⁾ heißen. Sein Molekül muß also alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. Er hat aber auch Aldehydnatur. (Versuch 6). Der Aufbau des Traubenzuckermoleküls wird durch die Bauformel 1 wiedergegeben. Aus Untersuchungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, ergibt sich, daß zwischen dem zweiten und sechsten C-Atom eine Sauerstoffbrücke vorhanden ist (Formel 2a), so daß die C-Atome mit diesem O-Atom einen Ring (Formel 2b) bilden. In Lösung müssen aber, wie die Aldehydreaktion zeigt, auch Moleküle von der Form 1 enthalten sein.



1) saccharum (lat.) = Zucker

Traubenzucker ist in den süßen Früchten enthalten. Er findet sich im Bienenhonig und im Blut (0,05–0,1%). Bei Stoffwechselstörungen (Zuckerkrankheit) kann Traubenzucker in größerer Menge (bis 10%) auch im Harn auftreten.

Bringt man zwischen zwei Nicolsche Prismen, deren Schwingungsebenen gekreuzt zueinander stehen, eine Traubenzuckerlösung, so tritt Aufhellung ein, und man muß den Analysator um einen gewissen Betrag nach rechts drehen, um wieder Dunkelheit zu erhalten.

Traubenzuckerlösungen drehen die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts. Man hat gefunden, daß diese Eigenschaft allen Verbindungen zukommt, die ein C-Atom aufweisen, dessen Valenzen durch vier verschiedene Grund-

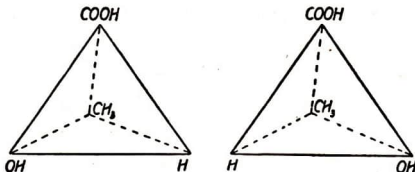


Abb. 122 Raumisomerie der Milchsäure

stoffe oder Gruppen abgesättigt sind. Ein solches C-Atom nennt man **asymmetrisch**. Eine einfache Verbindung dieser Art ist die Milchsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ (§ 179). Das mittlere C-Atom bindet: 1. eine CH_3 -Gruppe; 2. ein H-Atom, 3. eine OH-Gruppe und 4. eine COOH-Gruppe. Stellt man sich ein räumliches Modell her, so gibt es dafür zwei Möglichkeiten, die durch die Abb. 122) wiedergegeben sind. In jedem der beiden Tetraeder haben wir uns im Schwerpunkt ein C-Atom zu denken, von dem Valenzen nach den Ecken gerichtet sind. Man erkennt leicht, daß man die beiden Modelle durch keine Drehung miteinander zur Deckung bringen kann. Sie versinnbildlichen verschiedene Atomanordnungen, die sich wie Spiegelbilder verhalten. Sind nur zwei der gebundenen Gruppen oder Grundstoffe gleich oder ist ein Atom doppelt gebunden, dann sind die Modelle zur Deckung zu bringen, d. h. es besteht dann nur eine Möglichkeit der Anordnung. Dies ist z. B. der Fall bei der Propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, von der sich die Milchsäure ableitet. Es gibt aber zwei verschiedene Milchsäuren, die raumisomer zueinander sind. Die eine dreht die Polarisationssebene nach rechts, die andere nach links. Die linksdrehende ist die Fleischmilchsäure, während die Gärungsmilchsäure ein nichtdrehendes Gemenge der beiden Säuren ist, das mit geeigneten Verfahren getrennt werden kann. Weinsäure enthält zwei asymmetrische C-Atome, Traubenzucker nach Formel 2 im ganzen fünf. Traubenzucker heißt, weil er nach rechts dreht, auch Dextrose²⁾ oder d-Glukose³⁾. Der entsprechende raumisomere Stoff ist die l-Glukose.

Ein asymmetrisches C-Atom hat Raumisomerie zur Folge. Raumisomere Stoffe drehen die Polarisationssebene im entgegengesetzten Sinne.

1) Abbildung: schematische Darstellung von Makromolekülen

2) dexter (lat.) = rechts

3) glykys (griech.) = süß; daraus latinisiert: glúcus

§ 197. Rohrzucker. Zuckerarten

1. Versuch 1–5 in § 196 mit Rohrzucker.
2. Angefeuchteter Rohrzucker wird im Prüfglas geschmolzen und allmählich stärker erhitzt.
3. Rohrzuckerlösungen reduzieren weder Silberoxydlösung noch Fehlingsche Lösung.
4. Rohrzuckerlösung (5%) wird mit Salzsäure (2 cm³) im Prüfglas einige Minuten gekocht. Dann neutralisiert man die Lösung und prüft sie mit Fehlingscher und ammoniakalischer Silberoxydlösung. Diesmal tritt Reduktion ein.
5. Rohrzuckerlösung dreht die Polarisationsenebene nach rechts. Nach dem Kochen mit Salzsäure ist Linksdrehung festzustellen.

Der Zucker, der gewöhnlich im Haushalt benutzt wird, heißt in der Wissenschaft **Rohrzucker**, weil er ursprünglich aus Zuckerrohr gewonnen wurde. Er ist in Wasser leicht löslich und durch gutes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet.

Wird Zuckerlösung bei nicht zu hohen Temperaturen eingedampft, so kristallisiert der Zucker aus. Erhitzt man dagegen die Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden, so verliert der Zucker die Fähigkeit des Kristallisierens (Zuckersirup). Zucker schmilzt bei 160° zu einer dicken, farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer glasähnlichen Masse erstarrt (Zuckerwaren). Bei stärkerem Erhitzen färbt sich der geschmolzene Zucker gelb, später rotbraun, wobei er zugleich Wasserdämpfe und übelriechende Gase ausstößt; dabei büßt er allmählich seinen süßen Geschmack ein und schmeckt brenzlich (Karamelzucker). Ganz schwarzbraun geworden, verliert er die Fähigkeit zu erstarren, im Wasser löst er sich nunmehr mit tiefbrauner Farbe auf und schmeckt eigenartig bitter (Zuckerfarbe zum Färben von Essig, Soßen und Kaffee). Bei weiterem Erhitzen des Zuckers bleibt schließlich die glänzend schwarze, spröde Zuckerkohle zurück.

Der Rohrzucker hat Alkoholearakter, ist aber kein Aldehyd. Die Ebene des polarisierten Lichtes dreht er nach rechts. Seine Formel ist C₁₂H₂₂O₁₁. Kocht man ihn mit Säure, so spalten sich seine Moleküle unter dem katalytischen Einfluß der H-Ionen und unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle C₆H₁₂O₆. Von diesen beiden Molekülen ist das eine Traubenzucker, das andere Fruchtzucker, der stärker nach links dreht als Traubenzucker nach rechts. Die Spaltung erkennt man im Experiment daran, daß die Zuckerlösung sich nach dem Kochen mit Säure wie ein Aldehyd verhält (Versuch 4) und die Ebene des polarisierten Lichts nach links dreht. Davon hat der Vorgang den Namen **Inversion** (= Umkehrung) erhalten. Das Gemenge aus Trauben- und Fruchtzucker, das man technisch zur Kunsthonigherstellung verwendet, heißt **Invertzucker**.



Rohrzucker nennt man einen **Zweifachzucker** oder ein **Disaccharid**, Trauben- und Fruchtzucker sind **Einfachzucker** oder **Monosaccharide**. Isomer mit dem Rohrzucker sind der **Milchzucker** und der **Malzzucker**. Wir haben uns vorzustellen, daß die Bildung des Rohrzuckers in der Pflanze die Umkehrung der Inversion ist.

Rohrzucker ist der süßeste aller Zucker. Er findet sich in der **Zuckerrübe** und in kleineren Mengen in anderen Rübenarten. Reich an Zucker ist auch der Saft des Zuckerrohrs und des Zuckerahorns. Zuckerhirse und Mais weisen ebenfalls in ihrem Zellsaft Rohrzucker auf. Er kann für sich allein nur in Pflanzensäften auftreten, die keine Säuren enthalten. Milchzucker tritt in der Milch auf. Malzzucker bildet sich im keimenden Stärkekorn. Fruchtzucker ist ein ständiger Begleiter des Traubenzuckers (süße Früchte, Bienenhonig).

Die wichtigsten Zuckerarten

Einfachzucker, $C_6H_{12}O_6$ (Monosaccharide)	Zweifachzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Disaccharide)
Traubenzucker (d-Glukose, Dextrose)	Rohrzucker (Saccharose) (Glukose + Fruktose)
Fruchtzucker (Fruktose)	Milchzucker (Laktose) (Glukose + Galaktose)
Milchspaltzucker (Galaktose)	Malzzucker (Maltose) (Glukose + Glukose)

§ 193. Die Zuckergewinnung

In Europa wird der Rohrzucker aus der Zuckerrübe gewonnen. Im Jahre 1747 entdeckte der Berliner Apotheker Marggraf den Zuckergehalt der Runkelrübe und empfahl bereits den Gutsbesitzern den Anbau und die Verwertung dieser Pflanze. 1796 eröffnete Achard die erste Zuckerfabrik in Niederschlesien. Er kochte die Rüben mit Kalkwasser, preßte sie aus und dichte den Saft ein. Durch Auslaugen der gemahlener Rüben mit Wasser erzielte man später eine bessere Ausbeute (5–6%), durch Behandlung des Saftes mit Holzkohle erhielt man einen helleren und reiner schmeckenden Zucker. 1806 erließ Napoleon die Kontinentalsperre und förderte damit indirekt die Rübenzuckerherstellung. Nach Napoleons Sturz belieferten die Engländer ganz Europa mit dem inzwischen aufgestapelten Kolonialzucker, und die junge Zuckerindustrie kam dadurch wieder zum Erliegen. Erst Ende der zwanziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bauten die Landwirte, veranlaßt durch die damals außerordentlich niedrigen Getreidepreise, wieder Rüben. Durch Züchtung erhöhte sich der Zuckergehalt der Rüben ständig und beträgt heute im Durchschnitt 17%. Aus der Runkelrübe entstand durch Zucht die Zuckerrübe. Verbesserung der Gewinnungsverfahren steigerte die Ausbeute.

Zur Gewinnung des Zuckers werden die Rüben gewaschen und in Maschinen durch gezackte Hobelmesser geschneuzelt. Die Schnitzel laugt man mit warmem Wasser aus. Um möglichst starke Zuckerlösungen zu erhalten, verfährt man dabei so, daß man etwa zehn Auslauggefäße (Diffuseure) hintereinanderschaltet. Eines davon enthält Schnitzel, die schon fast ganz ausgelaugt sind. Hier strömt frisches Wasser zu, das infolge des vorhandenen Konzentrationsunterschiedes noch weiteren Zucker herauslöst. Diese Lösung durchläuft nacheinander alle Diffuseure, kommt mit immer schwächer ausgelaugten Schnitzeln in Berührung und nimmt immer mehr Zucker auf, bis sie schließlich die frisch eingefüllten Schnitzel durchströmt und hier die höchste Konzentration erreicht (rund 17%). Das richtige Hintereinanderschalten der Diffuseure geschieht durch Umstellung von Ventilen, so daß die Schnitzel den Diffuseur, in den sie eingefüllt wurden, während des Auslaugens nicht verlassen. Die ausgelaugten Schnitzel preßt man und verwendet sie frisch oder getrocknet als Viehfutter. Der rohe Zuckersaft enthält Verunreinigungen: z. B. Salze, organische Säuren, Eiweißstoffe. Um möglichst wenig Eiweißstoffe im Saft zu erhalten, hat man das frühere Verfahren des Auspressens der Rüben durch die Diffusionsauslaugung ersetzt (Eiweiß diffundiert nicht!). Aber aus den beim Schnitzeln geöffneten Zellen geht etwas Eiweiß in den Saft über, man kocht den Saft mit Löschkalk, der die Salze z. T. ausfällt, die Säuren zu unlöslichen Salzen bindet und das Eiweiß zur Ausscheidung bringt. Dabei geht aber ein Teil des Kalkes als Saccharat (§ 196) in Lösung. Deshalb leitet man zuletzt Kohlendioxyd ein, das man als Nebenerzeugnis bei der Löschkalkbereitung gewinnt. Es bringt den Saccharatkalk als CaCO_3 zur Abscheidung. Das Verfahren heißt Scheidesaturation¹⁾ (Abscheiden von Verunreinigungen durch Sättigen mit CO_2). Nach dem Filtrieren hat man eine ziemlich reine, klare Zuckerlösung (Dünnsaft), die zu Dicksaft eingedampft wird. Das Eindampfen geschieht in geschlossenen Behältern unter vermindertem Druck, damit die Siedetemperatur entsprechend niedrig gehalten werden kann (§ 197). Geheizt wird durch Dampfchlangen, die in der Flüssigkeit liegen. Den Dicksaft verkocht man weiter, bis beim Erkalten reichlich Zucker auskristallisiert. Die jetzt Füllmasse genannte dicke Flüssigkeit läßt man unter ständigem Rühren in langen Trögen (Maischen) abkühlen. Der erkaltete Zuckerbrei kommt in Zentrifugen, die die anhaftende Flüssigkeit abschleudern. Der so erhaltene Zucker ist braun gefärbt, weil auf der Oberfläche der Kristalle noch Sirup sitzt. Entweder reinigt man ihn durch Abspülen mit Zuckerlösung in der Zentrifuge, oder man bringt ihn erneut zur Lösung und Kristallisation (Raffinieren). Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen eine zweite Kristallisation eines unreinen Zuckers. In der verbleibenden Melasse ist noch Zucker enthalten, der wegen der angereicherten organischen Verunreinigungen, die bei der Scheidesaturation nicht restlos beseitigt werden, nur mit erheblichen Kosten gewonnen werden kann. Man nutzt die Melasse deshalb meist durch Verfütterung (gemengt mit Rübenschnitzeln).

Zahlen zur Zuckergewinnung

Aus 100 kg Rüben mit 17% Zucker erhält man:	Zusammensetzung:
14,3 kg Rohzucker I mit 96% = 13,73 kg Zucker	1. Rohzucker I
1,4 kg „ II „ 92% = 1,29 kg „	Zucker..... 96,5%
2,2 kg Melasse „ 50% = 1,10 kg „	Organ. Nichtzuckerstoffe 1,2%
Summe 16,12 kg Zucker	Salze 0,8%
7 kg Trockenschnitzel	Wasser 1,5%
8 kg Scheideschlamm	100,0%
	2. Raffinierter Zucker
	98 bis 99,5% Rohrzucker

1) saturáre (lat.) = sättigen

B. Stärke. Gärung. Alkoholische Getränke

§ 199. Stärke

1. 1 g Stärke schlämmt man in etwas Wasser auf und gießt die Flüssigkeit in 100 cm³ kochendes Wasser. Das gleiche macht man mit größeren Mengen (15 g).
2. Jodlösung bläut Stärkelösung. In der Wärme bleibt die Reaktion aus.
3. Stärkelösung reduziert Fehlingsche Lösung nicht.
4. Stärkelösung kocht man einige Zeit mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Nach dem Neutralisieren fügt man Fehlingsche Lösung zu. Es tritt jetzt Reduktion ein.
5. Mit Speichel versetzte Stärkelösung wird 10–15 Minuten lang auf 35–40° erwärmt. Die Flüssigkeit reduziert Fehlingsche Lösung.
6. Zu Stärkelösung fügt man Diastase und hält die Lösung einige Zeit auf 60°. Die Reaktion mit Fehlingscher Lösung fällt positiv aus.

Stärke ist in kaltem Wasser unlöslich. In der **Pflanzenzelle** wird sie in Form von Körnern abgelagert. Gestalt und Größe dieser Körner wechseln von Pflanze zu Pflanze. Stärke ist ein Speicherstoff, den die Pflanze vor allem in Samen, Knollen, Wurzelstöcken und Zwiebeln ablagert. Auch im **tierischen Körper** dient Stärke zur Nahrungsspeicherung. Wir finden sie in der Leber, die bei reichlicher Ernährung bis 10% enthalten kann: Leberstärke oder Glykogen.

In warmem Wasser quellen die Stärkekörner zunächst auf. Dann bildet sich Stärkekleister. Bringt man wenig Stärke in viel heißes Wasser, so erhält man Flüssigkeiten, die als Lösungen bezeichnet werden können. Diese Stärkelösungen haben kolloide Natur. Sie enthalten, wie ihre Zähigkeit bei größerem Gehalt zeigt, große Teilchen, auch zeigen sie die Erscheinung des Tyndallkegels.

Jod wird von Stärke zu **blauer Jodstärke** angelagert. In der Hitze spaltet sich das Jod wieder ab (Entfärbung).

Stärke kann in Zucker verwandelt werden. Diese Umwandlung erfolgt bei Gegenwart von Katalysatoren. Als solche sind wirksam: 1. H-Ionen, 2. gewisse Stoffe des pflanzlichen und tierischen Körpers, die man **Fermente** (Enzyme) nennt.

Im Speichel ist das Ptyalin, im keimenden Gerstenkorn die Diastase enthalten. Beide gehören zur Gruppe der Amylasen¹⁾ oder stärke-spaltenden Fermente. Auch im Pankreassaft ist eine Amylase enthalten. Die Amylasen spalten die Stärke zu Malzzucker, der durch ein anderes Ferment, die Maltase, zu Traubenzucker hydrolysiert wird. Amylase und Maltase gehören zur Gruppe der Karbohydrasen oder kohlenhydratspaltenden Fermente. **Die Stärkespaltung sagt uns, daß die Stärke ein Polymerisationsprodukt des Traubenzuckers ist.**

Das Stärkemolekül ist durch Verkettung vieler Monosaccharidmoleküle entstanden. Man nennt die Stärke deshalb ein **Polysaccharid**. Die Verkettung erfolgt wie bei der Disaccharidbildung unter Austritt von Wassermolekülen. Dort zeigt die Reaktionsgleichung der Inversion (s. § 197), daß zwei

1) amyllum (lat.) = Stärke

$C_6H_{12}O_6$ -Moleküle beim Zusammentreten ein Molekül Wasser abspalten. Baut sich das große Molekül aus n $C_6H_{12}O_6$ -Molekülen auf, dann treten $n - 1$ Wassermoleküle aus, so daß die Formel $C_6H_{12}O_6 \cdot (C_6H_{10}O_5)_{n-1}$ oder $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ geschrieben werden müßte. Der Einfachheit halber schreibt man dafür meist nicht ganz richtig $(C_6H_{10}O_5)_n$. Da n jedoch sehr groß ist, bedeutet die Vernachlässigung von einem Molekül Wasser in dieser Formel quantitativ nur einen verschwindenden Fehler. So große Moleküle, wie das der Stärke nennt man heute oft **Makromoleküle**¹⁾.

7. In einem Prüfglas erhitzt man 3 g Stärke unter ständigem Umschütteln bis die Masse schwach gelb ist. Nach dem Erkalten schüttelt man sie mit kaltem Wasser (10 cm³) und filtriert. Das Filtrat wird durch Jod bräunlich-violett (nicht blau!).

Durch teilweisen Abbau der großen Stärkemoleküle entsteht das in kaltem Wasser lösliche **Dextrin**, das als Klebemittel dient. Dextrin findet sich auch in der Brotkruste.

§ 200. Gärung

10%ige Traubenzuckerlösung versetzt man mit Hefe und setzt etwas Nährlösung zu. Mit einem Teil dieser Flüssigkeit wird ein Gärröhrchen (Abb. 123) beschickt. Einen weiteren Teil bringt man zum Sieden und füllt damit ein zweites Röhrchen. Zu der Füllung eines dritten Röhrchens fügt man vorher Alkohol (1:5), zu der eines vierten etwas Salizylsäure. Werden die Röhrchen warm gestellt (30°), dann beginnt im ersten rasch die Entwicklung von Kohlendioxyd, während sie in den drei anderen ausbleibt.

Unter dem Einfluß eines in der lebenden Hefezelle gebildeten Ferments, der **Zymase**, findet eine Zerlegung des Traubenzuckers in **Äthylalkohol** und **Kohlendioxyd** statt. Der Vorgang ist exotherm und liefert der Hefezelle die Energie, die sie zum Aufbau ihrer Körperstoffe (Eiweiß, Fett) braucht. Alkohol und Kohlendioxyd sind giftige Stoffwechselprodukte, die ausgeschieden werden:



Die Gärung kann unterbunden werden, wenn man die Hefe durch Erhitzen oder durch Chemikalien abtötet. Auch der Alkohol wirkt als solches Gift; daher kommt es, daß in zuckerhaltiger Flüssigkeit durch Gärung nicht mehr als etwa 15% Alkohol entstehen können. Von dem Umstand, daß auch Kohlendioxyd in genügender Konzentration die Gärung unterbindet, macht man Gebrauch, wenn man Süßmost unter 8 at Kohlendioxyddruck einlagert. Die Hefegärung findet technische Anwendung bei der Herstellung alkoholischer Getränke und beim Backen.

Eine andere Art der Gärung ist die Milchsäuregärung. Sie wird durch Bakterien bewirkt. Der Zucker verwandelt sich in Milchsäure:

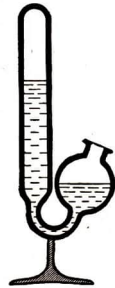


Abb. 123
Gärröhrchen

1) makrós (griech.) = groß

Milchsäuregärung tritt ein beim Sauerwerden der Milch, bei der Bereitung des Sauerkrauts, des Silogrünfutters und beim Einlegen der Gurken. Die Säure hemmt das Wachstum unerwünschter Bakterien (Fäulniserreger) und wirkt so erhaltend (konservierend).

Auch die Entstehung des Essigs aus alkoholischen Flüssigkeiten beruht auf bakterieller Gärung (Essigbakterien).

Die verschiedenen Gärungsvorgänge werden durch Pilze (Hefe) oder Bakterien bewirkt. Man kann die Gärung verhindern: 1. durch Fernhalten der Gärungserreger, 2. indem man die Erreger durch Erhitzen oder Gifte abtötet.

Beim „Einwecken“ im Haushalt vernichtet man die Gärungserreger durch Erhitzen und verhindert einen Neubefall durch luftdichten Verschluss. Gifte verwendet man in der Marmeladenindustrie. Man nimmt dabei heute Stoffe, die das Ziel erreichen lassen, ohne unseren Körper wesentlich zu belasten. An die Stelle der früher viel benutzten Salizylsäure sind in neuerer Zeit p-Oxybenzoesäureester (0,08%) getreten.

Was hier für die Verhinderung der Gärung gesagt ist, gilt dem Sinne nach auch für die Unterbindung der bakteriellen Zersetzungs Vorgänge (Fäulnis), denen die Eiweißstoffe unterliegen.

§ 201. Gärungsgewerbe

Unter Naturwein versteht man eine aus Traubensaft durch Gärung erhaltene Flüssigkeit. Die Traube wird nach ihrer Reife ausgepreßt. Der süßschmeckende, klebrige Saft ist eine wäßrige Lösung von Traubenzucker, Weinstein (§ 179), geringen Mengen von Salzen und sogenannten Bukettstoffen. Außer den mechanischen Verunreinigungen, die vom Keltern herrühren, enthält jeder Traubensaft auch Hefezellen, welche sich auf der Oberfläche der Trauben befanden. Der Saft aller Traubensorten ist in geklärtem Zustande gelb. Die Hefe bewirkt innerhalb weniger Tage eine starke Gärung; dabei vermehrt sie sich so rasch, daß die ganze Flüssigkeit undurchsichtig getrübt wird und lehmgelb aussieht. Ist der Zucker vergoren, so lagert sich die Hefe am Boden des Fasses ab und mit ihr die Hauptmenge des Weinstein, der in der alkoholischen Flüssigkeit nicht löslich ist. Nun wird der junge Wein abgelassen und muß ablagern und ausreifen. Jetzt erst entwickelt sich der eigentliche Geschmack. Dieser rührt her von den Geschmacksstoffen, die schon von Anfang an in der Traube enthalten waren, und ferner aus Produkten der normalen Gärung (Ester, Fuselöle).

Der Rotwein verdankt seine Farbe dem blaroten Farbstoff der Traubenhaut, der in dem wäßrigen Traubensaft vollkommen unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol auflöst. Indem man nun die blauen Trauben zusammen mit den Beerenhüllen gären läßt und erst nach der Hauptgärung keltert, gibt man dem Farbstoff Gelegenheit, sich zu lösen. Zugleich nimmt der Traubensaft auch den herben Geschmack der Traubenhüllen in sich auf.

Zur Herstellung von Sekt oder Schaumwein läßt man jungen Wein unter Zugabe von 2% Rohrzucker und etwas Hefe in starkwandigen, gut verkorkten Flaschen gären und 2–3 Jahre lagern. Reine Naturweine enthalten nur Spuren von Zucker; eine Ausnahme bilden die Süßweine von Ungarn, Italien, Spanien und Südfrankreich. Der Alkoholgehalt schwankt im allgemeinen zwischen 6 und 12%. Obstweine und Beerenweine erhält man durch Keltern der entsprechenden Früchte und nachheriges Vergären meist unter Zusatz von Zucker.

Unter Bier versteht man ein aus Malz und Hopfen durch Gärung bereitetes, CO₂-haltiges Getränk. Malz wird dadurch gewonnen, daß man Gerste in Wasser einweicht und keimen läßt. Dann wird der Keimling durch Austrocknen auf der Malzdarre zum Absterben gebracht. Während des Keimungsprozesses hat sich Diastase entwickelt. Das Malz wird grob geschrotet und mit Wasser eingemaischt (vermischt). In der Wärme wandelt die Diastase 80% der Stärke in Maltose um, den Rest in Dextrin. Auf den Maischprozeß folgt das Abläuern; man läßt die

Flüssigkeit durch einen Siebboden abfließen, wobei die als Viehfutter brauchbaren Maltztreber fibrig bleiben. Die klare Flüssigkeit schmeckt rein süß und heißt Würze.

Die Würze wird durch Einkochen konzentriert. Gleichzeitig aber setzt man ihr Hopfen zu, der dem Bier sein Aroma verleihen soll; außerdem soll das bitter schmeckende Hopfenharz kondensierend wirken, indem es die noch in Lösung befindlichen Eiweißstoffe als unlöslichen Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen auf dem Kühlschiff kommt die Würze in den Gärkeller. Die Hauptgärung wird durch Zusatz von Hefe eingeleitet und vollzieht sich in großen Bottichen.

Man unterscheidet Untergärung und Obergärung. Die erste vollzieht sich langsam bei 5–8°; die Hefe setzt sich hierbei am Boden des Gärbottichs ab. Die Obergärung geht bei 18–20° stürmisch vor sich; hier wird die Hefe durch die Kohlendioxidbläschen in die Höhe gerissen. Durch Untergärung erhält man die gewöhnlichen Biere; Obergärung liefert z. B. Weißbier.

Läßt nach einigen Tagen die Hauptgärung nach, so ist fast aller Zucker in Alkohol umgewandelt. Die Hefe setzt sich zu Boden und reißt die Hauptmenge des Hopfenharzes mit sich. Jetzt wird der Inhalt mehrerer Gärbehälter in großen Lagerfässern gemischt und dort der Nachgärung überlassen. Diese wandelt auch den letzten Rest Maltose in Alkohol und Kohlendioxid um, verändert aber das Dextrin ebensowenig wie die Hauptgärung. Im Lagerkeller herrscht eine Temperatur von fast 0°, um die Nachgärung möglichst langsam durchzuführen.

Nach 3–4 Monaten ist das Bier gebrauchsfähig. Es wird kurz vor dem Gebrauch in kleine Fässer abgezogen und fest verspundet. Der Alkoholgehalt beträgt für leichtes Bier 2–3,5%; Bier für Versand hat 5%. Die dunkle Farbe mancher Biere rührt her von einem kleinen Zusatz von Farbmalz (geröstetes, gebranntes Zucker enthaltendes Malz).

Spiritus bereitet man vorwiegend aus Kartoffelstärke. Die Kartoffeln werden gedämpft und dann mit etwas Malz in großen Bottichen eingemaischt. Die Diastase des Malzes verzuckert die Kartoffelstärke. Ist die Stärke fertig verzuckert, so wird Hefe zugesetzt. Die vergorene Flüssigkeit unterwirft man dann der Destillation. Durch wiederholte Destillation läßt sich Alkohol von 97 Vol.-% erhalten. Der alkoholfreie Rückstand der Destillation, die Schlempe, die alle Eiweißstoffe der Kartoffel enthält, dient als Futtermittel.

An Stelle von Kartoffeln wird auch Getreide zur Spirituserzeugung verwendet.

Der Rohspiritus enthält Fuselöle, z. B. Isoamylalkohol, Propylalkohol, Aldehyd. Sie werden entfernt durch wiederholte fraktionierte Destillation (Rektifikation) und sind als Lösungsmittel für Zapon- und Zellonlacke (§ 205) gesucht.

Spiritus kann heute von der chemischen Industrie hergestellt werden, ohne daß man Nahrungsmittel dazu in Anspruch zu nehmen braucht. Als Ausgangsstoff dienen die Ablaugen der Zellstoffindustrie (§ 204) und das Azetylen.

§ 202. Die Bedeutung der alkoholischen Getränke

Alkoholische Getränke sind im wesentlichen nur Genußmittel. Bier enthält zwar kleine Mengen Kohlenhydrate (rund 5%), und schließlich liefert der Alkohol bei seiner Verbrennung im Körper Energie, trotzdem kann nicht mit Ernst behauptet werden, daß alkoholische Getränke Nahrungsmittel seien. Auch dem Gebrauch als Genußmittel stehen erhebliche Bedenken entgegen. Einwandfreie physiologische Untersuchungen haben ergeben, daß der genossene Alkohol sehr rasch in alle Körperzellen eindringt und kein Organ sich seinem Einfluß entziehen kann. Messungen zeigten, daß unter Alkoholwirkung der Nutzeffekt der Muskelarbeit, gemessen an dem Verbrauch chemischer Energie, absinkt. Auf psychologischem Gebiet mag hervorgehoben werden, daß die Auffassungsfähigkeit, die Merkfähigkeit, der Gedankenablauf und die Mengenleistung geistiger Arbeit durch Genuß auch kleiner Alkoholmengen wesentlich beeinträchtigt werden. Für den Kraftfahrer wirkt sich die Verlängerung der Zeit, die zwischen dem Auftreten eines Sinnesreizes und der entsprechenden Willenshandlung liegt, oft verhängnisvoll aus. Der kindliche Organismus hat sich als empfindlicher erwiesen als der erwachsene. Daß regelmäßiger Genuß auch kleiner Mengen alkoholischer Getränke den Körper schädigt, haben statistische Erhebungen, besonders englischer Lebensversicherungsgesellschaften, gelehrt, die zeigen, daß die Lebenserwartung der Alkoholenthaltenden im Durchschnitt größer ist und daß Berufe, mit denen regelmäßiger Genuß geistiger Getränke zwangsläufig verbunden ist, besonders schlecht

abschneiden. Die Abwehrkräfte des Körpers gegen krankmachende Einflüsse werden eben durch Alkoholgenuß beeinträchtigt. Englische Lebensversicherungsgesellschaften gewähren daher Enthaltensamen niedrigere Prämiensätze. Unterschiede in der Wirkung verschiedener Arten von geistigen Getränken bestehen kaum, da, was an Alkoholprozentgehalt fehlt, durch größere Mengen ersetzt wird. Von den schweren Formen, die der Alkoholismus häufig annimmt, soll hier nicht die Rede sein. Volkswirtschaftlich bedeutsam ist, daß Voraussetzung für die Erzeugung alkoholischer Getränke eine Vernichtung von Nahrungsmitteln ist, so daß bei knappen Ernten eine Einschränkung erfolgen muß. Seit einer Reihe von Jahren ist es möglich, aus Trauben- und Obstsaften auch ohne alkoholische Gärung haltbare Getränke (Süßmost) herzustellen.

§ 203. Bäckerei

Auf Gärungserscheinungen beruht die Bäckerei. Das Mehl, das durch Zerkleinern der Getreidekörner erhalten wird, besitzt neben der Stärke auch noch stickstoffhaltige Bestandteile (Eiweiß). Außerdem sind in ihm Dextrin, Zuckerarten, Fett, Pflanzenfasern und Phosphate in geringer Menge enthalten. Da diese, ebenso wie das Eiweiß, in den äußersten Teilen des Getreidekorns dicht unter der gelben Hülle angeordnet sind, so ist ein Brot aus nicht zu fein gemahlene Körnern nahrhafter als ein solches aus feinst abgeseibtem Mehl.

Das Mehl wird mit Wasser durchgeknetet, um Dextrin und Zucker in Lösung zu bringen und die unlöslichen Eiweißarten aufzuweichen. Zugleich setzt man die Hefe zu, die den Zucker in Kohlendioxyd und Alkohol umwandelt. Dieser verflüchtigt sich beim Backen. Bei der Gärung vermehrt sich die Hefe. Man kann darum alten, bereits vergorenen Teig dazu benutzen, um frischen Teig in Gärung zu versetzen. Solch alter Teig enthält stets Milch-, Butter- und Essigsäurebakterien, deren Tätigkeit ihm einen säuerlichen Geschmack verleiht (Sauerteig). Die Gärung des Teigs ist mit einem Substanzverlust (1,5–4%) verbunden; sie bewirkt aber eine Lockerung der Backwaren, die den Angriff der Verdauungsfermente erleichtert. Beim Backen geht ein Teil der Stärke in Dextrin und in karamelartige Röstprodukte über, welche die glänzende Kruste bilden und dem frischen Gebäck eigenartigen Geruch und Wohlgeschmack verleihen. Außerdem tritt eine teilweise Verkleisterung der Stärke ein, wodurch das Gebäck leichter verdaulich wird.

C. Die Zellulose und die Zellstoffindustrie

§ 204. Vorkommen und Gewinnung der Zellulose

Zellulose ist der Gerüstbaustoff der Pflanze. Verholzte Pflanzenteile enthalten besonders viel davon. Im Holz sind neben der Zellulose noch Lignin, Hemizellulosen¹⁾, Holzgummi, Harze und Wasser enthalten. Die Zusammensetzung schwankt nach Holzart und Alter. Pflanzenfasern wie die Baumwoll- und Leinenfaser sind fast reine Zellulose.

Zellulosegehalt einiger Stoffe. (Ungefähre Angaben für wasserfreie Substanz in %)

	Zellulose	Hemizellulosen	Lignin
Baumwolle	95	3	—
Fichtenholz	56	12	27
Buchenholz	54	23	23
Roggenstroh	43	26	22

Zellulose wird in großem Umfang aus Fichtenholz, Kiefernholz und anderen Holzarten gewonnen.

Das dabei gewonnene technische Produkt wird Zellstoff genannt und besteht

1) hémi (griech.) = halb

im wesentlichen aus reiner Zellulose. Man behandelt das Holz mit Lösungsmitteln, die alle Bestandteile außer der Zellulose in lösliche Stoffe überführen. Am meisten ist dazu Kalziumbisulfatlauge, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, gebräuchlich, die man bereitet, indem man Kalksteine in hohen Türmen der Einwirkung von aufsteigenden Eisenkiesröstgasen (s. § 33) aussetzt, während gleichzeitig von oben Wasser herunterrieselt. Das sorgfältig geschälte Stammholz wird in Hackmaschinen durch Messer etwas winklig zur Längserstreckung in Scheiben zerlegt, die infolge der starken Quetschwirkung in zahllose Späne zerfallen. Die Späne füllt man in Zellstoffkocher (Abb. 124, Inhalt heute bis 300 und mehr Kubikmeter), in denen sie unter Druck ($2\frac{1}{2}$ –4 at) mit der Lauge 16–24 Stunden lang gekocht werden. Der Kocher hat innen Heizschlangen, durch die Dampf strömt. Nach dem Kochen läßt man die Lauge abfließen. Die aufgeschlossenen Holzspäne bestehen jetzt aus einem lockeren Haufwerk von Zellulosefasern, die bei Fichten- und Kiefernholz 3–4 mm lang sind, wesentlich kürzer dagegen bei Buchenholz. Der Faserbrei wird gründlich gewaschen, von Unreinigkeiten befreit, gebleicht und dann auf einer Papiermaschine zu einer 1–2 mm starken Pappe verarbeitet, die als Zellstoff bezeichnet wird. Zellstoff ist ein wertvoller Rohstoff für die Papier-, Kunstseide- und Zellwollefabriken.

Die Ablauge der Zellstoffkocher enthält 1–1,5 % vergärbaren Zucker. Man setzt Hefe zu, läßt gären und destilliert den entstandenen Alkohol ab. Für die Hauptmenge der Ablaugen aber hat man noch keine lohnende Verwendung gefunden. Meist läßt man sie in die Flüsse laufen. Durch Eindicken kann man Klebe- und Appreturmittel herstellen; auch gewinnt man Zellpech daraus, das zum Brikettieren von feinkörnigen Erzen dienen kann.

Zur Herstellung geringwertiger Druck- und Packpapiere verwendet man neben Zellstoff den Holzschliff, den man durch nasses Zerreiben von Fichtenholz auf Sandsteinen erhält (Abb. 125).

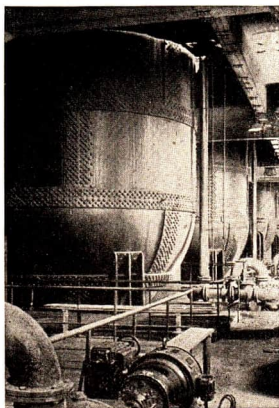


Abb. 124 Zellstoffkocher

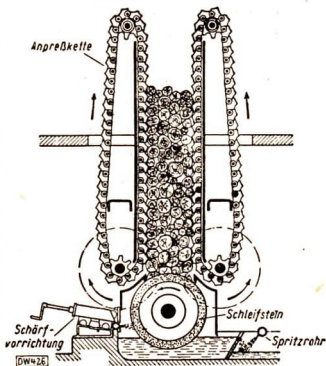


Abb. 125 Herstellung von Holzschliff

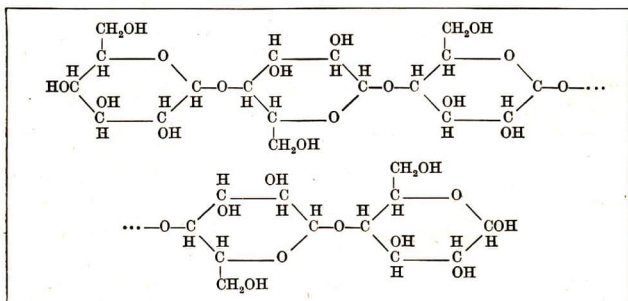
§ 205. Chemisches Verhalten der Zellulose

1. Zellstoff (Filtrierpapier) und Fichtenholz befeuchtet man mit Phlorogluzin, $C_6H_3(OH)_3$, enthaltender Salzsäure oder mit salzsaurem Anilin (§ 184). Zellstoff zeigt keine Veränderung. Das Holz wird im ersten Fall rot, im zweiten Fall gelb. Zeitungspapier liefert die gleiche Reaktion wie Holz.
2. Zellstoff (Filtrierpapierschnitzel) durchfeuchtet man gründlich mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach einigen Minuten gibt man Wasser hinzu. Der Zellstoff löst sich. Die entstandene Lösung neutralisiert man und weist mit Fehlingscher Lösung Zucker nach.
3. Sägespäne (0,5 g) verreibt man mit 2 cm^3 Wasser, wozu man 2 cm^3 konz. Schwefelsäure gibt. Dazu fügt man 30 cm^3 Wasser, kocht 5 Min. und filtriert. Nach dem Neutralisieren prüft man die Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung.

Die in der Praxis oft notwendige Unterscheidung zwischen holzschliffhaltigem und holzschliffreiem Papier geschieht mit Hilfe von Farbreaktionen, bei denen sich das Lignin als charakteristischer Hauptbestandteil des Holzschliffes in der aus Versuch 1 hervorgehenden Weise färbt.

Zellulose läßt sich zu Zucker abbauen. Die Zuckergewinnung aus Holzabfällen hat technische Bedeutung. Der Holzzucker dient als Futtermittel. Wie die Stärke, ist die Zellulose aus Monosaccharidmolekülen aufgebaut. Sie kann als Polymerisationsprodukt des Traubenzuckers angesehen werden. Ihre Moleküle sollen nach neueren Untersuchungen rund 2000 Glukosereste enthalten, die kettenförmig aneinandergereiht sind: Formel $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ oder vereinfacht $(C_6H_{10}O_5)_n$ (s. a. § 199).

Die Makromoleküle der Zellulose sind fadenförmige Gebilde, deren Länge rund 10^{-3} mm beträgt. Das Verhältnis von Durchmesser zu Länge ist 1:1500.



Darstellung der Verkettung von Glukoseresten zu Zellulosemakromolekülen

4. Aus einer Lösung von Kupfervitriol (10 g) fällt man mit Natronlauge das Kupferhydroxyd aus, wäscht es mehrmals mit Wasser, indem man es immer wieder absitzen läßt und die überstehende Flüssigkeit abgießt. Schließlich filtriert man und löst das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in stärkster Ammoniaklösung (25%) auf. In die tiefblaue Flüssigkeit bringt man zerzupftes Filtrierpapier. Es löst sich auf. Gießt man diese Lösung in verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich die Zellulose wieder aus.

In Kupferoxydammoniak ist Zellstoff löslich. Aus dieser Lösung kann man die Zellulose durch Säure wieder abscheiden. Eine andere Art, Zellstoff zu lösen, ist folgende: Zellstoff wird mit Natronlauge (18%) getränkt und einige Tage liegengelassen. Dann läßt man Schwefelkohlenstoff, CS_2 , darauf einwirken. Es entsteht ein gelber Stoff, das Zellulosexanthogenat, das sich in Wasser unter Zusatz von Natronlauge auflöst. Wegen ihrer großen Zähigkeit nennt man diese Lösungen „Viskose“. Auch aus Viskose kann man die Zellulose wieder ausfällen.

5. Man bereitet ein Gemisch von 12 cm^3 Salpetersäure ($\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$) und 20 cm^3 konz. Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen taucht man einen Bausch Watte (1 g) hinein. Nach 10 Minuten nimmt man die Watte heraus, spült sie gut mit Wasser, drückt sie aus und trocknet sie auf einem Uhrglas, das man auf ein 60° warmes Wasserbad stellt. (Vorsichtig trocknen! Nicht aufbewahren!) Die äußerlich kaum veränderte Watte brennt, wenn man sie an einem Draht in die Flamme bringt, blitzartig ab.

Mit Salpetersäure bildet die Zellulose Ester.

In jeden Glukoserest können bis zu drei Säurereste eintreten. Man erhält je nach der Stärke der verwendeten Säuren Mononitrat, Dinitrat und Trinitrat. Schwächer veresterte Zellulose, vor allem aus Dinitrat (10–11% N) bestehend, heißt im Handel Kollodiumwolle. Sie muß feucht aufbewahrt werden (!). In der Technik bezeichnet man diese Ester oft als Nitrozellulosen, eine nicht ganz treffende Bezeichnung, da unter Nitroverbindungen etwas anderes zu verstehen ist (§ 183). In diesem ist das Stickstoffatom der NO_2 -Gruppe unmittelbar an ein Kohlenstoffatom gebunden, während es in Zellulosenitrat an ein Sauerstoffatom gehettet ist, daß die Verbindung zu einem Kohlenstoffatom herstellt.

6. In einem Prüfglas erhitzt man wenig trockne Kollodiumwolle. Sie zersetzt sich unter Bildung brauner Dämpfe (Nitrose).

7. Kollodiumwolle löst sich nicht in Alkohol oder Äther, wohl aber in einem Gemisch (1:2) beider. Eine dicke Kollodiumlösung läßt man auf einer Glasplatte eindunsten. Das entstandene Häutchen (Film) löst man mit der Messerspitze. In der Flamme verbrennt es augenblicklich.

Kollodiumwolle ist in einem Gemisch von Alkohol und Äther löslich. Die Lösung verwendet man beim Lackieren von Papieretiketten als Grundanstrich, auch findet sie Verwendung als Heftpflaster. Ein Gemenge von Kollodiumwolle und Kampfer ist das Zelluloid (Zellhorn), das vor allem zu Filmen Verwendung findet.

Zelluloid ist leicht entzündlich und sehr feuergefährlich. Man muß bei seiner Verwendung Vorsicht walten lassen. Filme dürfen, um Brände zu verhüten, nicht warm gelagert werden. Für das Heim- und Schulkino dürfen nur Filme aus nichtbrennbaren Stoffen verwendet werden. Zu Schmalfilmen wird kein Zelluloid benutzt. Lösungen von Zelluloid sind wertvolle Lacle (Zaponlack, Autolacke).

8. In 40 cm³ konzentrierte Essigsäure (98%), die 0,1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure enthält, gibt man 5 g Baumwolle. Dazu fügt man unter ständigem Durchkneten 23 cm³ Essigsäureanhydrid (CH₃CO)₂O. Man erhält einen Brei, der beim Stehen bis zum nächsten Tag zu einem klaren Sirup wird. Verreibt man die zähe Flüssigkeit mit Wasser, das etwas Natriumazetat enthält, in einer Reibschale, so kann man das Zelluloseazetat rein gewinnen.

9. Zelluloseazetat (selbstbereitetes oder käufliches) löst man in Chloroform oder Azetylentetrachlorid und läßt die Lösung auf einer Glasplatte eindunsten (Filmbildung).

Auch mit Essigsäure bildet die Zellulose Ester.

Dabei entsteht zunächst das Triazetat, das nur in Chloroform oder Azetylentetrachlorid löslich ist.

Aus dem Triazetat gewinnt man schwächer veresterte Zellulose durch teilweise Hydrolyse. Diese Ester sind in Azeton löslich, was für ihre Verwendung ausschlaggebend ist. Mit Kampfer erhält man daraus Zellon, das an Stelle des Zellhorns zu nichtentflammbaren Filmen Verwendung findet, als unzerbrechliches Glas benutzt wird und zur Bereitung von Lacken dient. Zelluloseazetat wird auch als Azetylzellulose bezeichnet.

In der Natur treten neben der Zellulose stets sogenannte Hemizellulosen¹⁾ auf. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung auch der Formel (C₆H₁₀O₅)_n, ihre Moleküle aber sind kleiner als das Zellulosemolekül. Auch sind die Bausteine der Makromoleküle z.T. andere. Hierhin gehören die **Pflanzengummi**, wie das arabische Gummi, das als Klebemittel dient, die **Pflanzenschleime**, wie das Tragantgummi, das als Bindemittel in der Arzneitechnik und als Appretur in der Textilindustrie benutzt wird. Den Pflanzenschleimen stehen nahe die **Pektinstoffe** der Fruchtsäfte, die das Gellieren dieser Säfte unter geeigneten Bedingungen hervorrufen. Pektin wird heute technisch oft aus Abfällen der Verarbeitung von Äpfeln hergestellt und zur Bereitung von Gelee verwendet.

§ 206. Papier

15 g Zellstoffwatte werden eine halbe Stunde mit Wasser gekocht. Den Brei spült man mit kräftigem Wasserstrahl durch ein 3-mm-Sieb. Nach dem Absitzen der Fasermasse gießt man das überstehende Wasser ab und spült noch zweimal durch das Sieb. Die erhaltene Faserbrühe wird auf 5 l verdünnt. Daraus schöpft man das Papier mit Hilfe eines Messinggewebes, das in einem Blechrähmchen liegt. Das Messinggewebe mit dem Faserkuchen wird zwischen Stofflagen gebracht und das überflüssige Wasser mittels einer Gummirwalze entfernt. Das so erhaltene, noch

1) hémi (griech.) = halb

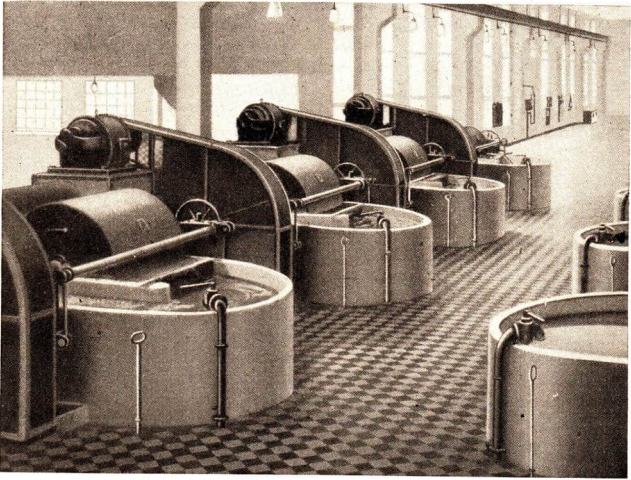


Abb. 126 Holländeranlage zur Verarbeitung des Sulfitzellstoffs zu Papier

feuchte Papierblatt bügelt man zwischen Stofflagen mit einem heißen Eisen vollständig trocken. Das Leimen erfolgt durch Eintauchen des fertigen Blattes in eine 3 bis 4%ige Lösung von Tischlerleim und nachheriges Trocknen.

Zur Herstellung von Papier dienen Holz Zellstoff und Holzschliff (s. § 204). Holzschliff enthaltende Papiere (Zeitungs- und billige Druckpapiere) sind wenig fest, vergilben mit der Zeit und werden brüchig. Den Papierstoff mahlt man in „Holländern“. Das sind längliche an den Enden abgerundete Bottiche, die der Länge nach durch eine nicht ganz durchgehende Scheidewand geteilt sind (Abb. 126). In der einen Hälfte läuft mit hoher Drehzahl eine Messerwalze um. Am Boden befinden sich unter der Walze feststehende Messer. In den Holländer kommt der Papierstoff in Form eines Faserbreis. Zwischen den Messern werden die Fasern zerkleinert. Die Flüssigkeit kreist dabei in dem Bottich. Zu dem Papierbrei fügt man außerdem im Holländer die Zusatzstoffe hinzu. Dazu gehören Farbstoffe, Beschwerungsmittel und vor allem Leim zum Verkleben der Fasern. Saugfähige Papiere erhalten keinen Leimzusatz, Zeitungspapier erfährt nur eine schwache Leimung. Als Leim benutzt man harzsaures Aluminium, das sich aus dem der Masse zugefügten Alaun und harzsaures Natrium bildet. Der fertige Papierbrei gelangt auf ein um zwei Walzen laufendes, endloses, äußerst feinmaschiges Bronzedrahtgewebe.

Das Wasser läuft durch, eine Faserschicht entsteht, die von mit Filz belegten Walzen abgenommen wird. Zwischen diesen Walzen verliert die Faserschicht die Hauptmenge ihres Wassers. Zwischen heißen Walzen findet dann die vollständige Trocknung und Glättung des Papiers statt, das am Ende der Maschine auf eine dünne Holzwalze aufgewickelt wird. Dieses Papier erfährt zum Teil eine nachträgliche Glättung zwischen hochglanzpolierten Walzen (Kalander). In den Handel gelangt es in Rollen oder zerschnitten in Bogen.

Der zur Papierbereitung erforderliche Zellstoff muß eine gewisse Faserlänge haben. Buchenholzzellstoff ist deshalb nicht brauchbar. Altpapier verwendet man nach entsprechender Aufbereitung zu Pappe und Packpapier. Leinen und baumwollene Lumpen, die früher alleiniger Rohstoff zur Papierbereitung waren, spielen heute nur noch eine ganz untergeordnete Rolle.

§ 207. Kunstseide

Graf Hilaire de Chardonnet errichtete in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts in Besançon die erste Kunstseidenfabrik. Er benutzte Kolloidumlösung, die er aus feinen Kapillaren ausspritzte. In der Luft verdunstete das Lösungsmittel, und er erhielt Fäden aus **Zellulosenitrat**. In Bädern aus Natriumsulfid wurden dann die fertigen Fäden zu chemisch reiner Zellulose reduziert, da ja Zellulosenitrat ein sehr feuergefährlicher Stoff ist. Heute werden nur noch sehr kleine Mengen Kunstseide nach dem Kolloidumverfahren hergestellt.

Mehr Erfolg erzielte man durch Verspinnen einer Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak (s. § 205). Das Verfahren gelangte um 1899 in Deutschland zur Einführung. Als Rohstoff für diese Kupferseide dienen **Linters**. Das sind die an den Baumwollsamern beim Entkörnen der Baumwolle sitzenbleibenden Härchen, die wegen ihrer geringen Länge nicht unmittelbar verspinnbar sind. Man läßt die Lösung in Wasser eintreten, das die Anlagerungsverbindung aus Zellulose und Kupferoxydammoniak zerstört und so die Zellulose zur Ausscheidung bringt. Die Fäden werden nachträglich nochmals mit Schwefelsäure behandelt, um alles Kupfer herauszulösen, dann gewaschen und getrocknet.

Cross, Bevan und Beadle entdeckten 1892 eine neue Verbindung der Zellulose, das Zellulosexanthogenat, einen Ester der Thiokohlensäure,

$S = C \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, der sich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge auf Zellulose bildet. Seine Formel ist $\left(S = C \begin{matrix} \text{SNa} \\ \text{O} \cdot C_6H_5O_3 \cdot ONa \end{matrix} \right)_n$. Die

Lösung dieses Stoffes, die man **Viskose** nennt, kann wie die vorerwähnte versponnen werden. Die Viskose stellt man aus Holzzellstoff her.

Zuerst spannt man aus gläsernen Spinnröhrchen. Durch Vermehrung ihrer Zahl erhielt man gleichzeitig mehrere Fäden. Heute benutzt man Spinn-

brausen (Abb. 127) aus Edelmetall (Platin, Goldlegierung, Tantal), die mehrere hundert feinste Bohrungen haben. Die Herstellung der Bohrlöcher, die genau gleiche Weite haben müssen, erfordert große Geschicklichkeit.

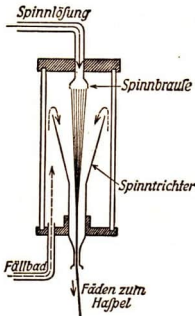


Abb. 128 Streckspinnverfahren

Ein Naturseidenfaden besitzt einen Durchmesser von etwa 0,01 mm, ein Baumwollfaden, der flache Form hat, weist als größten Durchmesser bis 0,04 mm auf. Will man mit den oben erwähnten Spinndüsen solch dünne Fäden erhalten, dann zieht man den gerade gebildeten Faden, solange er noch weich ist, in die Länge (Streckspinnverfahren).

Man erreicht dies z. B. dadurch, daß man das Fadenbündel aus der Spinnbrause in einen Spinntrichter (Abb. 128) einströmen läßt, den das Fällbad in gleicher Richtung durchfließt. Der Fällbadstrom nimmt die Fäden mit und dehnt sie in die Länge. Auf diese Weise kann man Kunstseide so dünn spinnen wie Naturseide.

Durch Verzwirnen erhält man aus mehreren Kunstseidenfäden ein Kunstseidengarn, aus dem dann Gewebe hergestellt werden (Abb. 129).

Verspinn man die Viskose nicht aus runden Öffnungen, sondern aus breiten engen Schlitzten, so erhält man durchsichtige Blätter, die zu Verpackungszwecken viel verwendet werden (Cellophan, Glashaut, Zellglas). Aus ring-

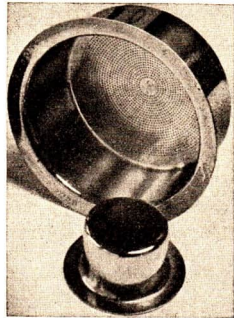


Abb. 127
Spinnbrausen für Zellwolle und Kunstseide
(1. 2400 Löcher 0,07 mm;
2. 24 Löcher 0,08 mm)

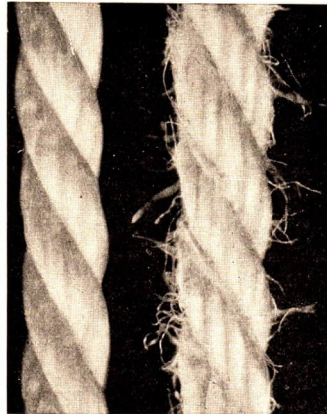


Abb. 129 Kunstseiden- und Baumwollkord. Vergr. 100 fach

förmigen Düsen erzielt man schlauchartige Hüllen, die man an Stelle von Därmen zur Wurstbereitung benutzt.

Das Verfahren des Grafen Chardonnet hat bei der Herstellung der Azetatseide eine neue Anwendung gefunden. Zelluloseazetat löst man in Azeton und spritzt die Lösung aus Spinnbrausen in warme Luft. Man erhält die Azetatseide, die sich durch besondere Schönheit auszeichnet.

Aus Zelluloseazetat erhält man ähnlich wie aus Viskose durchsichtige Blätter. Auch Röhren werden daraus hergestellt.

Spinnversuche

1. *Azetatseide:* Käufliches Zelluloseazetat (5 g) läßt man mit Azeton verquellen (15 cm³). Die steife Paste bringt man in eine kräftige Injektionsspritze (ohne aufgesetzte „Nadel“). Man preßt einen Faden aus, den man abwechselnd auf zwei waagrecht eingespannte Glasstäbe auflegt. Nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels kann man den Faden aufspulen.

2. *Kupferseide:* Man versetzt 20 cm³ gesättigte Kupfersulfatlösung mit 20 cm³ konzentriertem Ammoniak (25%, $\rho = 0,910 \text{ g/cm}^3$) und darauf mit der äquivalenten Menge etwa 30%iger Natronlauge. (Die dem Kupfersulfat äquivalente Menge Natronlauge ist entweder durch Rechnung zu ermitteln, wenn die Konzentrationen der Lösungen genau bekannt sind, oder sie läßt sich durch einen Vorversuch bestimmen, indem man 20 cm³ Kupfersulfatlösung mit destilliertem Wasser auf etwa das zehn- bis zwanzigfache Volumen verdünnt und aus einer Bürette so lange Natronlauge hinzutropft, bis ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen auf rotem Lackmuspapier eine Blaufärbung erzeugt). Die ermittelte Menge Natronlauge — nicht mehr, eher etwas weniger! — wird dann bei dem Ansatz der konzentrierten Lösung nach dem Zusatz des Ammoniaks hinzugefügt. In die dunkelblaue Lösung trägt man 1 bis 2 cm breite Streifen Zellstoff (Filtrierpapier oder Watte) ein, bis eine etwas dickflüssige Lösung entstanden ist. Man überläßt die Lösung noch einige Minuten sich selbst, bis sie versponnen wird.

Als Spinndüse wird ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr benutzt. Nachdem die Lösung in das Düsenrohr eingefüllt ist und schon aus der Spitze herauszufließen beginnt, wird die Düse in ein Fällbad aus etwa 20- bis 30%iger Natronlauge getaucht, das sich in einem kleinen Schälchen oder in einer Untertasse befindet. Man faßt den austretenden Faden mit einer spitzen Pinzette und zieht ihn in mäßigem Tempo von der Düse weg (Abb. 130). Nachdem der etwa $\frac{1}{2}$ m lange Faden für 1 bis 2 Minuten noch einmal in die Natronlauge zurückgelegt wurde, wird er in klarem Wasser abgespült und anschließend zur Entkupferung in 1- bis 2%ige Schwefelsäure gelegt. Nach der Entkupferung wird der Faden wieder gespült und unter leichter Spannung auf eine Glasplatte (Fensterscheibe o. ä.) zum Trocknen aufgelegt.

3. *Viskoseseide:* 3 g zerzupftes Filtrierpapier werden in einer 100-cm³-Weithalsflasche mit 10 cm³ einer genau 18%igen Natronlauge ($\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$) und

etwa 10 cm^3 Schwefelkohlenstoff zusammengerrührt und bis zum nächsten Tage unter Verschluss stehengelassen. Am nächsten Tage wird der über der inzwischen gelb bis braun gewordenen Masse stehende überschüssige Schwefelkohlenstoff möglichst restlos abgossen und der Rückstand mit 30 bis 40 cm^3 $2,5\%$ iger Natronlauge ($\rho = 1,03 \text{ g/cm}^3$) eingeweicht und schließlich damit verrührt. Nach der Klärung der Lösung kann sie wie in Versuch 2 versponnen werden. Die Lösung ist nur einige Tage haltbar.

Als Fällbad wird entweder 10 - bis 15% ige Schwefelsäure benutzt oder besser eine 50°

warme Lösung von 60 g krist. Natriumbisulfat, 20 g krist. Zinksulfat und 15 g Traubenzucker in 200 cm^3 Wasser. Nach dem Spinnen und Spülen kann der Faden in einer heißen 10 - bis 20% igen Lösung von Natriumsulfid oder auch Natriumsulfit noch entschweifelt werden, er muß dann anschließend in ganz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure noch von den letzten Sulfid- oder Sulfitresten befreit werden. Nach dem Spülen wird der Faden wie in Versuch 2 getrocknet.

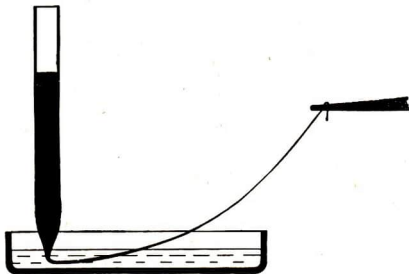


Abb. 130 Spinnen von Kunstseide

§ 208. Zellwolle

Zur Herstellung von Zellwolle (Abb. 131 und 132) verfährt man zunächst genau so wie bei der Gewinnung der Viskosekunstseide. Das erzeugte Fadenbündel wird aber nicht aufgespult, sondern in 30 – 40 mm lange Stücke geschnitten. Aus dem Faserbündel erzielt man nach dem Trocknen eine Flocke, in der die Fasern wirr durcheinanderliegen. In dieser Form kommt die neue Faser in die Spinnerei, wo sie genau wie Baumwolle oder Wolle zu Fäden und Garnen verarbeitet wird.

Verzwirnt man Kunstseidefäden, so erhält man ein Garn, dessen Fäden dicht aneinander und ziemlich parallel liegen. Hoher Glanz ist das Ergebnis. Wird Zellwolle versponnen, so erzielt man Fäden aus einzelnen Fasern, die reichlich Luftzwischenräume einschließen und verdrillt und gekräuselt sind, so daß dem Garne der starke Glanz der Kunstseide fehlt. Man erhält also baumwollartige Gewebe, die infolge ihres Luftgehaltes schlechte Wärmeleiter sind.

Wollhaare sind sehr elastisch. Sie haben eine natürliche Kräuselung und sind an der Oberfläche geschuppt (Abb. 133). Aus Wollgarnen erhält man sehr

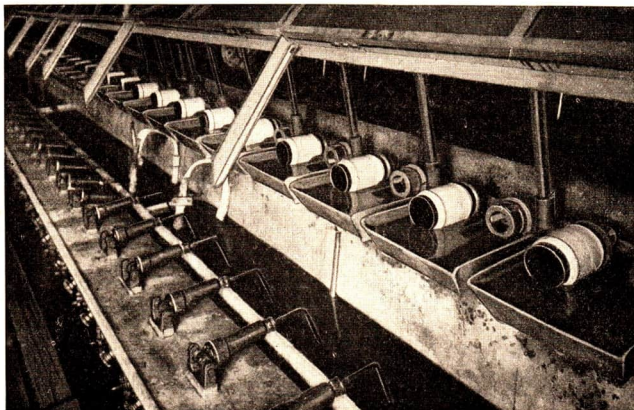
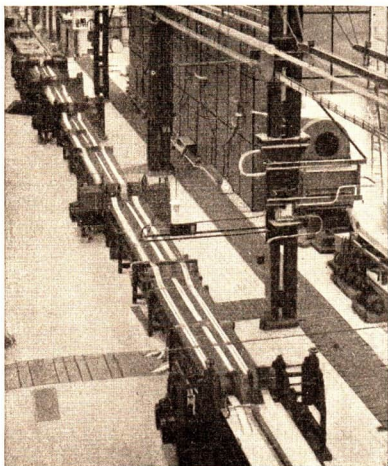


Abb. 131 Eine Reihe von Spinnmaschinen



lufthaltige und darum gut wärmehaltende Gewebe hoher Elastizität und Dehnbarkeit. Das Streben der Chemiker geht dahin, der Zellwollefaser Kräuselung und Oberflächenrauheit zu geben und ihre Elastizität zu erhöhen. Auf dem Weg zu diesem Ziel hat man schon große Erfolge errungen. Heute erhält man gute Gewebe durch Beimischung von Zellwolle zu Wolle. Eine wollähnliche Faser wird auch aus Kasein erzeugt: Kaseinwolle (s. § 210).

Abb. 132

Hier werden die Fasern nachbehandelt, geschnitten, gekräuselt und getrocknet

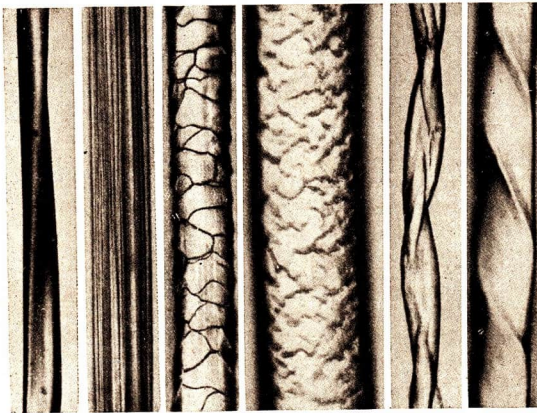


Abb. 133 Natürliche und künstliche Fasern im mikroskopischen Bild bei 540facher Vergrößerung. Von links nach rechts: Seide, Kunstseide, gereinigte Wolle, Zellwolle mit wollähnlicher Schuppenstruktur, Baumwolle, baumwollähnliche Zellwolle

Aufgaben

1. Welche Siedepunktserhöhung zeigt eine 20%ige Traubenzuckerlösung?
2. Stelle dir Strukturmodelle der d- und l-Milchsäure her!
3. Veranschauliche die Drehung der Polarisationsenebene durch eine Skizze!
4. Wozu benutzt man im Haushalt die Verkleisterung der Stärke?
5. Welche Art von Wärmetönung muß bei der bakteriellen Essigbildung auftreten?
6. Mit dem Wort „Spinnen“ werden in der Technik zwei verschiedene Vorgänge bezeichnet. Welche sind das? Welcher dieser Vorgänge verdient nach der Herkunft des Wortes in erster Linie als „Spinnvorgang“ angesprochen zu werden?
7. Wie könnte man prüfen, ob eine Wursthaut aus Naturdarm oder Viskose besteht?

XVII. Die Eiweißstoffe

Chemische Vorgänge im Organismus

§ 209. Eiereiweiß. Albumin

1. In einer Lösung von Hühnereiweiß (1 Teil Eiweiß + 4 Teile physiologische Kochsalzlösung) gerinnt das Eiweiß beim Erhitzen. Das geronnene Eiweiß färbt sich bei Salpetersäurezugabe gelb. Fügt man zu dem Eiweiß etwas Natronlauge und gibt einige Tropfen sehr verdünnte Kupfersulfatlösung hinzu, so entsteht eine violette Färbung.
2. Mit Hilfe der in Versuch 1 beschriebenen Reaktionen weist man Eiweiß in Fleischsaft, Obstsaft, Kartoffel- und Rübensaft und in der Molke von Sauermilch nach.
3. Eiweißlösung gerinnt bei Zugabe von Formalin und Tannin (Gerbsäure).
4. Schwermetallsalze (Hg, Cu) erzeugen in Eiweißlösung Niederschläge.
5. Gekochtes Hühnereiweiß erhitzt man mit etwas Natronlauge. Ammoniak entweicht.
6. Fleisch, Horn, Haare, Mehl, Käsestoff geben beim Kochen mit Lauge oder Erhitzen mit Löschkalk ebenfalls Ammoniak.
7. Zu Bleiazetatlösung gibt man so lange Natronlauge, bis der entstehende Niederschlag sich gelöst hat. Fügt man jetzt Eiweißlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erhitzen braun durch Bildung von Bleisulfid.
8. Versuch 7 mit den in Versuch 2 benutzten eiweißhaltigen Stoffen.

Das Eiereiweiß ist ein Vertreter einer großen Gruppe von Eiweißstoffen, die man **Albumine**¹⁾ nennt. Die Albumine sind löslich in Wasser. Beim Erhitzen gerinnen sie. Zu ihrem Nachweis wie auch zum Nachweis aller anderen Eiweißstoffe können die Farbreaktionen mit Salpetersäure und alkalischer Kupfersulfatlösung (Biuretreaktion) dienen (Versuch 1). Formaldehyd bringt Eiweiß zum Gerinnen, wovon man beim Abtöten von Krankheitskeimen (Desinfektion) Gebrauch macht (§ 172). Die Eiweißgerinnung durch Alaun und Gerbstoffe hat technische Bedeutung beim Gerben. Die Bildung unlöslicher Niederschläge mit Schwermetallsalzen benutzt man, wenn man bei Metallvergiftungen Eiweißwasser oder Milch zu trinken gibt. Die Albumine wie überhaupt alle Eiweißstoffe enthalten Stickstoff und Schwefel.

§ 210. Zusammensetzung, Arten

Die Eiweißstoffe sind außerordentlich verwickelt gebaute organische Stoffe. Ihre Molekülgröße ist heute noch nicht bekannt. Das Molekulargewicht ist sehr hoch anzunehmen (50000–100000). Der Bau ist noch nicht so weit er-

1) *álbus* (lat.) = weiß

forscht, daß eine Formel angegeben werden könnte. Die Zusammensetzung schwankt zwischen folgenden Zahlen: C: 50–55%, H: 6,9–7,3%, O: 19–24%, N: 15–19%, S: 0,3–2,4%. Man unterscheidet folgende Gruppen:

a) Proteine oder einfache Eiweißstoffe:

1. Albumine s. § 209.
2. Globuline, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Salzlösungen. Beispiele: Muskelfaser. Fibrinogen der Blutflüssigkeit; es gerinnt bei Berührung mit der Luft zu unlöslichem Fibrin (Schorfbildung bei Wunden). Legumin der Hülsenfrüchte.
3. Kleberproteine. Der Kleber der Getreidemehle bildet mit Wasser zähe, teigige Massen, ohne die ein Brotbacken nicht möglich wäre.
4. Gerüsteiweißstoffe. a) Keratine (hornbildende Stoffe): Haare, Oberhaut, Fingernägel. b) Glutine (Leimstoffe): Gelatine, Knochenleim. Sie quellen in kaltem Wasser und schmelzen bei Erwärmen zu klebrigen Flüssigkeiten.

b) Proteide oder zusammengesetzte Eiweißstoffe:

1. Kasein. Seine Zusammensetzung liegt innerhalb der oben gegebenen Grenzen. Dazu kommt noch ein Gehalt an Phosphor (0,85%). Das Milchkasein ist eine salzartige Verbindung des an sich unlöslichen Kaseins mit Kalk. Durch Säuren gerinnt es (Dickmilch), dagegen nicht durch Erhitzen. Die Gerinnung wird auch durch Labferment bewirkt. Technisch wird es verwendet zur Herstellung von **Kunsthorn** und zur Gewinnung einer Spinnfaser: **Kaseinwolle** oder **Milchwolle**.
2. Nukleoproteide sind Verbindungen aus Proteinen und Nukleinsäuren. Sie bauen die Zellkerne auf.
3. Chromoproteide bestehen aus Protein und einem Farbstoff. Dahin gehört der Blutfarbstoff (Hämoglobin), der durch einen Eisengehalt ausgezeichnet ist, und das Blattgrün (Chlorophyll), das Magnesium enthält.

§ 211. Der Abbau der Eiweißstoffe

Die grundlegenden Untersuchungen über die Abbauprodukte des Eiweißmoleküls sind von Emil Fischer und seinen Schülern durchgeführt worden. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch die Einwirkung von Fermenten werden die Eiweißmoleküle in einfachere Bausteine hydrolytisch aufgespalten. Die kleinsten Bausteine, die dabei auftreten, sind **Aminosäuren**.

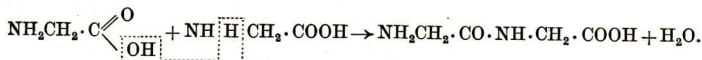
Die einfachste Aminosäure ist die **Aminoessigsäure** (Glyzin), $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

In ihr ist die Aminogruppe $-\text{NH}_2$ (§ 184) an die Stelle eines Methylwasserstoffs getreten. Sie kann auch als ein Abkömmling des Ammoniaks auf-

gefaßt werden. Ihrer Doppelnatur entsprechend, bildet sie mit Basen Salze, z. B. $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COONa}$, geht aber auch, wie das Ammoniak, mit Säuren

salzartige Verbindungen ein, z. B. $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{NH}_2\text{HCl} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Die Zahl der Aminosäuren, die man aus Eiweißstoffen durch Abbau erhalten hat, ist recht groß.

Wichtig ist, daß zwei Moleküle Aminosäure einander binden können, indem die saure Karboxylgruppe der einen die basische Aminogruppe der anderen absättigt:



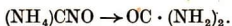
Das Reaktionsprodukt, im Beispiel Glyzylglyzin, nennt man ein **Dipeptid**. Treten mehr Moleküle zu einer Kette zusammen, so spricht man von **Polypeptiden**. Wir haben es hier mit einem Vorgang zu tun, den wir mit der Polysaccharidbildung (§ 205) vergleichen können. Emil Fischer gelang es, ein Polypeptid herzustellen, das sich aus 18 Aminosäureresten aufbaute und das Molekulargewicht 1213 hatte.

Beim vorsichtigen Abbau von Eiweißstoffen erhielt man als Zwischenstufen auch Polypeptide. Emil Fischer vertrat deshalb die Auffassung, daß auch den Eiweißstoffen selbst Peptidstruktur zukäme, doch hat man Anlaß zu der Vermutung, daß auch noch andere Verknüpfungsarten im Eiweißmolekül eine Rolle spielen.

Im tierischen Körper findet ein Eiweißabbau statt. Bei der Verdauung werden die Eiweißstoffe durch Fermente, die man zusammenfassend Proteasen nennt, gespalten (s. a. § 199).

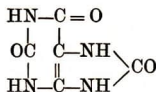
Die Magenschleimhaut sondert das **Pepsin** ab, das in saurer Lösung (Salzsäure des Magensaftes) Eiweißstoffe zunächst in „**Peptone**“ spaltet. Im Pankreassaft findet sich **Trypsin**, unter dessen Einfluß Peptide entstehen, die schließlich vom **Erepsin**, das der Pankreasdrüse und der Darmschleimhaut entstammt, in Aminosäuren zerlegt werden. Diese gehen in die Blutbahn über. Aus ihnen baut der Körper seine eigenen Eiweißstoffe wieder auf. In den Körperzellen findet so ein ständiger Aufbau und daneben ein Wiederabbau von Eiweiß statt. Die bei diesem Abbau entstehenden Aminosäuren erleiden im Körper eine weitere Zerlegung, wobei Ammoniak abgespalten wird und als Ergebnis sehr verwickelter Umsetzungen Fettsäuren entstehen. Diese Reaktion erfolgt in der Leber und in der Niere. Aus Ammoniak und Kohlendioxyd aber entsteht **Harnstoff**, $\text{OC} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ (§ 70), der im Harn ausgeschieden wird und das letzte Produkt des Eiweißabbaues im tierischen Körper darstellt.

1828 hat Wöhler den Harnstoff, der bereits seit 1777 bekannt war, durch Umlagerung aus dem zynsauren Ammonium hergestellt:



Damit war der erste „organische Stoff“ außerhalb des lebenden Körpers im Laboratorium dargestellt worden. Die alte Auffassung, daß zum Aufbau organischer Stoffe eine besondere „Lebenskraft“ notwendig sei, war widerlegt. Die Chemie konnte mit Aussicht auf Erfolg an die Aufgabe herangehen, Stoffe, die der lebende Körper erzeugt, auch im Laboratorium herzustellen.

Ein anderes stickstoffhaltiges Endprodukt des menschlichen Stoffwechsels ist die schwerlösliche **Harnsäure** (0,5–1,2 g täglich). Ihre Bauformel lautet:



Sie entsteht aus den Nucleinsäuren der Nucleoproteide und ist reichlich im Harn vorhanden, wenn die zugeführte Nahrung zellkernreich (Fleisch) ist. Bei Störungen in diesem Teil des Stoffwechsels kommt es zu Erkrankungen infolge von Harnsäureablagerung (Gicht).

§ 212. Chemische Vorgänge bei der Verdauung

Die Verdauung hat die Aufgabe, zugeführte Nahrungsstoffe in lösliche Verbindungen überzuführen, die die Darmwand durchdringen können. Dieses Aufschließen der zum größten Teil hochmolekularen und unlöslichen Nährstoffe erfolgt unter Mithilfe von **Fermenten**, das sind Katalysatoren, die im Munde, im Magen und im Darne zur Wirksamkeit gelangen.

Von den Kohlenhydraten sind die Zucker löslich, brauchen also nicht aufgeschlossen zu werden. Die **Stärke** spaltet sich unter dem Einfluß von **Amylasen** hydrolytisch in Zucker auf. Amylasen finden sich im Mundspeichel und im Pankreassaft (§ 199). Zellstoff kann im menschlichen Körper nicht gespalten werden. Bei den **Fetten** findet zunächst eine Aufspaltung in Glycerin und Fettsäure statt, die durch **Lipasen** im Magen und Darm (aus dem Pankreassaft) erreicht wird. Diesen Vorgang fördern und unterstützen im Darm Stoffe, die aus der Gallenflüssigkeit stammen. Fettsäuren und Glycerin werden von der Darmwand aufgenommen und werden dort wieder zu körpereigenem Fett.

XVIII. Die Chemie der Nahrungs- und Genußmittel

A. Die Nahrungsmittel

§ 213. Aufbau und Nährwert der Nahrungsmittel

Die Nahrung, die wir dem Körper zuführen, dient einmal zur Bildung und Erhaltung der Körperzellen; zum größten Teil aber liefert sie im Verein mit dem eingeatmeten Sauerstoff die Energie, die für die unter Wärmeverbrauch verlaufenden Aufbauvorgänge, für die Erhaltung der Körpertemperatur und für die Arbeitsleistung notwendig ist. Beim erwachsenen Menschen werden etwa 96 % der aufgenommenen Nahrung zur Energielieferung verbraucht.

Die Nahrungsmittel enthalten Eiweißverbindungen, Fette, Kohlenhydrate, Salze, Wasser und Ergänzungsstoffe (Vitamine, Wirkstoffe).

Die **pflanzliche Nahrung** liefert in erster Linie Kohlenhydrate, ist aber teilweise auch reich an Eiweiß, dagegen weist sie mit Ausnahme der ölhaltigen Früchte nur einen geringen Fettgehalt auf. **Tierische Nahrungsmittel** dienen vor allem zur Deckung des Eiweiß- und Fettbedarfs. Beide Nahrungsarten enthalten neben den Nährstoffen auch noch unverdauliche Anteile, die pflanzliche Nahrung Zellstoff, die tierische Bindegewebe, Blutgefäße usw.

Die von den verschiedenen Nährstoffen bei der Verbrennung im Körper abgegebene Energie ist aus folgenden Zahlen zu erkennen: 1 g Eiweiß → 4,1 kcal, 1 g Kohlenhydrate → 4,1 kcal, 1 g Fett → 9,3 kcal. Fette sind demnach die wesentlichsten Energiespender. So fühlt auch der körperlich arbeitende Mensch ein erhöhtes Bedürfnis nach Fettahrung. Das gleiche ist in der kalten Jahreszeit oder in polaren Gegenden der Fall, wo die Wärmeabgabe nach außen besonders stark ist. In den polaren Gebieten muß das Fett zudem die Kohlenhydrate ersetzen, da kohlenhydratreiche Nahrung einfach nicht vorhanden ist. Aber auch das umgekehrte ist möglich.

Fette können in nicht unerheblichem Ausmaß durch Kohlenhydrate ersetzt werden.

Dies ist für die deutsche Ernährungswirtschaft, für die aus eigener Erzeugung eine reichliche Menge an Kohlenhydraten, aber wenig Fett zur Verfügung steht, wichtig.

Eiweiß dagegen ist, soweit es nicht als Energiespender, sondern als Aufbaustoff notwendig ist, nicht ersetzbar.

Außer den drei Hauptgruppen von Nährstoffen sind in den natürlichen Nahrungsmitteln noch Salze enthalten. Der Körper braucht die in den Salzen enthaltenen Grundstoffe, so das Kalzium und den Phosphor für den Knochenbau, das Eisen für die roten Blutkörperchen, das Chlor für die Magensäure, das Natrium (als NaCl) für die Blutflüssigkeit usw. Verbrennt man tierisches Gewebe auf einem Platinblech, so bleibt schließlich eine weiße Asche zurück, die sogenannten **Mineralstoffe**. Untersuchungen haben gezeigt, daß darin K, Na, Li, Ca, Mg, Fe, Cl, F, J, P, Si und S vorkommen.

Störungen des Mineralstoffwechsels sind häufig der Anlaß zu Krankheitszuständen. Bei der Bedeutung der Mineralstoffe muß deshalb darauf geachtet werden, daß die Nahrungsmittel durch die Zubereitung keine Verarmung daran erleiden. Beim Kochen gehen sie vielfach in das Kochwasser über, weshalb heute im Gegensatz zu früher die Regel gilt, Gemüsekochwasser nicht wegzugießen, sondern bei der Zubereitung der Speisen mit zu verwerten. Manche künstlich veränderten Nahrungsmittel enthalten gar keine (Zucker) oder wenige Mineralstoffe (Weißmehl).

In neuerer Zeit hat man noch Bestandteile der Nahrung aufgefunden, die zwar in äußerst geringen Mengen darin enthalten, aber für die Erhaltung des Lebens unentbehrlich sind, die **Ergänzungstoffe oder Vitamine**.

§ 214. Vitamine

Setzt man Nahrung aus reinsten Kohlenhydraten, Fetten, Eiweißstoffen, Salzen und Wasser in den erforderlichen Mengenverhältnissen zusammen, so gehen damit gefütterte Tiere doch nach einiger Zeit zugrunde. Es müssen also in der natürlichen Nahrung noch Stoffe vorhanden sein, die für das Wachstum und die Erhaltung des Organismus unentbehrlich sind. Es ist gelungen, diese Stoffe, die in äußerst geringen Mengen in der pflanzlichen Nahrung und in tierischen Organen vorkommen, zu isolieren und ihren chemischen Aufbau zu klären. Fehlt einer dieser Stoffe, so ergibt sich jeweils ein ganz bestimmtes Krankheitsbild (Avitaminosen).

Man machte früher häufig die Beobachtung, daß Schiffsmannschaften bei langen Seereisen, auf denen sie meist von Schiffszwieback und gepökeltem Fleisch lebten, von Skorbut befallen wurden. Man hat aber auch die Erfahrung gemacht, daß frische Gemüse, besonders als Salat roh bereitet, und in hervorragendem Maße Zitronen- und Apfelsinensaft das Leiden einzudämmen und zu beheben vermögen. In Süd- und Ostasien tritt die Beriberi-Krankheit (Neuritis) häufig auf; sie endet mit dem Tod, wenn nicht eine Änderung in der Zusammensetzung der Nahrung eintritt. Vorwiegender Genuß von geschältem und poliertem Reis ist als Ursache der Erkrankung anzusehen, die bei Verwendung von ungeschältem Reis nicht auftritt. Man weiß auch schon lange, daß Lebertran knochenbildend wirkt und die Entstehung der „Englischen Krankheit“ (Rachitis) verhindert. Die aufgeführten Krankheiten und eine Reihe anderer sind auf das Fehlen bestimmter Stoffe in der Nahrung zurückzuführen (Mangelkrankheiten). Diese lebensnotwendigen Verbindungen hat man als **Ergänzungstoffe oder Vitamine** bezeichnet.

Vitamine sind organische Verbindungen, die für das normale Wachstum und die Erhaltung des Lebens von Tieren notwendig sind. Tiere sind in der Regel nicht fähig, Vitamine aufzubauen. Vitamine sind Verbindungen, die in sehr kleinen Mengen wirkungsvoll sind und die weder als Energieüberträger noch als Aufbaustoffe für die Zellen verwendet werden.

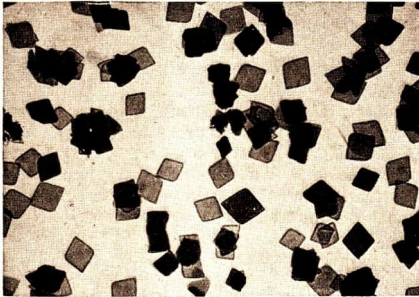


Abb. 134 Kristalle von Vitamin A. Mikroskop. Aufnahme. Vergr. 50fach

Bisher wurden etwa ein Dutzend Vitamine aufgefunden. Einige konnten rein dargestellt, ja sogar schon synthetisch aufgebaut werden. Bezeichnet werden sie mit den Buchstaben des Alphabets. Der Ausdruck „Vitamine“, aus *vita* (lat.) = Leben und *Amin* gebildet, ist unzutreffend, denn Amine sind Verbindungen, die die Gruppe $-NH_2$ enthalten, wäh-

rend einige von den Ergänzungsstoffen überhaupt keinen Stickstoff aufweisen.

Vitamin A (Abb. 134): Es ist ein fettlöslicher Stoff, der besonders im Lebertran (aus Dorschleber), aber auch in Milch und Butter enthalten ist. Es ist festgestellt worden, daß es aus dem in Gemüsen (Grünkohl, Spinat, Kopfsalat, Möhren, Tomaten, Pfifferlingen) vorkommenden gelben Farbstoff **Carotin** im Tierkörper gebildet wird.

Sein Mangel in der Nahrung bewirkt Austrocknung und Trübung der Hornhaut des Auges, Sehstörungen, Nachtblindheit, auch völlige Erblindung, Störung im Wachstum der Zähne, Verminderung des Widerstandes gegen Infektionskrankheiten und Herabsetzung der Heilgeschwindigkeit von Wunden. Deswegen wird z. B. Lebertran zu Wundsalben gegeben (Desitin-salbe). Auch bei der gefürchteten „perniziösen Anämie“ dürfte das Vitamin A eine ausschlaggebende Rolle spielen. Mit Leberpräparaten erzielt man hier überraschende Heilerfolge.

Etwa 0,005 mg Vitamin A sollen täglich mit der Nahrung aufgenommen werden, Kochen der Carotin und Vitamin A führenden Nahrung beeinträchtigt den Gehalt nicht.

Vitamin-A-Präparate kommen unter verschiedenen Markenbezeichnungen in den Handel. 1937 ist Vitamin A in reiner Form erstmals synthetisch hergestellt worden.

Vitamin B: Man findet es unter anderem in der Silberhaut des Reiskorns, dem geschälten Reis dagegen fehlt es. Sein Fehlen in der Nahrung bewirkt die Beriberi-Krankheit. Es hat sich aber herausgestellt, daß es eine Anzahl Vitamine von der Art des B gibt, die man als B_1 , B_2 usw. unterscheidet. Sie sind in Wasser löslich und können aus Reiskleie sowie aus anderen Getreidekleien und -keimlingen gewonnen werden. Hefe ist reich an B-Vitaminen: Kochen beeinflußt ihre Wirkung kaum.

B_1 , gewöhnlich Aneurin genannt, ist der eigentliche wirksame Stoff gegen die Beriberi. B_2 , Laktoflavin, tritt vorwiegend in der Hefe auf. Sein Mangel in der Nahrung bewirkt

z. B. bei der Ratte Wachstumsstillstand. Die in Ländern mit einseitiger Maisernährung auftretende „Pellagra“, die sich in Hautausschlägen äußert, ist auf den Mangel an B_3 zurückzuführen. Der Bedarf des menschlichen Körpers an B_1 z. B. beträgt täglich 0,25 bis 0,75 mg. Die Vitamine B_1 , B_2 und B_6 sind synthetisch dargestellt worden.

Vitamin C = Ascorbinsäure (Abb. 135): Das gegen Skorbut wirksame Vitamin C ist in vielen Nahrungsmitteln reichlich enthalten. Besonders

sind hier aber die Säfte von Apfelsinen und Zitronen zu nennen. Im übrigen sind Gemüse, Kartoffeln und Obst gute Vitamin-C-Spender. Auch die Milch enthält es. Der Bedarf des Organismus ist im Vergleich zu dem an anderen Vitaminen sehr groß. 20–50 mg braucht der Mensch täglich. Kochen, besonders wenn Sauerstoff in irgendeiner Form Zutritt hat, zerstört das Vitamin C (Bedeutung der Rohkost).

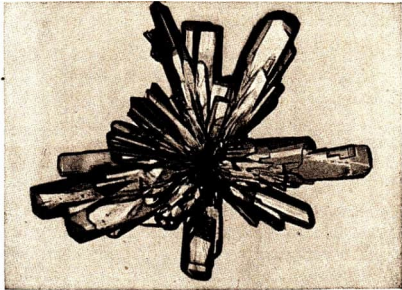


Abb. 135 Kristalle von Vitamin C. Mikroskop. Aufnahme. Vergr. 50fach

Abgesehen davon, daß die Zufuhr von Vitamin C den Skorbut verhindert, wirkt sie auch günstig als Vorbeugungsmittel gegen Infektionskrankheiten, wie Grippe, Lungenentzündung, Diphtherie und Tuberkulose. Man hat auch festgestellt, daß Knochenbrüche bei vitamin-C-reicher Nahrung rascher heilen und daß umgekehrt Hunger und Skorbut die Knochenheilung wesentlich verlangsamen. Man hat Vitamin C auch synthetisch hergestellt.

Vitamin D: Dieses fettlösliche Vitamin ist vorwiegend in den Leberölen verschiedener Knochenfische (Dorsch, Heilbutt, Thunfisch) aufgespeichert. Die meisten Nahrungsmittel, besonders die pflanzlichen, enthalten es nicht in ausreichendem Maße; Butter besitzt etwa 5% vom Gehalt des Dorschlebertrans. Das D-Vitamin verhindert die Entstehung der englischen Krankheit (Rachitis). Adolf Windaus hat 1926 erkannt, daß das Vitamin D aus dem auch in der pflanzlichen Nahrung häufiger vorkommenden Ergosterin durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht entsteht. So wird heute Kindermilch vielfach bestrahlt, um der Entstehung der Rachitis im jugendlichen Wachstumsalter vorzubeugen. Auch setzt man den Körper selbst gern der ultravioletten Strahlung (Höhensonne) aus. Das Vitamin D kann als Katalysator angesehen werden, ohne den die Ablagerung des Knochenkalks, $Ca_3(PO_4)_2$ und $CaCO_3$, nicht erfolgen kann.

Auch bei Knochenbrüchen tritt die Heilung bei Verabreichung von vitamin-D-reicher Nahrung rascher ein. Neuerdings hat man gefunden, daß es mehrere Vitamine D gibt, die unter

sich und mit dem nicht wirksamen Ergosterin isomer sind. Die stärkste „antirachitische“ Wirkung besitzt das Vitamin D₂.

Vitamin E wird als Antisterilitätsvitamin bezeichnet; sein Fehlen in der Nahrung setzt das Fortpflanzungsvermögen herab. Getreidesamen enthalten es. 1938 gelang erstmalig die synthetische Herstellung.

Eine Biene wird z. B. nur dann zur Königin, wenn sie mit vitamin-E-reicher Nahrung gefüttert wird.

Auch einige andere Vitamine sind schon aufgefunden worden, deren Fehlen u. a. Blutungen bewirkt, wie es ja bereits bei Vitamin C festgestellt worden ist.

Hormone sind mit den Vitaminen in ihrer Wirkung gleichzusetzen. Der Unterschied ist lediglich in der Entstehung begründet; denn die Vitamine werden vom tierischen und menschlichen Organismus mit der Nahrung aufgenommen, während die Hormone von den Körperorganen selbst aufgebaut werden.

§ 215. Milch

1. *Vollmilch unter dem Mikroskop betrachtet zeigt eine große Zahl von Fetttropfen.*
2. *Setzt man verdünnte Essigsäure zu Magermilch, so scheidet sich das Kasein aus. (Ein Überschuß von Säure ist zu vermeiden, da sonst das Kasein wieder gelöst wird.) Erhitzt man die nach dem Abfiltrieren des Kaseins erhaltene Flüssigkeit zum Sieden, so gerinnt das Albumin, und auch Kalziumphosphat fällt unlöslich aus. Filtriert man wieder und dampft das neue Filtrat zur Sirupdicke ein, dann scheidet sich der Milchzucker in kleinen Kristallen aus.*
3. *30 g geglähter Seesand werden in einer gewogenen Schale mit 10 g Milch vermengt; dann dampft man auf dem Wasserbad, später im Luftbad bei 100° zur Trockne ein. Nach dem Erkalten erhält man durch erneute Wägung die Menge der in der Milch enthaltenen Trockensubstanz.*
4. *Läßt man Vollmilch in einem Standzylinder einige Stunden ruhig stehen, dann trennt sich der Rahm von der Magermilch und setzt sich oben ab. Die Magermilch zeigt im Mikroskop nur wenige Fetttropfen.*
5. *Ein Vergleich der Dichten von Vollmilch, Magermilch und gewässerter Milch mit der Senkwaage ergibt kennzeichnende Unterschiede.*

Die Milch ist eine Mischung von Stoffen in allen drei Zerteilungszuständen. Unter dem Mikroskop sind die Fetttropfen zu erkennen, die demnach in Form der groben Aufschlammung vorliegen. Sie sind durch die in kolloider Zerteilung anwesenden Eiweißstoffe Kasein und Milchalbumin emulgiert. Das Kasein fällt auf Säurezusatz aus. Albumin gerinnt beim Erhitzen auf Siedetemperatur; zusammen mit Kalziumphosphat bildet es die Milchhaut. In echter Lösung befinden sich Salze und Milchzucker.

Die Zusammensetzung einer Vollmilch mittlerer Qualität ist aus nebenstehender Tabelle ersichtlich. Frauenmilch weist ungefähr die gleiche Menge Fett wie Kuhmilch, dagegen bis zu 7% Milchzucker auf; Kasein ist in ihr nur zu 0,8%, Albumin zu 0,6% vertreten; der Salzgehalt ist sehr gering, etwa 0,19%. Ihr Kasein wird durch Lab viel feinflockiger zur Gerinnung gebracht als das der Kuhmilch. Die Ursache hierfür dürfte in dem im Vergleich zur Kaseinmenge großen Gehalt an Albumin zu suchen sein, das vermutlich als Schutzkolloid wirkt. Aus diesem Grund ist die Muttermilch dem Säugling zuträglicher als die Kuhmilch.

Wasser	87,75 %
Fett	3,4 %
Kasein	3,0 %
Albumin	0,5 %
Milchzucker	4,6 %
Salze	0,75 %
	100,00 %

Zusammensetzung der Vollmilch

Bei längerem Stehen scheidet sich die Vollmilch in den fettreichen **Rahm** und die fettarme **Magermilch**. Ein mikroskopischer Vergleich zeigt deutlich den Unterschied zwischen Voll- und Magermilch. Wegen des geringen Fettgehaltes ist auch die Dichte der Magermilch (1,032–1,037 g/cm³ bei 15°) höher als die der Vollmilch (1,028–1,034 g/cm³ bei 15°). Gibt man allerdings zu Magermilch eine gewisse Menge Wasser hinzu, so kann die Dichte wieder auf das Maß der Vollmilch gebracht werden. Bei Entrahmung und nachfolgender Wässerung kann diese Untersuchung also täuschen.

Durch den Milchsäurebazillus wird der Milchzucker in Milchsäure umgewandelt. Die entstandene Milchsäure bringt das Kasein zur Ausflockung. Es entsteht **Sauer-** oder **Dickmilch**. Trennt man die Kaseinklumpen, die auch den größten Teil des Fettes enthalten, ab, dann bleibt die **Molke** übrig, die nur noch wenig Fett, Eiweiß und Milchzucker aufweist. Auch durch Lab kann die Fällung bewirkt werden, ohne daß die Milch dabei sauer wird.

§ 216. Butter

1. *Gekühlter Rahm wird leicht geschlagen, so daß viel Luft mit hineingerät. Es entsteht eine lockere, schaumige Masse: Schlagsahne.*
2. *Rahm wird eine Zeitlang in quirlender Bewegung stark geschlagen. Es scheiden sich Butterklumpen ab.*

Früher überließ man es der Zeit, die Vollmilch bei ruhigem Stehen in Rahm und Magermilch zu trennen. Währenddessen trat eine schwache Säuerung ein; darauf wurde der Rahm im Butterfaß gestoßen, bis die Fetteilchen sich zu größeren Klumpen zusammengeballt hatten. Die Anwesenheit der geringen Säuremenge förderte die Verbutterung. Heute wird die Trennung in Schleudermaschinen, „Zentrifugen“, ausgeführt.

Der durch das Ausschleudern erhaltene Rahm (Süßrahm) mit einem Fettgehalt von 20–30% wird nun in Buttermaschinen (Abb. 136) fortgesetzt geschlagen, bis die Butterklumpen sich abscheiden.

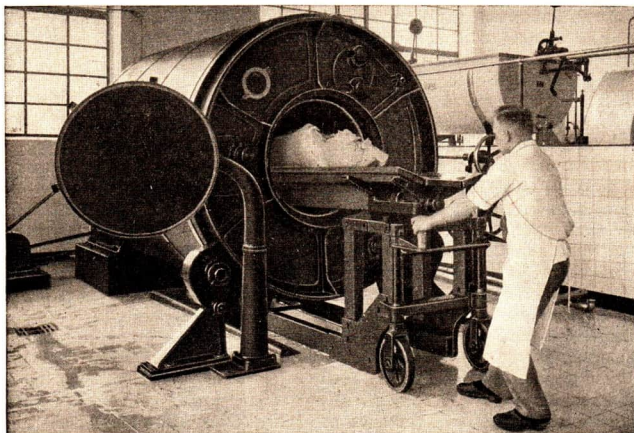


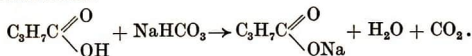
Abb. 136 Butterfertiger

Die Butter ist wie die Milch eine Emulsion. Sie enthält neben 82–87% Butterfett 0,5–0,8% Milchzucker, 0,4–0,7% Eiweißstoffe, 0,2% Salze und 10–15% Wasser. Gesetzlich darf der Fettgehalt nicht weniger als 80% betragen. Bei der Säuerung der Milch bilden sich noch gewisse Geschmacksstoffe, die der Süßrahmbutter fehlen. Die **Buttermilch**, die beim Abscheiden der Butterklumpen zurückbleibende Flüssigkeit, enthält geringe Mengen von Fett, Eiweiß und Zucker und dient als Getränk.

Das eigentliche **Butterfett** wird durch Ausschmelzen der Butter erhalten. Es schmilzt bei 31–36°, erstarrt aber erst bei 19–24°. In der Milch ist es sogar unter dem Erstarrungspunkt noch flüssig und wird erst beim Schlagen fest. Chemisch setzt sich das Butterfett vorwiegend aus Palmitin-, Stearin- und Ölsäure-Glycerinestern zusammen; dazu kommen noch Ester niedrigerer Säuren, vor allem der Buttersäure, wodurch es sich von allen übrigen Fetten unterscheidet.

Licht und Luft, aber auch mangelndes Auskneten nach der Verbutterung, wodurch die Eiweißverbindungen ungenügend entfernt werden, bewirken das **Ranzigwerden** der Butter, das sich durch den üblen Geruch und Geschmack der freien Buttersäure und der anderen niederen Säuren bemerkbar macht. Der Vorgang beruht hauptsächlich auf Hydrolyse. Durch Erhitzen auf etwa 270° kann man die übelriechenden Säuren verjagen und so die Butter wieder genüßfähig machen. Durch Kneten mit Natriumbikarbonat lassen sich die

freigewordenen Säuren binden, so daß auch dadurch der üble Geruch beseitigt werden kann:



Als Emulsion ist die Butter leicht verdaulich; günstig wirkt auch ihr niedriger Schmelzpunkt, der unter der Körpertemperatur liegt.

§ 217. Fetthärtung

Das 20 cm lange und 23 mm weite Prüfglas in Abb. 137 wird mit einem Gemisch aus 5 cm³ Baumwollsaatöl und 0,3 g Nickelformiat, die man vorher gut miteinander verrieben hat, beschickt. Dann leitet man Wasserstoff, der durch angesäuerte Permanganatlösung, Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure gereinigt und getrocknet wurde, in lebhaftem Strom hindurch. Wenn alle Luft verdrängt ist (Knallgasprobe!), erhitzt man das Sandbad, in dem das Prüfglas mit einem Thermometer zusammen steht, auf 290–300°. Sobald das Nickelformiat zu schwarzem Nickel reduziert ist, erniedrigt man die Temperatur auf 250–255° und läßt den Versuch 30–40 Minuten im Gang. Nach dem Erkalten sitzt an der Wand hartgewordenes Fett.

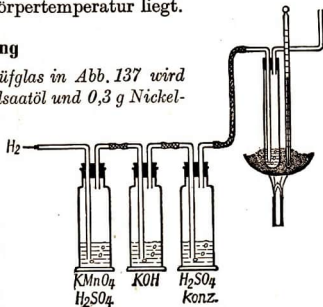
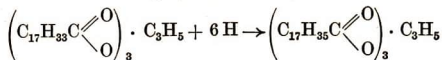


Abb. 137 Versuch zur Fetthärtung

Die Welterzeugung an flüssigen Fetten ist besonders groß (Pflanzenöle, Waltrane). Um diese nun vor allem für Ernährungszwecke nutzbar zu machen, führt man sie vielfach in feste Fette über. Die in den Ölen vorherrschende Ölsäure ist als ungesättigte Verbindung in der Lage, Wasserstoff an die Doppelbindung anzulagern und in Stearinsäure überzugehen. Aus dem Öl kann also ein festes Fett werden. Da der Wasserstoff allein zu langsam reagiert, bringt man einen Katalysator hinzu. Als besonders geeignet gilt feinverteiltes Nickel, das mit dem Öl emulgiert und von dem durchperlegenden Wasserstoff in der Schwebe gehalten wird.



Das Verfahren wird Fetthydrierung oder Fetthärtung genannt und ist von Wilhelm Normann 1902 in die Technik eingeführt worden. Man härtet in der Hauptsache Sesamöl, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Rizinusöl und Waltrane. Bei letzteren hat die Härtung vor allem den Zweck, geruch- und geschmacklose Fette aus dem Rohstoff Tran herzustellen. Gehärtete Trane können deshalb auch zur Herstellung von Seife und sogar von Margarine Verwendung finden.

§ 218. Margarine

Zur Herstellung der Margarine oder **Kunstbutter** werden Tier- und Pflanzenfette verwendet. Ursprünglich wurde ein bestimmter, niedrig schmelzender Anteil von Rindstalg, das Oleomargarin¹⁾, mit Pflanzenfetten vermischt. Heute dienen vorwiegend Pflanzenfette, Kokos- und Palmkernfett, zusammen mit gehärteten Pflanzenölen und Tranen als Ausgangsstoffe. Die Fette werden gut gereinigt, bis zum Schmelzen erwärmt, gemischt und in der „Kirne“, einem Rührbottich, bei 27–29° mit Magermilch durchgeknetet, „gekirnt“. Dann wird rasch auf +2° abgekühlt, damit die Masse gleichmäßig fest wird. Durch Kneten entfernt man den Überschuß von Milch und mischt gleichzeitig Eigelb, Zucker und Farbstoff bei, um die Margarine der Butter ähnlich zu machen und zu erreichen, daß sie beim Braten schäumt und bräunt. Ein Zusatz von Vitaminen macht die Margarine ebenso wertvoll wie Butter.

Gesetzlich müssen alle Fette, die man durch Milchezusatz in den Emulsionszustand überführt, als Margarine bezeichnet werden. Jede Margarine muß mit 10% Sesamöl oder 0,2% Kartoffelmehl versetzt werden, damit sie durch einfache Nachweise neben oder in Butter erkannt werden kann. Sesamöl gibt mit einer alkoholischen Lösung von Furfurol eine deutliche Rotfärbung, Kartoffelstärke wird durch Jodlösung blau gefärbt.

§ 219. Käse

Zur Bereitung von Käse geht man von dem aus der Milch gewonnenen Kasein aus, das entweder durch Zusatz von Labferment oder durch Säuerung als Niederschlag erhalten wird und größere oder geringere Mengen Fett enthält, je nachdem, ob es aus Voll- oder Magermilch ausgefällt wird. Das mit Hilfe von Lab, also ohne Säuerung gewonnene Kasein heißt **Bruch**, das aus gesäuerter Milch stammende **Quark** („Schmierkäse“).

Das Kasein erleidet unter der Einwirkung von Fäulnisbakterien einen Abbau, der ähnlich wie die Eiweißverdauung verläuft, also zu Peptonen, Peptiden und Aminosäuren führt. Die eigentliche Fäulnis, der die Eiweißstoffe sonst infolge der Tätigkeit dieser Pilze unterliegen, wobei giftige Stoffe gebildet werden, tritt hier nicht ein; denn ihre Erreger werden durch die Anwesenheit von mehr oder weniger großen Mengen Milchsäure in der Entwicklung gehemmt. Den Vorgang der Käsebildung bezeichnet man zum Unterschied von der zerstörenden Fäulnis als **Reifung**. Die Verschiedenartigkeit im Geruch und Geschmack ist durch die Art der beteiligten Bakterien bestimmt.

Aus Vollmilch entsteht „Fettkäse“, Magermilch und entrahmte Sauer-
milch ergeben „Magerkäse“, teilweise entrahmte Milch liefert „halb-

1) Von margarites (griech.) = Perle, weil es beim Pressen von erweichtem Rindstalg in goldgelben Perlen abläuft

fetten“, Rahmzusatz zur Milch „Rahmkäse“. Wird das Kasein gepreßt, dann erhält man „Hartkäse“, anderenfalls „Weichkäse“.

Wegen des hohen Eiweiß- und Fettgehaltes, zu dem sich auch noch gewisse Mengen von Kohlenhydraten und Salzen gesellen, bildet der Käse ein ausgezeichnetes Nahrungsmittel mit hohem Nährwert.

§ 220. Fleisch

Über den Nachweis von Albumin im Muskelfleisch s. § 209.

1. *Ein Stück Fleisch wird in verdünnte Essig- oder Milchsäure gelegt. Das Bindegewebe quillt nach einiger Zeit. Kocht man das Fleisch nun aus, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer gallertigen Masse.*
2. *Legt man ein Stück Fleisch in kaltes Wasser und erhitzt es langsam bis zum Sieden, dann trübt sich das Wasser allmählich, es bildet sich Schaum; Fettaugen schwimmen oben auf; oberhalb 70° schlägt die hellrote Farbe des Fleisches in Grau um.*
3. *Ein gleichgroßes Stück Fleisch wird in siedendes Wasser geworfen. Die Farbe schlägt sofort um, aber es tritt nur eine geringe Trübung auf.*

Das reine Fleisch besteht ungefähr aus 76% Wasser, 21% Eiweiß und eiweißähnlichen Stoffen, 2% Fett und 1% Salzen. Fettes Schweinefleisch setzt sich aus 48% Wasser, 37% Eiweiß, 14% Fett und 1% Salzen zusammen.

Das Fleisch frisch geschlachteter Tiere ist zäh und fest. Es reagiert neutral. Nach einiger Zeit aber zeigt es saure Reaktion infolge der Bildung von Milchsäure. Die Entstehung der Milchsäure bewirkt eine Quellung des Bindegewebes, so daß das Fleisch Wasser aufnimmt und nach dem Kochen leicht zu zerkleinern und zu verdauen ist. Deswegen wird frisches Fleisch vielfach durch Einlegen in verdünnte Essigsäure oder Sauermilch „mürbe“ gemacht.

Legt man Fleisch in kaltes Wasser und erwärmt es langsam bis zum Sieden, dann findet allmählich eine Extraktion der löslichen Bestandteile, der Peptone, Salze, organischen Extraktivstoffe, der Milchsäure, des im Muskel-saft enthaltenen Glykogens und des Leims (dieser beiden in kolloider Zerteilung) statt. Das ausgeschiedene Albumin gerinnt oberhalb 70° zu Schaumflocken, das Hämoglobin wird zerstört. Auch Fett dringt heraus. Das Fleisch sieht nun grau aus. Man erhält dadurch eine schmackhafte, die Verdauungsdrüsen anregende Fleischbrühe.

Wird Fleisch in siedendes Wasser gelegt, dann gerinnt das Eiweiß an der Oberfläche sofort, verstopft die Poren und verhindert das Austreten der genannten Stoffe, so daß auf diese Art das Fleisch neben dem Nährwert auch den Geschmack und die drüsenanregende Wirkung behält, während die Brühe dünn und „kraftlos“ wird.

Handelsmäßig gehören zum Fleisch auch die **Knochen**. Als Nahrungsmittel kommt davon nur das in den Röhrenknochen enthaltene Mark wegen seines besonders hohen Fettgehaltes in Betracht. Darüber hinaus aber bilden die

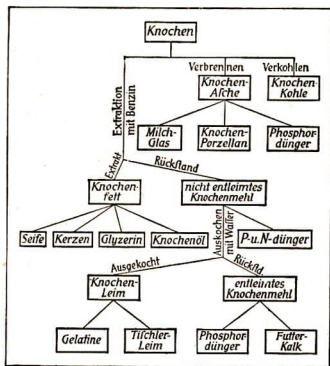


Abb. 138 Verwertung von Knochen

Knochen einen wertvollen Rohstoff für die Technik und Landwirtschaft (Abb. 138). Man extrahiert sie gewöhnlich zunächst mit Benzin, um das Fett für die Seifen-, Kerzen- und Glycerinherstellung zu gewinnen. Auch das beständige, zum Schmieren von Uhrwerkeneignete Klauenöl wird auf diese Weise erhalten. Die Extraktion macht die Knochen mürbe, so daß sie sich leicht zerkleinern lassen. Dieses Knochenmehl kann als hochwertiges stickstoff- und phosphorhaltiges Düngemittel verwendet werden. Gewöhnlich jedoch kocht man noch die Leimstoffe mit Wasser heraus, um

Tischlerleim und Gelatine zu bereiten, und verkauft das entleimte Knochenmehl als Düngemittel oder Futterkalk. Teilweise werden auch die Knochen verbrannt, und die Knochenasche wird dann auf den Acker gestreut oder zur Milchglas- und Porzellanfabrikation verwertet. Schließlich dient die durch Verkohlung der Knochen gewonnene Knochenkohle als Adsorptionsmittel.

Das Fischfleisch hat etwa den gleichen Eiweißgehalt wie das Säugetierfleisch. Es ist auch ebenso gut verdaulich wie dieses. Schellfisch z. B. enthält neben 82% Wasser 16% Eiweiß und 2% Salze. Fett und organische Extraktivstoffe sind kaum vorhanden. Deshalb besitzt auch die Fischfleischbrühe wenig Geschmack und regt die Verdauungsdrüsen nicht an. Gewisse Fische weisen aber auch einen hohen Gehalt an Fett auf, wie z. B. der Aal, der aus 22% Fett neben nur 62% Wasser und 14% Eiweiß besteht und deshalb zu den „schweren“ Speisen gehört.

§ 221. Eier

Der Nachweis des Albumins im Eiklar des Hühnereis ist in § 209 geführt.

1. Zerreibt man gekochtes Eigelb und extrahiert es mit Äther, dann bleibt nach dem Verdunsten des Lösemittels Fett zurück.
2. Die Eierschale löst sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd, das durch Trübung von Kalkwasser nachgewiesen werden kann. Die entstehende Lösung färbt die nichtleuchtende Gasflamme ziegelrot, genau wie es eine Lösung von käuflichem Kalziumchlorid tut.

Hühnereier sind im Mittel 55 g schwer und setzen sich aus 6 g Schale, 33 g Eiklar und 16 g Eigelb zusammen. Das Eiklar enthält 13,3% Albumin, das beim Erhitzen des Eies auf über 70° zu der bekannten weißen Masse gerinnt; das Eigelb (Dotter) weist 15,4% Eiweißstoffe und 28,8% Fett auf. Auf den Gesamtinhalt des Hühnereies kommen rund 14% Eiweiß, 11% Fett, 74% Wasser und 1% Salze und Extraktivstoffe. Die Schale besteht zum größten Teil aus Kalziumkarbonat. Das Kalzium kann dadurch nachgewiesen werden, daß die bei Zugabe von Salzsäure entstehende Kalziumchloridlösung (CaCl₂) der nichtleuchtenden Gasflamme eine kennzeichnende ziegelrote Färbung verleiht.

Im Dotter sind noch Spuren anderer lebenswichtiger Stoffe enthalten, von denen das Lezithin der wertvollste ist. Es ist eine fettähnliche, aber stickstoff- und phosphorhaltige Verbindung, die in der Zellflüssigkeit des menschlichen und tierischen Körpers gefunden wird und vor allem für die Gehirntätigkeit notwendig ist.

Das Ei ist in fast allen seinen Anteilen gut verdaulich und besonders als Lezithinspender wertvoll.

§ 222. Die Erweiterung der Eiweißgrundlage unserer Ernährung

Das Nahrungseiweiß dient in erster Linie zum Aufbau der körpereigenen Eiweißstoffe. In verhältnismäßig geringem Maße kommt es bei normaler Kost als Energiespender in Frage. Als solcher könnte es durch Kohlenhydrate oder Fette vertreten werden, als **Aufbaustoff** dagegen ist es unentbehrlich. Bei der in Deutschland üblichen Kost wurde Eiweiß vorwiegend aus tierischer Nahrung entnommen. Als Ergänzung kommt Pflanzeneiweiß hinzu. Besonders reich daran sind die einheimischen Hülsenfrüchte (rund 28%) und dann die Sojabohne (33% Eiweiß, 17% Fett), deren Kultur angestrebt wird. Die deutsche Landwirtschaft war bisher nicht in der Lage, den Eiweißbedarf der Bevölkerung ohne Hinzuziehung ausländischer Futtermittel zu befriedigen. Zur Ausweitung unserer Eiweißherzeugung stehen mehrere Wege offen: einmal die Erhöhung des Viehbestands und Sicherung seiner Ernährung aus im eigenen Land erzeugten Futtermitteln, weiterhin der verstärkte Verzehr von Seefischen und schließlich die teilweise Umstellung der menschlichen Ernährung auf Pflanzeneiweiß (Kartoffel, Sojabohne).

Eine Steigerung der Erzeugung von Fleisch hat die Voraussetzung, daß genügende Mengen eiweißreichen Futters zur Verfügung stehen, so daß also die Aufgabe lautet, mehr und eiweißreicheres Futter zu erzeugen, ohne daß dadurch mehr Ackerland beansprucht wird. Dies kann auf dreierlei Weise erreicht werden: 1. durch sachgemäße Bewirtschaftung des Grünlandes (Wiese und Weide), 2. durch Zwischenfruchtbau und 3. durch Erzeugung von Futterhefe.

Alles Futter, das nicht sofort verbraucht und auch wegen der Ungunst der Jahreszeit nicht durch Trocknen haltbar gemacht werden kann, wird in

Silos einer Milchsäuregärung überlassen (Einsäuern), wodurch die zersetzenden Bakterien abgetötet werden.

Aber auch ohne Vermehrung der bäuerlichen Leistung läßt sich Futtereweiß rein fabrikmäßig erzeugen. Es gibt **Hefen**, die bei starker Sauerstoffzufuhr in zuckerhaltigen Lösungen nicht oder kaum die alkoholische Gärung bewirken, sondern ihre eigene Zellsubstanz vermehren, also wachsen. Sie bauen dann von sich aus Eiweißstoffe auf. Natürlich ist es Bedingung, daß Stickstoff anwesend ist, und da ist es wichtig, daß diese Hefen es fertigbringen, ihr Eiweiß aus anorganisch gebundenem Stickstoff, z. B. aus Ammoniumsalzen und Kohlenhydraten, etwa Traubenzucker, zu erzeugen. Man braucht also nur der Zuckerlösung, in der die Hefe lebt, Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, zuzufügen, um eine hohe Ausbeute an eiweißreicher Hefe zu erhalten, die unmittelbar verfüttert werden kann.

Als Ausgangsstoff kommen die durch Holzverzuckerung (s. § 205) entstehenden Zuckerlösungen, die Ablaugen der Holzstoffabriken (s. § 204) und als Stickstofflieferer die beim Spiritusbrennen zurückbleibende Kartoffelschlempe (s. § 201) in Betracht. Der chemisch noch ungeklärte Vorgang des Eiweißaufbaues durch Hefepilze wird vielfach als „biologische Eiweißsynthese“ bezeichnet. Ihre Durchführung geschieht bereits im großen.

§ 223. Mehlerzeugnisse

1. *Etwa 30 g Weizenmehl werden mit 15 g Wasser vermischt und gut durchgeknetet. Der erhaltene Teig bleibt nun eine halbe Stunde bei mäßiger Wärme bedeckt stehen. Dann bringt man ihn in ein Säckchen und knetet ihn unter fließendem Wasser so lange durch, bis das ablaufende Wasser vollkommen klar ist. Man fängt das gesamte Wasser in einer großen Schale auf und läßt die trübenden Teilchen absitzen. Unter dem Mikroskop sind die Körner als Weizenstärke zu erkennen. Im Säckchen bleibt eine zähe, klebrige Masse zurück.*
2. *Verquirlt man 1 Teelöffel Weizenmehl in $\frac{1}{3}$ l Wasser und erhitzt unter Umrühren im Wasserbad, so setzt bei 50° allmählich Quellung ein, und bei 65–70° ist eine vollkommene Verkleisterung erreicht.*

Das von aller Kleie befreite Mehl enthält rund 80% Stärke, 13% Eiweiß und geringe Mengen von Zucker, Fett, Salzen und unverdaulichen Zellfasern. Beim Kneten mit Wasser quellen die Eiweißstoffe (Albumin und Klebereiweiß) und bilden mit ihm eine Emulsion (s. § 203), die um so einheitlicher wird, je weniger Wasser mitwirkt. Da der Kleber das Wasser nur sehr langsam aufnimmt, ist es geboten, die Mischung etwa 30 Minuten stehenzulassen, um einen elastischen, bildsamen Teig zu erhalten. Bei Temperaturen über 50° quellen auch die Stärkekörner, und bei 65–70° liegt eine gleichmäßig verkleisterte Masse vor.

Ein durch den Quellungsvorgang allein veränderter Teig wird beim Erhitzen schwer und fest. Man stellt deshalb aus ihm nur „Teigwaren“ her, d. h. Mehlprodukte, die unter Zusatz von Wasser, teilweise auch von Eiern, bereitet werden. Sie werden durch Einlegen in kochendes Wasser infolge der bei

höherer Temperatur stattfindenden Stärkequellung weich und durch die feinere Zerteilung bzw. den beginnenden Abbau des Stärkemoleküls leichter verdaulich. Die verschiedenen Formen der Nudeln gehören hierher.

3. *Stellt man einen aus Mehl und Milch bereiteten Teig längere Zeit warm, so entwickeln sich Bläschen, die als Kohlendioxyd erkannt werden können (Kalkwasser). Der Teig riecht jetzt säuerlich.*
4. *Hefe treibt frisch bereiteten Teig bei 30–35° in kurzer Zeit auf.*
5. *Man setzt fertigem Teig ein Gemisch aus 1 Gewichtsteil Natriumbikarbonat und 2 Gewichtsteilen Weinstein zu. Die Masse treibt bald, besonders beim Warmwerden (auf 100 g Mehl 1 g Natron und 2 g Weinstein).*
6. *Ammoniumbikarbonat zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Ammoniak und Kohlendioxyd.*

Im Gegensatz zu den „Teigwaren“ müssen die „Backwaren“ aufgelockert sein, damit die Verdauungssäfte des menschlichen Körpers eindringen können. Diese Auflockerung geschieht durch Kohlendioxyd, das auf verschiedene Weise entwickelt werden kann.

a) Durch Sauerteig. Es ist dies ein Teig, der bei 30–40° längere Zeit gestanden hat. Der im Mehl enthaltene bzw. ihm beigemischte Zucker wird durch vorhandene Hefepilze zu Alkohol und Kohlendioxyd vergoren (s. § 200). Ist das Mehl diastasehaltig, so kann auch noch ein Teil der Stärke abgebaut (s. § 199) und dann ebenfalls vergoren werden. Schließlich unterliegt der mit der Milch zugesetzte Milchzucker der durch die Milchsäurebakterien eingeleiteten Milchsäuregärung. Die entstehende Milchsäure verleiht z. B. dem Brot den eigenartigen Geschmack.

b) Durch Hefe. Wie beim Sauerteig findet durch Einwirkung der zugesetzten Hefepilze alkoholische Gärung statt; der Teig muß ebenso wie bei a) vor dem Backvorgang „treiben“ oder „gehen“; anderenfalls würde die Wärme des Backofens die Pilze zerstören und damit die Entwicklung von Kohlendioxyd unterbinden.

c) Durch Backpulver. Als solche kommen Stoffe oder Stoffgemische in Frage, die durch Einwirkung von Feuchtigkeit oder Backofentemperatur Kohlendioxyd freimachen und unschädliche Nebenprodukte liefern. Schon Liebig hat solche Lockerungsmittel empfohlen, da sie nicht wie die Hefe auf Kosten der Nahrungsstoffe ihre Wirkung entfalten. Viel verwendet wird das aus Natriumbikarbonat und Weinstein (s. §§ 179 u. 201) bestehende Backpulver. Bei kleinem Gebäck dient oft das Ammoniumbikarbonat, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, als Treibmittel. (Gelegentlich wird es noch nach seiner früheren Darstellungsart Hirschhornsalz genannt.) Seine Wirkung als teigtreibendes Mittel entfaltet es oberhalb 60°: $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das Treibende ist auch hier das Kohlendioxyd. Ammoniak diffundiert bei dünner Backware rasch hinaus, bei dickerer teilt es sich der verbleibenden Feuchtigkeit mit oder wird durch die zähe Masse zurückgehalten und schmeckt dann vor.

Schließlich kann auch durch schaumig geschlagenes Eiweiß (kolloider Einschluß der Luft) Auflockerung des Gebäcks erzielt werden.

Der Zweck des Backens ist, die für den menschlichen Organismus zunächst unverdaulichen Kohlenhydrate (Stärke) und Eiweißstoffe durch Quellungs-, Lockerungs- und Abbauvorgänge in verdauliche Stoffe überzuführen, d. h. sie für die Fermente des Organismus angriffsfähig zu machen.

So stellt Brot ein kolloides Gemenge aus Klebereiweiß und verkleisterten Stärkekörnern dar, das beim Backen zu einem festen Gerüst erstarrt. Die Hohlräume, die während des Treibens durch Kohlendioxyd gebildet wurden, sind jetzt mit Luft angefüllt (Abb. 139). Das Backen selbst vollzieht sich bei einer Ofentemperatur von 350°. Dabei entstehen durch beginnende Zersetzungsdestillation Dextrin (s. § 199), Karamelzucker und andere Röstprodukte, die die Oberfläche der Kruste glänzend und braun werden lassen und so wesentlich zur Frischhaltung der Ware beitragen. Im Inneren des Brotkörpers darf die Backtemperatur 100° nicht übersteigen, da sonst infolge starker Dampfentwicklung das Kleber-Stärke-Gerüst zertrümmert würde. Die heutige Backware enthält deshalb auch in der Krume etwa

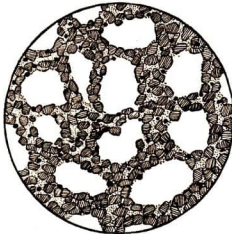


Abb. 139 Mikroskopischer Schnitt durch Brot; punktiert: Klebergerüst, schraffliert: Stärkekörner, schwarz: Fett, weiß: Luft.

40% Wasser, während in der Kruste nur 10–20% gefunden werden.

Bei altbackenem Brot ist die Kruste weicher, die Krume härter und bröcklicher als bei frischem. Die Ursache dafür ist in einer Änderung des kolloiden Gefüges zu suchen, wobei Wasser aus den Stärkekörnern ausgepreßt wird, das der Kleber aufnimmt. Oberhalb 70° tritt dieser Alterungsvorgang nicht oder nur unmerklich ein, ja er kann sogar durch Erhitzen von altbackenem Brot für kurze Zeit rückläufig gemacht werden (Brötchen auf-frischen!).

Frisches Brot klumpt im Magen wegen seiner klebrigen Beschaffenheit zusammen und setzt so den Magensäften einen großen Widerstand entgegen; es ist schwer verdaulich, während das spröde altbackene bereits durch das Kauen in kleine Teilchen zerfällt und so den Verdauungsfermenten günstige Angriffsmöglichkeit bietet. Zwieback, Keks und andere wasserarme Backwaren verhalten sich ähnlich.

§ 224. Kartoffeln, Gemüse, Hülsenfrüchte, Obst

1. *Kartoffelschnitzel werden gewogen, auf einen Faden gezogen an der Luft getrocknet und erneut gewogen. Der Unterschied ergibt den Wassergehalt.*
2. *Eine zerschnittene Kartoffel wird auf der Schnittfläche langsam braun. Unter Wasser bleibt die Veränderung aus, ebenso bei gekochten Kartoffeln.*

Der Stärkegehalt der Kartoffelknolle schwankt zwischen 16 und 22%. Eiweiß ist zu etwa 2% darin enthalten. Gering ist die Menge von Zellfasern (1%). Der Gehalt an Mineralstoffen beträgt rund 1%. Den Hauptanteil stellt das Wasser mit rund 75% (Abb. 140). Daher verträgt die Kartoffel die Beförderung auf weite Strecken schlecht, auch lohnt die Fracht bei diesem hohen Wassergehalt nicht. In Überschußgebieten werden deshalb die nicht zu Speise- und Futterzwecken verbrauchten Kartoffeln auf Spiritus verarbeitet (s. § 201) oder in trockene Flocken verwandelt. Einsäuern in Silos ermöglicht längere Aufbewahrung von Futterkartoffeln ohne Nährwertverluste.

Geschälte oder zerschnittene Kartoffeln färben sich an der Luft braun. Der Vorgang beruht auf der Oxydation anwesender Gerbsäure durch den Sauerstoff. Unter Wasser bleibt die Veränderung aus. Auch gekochte Kartoffeln verfärben sich nicht. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, daß ein den Oxydationsvorgang beschleunigendes Ferment (eine Oxydase) beim Erhitzen zerstört wird.

Wenn die im Keller lagernden Kartoffeln gefrieren, stellt man einen auffallend süßen Geschmack fest, der nach dem Aufbewahren bei gesteigerter Temperatur allmählich wieder verschwindet. Die Stärke wird nämlich fortgesetzt in geringem Maße zu Malzucker abgebaut und dieser veratmet, d. h. er wird zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Bei Temperaturen um den Gefrierpunkt stockt nun die Atemtätigkeit etwas, während die Zuckerbildung weitergeht. So häuft sich eine gewisse Menge Zucker an, die beim Ansteigen der Temperatur langsam wieder veratmet wird.

Gemüse sind sehr wasserreich und enthalten viele Salze, verdauungsfördernde Säuren und Vitamine. Eiweiß ist wenig vorhanden. Ihre Kohlenhydrate sind nicht ausgiebig verwertbar, weil sie größtenteils in nicht verdaulicher Form (Zellulose) vorliegen. Kochen baut zwar einen Teil der Zellulose ab, so daß sie vom Körper aufgenommen werden kann, bringt aber andererseits einen Verlust an Salzen infolge Diffusion. Deshalb ist Dämpfen vorzuziehen. **Der Hauptwert der Gemüse beruht auf ihrem Gehalt an Salzen und Vitaminen.**

Hülsenfrüchte sind reich an Eiweiß und Stärke. Ihr Wert wurde schon in § 213 und § 222 erörtert.

Obst enthält neben 80–85% Wasser 11–12% Kohlenhydrate, vorwiegend in Form von Zucker (Trauben- und Fruchtzucker); dazu kommen geringe Mengen von Eiweiß, Salzen, Säuren und Vitaminen.

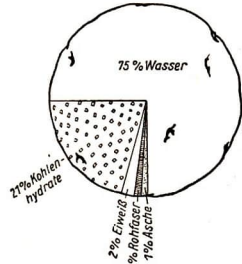


Abb. 140 Bestandteile der Kartoffel

§ 225. Genußmittel

Obleich Genußmittel im Gegensatz zu den Nahrungsmitteln Stoffe sind, denen ein Nährwert fast ganz fehlt, sollen sie hier kurz besprochen werden. Sie zeichnen sich durch eigenartige **Reizwirkungen** auf das Nervensystem, im besonderen vielleicht auf die Verdauungsnerven, aus. Wir rechnen dazu außer den schon besprochenen alkoholischen Getränken **Kaffee, Tee** und **Kakao**, den **Tabak** und die **Gewürze**.

Die Kaffeebohnen müssen als Genußmittel geröstet sein. Sie enthalten neben Zellulose Lignin, Eiweiß, Fett und Zucker, geringe Mengen Gerbsäure und 1–1,5% Koffein. Dieses gehört zu den **Alkaloiden**, verwickelt zusammengesetzten, stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen von basischen Eigenschaften (alkaloid = alkaliähnlich). Es bildet im reinen Zustand farb- und geruchlose Kristallnadeln. In Gaben von 1–2 g wirkt es **giftig**. In geringen Mengen genossen, belebt es Nerven und Muskeln, das Gefühl der Ermüdung vermindert sich oder schwindet, körperliche und geistige Tätigkeit werden also erleichtert; aber es wird nicht etwa dem Körper neue Energie zugeführt. Empfindliche Menschen werden schon durch Gaben von 0,1–0,2 g, wie sie in 1–2 Tassen Kaffee enthalten sind, am Schlafen verhindert.

Reichlicher Genuß starken Kaffees kann zu Herz- und Gefäßschädigungen führen.

Um die Reizwirkung des Koffeins zu vermeiden, kann man es den Kaffeebohnen entziehen. Völlig frei von Koffein ist aber der im Handel erscheinende „koffeinfreie Kaffee“ nicht. Man bezeichnet ihn richtiger als koffeinarm. Etwa auftretende Magenstörungen sind nicht auf die Wirkung des Koffeins, sondern der Röstöle zurückzuführen.

Dem Kaffee in der Wirkung auf das Nervensystem ähnlich ist der Tee.

Zerreibt man Teeblätter, die 1 Stunde bei 90–100° getrocknet wurden, und erhitzt $\frac{1}{2}$ g dieses Pulvers auf einem mit einem Trichter überdeckten Blech, bis sich an der Trichterwand Teertropfen sammeln, dann kann man nach dem Erkalten feine Nadeln von Koffein erkennen (Lupe!).

In einem aus Teeblättern mit Wasser bereiteten Aufguß sind es hauptsächlich zwei Stoffe, die den Genußwert bedingen: Koffein, ein aromatisch riechender Stoff, und Gerbsäure (Tannin). Das **Koffein**, hier vielfach Thein genannt, ist in Mengen bis zu 5% in den Blättern enthalten.

Der **Kakao** des Handels enthält, obgleich er bereits entölt ist, noch gewisse Fettmengen sowie Eiweiß und Kohlenhydrate. Man darf also dem **Kakao** im Gegensatz zu Kaffee und Tee Nährwert zuschreiben, zumal ja nicht wie bei diesen ein Aufguß hergestellt, sondern das Kakaopulver selbst in feinsten wäßriger Zerteilung genossen wird. Als Genußmittel aber dient er wegen seines Gehalts an **Theobromin** (1,5%), einem dem Koffein nahe verwandten Alkaloid, und einer Spur Koffein.

Während zur Bereitung des Kakaotranks der leichteren Verdaulichkeit halber die Hauptfettmengen entfernt werden, benutzt man zur Herstellung der Schokolade die nicht entölte Kakaomasse.

Als weit verbreitetes Genußmittel soll auch der Tabak hier kurz betrachtet werden. Neben den wegen ihres Geruchs und Geschmacks geschätzten Bestandteilen des Tabaks bzw. des Tabakrauchs ist das Alkaloid **Nikotin** als wirksamer Bestandteil zu nennen. Reines Nikotin ist eine gelbliche, wasserlösliche, bei höherer Temperatur flüchtige Flüssigkeit von **äußerst starker Giftwirkung**, 0,6 g vermögen schon einen erwachsenen Menschen zu töten. Herzklopfen, Erbrechen, chronische Katarrhe der Luftwege, Entzündungen der Magenschleimhaut, ja sogar Magengeschwüre können die Folgeerscheinungen starken Rauchens sein. Selbst die Herabsetzung des Fortpflanzungsvermögens ist bei beiden Geschlechtern häufig beobachtet worden. Beim Rauchen geht die gesamte Nikotinmenge in den Rauch über und wird nicht etwa, wie man früher annahm, zum größten Teil verbrannt oder zersetzt. Das Nikotin spielt eine bedeutende Rolle in der Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.

Zu den Genußmitteln sind auch die pflanzlichen Gewürze zu rechnen. Es sind Teile einheimischer, mittelmeerischer oder tropischer Pflanzen: Samen, Blätter, Blütenteile, Früchte, Wurzeln oder Rinden. Manche von ihnen sind harmlose Mittel, die lediglich den Geschmack oder Geruch der Speisen verbessern, wieder andere üben einen ausgesprochenen Reiz auf die Magenschleimhäute aus. Teilweise besitzen die Gewürze konservierenden Einfluß auf die Nahrungsmittel, können aber, wie Pfeffer, Paprika, Muskat u. a., bei unvernünftiger Verwendung dem Körper schaden.

B. Erhaltung der Nahrungsmittel. Pflanzenschutz

§ 226. Ursachen des Nahrungsmittelverlustes

Die Verluste an Nahrungsmitteln können mancherlei Ursachen haben. Durch Atmungsschwund z. B. gehen der Volksernährung jährlich rund 4 Millionen Tonnen Kartoffeln verloren, der Abfall durch unsachgemäßes Schälen und Zubereiten der Kartoffeln beläuft sich auf 1–2 Millionen Tonnen. Käfer, Motten und Milben zerstören riesige Mengen an Obst und Getreide. 300–400 Millionen DM beträgt bei uns schätzungsweise der Wert des jährlich vernichteten Obstes. Beim Getreide wurde noch vor einigen Jahren der allein durch den Kornkäfer verursachte Verlust auf 100 Millionen Mark jährlich geschätzt; darüber hinaus fallen noch ungeheure Mengen dem Mäuse- und Rattenfraß zum Opfer. Hinzu kommen noch die gewaltigen Verluste durch Verderben, dem die Lebensmittel mit hohem Wassergehalt, wie Fleisch, Fisch, Obst, Gemüse, Eier, Milch und Molkereiprodukte, besonders stark ausgesetzt sind.

Hier soll zunächst vom Verderben im engeren Sinn und seiner Bekämpfung gesprochen werden, weil dies den Chemiker besonders angeht. Die Ursachen des Verderbens können im Nahrungsmittel selbst liegen insofern, als die hochmolekularen Eiweißstoffe durch anwesende Fermente zersetzt werden. Meist aber sind es Einflüsse von außen, die in Gestalt von Pilzen wirken. Spalt-, Schimmel- und Hefepilze sind die hauptsächlichsten

Gruppen von zerstörenden Lebewesen. Um sie unschädlich zu machen, muß man ihre Lebensgewohnheiten kennen. Danach richtet sich die Methode ihrer Bekämpfung; sie hängt aber auch von den Eigenschaften des betreffenden Nahrungsmittels ab. Wesentlich ist es, die Zersetzungserreger nicht erst eindringen zu lassen, sondern sie nach Möglichkeit fernzuhalten. Wo das Eindringen aber nicht verhindert werden kann, gilt es, die Entwicklung der Kleinlebewesen soweit wie möglich zu hemmen oder gar die Pilze abzutöten. Diese Maßnahmen bezeichnet man als **Konservierung**¹⁾.

Zur Durchführung der Konservierung stehen uns viele Wege zur Verfügung:

- | | |
|---|---|
| 1. Mechanischer Abschluß oder Filtration, | 5. kurzes Erhitzen auf höhere Temperatur, |
| 2. Kalllagerung, | 6. Einwirkung von Chemikalien, |
| 3. Austrocknung, | 7. Verdrängung der Zersetzungspilze durch |
| 4. Wasserentzug durch andere Mittel, | andere Kleinlebewesen. |

§ 227. Ausschaltung von Zersetzungserregern durch mechanisches Fernhalten und Filtration

Da die Pilze oder ihre Sporen häufig durch die Luft an die Nahrungsmittel herangebracht werden, kann durch Luftabschluß Keimfreiheit erzielt werden. Pergamentpapier, Öl- oder Fettschichten, Aluminium- oder Cellophanverpackungen, die Haut der gekochten Milch, die Kruste des gebratenen Fleisches mögen hier genannt sein. Eier legt man in Wasserglaslösung, die die Luft durchläßt, den Bakterien aber den Weg verschließt.

In neuerer Zeit werden die zu entkeimenden Flüssigkeiten häufig selbst filtriert. Apfel- und Traubensaft werden auf diese Weise als klare, haltbare, unvergorene Getränke gewonnen. Der von Schwebstoffen getrübe Most muß geklärt werden, damit die groben Teilchen nicht die feinen Poren der **Bakterienfilter** verstopfen und die Filtration unmöglich machen. Man gibt zunächst Tannin (Gerbsäure) und Gelatine zum Most hinzu. Das Tannin bringt die kolloid gelösten und der Zersetzung leicht zugänglichen Eiweißstoffe zur Gerinnung, und die Gelatine nimmt sie beim Absetzen mit zu Boden. Auf diese Weise erhält man einen klaren Süßmost, der nun zur Befreiung von Pilzen filtriert wird. Unter einem Druck von 1,5 at läuft er durch eine aus Asbest und Zellstoff bestehende Filtermasse, die zu runden Scheiben gepreßt ist. Dieses Verfahren der **Kaltentkeimung** hat bereits großen Anklang gefunden, denn es bietet die Gewähr, daß der Süßmost fast keine Veränderung erfährt.

¹⁾ conserváre (lat.) = bewahren, erhalten

§ 228. Frischhalten durch Kaltlagern und Einfrieren

Wir haben schon erfahren, daß die geeignetsten Temperaturen zur Entwicklung der Kleinlebewesen zwischen 30° und 50° liegen, daß diese aber auch bei gewöhnlicher Temperatur immer noch rege Lebenstätigkeit entfalten und erst bei tiefer gelegenen Temperaturen in einen gewissen Ruhe- oder gar Erstarrungszustand geraten. Da gleichzeitig die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge mit sinkender Temperatur abnimmt, so besteht hier die Möglichkeit, die Zersetzung von Nahrungsmitteln wesentlich zu verlangsamen, praktisch sogar zu verhindern. Diese Konservierung gilt allerdings nur für die Zeit der Aufbewahrung im Bereich der niedrigen Temperaturen, denn die Pilze werden nicht abgetötet. Man hat festgestellt, daß diese einzelligen Lebewesen sogar einen mehrstündigen Aufenthalt bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (-253°) ertragen können. Deswegen muß dafür gesorgt werden, daß die Kaltlagerung möglichst vom Augenblick der Gewinnung des Nahrungsmittels bis zum Zeitpunkt des Verzehrs durchgeführt wird.

Die **Kaltlagerung** hat als Konservierungsart besonders deshalb Bedeutung, weil sie **auf alle Nahrungsmittel anwendbar** ist und weil **so gut wie keine Änderung in der Zusammensetzung** (Gewicht, Nahrungs- und Genußwert, Geschmack) eintritt. Von der Kaltlagerung ist das **Einfrieren** zu unterscheiden, das vor allem bei Fleisch für die Überseebeförderung angewendet wird (Gefrierfleisch). Möglichst plötzliches Gefrieren ist dabei günstig, weil dadurch die gleichmäßige Verteilung des Wassers im kolloiden Muskelstoff erhalten bleibt. Neuzzeitliche **Schnellgefrieranlagen**, die bei Temperaturen von -20 bis -40° arbeiten, werden besonders vorteilhaft zur Konservierung von Fischen, Obst und Gemüse eingesetzt.

In neuerer Zeit hat man günstige Ergebnisse durch gleichzeitige Veränderung der Zusammensetzung der Lageratmosphäre erzielt (Gaskaltlagerung). So verlängert z. B. die Zumischung bestimmter Mengen von Kohlendioxyd die Haltbarkeit des kaltgelagerten Obstes um das $1\frac{1}{2}$ bis 3fache. Das Kohlendioxyd wirkt teilweise bakterientötend oder -hemmend, teilweise schränkt es den Atmungsverlust des Obstes ein, weil durch das Eindringen in die Zellen dort der Kohlendioxydgehalt erhöht und damit die Neubildung von Kohlendioxyd durch Atmung zurückgehalten wird. Auch ausgesprochene Bakteriengifte, wie Ozon, Schwefeldioxyd und Ammoniak, werden der Lagerluft zugefügt.

§ 229. Konservieren durch Austrocknen

Bakterien brauchen zum Leben Wasser; denn einmal bestehen sie selbst zu 85% daraus, und auf der anderen Seite muß ihnen die Nahrung in gelöster Form zur Verfügung stehen. **Deshalb tritt bei Wassermangel ein gewisser Stillstand ihrer Lebenstätigkeit ein.** Wenn man also den Nahrungsmitteln einen großen Teil ihres Wassers entzieht, dann schränkt man damit die Entwicklung der Pilze ein. Für die Spaltpilze (Bakterien) genügt es im allgemeinen, den Wassergehalt der Lebensmittel unter 40% herunterzusetzen, um die

zersetzende Wirkung dieser Pilzgruppe praktisch auszuschalten. Schimmelpilze dagegen können sich noch bei Wassergehalten von 15–20% vermehren. Die Entziehung des Wassers erfolgt durch Trocknen bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur.

Einfaches Trocknen an der Luft benutzt man z. B. bei Futtermitteln (Grasheu, Kleeheu). In Nordnorwegen wird der Kabeljau auf Stöcken im Luftzug getrocknet: „Stockfisch“; die Austrocknung ist dort besonders leicht wegen der geringen absoluten Luftfeuchtigkeit. Im Mittelmeergebiet ist das Trocknen von Früchten an der Luft eine beliebte Konservierungsart (Korinthen, Feigen, Datteln). Hülsenfrüchte, die wegen ihres hohen Eiweißgehaltes im gequollenen Zustand leicht gefährliche Zersetzung erleiden, halten sich getrocknet sehr gut. Vielfach genügt zur Konservierung für kurze Zeit schon die Aufbewahrung der Lebensmittel in kühler, zugiger Luft. Dadurch wird wenigstens die Oberfläche teilweise ausgetrocknet, so daß die dort beginnende Pilztätigkeit einigermaßen unterbunden wird (Keller und Speisekammer lüften!).

Häufig wendet man höhere Temperaturen an. So wird **Obst gedörrt**, d. h. durch allmähliches Erwärmen seines Wassergehaltes beraubt. **Trocken Gemüse** und **Trockenei** entstehen auf die gleiche Weise. **Trockenmilch** stellt man heute als gut haltbares Nahrungsmittel her. Die Milch wird in einem auf 50–60° geheizten Raum vernebelt, wo sie in Bruchteilen einer Sekunde als trockenes Pulver zu Boden fällt. Der Vorzug dieser Trocknungsart beruht auf der fast vollständigen Erhaltung der Nahrungsstoffe und Vitamine neben einer großen Sicherheit gegen Keimwirkung. Kindermehle enthalten solche Trockenmilch.

Nicht unwesentlich ist es, daß getrocknete Nahrungs- und Futtermittel billiger sind, als die auf andere Weise konservierten. Denn zur Trocknung ist ein verhältnismäßig geringer Energieaufwand erforderlich, fremde Stoffe kommen nicht hinzu; die Verpackung ist einfach und von geringem Gewicht, und die Frachtkosten für Wasser fallen weg.

§ 230. Konservieren durch Wasserbindung

1. *Bestreut man eine Scheibe Rettich mit Kochsalz, so sammelt sich nach einiger Zeit eine Flüssigkeit auf der Oberfläche.*
2. *Eine Höhle in einer rohen Kartoffel füllt sich, wenn man etwas Kochsalz hineinstreut, nach einigen Stunden mit Flüssigkeit an.*
3. *Frische Kirschen oder Pflaumen quellen auf, wenn sie mit Wasser übergossen werden, und platzen nach einiger Zeit, während sie in einer starken Zuckerlösung einschrumpfen.*

Kochsalz, auf Rettich oder Kartoffel gestreut, sucht sich in Wasser zu lösen und zieht dieses infolgedessen aus den Zellen heraus. Kirschen quellen und platzen bei Regenwetter, weil die im Innern befindliche Zuckerlösung Zuckermoleküle an das äußere Wasser abgeben will; da aber die großen Zuckermoleküle nur sehr langsam durch die Wand hindurchgehen, wird umgekehrt Wasser hineingezogen; dadurch wird der Druck auf die Wand erhöht, die Frucht quillt und platzt. Dagegen holt eine starke Zuckerlösung Wasser aus dem Innern der Frucht heraus, die deshalb zusammenschrumpft.

Man hat also hier eine Möglichkeit, um den Zellen Wasser zu entziehen. Dieser Wasserentzug wirkt sich natürlich auch auf die Bakterien aus, die so in ihrer Entwicklung gehemmt werden.

Fleisch und Heringe überstreut man mit Kochsalz, um sie zu konservieren: **Einpökeln**. In kurzer Zeit fließt Zellflüssigkeit heraus, die mit dem Salz eine starke Lösung bildet (Salzlake). **Der Wasserentzug genügt, um die Tätigkeit der Fäulnisbakterien lahmzulegen**. Butter wird eingesalzen. Honig, der zu über 80% aus Zucker besteht, vermag nicht zu gären; eingedickter oder stark gezuckerter Most, **Marmeladen** und **Gelees** mit einem Zuckergehalt von mehr als 50% werden ebensowenig verändert. Früchte und Fruchtschalen, die man mit Zucker überstreut, werden langsam von der entstehenden Zuckerlösung durchdrungen und halten sich dann längere Zeit (kandierte Früchte, Zitronat, Orangeat). Milch wird im luftverdünnten Raum bis auf ein Fünftel ihres Volumens eingedampft, mit so viel Zucker versetzt, daß der Gesamtzuckergehalt rund 50% ausmacht, und ist dann haltbar; denn der Zucker hält die zu seiner Lösung erforderliche Wassermenge fest, so daß Pilze sich nicht ansiedeln können: **kondensierte Milch**.

Für die Herstellung von Gelee ist außer der Konservierung durch Wasserentzug noch ein weiterer Faktor von Bedeutung, die Überführung in den gallertigen Zustand. Dies geschieht durch Eindampfen der Obstsaft, um einen großen Teil des Wassers zu verjagen, und durch Kochen unter Umrühren. Dabei wirken bestimmte Stoffe von kohlenhydratähnlicher Zusammensetzung mit, die man Pektine nennt. Sie sind z. B. in reifen Äpfeln zu 1,5–2,5% enthalten, in Apfelsinen sogar zu 3,5–5,5%. Unreife Äpfel weisen mehr davon auf als reife und sind deshalb ganz besonders gut zur Geleeherstellung geeignet. Die Pektinmoleküle liegen in kolloider Zerteilung vor und quellen durch Aufnahme bestimmter Wassermengen. Sind die Früchte arm an Pektinstoffen, wie Kirschen, Birnen und Erdbeeren, dann kann man sie durch Zusatz solcher Stoffe rasch zum Gelieren bringen. Pektinhaltige Extrakte von Apfelpreßrückständen (mit 3–6% Pektin) sind im Handel erhältlich.

§ 231. Entkeimung durch Anwendung höherer Temperaturen

1. *In zwei Prüfgläser gibt man je ein Stückchen Fleischwurst, bedeckt beide mit Wasser und verschließt die Mündungen der Gläser mit Watte. Das eine wird nun einige Zeit auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt; dann stellt man beide einige Tage beiseite. Das nicht erhitzte Fleisch zeigt starke Fäulniserscheinung, das erhitzte nicht.*
2. *Siehe Versuch in § 200.*

Kochendes Wasser oder strömender Dampf töten alle Kleinlebewesen ab. Nahrungsmittel, aber auch Gebrauchsgegenstände, bei denen sämtliche Zersetzungserreger vernichtet, nicht nur in ihrer Entwicklung gehemmt sind, nennt man steril¹⁾ oder keimfrei.

Die Überführung in diesen Zustand durch Erhitzen in kochendem Wasser oder strömendem Wasserdampf heißt **Sterilisation**.

Sollen sich die sterilisierten Nahrungsmittel auf die Dauer halten, dann muß natürlich das Eindringen neuer Zersetzungserreger verhindert werden. Das

1) sterilis (lat.) = unfruchtbar

ist am sichersten durch mechanischen Abschluß zu erreichen (Konservengläser und -büchsen).

Um die beim Kochen notwendig auftretenden Veränderungen zu vermeiden, erhitzt man manche Flüssigkeiten vorsichtiger. Der französische Bakteriologe Louis Pasteur hat 1860 beobachtet, daß schon bei Temperaturen von 60–75° der größte Teil der Zersetzungserreger abstirbt. Das genügt, um das eine oder andere flüssige Nahrungsmittel ausreichend haltbar zu machen. Man entkeimt Milch durch halbstündiges Erwärmen auf 60–63° (Niedrigpasteurisierung) oder durch Erhitzen in dünner Schicht auf 71–74° während 40 Sekunden (Hochpasteurisierung); dabei gehen die Milchsäurebakterien zum größten Teil zugrunde, und eine Reihe von Krankheitskeimen, wie die Erreger der Maul- und Klauenseuche, des Typhus, teilweise auch der Tuberkulose, werden vernichtet. Schwieriger abzutöten sind die Pilze, die die Eiweißzersetzung hervorrufen. Es ist deshalb wichtig, eine möglichst keimarme Milch (Filterieren!) zu verwenden.

Auf dem Weg der Heißentkeimung werden auch **alkoholfreie Fruchtsäfte** hergestellt. Man erhitzt die frischen Säfte in einem Wasserbad 20 Minuten lang auf 75°, und zwar unter Luftabschluß, damit nicht Oxydations- bzw. Verdampfungsvorgänge das Aroma beeinträchtigen.

§ 232. Konservieren durch keimwidrige Mittel

Eine mehr oder weniger vollständige Sterilisation der Nahrungsmittel kann durch Chemikalien erfolgen. Von diesen Stoffen muß verlangt werden, daß sie in den zur Konservierung erforderlichen Mengen keine Veränderung in der Zusammensetzung der Nahrungsmittel und keine Schädigung der Gesundheit des Menschen bewirken. Da es Chemikalien, die nur auf Bakterienzellen wirken, nicht gibt, so kommen eben nur solche in Frage, die bei einer bestimmten Konzentration für den Menschen unschädlich sind, die Pilze aber vernichten oder wenigstens in ihrem Wachstum hemmen.

Daß **Alkohol** Pilze tötet, haben wir bereits (s. § 200) kennengelernt. Er kann also als Konservierungsmittel gebraucht werden, kommt allerdings nur für Genußmittel, d. h. für alkoholische Getränke in Frage. Weiter wird er zur Aufbewahrung anatomischer Präparate benutzt.

Zum Eierlegen dienen Wasserglas- und Kalziumhydroxydlösungen. Sie wirken bakterientötend und absperrend zugleich (s. § 226).

Altbekannt ist das **Räuchern**. Die von teils brennenden, teils schwelenden Buchenholzspänen aufsteigenden heißen Dämpfe dringen in die in einem gewissen Abstand über der Feuerstelle aufgehängten Fleischwaren ein. Ihre teerigen und wäßrigen Anteile enthalten vorwiegend Verbindungen mit saurem Charakter: Essigsäure, Ameisensäure, Karbolsäure und einige andere. Säuren aber töten alle mehr oder weniger die Fäulnisbakterien ab, denn diese können in saurer Umgebung nicht leben, sondern verlangen

neutrale oder alkalische Reaktion ihres Wirtsgebietes. Außerdem wird das Fleisch durch die Erwärmung oberflächlich getrocknet und damit widerstandsfähiger gegen Pilze. Das sogenannte „Schnellräuchern“ geschieht durch Eintauchen der Fleischstücke in rohen Holzessig, das wäßrige Produkt der Holzverkohlung.

Essigsäure konserviert aus dem oben angegebenen Grund auch für sich allein. Eine 2 bis 3%ige Flüssigkeit genügt für Fleisch-, Fisch- und pflanzliche Konserven. An Stelle der Essigsäure werden auch andere Säuren angewendet. Für Fruchtsäfte z. B. nimmt man gerne Ameisen-, Wein- und Zitronensäure. Salizylsäure (o-Oxybenzoesäure) wird heute nicht mehr als unbedingt sicheres Konservierungsmittel, ebensowenig als ein für den menschlichen Körper unschädlicher Stoff angesehen. Borsäure, H_3BO_3 , ist nur für Krabben noch erlaubt. Viel verwendet werden die **Benzoessäure** und Ester der p-Oxybenzoesäure ($HO \langle \text{Hexagon} \rangle COOH$). Benzoessäure ist wie die Salizylsäure ein Abkömmling des Benzols: $C_6H_5COOH = \text{Benzolcarbonsäure}$; $C_6H_4OHCOOH = \text{Salizylsäure}$.

§ 233. Hemmung des Bakterienwachstums durch andere Kleinlebewesen

Von besonderem Interesse für die Erhaltung der Nahrungsmittel ist das Verhalten verschiedener Pilzarten zueinander. Das Sauerwerden der Milch ist auf die Tätigkeit der **Milchsäurebakterien** zurückzuführen; wenn nun die Milch durch Umwandlung von Milchzucker in Milchsäure (§ 200, § 215) gesäuert ist, dann verändert sie sich zunächst nicht weiter, es tritt keine Eiweißfäulnis ein. Der Grund dafür ist die Anwesenheit der Säure, die die Lebenstätigkeit der eiweißzersetzenden Bakterien hemmt, während sie die Milchsäurebakterien nicht beeinflußt.

Bei der Bereitung des Sauerkrauts aus Weißkohl wirken Milchsäurepilze und Hefepilze miteinander. Die übliche Zugabe von Kochsalz hemmt das Aufkommen von Fäulnisserregern (§ 230). Bei Salzgurken und Salzbohnen vollzieht sich der gleiche Vorgang. Da die durch den Hefepilz bewirkte Gärung Kohlendioxyd erzeugt (§ 200), das die Nahrungsmittel in die Höhe treibt, müssen diese durch Auflegen von Steinen beschwert werden. Der Vorgang spielt in neuerer Zeit auch zur Großkonservierung von Futterkartoffeln und von Grünfutter in abgeschlossenen Silos eine bedeutende Rolle (§ 222, § 224).

Überschauen wir die Möglichkeiten zur Erhaltung unserer Nahrungsmittel, so stellen wir fest, daß oft verschiedene Konservierungsarten zusammenkommen, sei es, daß ein Konservierungsverfahren physikalisch, chemisch und biologisch zugleich wirkt, sei es, daß die eine Art die Keimfreiheit herbeiführt und die andere dann das Eindringen neuer Kleinlebewesen verhindert.

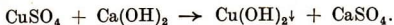
§ 234. Die Verhütung von Pflanzenkrankheiten durch chemische Mittel

Unsere hochgezüchteten Nutzpflanzen weisen vielfach eine starke Anfälligkeit gegen Erkrankungen auf. Zwar versucht man heute mit gutem Erfolg möglichst widerstandsfähige Sorten zu erlangen, doch reichen diese Maßnahmen allein sehr oft nicht aus, um der Gefährdung des Ertrags durch Krankheitserreger zu begegnen. Deshalb müssen Bauer und Winzer, Gärtner und Obstzüchter einen ständigen Kampf sowohl gegen Pflanzenkrankheiten als auch gegen Pflanzenschädlinge führen. Da die Krankheiten durch niedere Pilze verursacht werden, kommen zur Bekämpfung ausschließlich solche Gifte in Betracht, die durch die Zellwände der Kleinwesen eindringen. Man bezeichnet sie als „**Berührungsgifte**“.

Die Bekämpfung muß zum Teil schon beim Saatgut einsetzen. Sie richtet sich dann z. B. gegen eine Reihe von „Brandkrankheiten“ des Getreides. Dazu verwendet man **Beizmittel**, mit denen die Körner vor der Aussaat behandelt werden. Dies geschieht durch Eintauchen in die Lösungen oder durch Bespritzen mit solchen (Tauchbeize, Benetzungsbeize). Als Mittel sind heute in der Hauptsache organische Quecksilberverbindungen in Anwendung, die auch noch Kupfer und Arsen, beide ebenfalls in organischer Bindung, enthalten können. Auf der Pflanze selbst bekämpft man pilzliche Erreger mit **Spritz- und Stäubemitteln**; die wichtigsten sind Kupferkalkbrühe, Schwefel und Schwefelkalkbrühe.

Zu Kupfersulfatlösung fügt man reichlich Kalkwasser. Dabei entsteht ein hellblauer Niederschlag.

Lösliche Basen fällen aus Kupfersalzlösungen unlösliches hellblaues Kupferhydroxyd aus:



In der Praxis gießt man Kupfersulfatlösung in Kalkmilch und erhält Niederschläge von verwickelter Zusammensetzung (z. B. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$), die fast weiß aussehen. Die so gewonnene **Kupferkalkbrühe** dient im Weinbau, ebenso wie im Hopfenbau, der Bekämpfung des falschen Mehltaus, im Obstgarten der Vernichtung des Schorfs; bei der Kartoffel wirkt sie der Kraut- und Knollenfäule entgegen.

Leider ist mit dieser Bekämpfungsart ein großer Verlust von Kupfer verbunden. So verbraucht Europa jährlich 80000 t Kupfersulfat. Diese Mengen können natürlich niemals wiedergewonnen werden. Gleichwertige kupferfreie Mittel sind aber noch nicht gefunden.

Im Weinbau ist das **Schwefeln** besonders zur Beseitigung des Aescherigpilzes oder echten Mehltaus üblich. Bestäubt man die Reben nämlich mit Schwefel, dann bildet sich in langsam verlaufender Oxydation Schwefel-

dioxyd, das keimwidrige Eigenschaften besitzt. Zur Verwendung gelangte früher feinsten sublimierter Schwefel, sogenannte „Schwefelblüte“, heute stellt man Schwefel von genügender Kornfeinheit durch Mahlen oder Zerstäuben her. Übergießt man eine Mischung von Schwefel und Kalkbrei mit kochendem Wasser, dann erhält man die „Schwefelkalkbrühe“, die gleichfalls als gutes Spritzmittel gegen Schorf und Mehltau verwendet wird. Der wirksame Bestandteil ist dabei Kalziumpentasulfid, CaS_5 , eine Verbindung, die leicht Schwefel abspaltet, der in äußerst feiner Zerteilung frei wird.

§ 235. Mittel gegen tierische Schädlinge

Als tierische Schädlinge kommen in erster Linie Insekten und deren Larven, dazu Schnecken und Würmer, aber auch Warmblüter wie Mäuse, Ratten, Krähen usw. in Betracht. Die Mittel, die hier eingesetzt werden, können sowohl Berührungsgifte als auch Fraß- und Atemgifte sein.

In einer Schale löst man 2 g Arsentrioxyd in 25 cm³ kochendem Wasser, rührt dann schnell einen dünnen Brei aus 2,5 g zerriebenem Kupferazetat und Wasser hinein und gibt noch 2,5 cm³ konzentrierte Essigsäure zu. Nach kurzem Aufkochen filtriert man ab. Auf dem Filter sammelt sich ein leuchtend grüner Niederschlag.

Durch Zusammenkochen von Kupferazetat (§ 166) mit Arsenik, As_2O_3 , dem Oxyd des giftigen Elementes Arsen, bildet sich ein Salz, das aus Kupferazetat und Kupferarsenit (dem Kupfersalz der arsenigen Säure, H_3AsO_3) besteht. Früher verwendete man diese als „Schweinfurter Grün“ bezeichnete Verbindung als Malerfarbe, als solche ist sie aber heute wegen ihrer überaus giftigen Eigenschaften verboten. In der Schädlingsbekämpfung wirkt sie als **Fraßgift** gegen den Heu- und Sauerwurm der Weinrebe, gegen Aas- und Schildkäfer im Rübenbau und gegen Raupen, Maden und Schnecken, die den Obst- und Waldbäumen Schaden zufügen. Die Anwendung erfolgt entweder durch Bespritzen mit einer Aufschlammung oder durch Bestäuben mit dem trockenen Pulver, wobei Kieselgur oder Talk als Verdünnungsmittel zugesetzt werden. Wälder überstreut man wohl auch vom Flugzeug aus mit dem Staub, um die Raupen der Forleule und der Nonne zu vertilgen.

Von gleicher Wirkung sind Kalzium- und Bleiarsenat, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, beides Salze der Arsensäure, H_3AsO_4 . Auch mit Kupferverbindungen zusammen werden Arsenpräparate aufgespritzt, um gleichzeitig gegen Insekten und Pilze vorzugehen.

Bedauerlich ist, daß durch die Verwendung arsenhaltiger Mittel viele Bienen getötet werden. Auch für Menschen und Haustiere ist äußerste Vorsicht geboten. Gleichwertige arsenfreie Ersatzstoffe sind noch nicht gefunden.

Im Obstbau wird häufig **Karbolineum** angewendet. Es ist eine braunschwarze Flüssigkeit, die aus Steinkohlenteer gewonnen wird und etwa zwischen 270 und 350° siedet. Man benutzt es zum Bespritzen und Bepinseln der Obstbäume, um Schildläuse, Apfelblattsauger, Frostspanner usw. zu vernichten. Wässrige Abkochungen aus Tabakblättern dienen in steigendem Maß dem

Kampf gegen Eier und Larven der Rübenfliege, der Kohlruppen und gegen die Erdflöhe. Der wirksame Bestandteil ist das **Nikotin** (§ 225). Es hat die Bedeutung eines **Berührungs- und Atemgiftes** zugleich, dringt also durch die Haut und die Luftwege ein. Allerdings kann es nicht als vorbeugendes Mittel angewendet werden, da infolge seiner Wasserlöslichkeit die Wirkungsdauer zeitlich begrenzt ist. Wegen der außerordentlichen Giftigkeit ist bei seiner Anwendung größte Vorsicht am Platze!

In Lagerräumen arbeitet man gelegentlich mit giftigen Gasen, von denen die Blausäure und das T-Gas genannt sein sollen.

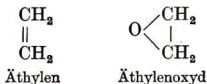
Zyankalium riecht nach bitteren Mandeln (größte Vorsicht!).

Das Kaliumzyanid oder **Zyankalium** ist die Kaliumverbindung einer eigentümlichen Atomgruppe, die die Zusammensetzung $-C\equiv N$ hat und **Zyan-Gruppe** genannt wird. Die Gruppe verhält sich wie ein Säurerest. Mit Wasserstoff verbunden, bildet sie die **Zyanwasserstoffsäure** oder **Blausäure**, HCN, die in geringen Mengen in den Destillationsprodukten der Steinkohle vorkommt und im Trockenreiniger aus dem Leuchtgas entfernt wird (s.S. 199). Ihr Kaliumsalz (KCN) reagiert bereits mit dem Kohlendioxyd und Wasserdampf der Luft, wobei Blausäure frei wird:



Die Blausäure ist eine farblose, bei 26° siedende Flüssigkeit, die sehr leicht verdunstet und nach bitteren Mandeln riecht. Sie ist auch in Spuren in diesen und in Steinobstkernen enthalten. Als furchtbares Gift vernichtet sie die Schädlinge der Getreidespeicher, wird aber auch häufig im Kampf gegen unwillkommene Wohnungsgenossen, Wanzen, Flöhe usw., eingesetzt. Ihre Verwendung erfordert äußerste Vorsicht und verlangt geschulte und erprobte Leute, die mit entsprechenden Atemschutzgeräten ausgerüstet sind.

T-Gas ist **Äthylenoxyd**, das aus Äthylen (§ 149) auf einem Umweg hergestellt wird.



Es siedet bereits bei $12,5^\circ$, ist also bei gewöhnlicher Temperatur nur unter schwachem Überdruck flüssig zu halten und verdampft beim Nachlassen des Drucks sehr leicht. Verwendet wird es wie die Blausäure, besonders auch zur Vernichtung des Ungeziefers im Wohnhaus.

Warmblüter, die als Schädlinge in Kellern, Lagerräumen und auf dem Felde auftreten, wie Mäuse, Ratten, Krähen usw., müssen mit starken Fraßgiften vertilgt werden. Hier helfen gewöhnlich Getreidekörner oder Fleischstücke, die mit **Phosphor**, **Arsentrioxyd** (As_2O_3), **Strychnin** (Alkaloid der Brechnuß) oder **Thalliumverbindungen** vergiftet sind.

§ 236. Mittel zur Unkrautbekämpfung

Nehmen auf den Äckern die Unkräuter überhand, so entziehen sie den Kulturpflanzen die Nahrungsstoffe und hindern sie auch durch Einengung des Luftraumes an der Entwicklung. Man hat berechnet, daß Deutschland bei planmäßiger Unkrautbekämpfung 3–4 Millionen Tonnen Brotgetreide mehr ernten könnte. Im Kampf gegen die Unkräuter, die sich vorwiegend aus Hederich, Ackersenf, Klatschmohn, Kornblumen, Wicken, Kamillen, Rittersporn, Kornrade, Löwenzahn usw. zusammensetzen, werden besonders zwei Düngemittel angewendet, die den Vorzug haben, die Würger zu vernichten und die Kulturpflanzen gleichzeitig zu düngen: **Kainit** und **Kalkstickstoff**.

Verdünnte Schwefelsäure wird gelegentlich gebraucht. Bequemer ist es, statt dessen eine 20 bis 30%ige Lösung von Eisen-2-sulfat, FeSO_4 , zu nehmen, das bei der langsam erfolgenden Verwitterung (Oxydation und Hydrolyse) Schwefelsäure liefert.

Kaliumchlorat, KClO_3 (s. S. 57), und vor allem das leichter lösliche **Natriumchlorat**, NaClO_3 , haben sich zur Unkrautbekämpfung auf Wegen und Bahnkörpern gut bewährt. Man besprengt mit 1 bis 2%igen Lösungen bei feuchtem Wetter, muß aber von Obstbäumen oder anderen Kulturen genügenden Abstand wahren; brennbare Stoffe dürfen nicht damit bespritzt werden, da die Chlorate stark oxydierend wirken. Viele der käuflichen Unkrautbekämpfungsmittel enthalten diese Salze als wirksame Bestandteile.

1. Chlor wird in Kalilauge eingeleitet. Die Flüssigkeit bleicht Indigo.

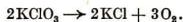
2. Läßt man Chlor auf heiße Kalilauge einwirken, dann scheiden sich nach einiger Zeit glänzende Blättchen aus.

3. Kaliumchlorat schmilzt beim Erhitzen und gibt dann Sauerstoff ab.

Chlor reagiert mit Kaliumhydroxyd unter Bildung von Kaliumchlorid und Kaliumhypochlorit, KClO . Beim Erhitzen geht dieses durch Selbstoxydation in Kaliumchlorat, KClO_3 , über:



Das Kaliumhypochlorit ist nur in wäßriger Lösung bekannt, die als Bleich- und Desinfektionsflüssigkeit dient. Sie heißt „Bleichlauge“. Dem Salz liegt die unterchlorige Säure, HClO , zugrunde. Kaliumchlorat ist ein Salz der Chlorsäure, HClO_3 . Es bildet glänzende weiße Kristallblättchen, die sich in Wasser schwer lösen. Beim Erhitzen schmilzt es und gibt dann Sauerstoff ab:



Wegen seiner oxydierenden Eigenschaften braucht man es zur Herstellung der Zündhölzer und als Zusatz zu Zahnpasten.

XIX. Einige technisch wichtige organische Stoffe

A. Neue Werkstoffe

§ 237. Synthetischer Kautschuk

Im Milchsaft vieler tropischer Pflanzen findet sich **Kautschuk** in emulgierter Form. Bei Zugabe von Essigsäure oder beim Räuchern dünner Flüssigkeitsschichten ballen sich die Tröpfchen unter Polymerisation zusammen. Man erhält den Rohkautschuk, der zu Fellen ausgewalzt in den Handel kommt. Der Kautschuk ist seit 1750 in Europa bekannt. Bei 50° ist er bildsam (plastisch), bei 100° wird er klebrig, in der Kälte ist er hart und spröde. In Benzin und Benzol löst er sich. 1839 fand Goodyear, daß der Kautschuk durch Schwefelbeimengung (8–10%) und Erhitzen auf 140° (Vulkanisieren) seine Bildsamkeit verliert, aber weniger temperaturempfindlich wird und eine außergewöhnliche Elastizität (Federkraft) erlangt. Aus dem

Kautschuk entsteht so der Weichgummi. Mit 30% Schwefel erhält man Hartgummi.

Ursprünglich gewann man die Kautschukmilch aus wildwachsenden Pflanzen Brasiliens. Heute liefern Plantagen (Malaien-Staaten und Niederländisch-Indien) die Hauptmengen (Abb. 141).

Mit dem Kautschuk erlangte die Technik einen neuen Werkstoff, der auf vielen Gebieten des Lebens umwälzend wirkte (beim Kraftwagen z. B.). Die Verarbeitung erfolgt so, daß man den Rohkautschuk zwischen schweren glatten Walzen knetet (Abb. 142) und ihm Schwefel und Füllstoffe (für Autoreifen z. B. Ruß) beimischt. Dann formt man die herzustel-

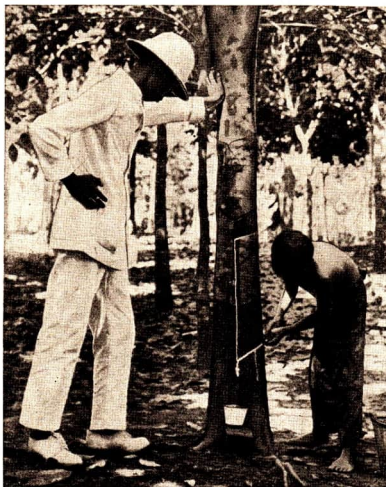


Abb. 141 Arbeiter beim Anzapfen eines Kautschukbaumes. Die aus dem Baum hervorquellende Milch läuft in der geschnittenen Rille entlang in den am unteren Ende des Baumes angebrachten Glasbecher

lenden Gegenstände durch Walzen (z. B. Platten), Spritzen (z. B. Schläuche), Pressen (z. B. Gummiabsätze) und vulkanisiert sie in Druckkesseln oder geheizten Pressen.

Seit langer Zeit versuchen die Chemiker künstlichen Kautschuk zu erzeugen. Bereits seit 1860 war man mit der Aufklärung des chemischen Baues des Kautschukmoleküls beschäftigt. Sehr langsam kam die Forschung weiter. 1909 endlich gelang den Farnefabriken Bayer & Co. in Leverkusen die erste Synthese des Kautschuks (Harries und Fritz Hofmann). Bis zur technischen Reife vergingen noch über 20 Jahre. Vor allem mußte man genügend billige Ausgangsstoffe haben. Dieser Rohstoff ist heute im Azetylen gefunden.

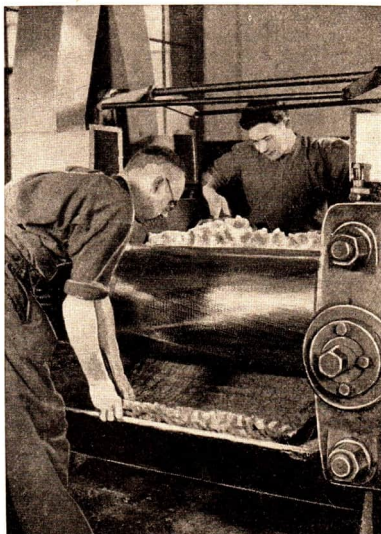
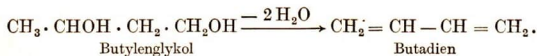
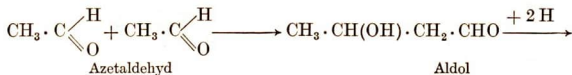


Abb. 142 Kautschuk wird zu Fellen ausgewalzt

Aus Azetylen gewinnt man zunächst Azetaldehyd (§ 165). Aus zwei Molekülen entsteht beim Behandeln mit Salzsäure das Aldol, das mit dem Aldehyd polymer ist. Dieses wird durch Reduktion in einen zweiwertigen Alkohol übergeführt, in das Butylenglykol. Daraus entsteht durch Wasserabspaltung der ungesättigte Kohlenwasserstoff **Butadien**:



Das gasförmige Butadien polymerisiert sich bei Gegenwart von Natrium zu dem Butadien-Natriumkautschuk. Heute verwendet man ein anderes Polymerisationsverfahren. Die Doppelbindungen an den Enden der Butadien-

es, diesen Stoff zu einem wertvollen neuen Werkstoff zu machen. Es gelang ihm (1908), die Bildung des Harzes so zu lenken, daß sie auf geeigneten Polymerisationsstufen unterbrochen werden konnte.

Man stellt heute zunächst sogenanntes „Resol“ her. Das Resol ist in der Wärme bildsam (plastisch). Man verwendet es in Pulverform zusammen mit Füllstoffen (z. B. bis 50% Holzmehl) und preßt daraus alle möglichen Gegenstände, wie Schalterteile, Steckdosen, Stecker, Telephonhörer, Schachteln, Dosen, Gehäuse, Zahnräder, Lagerschalen, Flaschenverschlüsse, Knöpfe u. a. m. Während des Pressens, das bei erhöhter Temperatur unter Anwendung hoher Drucke erfolgt, geht die Polymerisation des Resols weiter zu sogenanntem Resit. Dies ist ein harzähnlicher Stoff, der unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln ist, Erhitzung auf 300° ohne Weichwerden oder sonstige Veränderungen verträgt und unbegrenzt haltbar ist.

Man nennt die neuen Werkstoffe allgemein Phenoplaste, d. h. plastische Massen aus Phenol. Patentrechtlich geschützt ist der nach dem Erfinder gegebene Name Bakelit. Durch geeignete Lenkung der Kondensation und Polymerisation kann man auch lösliche Kunstharze herstellen, die an Stelle von Schellack Verwendung finden. Mit Fichtenharz vereinigt entstehen Kunstharze (Albertole), die dem zur Öllackbereitung erforderlichen Naturkopal gleichwertig sind. Mit Kunstharz getränkte und gefärbte Papiere (Hartpapier) haben eine große Bedeutung als Isolierstoffe für den Bau von Transformatoren erlangt. Aus Kunstharz und Gesteinsfasern fertigt man heute große säurefeste Bottiche und Behälter für die chemische Industrie an.

b) Aminoplaste (Pollopas). Auch Harnstoff kondensiert sich mit Formaldehyd zu hellen harzartigen Massen. Man vermischt diese mit Faserstoffen, setzt geeignete Farbstoffe zu und erhält ein Preßpulver, das man verformt. Der Sammelname Aminoplaste bedeutet plastische Masse aus dem Amin Harnstoff. Zu Beginn der Polymerisation erhält man wasserlösliche Klebstoffe, z. B. Kaurit, die zur Holzverleimung stetig wachsende Bedeutung gewinnen. Auch dienen Stoffe dieser Art zum Knitterfestmachen von Geweben. Schließlich kann man auch Lackrohstoffe aus Harnstoff gewinnen.

e) Kunststoffe aus Kohlenwasserstoffen. Aus Äthylen und Azetylen kann man polymerisationsfähige Verbindungen gewinnen, die man zur Herstellung einer Unzahl neuer Werkstoffe verwendet. Beispiele sind: Vinyl ester, z. B. Vinylacetat, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_3\text{COO}$, und Vinylchlorid, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, Vinylkarbonsäure, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$, Vinylbenzol, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Divinyl oder Butadien, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (§ 237), Vinylazetylen, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Auf der Rohstoffgrundlage des Azetylens stellt man heute her: Imprägnierungsmittel für Gewebe, Isolierstoffe für Kabel, Drähte und elektrische Geräte, synthetische Wachse, Lacke, Kunst-

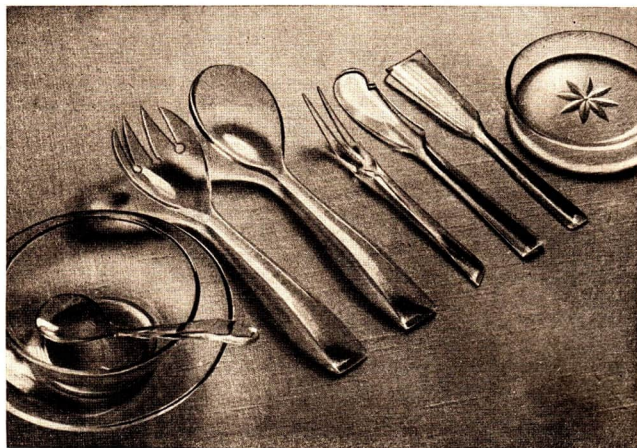


Abb. 143 Haushaltgeräte aus Plexiglas

preßmassen, Filme, Folien, Klebemittel; auch eine Spinnfaser wird daraus erzeugt (Abb. 143).

d) Galalith. 1897 erhielten Kriesche und Spitteler durch Kondensation von Kasein (§ 210) und Formaldehyd einen neuen Werkstoff, Galalith, der hornartigen Charakter hat (Kunsthorn). Er läßt sich vorzüglich in allen möglichen Tönen färben. Man stellt daraus Knöpfe, Kämmе, Füllhalter, Spielzeug u. a. her.

e) Werkstoffe auf Zellstoffgrundlage. Hierhin gehören das Zelluloid, das Zellon (§ 205) und die Vulkanfiber. Diese erhält man durch Zusammendrücken von vielen Papierblättern, die mit $ZnCl_2$ getränkt wurden.

B. Farbstoffe

§ 239. Farbstoffindustrie

Natürliche Farbstoffe des Pflanzen- und Tierreiches spielen heute kaum noch eine Rolle. Zum Färben der Textilwaren (Garne und Gewebe) und zum Drucken verwendet man Farbstoffe, die von den chemischen Fabriken auf synthetischem Wege gewonnen werden. Da sie Abkömmlinge der Ringkohlenwasserstoffe sind, die selbst wieder aus dem Steinkohlenteer stammen,

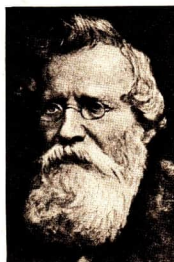
nennt man die synthetischen organischen Farbstoffe oft **Teerfarbstoffe**. Auch der Name **Anilinfarbstoffe** (Anilinfarben) ist gebräuchlich, aber nicht umfassend genug.

Die künstlich erzeugten Farbstoffe lassen sich in größerer Reinheit und Gleichmäßigkeit sowie billiger gewinnen als die natürlichen.

Außerdem lassen sich eine große Zahl von Farbtönen erzeugen, die unter den natürlichen Farbstoffen überhaupt nicht vorkommen. Ferner ist es gelungen, Farbstoffe zu erzeugen, die so licht- und waschecht sind wie kein natürlicher.

Die ersten Farbstoffe aus Teerprodukten stellte Runge her. Sie hatten keine technische Bedeutung. 1856 entdeckte der Engländer Perkin das Mauvein, einen bräunlichvioletten Farbstoff, der sich in der Färbereitechnik bewährte. Perkin war ein Schüler A. W. v. Hofmanns. Dieser hatte bei Liebig studiert und bekleidete von 1845 bis 1864 einen Lehrstuhl am College of Chemistry in London. Von dort wurde er an die Universität Berlin berufen.

Mit dem Mauvein war der Anstoß zur Entwicklung der Farbenindustrie gegeben, die vor allem aus den wissenschaftlichen Forschungen A. W. v. Hofmanns und seiner Schüler ihre Anregungen empfing.



August Wilhelm
v. Hofmann,
geb. 1818 in Gießen,
gest. 1892 in Berlin

§ 240. Darstellung einiger einfacher Farbstoffe

Die chemische Forschung hat erkannt, daß zwischen dem Färbevermögen eines organischen Stoffes und seinem Aufbau bestimmte Beziehungen bestehen. Auf Grund dieser Erkenntnis geht die Farbstoffindustrie bei der Schaffung neuer Farbstoffe ganz systematisch zu Werk. — Es soll an einigen einfachen Beispielen das Farbstoffproblem angedeutet werden.

1. Wir stellen einige bekannte Stoffe zusammen und untersuchen ihre Färbereigenschaften an Wollfäden.

Benzol



farblos

Phenol

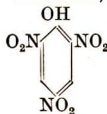


farblos

Nitrobenzol

gelb gefärbt,
färbt die Faser
nicht

o-Nitrophenol

gelb gefärbt,
färbt die Faser
schwachPikrinsäure¹⁾gelb gefärbt,
Farbstoff

1) In den Strukturformeln sind der Übersichtlichkeit wegen die nicht ersetzten H-Atome der Kerne nicht gezeichnet.

Wir erkennen, daß durch Eintritt der Nitrogruppe gefärbte Verbindungen entstehen, die aber erst dann als Farbstoffe wirken, wenn noch die OH-Gruppe an den Kern tritt.

Atomgruppen, die wie die Nitrogruppe wirken, nennt der Chemiker **Farbträger** (Chromophor). Die gefärbte Verbindung selbst heißt **Farberzeuger** (Chromogen). Atomgruppen, die wie die OH-Gruppe aus einem Farberzeuger einen Farbstoff machen, nennt man **Farbhelfer** (Auxochrom).

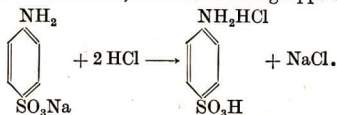
2. Eine alkalische Lösung des *o*-Nitroanilins, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$, färbt einen Wollfaden schwach gelb.

Das Nitroanilin hat also Farbstoffeigenschaften, wird aber, da es zu schwach färbt, nicht als Farbstoff verwendet. Da das reine Anilin, $C_6H_5NH_2$, selbst ungefärbt ist, ist hier die Nitrogruppe ($-NO_2$) wieder Farbträger, während die Aminogruppe ($-NH_2$) Farbhelfer ist. – Die Nitrofarbstoffe, von denen wir hier drei Vertreter kennenlernten, haben heute keine Bedeutung mehr.

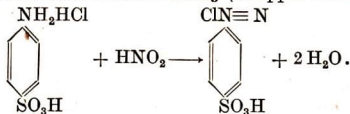
3. Beispiel eines Azofarbstoffes.

1 Messerspitze sulfanilsaures Natrium versetzt man mit 2 cm^3 konzentrierter Salzsäure und fügt unter Kühlen mit Eis 1 cm^3 Kaliumnitritlösung (5%) hinzu. Die erhaltene Lösung verdünnt man mit Wasser, gibt etwas Dimethylanilin zu und erwärmt einige Zeit. Ein roter Farbstoff bildet sich, der durch Lauge gelb wird.

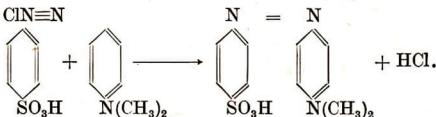
Aus dem *p*-aminobenzolsulfonsauren (sulfanilsauren) Natrium entsteht durch Salzsäure die freie Sulfanilsäure, an deren Aminogruppe sich HCl anlagert:



Aus dem Kaliumnitrit macht Salzsäure salpetrige Säure, HNO_2 , frei, die mit der Sulfanilsäure eine **Diazoverbindung** (Gruppe: $=\text{N}=\text{N}$) bildet:



Die diazotierte Sulfanilsäure verbindet sich mit Dimethylanilin zu einem roten Farbstoff:

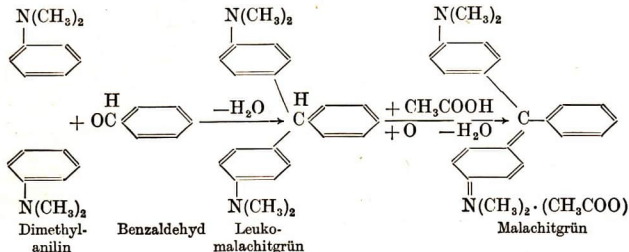


Der entstandene Farbstoff heißt **Helianthin** oder **Methylorange**. Er ist rot gefärbt und wasserunlöslich; sein Natriumsalz ist gelb und löslich. Man

benutzt ihn als Indikator beim Titrieren von Säuren und Laugen. In der Färbereitechnik hat er keine Bedeutung, weil er nicht säureecht ist.

4. Beispiel eines Triphenylmethanfarbstoffs.

0,5 g Dimethylanilin erhitzt man mit 0,2 g Benzaldehyd unter Zugabe von wasserfreiem Kalziumchlorid (3 Körner) einige Minuten lang. Dann kocht man mit etwas verdünnter Essigsäure und läßt erkalten. Zuletzt oxydiert man durch Schütteln mit Blei-4-oxyd. Dunkelgrüne Lösung, die einen Wollfaden färbt.

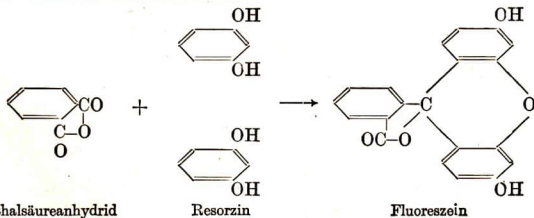


Benzaldehyd und Dimethylanilin kondensieren sich zu Leukomalachitgrün, in dem drei Phenylgruppen an Stelle von drei Wasserstoffatomen eines Methanmoleküls gebunden sind (Triphenylmethan). Oxydation führt zu dem Farbstoff Malachitgrün.

5. Beispiel eines Phthaleinfarbstoffs.

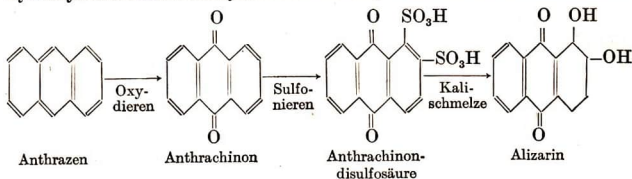
Phthalsäureanhydrid und Resorzin erhitzt man mit etwas Zinkchlorid, das wasserentziehend wirkt, 3 Minuten lang. Die Schmelze löst sich in Natronlauge zu einer grünlich fluoreszierenden gelbroten Flüssigkeit. Gibt man zu der Lösung Bromwasser, so wird sie rot.

Aus Phthalsäureanhydrid und Resorzin bildet sich durch Kondensation das **Fluoreszein**. Es ist durch starke Fluoreszenz ausgezeichnet. Durch Eintritt von vier Bromatomen in das Fluoreszeinmolekül entsteht **Eosin**. Dieses ist der Farbstoff der roten Tinte.



§ 241. Alizarinsynthese

Wird Anthrazen, $C_{14}H_{10}$ (§ 181), mit Chromsäure heiß oxydiert, so entsteht daraus das Anthrachinon. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und nachheriges Schmelzen der dabei entstandenen Sulfonsäure mit Kaliumhydroxyd bildet sich Dioxyanthrachinon, das den Namen **Alizarin** führt:



Es ist ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver, das in Pastenform in den Handel kommt. Durch Kochen mit den Hydroxyden von Aluminium, Zinn, Eisen und Chrom entstehen daraus starkgefärbte Farblacke, die Alizarinfarben. Zur Ausfärbung benetzt man die Baumwolle mit einer Lösung eines geeigneten Al-, Fe-, Cr- oder Sn-Salzes. Beim Dämpfen bildet sich das entsprechende Metallhydroxyd durch hydrolytische Spaltung und schlägt sich auf der Faser nieder. Dann kocht man das Garn mit einer dünnen Aufschlämmung von Alizarin, das von den Hydroxyden gebunden wird. Aluminium und Zinn färben hierbei prächtig rot, Eisen schwarzviolett und Chrom bordeauxfarbig (Beizenfarbstoffe).

Vom **Alizarin** leiten sich durch Aufnahme anderer Gruppen die **Anthrazenfarbstoffe** ab, die sich durch besondere **Echtheit** auszeichnen.

Aus Anthrachinon erhält man durch Nitrieren, nachherige Reduktion und Verschmelzen mit KOH eine neue Gruppe von Farbstoffen, die **Indanthrene**. Man kann durch Auswahl substituierter Anthrachinone fast alle Farb-abstufungen herstellen. Die Indanthrene sind außerordentlich licht- und waschecht.

Das Alizarin, welches man künstlich aus dem Anthrazen darstellt, ist vollkommen identisch mit einem natürlichen Farbstoff, den man schon im Altertum aus der Wurzel des Krapp (*Rubia tinctoria*, Färberröte) bereitete. Der Name Alizarin leitet sich von dem orientalischen Namen dieser Pflanzen Lizari oder Alizari ab. Der Krapp kam im 17. Jahrhundert nach Frankreich. Namentlich im Süden bei Avignon und im Elsaß entwickelte sich eine bedeutende Krappkultur. 1869 ist es Graebe und Liebermann gelungen, das Alizarin künstlich herzustellen. Wie bedeutend in früherer Zeit der Krappbau gewesen sein muß, erhellt daraus, daß in jenem Jahre Frankreich für 25 Millionen Franken Krapp und Alizarin ausführte.

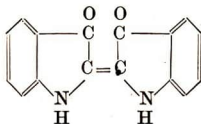
§ 242. Indigo

Mit dem Namen Indigo bezeichnete man ursprünglich ein Naturprodukt, das man durch Oxydation gewisser Pflanzenbestandteile durch Luftsauerstoff gewann. Schon im Altertum und teilweise sogar noch bis zur Gegenwart ging man hierbei von der in Indien heimischen Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) aus, deren Blätter einer Gärung und Fäulnis bei Luft-

zutritt unterzogen wurden. In Deutschland erhielt man den gleichen Farbstoff aus dem viel weniger ergiebigen Färberwaid (*Isatis tinctoria*). Später kam der Waidbau durch die Einfuhr von Indigo aus dem Orient zum Erliegen. 1883 konnte der Molekülbau des Indigos durch A. von Baeyer ermittelt werden. Heumann fand im Jahre 1890 den ersten Weg zur technischen Synthese. Heute verwendet man nur noch künstlichen Indigo, das Naturprodukt hat seine Bedeutung vollkommen verloren.

Der Indigo ist ein blaues Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist, Lauge und den meisten Säuren. Um damit zu färben, stellt man durch Reduktion in alkalischer Lösung eine farblose und leichtlösliche Farbbase her, das Indigweiß. Die Reduktion geschieht z. B. dadurch, daß man den Indigo in einem geschlossenen Gefäß mit einer Lösung von Eisenvitriol und gelöschtem Kalk schüttelt. Das zu färbende Garn wird mit der farblosen Flüssigkeit getränkt und an der Luft ausgebreitet; hier entsteht der blaue Farbstoff auf der Faser. Farbstoffe, die wie hier beim Färben mit Indigo erst auf der Faser erzeugt werden, nennt man **Küpenfarbstoffe**.

Die Konstitution des Indigos, dessen Synthese eine Reihe verwickelter Reaktionen umfaßt, entspricht folgender Formel:



C. Arzneimittel

§ 243. Arzneimittelsynthese

Als Arzneimittel dienten in früheren Zeiten vor allem **Drogen** (§ 160). Allmählich lernte man, die wirksamen Bestandteile aus diesen Drogen in reinem Zustand zu gewinnen. Man erhielt so Heilmittel von stets gleicher Beschaffenheit und Wirksamkeit. Der chemischen Wissenschaft war dann die Aufgabe gestellt, den chemischen Aufbau dieser Naturstoffe zu ermitteln und ihre **Synthese** zu versuchen. Heute stellen die Fabriken eine große Zahl dieser natürlichen Heilmittel auf synthetischem Wege her: Den Kampfer, der bei Herzschwäche Verwendung findet, gewann man ursprünglich aus dem Kampferbaum (Japan). Heute wird viel synthetischer Kampfer verwendet. — Die Nebenniere erzeugt ein Hormon, das Adrenalin, das zusammenziehend auf die Blutgefäße wirkt. Seine Synthese ist gelungen, und es ist heute ein unentbehrliches Hilfsmittel bei Operationen.

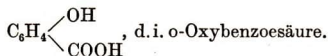
Unter der Unzahl von Verbindungen, die die organische Chemie neu aufbaute, fand man manchen Vertreter, der geeignet war, als Heilmittel zu dienen. Zunächst waren es zufällige Beobachtungen, die zur Entdeckung der medizinischen Eignung führten. Der Äther war z. B. schon im 16. Jahr-

hundert bekannt. Im Jahre 1846 aber ist er zum ersten Male bei einer Operation von dem Amerikaner Morton zur Betäubung verwendet worden, nachdem der Amerikaner Jackson 1842 zufällig die narkotische Wirkung entdeckt hatte. Allmählich bildeten sich mit zunehmender Kenntnis von der chemischen Natur der aus Drogen gewonnenen natürlichen und der zufällig gefundenen künstlichen Heilmittel bestimmte theoretische Vorstellungen von der Wirkung gewisser Stoffe und Atomgruppen, so daß mit der Zeit die Suche nach neuen Heilmitteln immer planvoller wurde. Aber auch heute führen nur mühevoll Arbeit und zahllose Untersuchungen zu Erfolgen. Unter Hunderten von Stoffen, von denen eine Heilwirkung vermutet wird, erweisen sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, bei der Prüfung im Tierversuch nur wenige als brauchbar. Und von diesen wenigen bewährt sich in der Praxis wiederum nur ein Teil. Unter der Bezeichnung **Bayer 205** oder **Germanin** ist z. B. um 1920 von den Farbwerken vormals Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen ein Stoff in den Handel gekommen, der endlich ermöglichte, die afrikanische Schlafkrankheit zu heilen und seitdem schon unendlichen Segen gestiftet hat. Die Zahl 205 sagt, daß erst 204 Präparate in Hunderten von Versuchen erprobt wurden, bis das 205. endlich den Erfolg brachte.

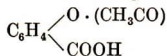
§ 244. Einige Arzneimittel

Die weitaus größte Zahl der heutigen Arzneimittel sind sehr verwickelt gebaute organische Stoffe. Zum Verständnis ihres Aufbaues führt erst ein eingehendes chemisches Studium. Hier seien nur einige verhältnismäßig einfache Stoffe als Beispiele aufgeführt.

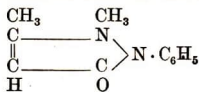
Das älteste synthetische Fiebermittel ist das **Azetanilid** oder **Antifebrin**, das aus Anilin (§ 184) und Essigsäureanhydrid hergestellt wird: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{COOH}$. Bei Gelenkrheumatismus leistet die **Salizylsäure** nebst ihren Salzen und Estern gute Dienste. Ihre Formel lautet:



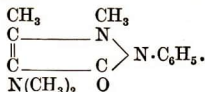
Mit Essigsäure entsteht daraus das alltägliche Medikament **Aspirin** oder **Azetylsalizylsäure**:



Wesentlich verwickelter ist bereits die Zusammensetzung des Fiebermittels **Antipyrin** und des ihm verwandten **Pyramidon**:



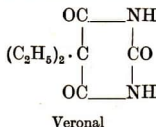
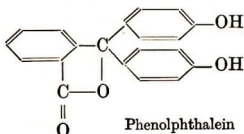
Antipyrin



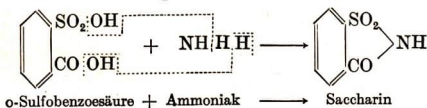
Pyramidon

Wertvolle Desinfektionsmittel sind die **Karbolsäure**, C_6H_5OH (§ 186), und das **Kresol**, C_6H_4 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, dessen Emulsion mit Seife unter dem Namen **Lysol** viel verwendet wird. Beide sind starke Gifte. Über **Formalin** s. § 172. Zur Wunddesinfektion dient **Jodoform** (§ 177).

Als Abführmittel wird **Phenolphthalein**, das dem Chemiker zum Nachweis der OH-Ionen dient, viel verwendet. Ein Schlafmittel ist das **Veronal**.



Erwähnt sei hier, wenn es auch nicht eigentlich Arzneimittel ist, das **Saccharin**, ein Ammoniakabkömmling der o-Sulfobenzoesäure. Es ist etwa 500mal so süß wie Rohrzucker und wird als Zuckerersatz verwendet. Medizinische Bedeutung hat es für Zuckerkranken, die keinen Zucker genießen dürfen. Im Gegensatz zum Rohrzucker hat es keinerlei Nährwert, ist also als reines Genußmittel anzusprechen.



XX. Die geschichtliche Entwicklung der Chemie

Die Bedeutung der chemischen Forschung

§ 245. Chemie des Altertums

Zu Beginn des im I. Teil dieses Buches dargelegten Lehrganges ist vom Stoffbegriff die Rede gewesen. Es war als eine der Aufgaben der Chemie bezeichnet worden, Stoffe so zu beschreiben, daß sie jederzeit wiedererkannt und von ähnlichen unterschieden werden können. Jeder, der in das chemische Denken und Schaffen eindringen will, muß sich zuerst einen klaren Begriff verschaffen von dem, was die Chemie unter Stoff versteht. So stand das Ringen um die Erfassung und Klärung des Stoffbegriffs auch am Anfang der chemischen Erkenntnis überhaupt. Diese aber geht mit ihren Wurzeln zurück bis in die ältesten Zeiten menschlicher Kultur. Bereits der Mensch der vorgeschichtlichen Zeit sammelte eine ganze Reihe chemischer Erfahrungen. Die Verwendung des Feuers z. B. machte ihn mit

mancherlei Wandlungen im Stofflichen bekannt, ob er es nun zur Bereitung seiner Nahrung benutzte, zum Brennen seiner Tongefäße oder zum Er-schmelzen von Werkmetallen.

Über einen bereits recht großen Bestand wertvollen chemischen Wissens verfügten schon die Babylonier und Ägypter. Aus der Zusammenstellung der Gebrauchsmetalle in § 110 ersehen wir, wie die Erzeugung und Verwertung vieler Metalle ihnen vertraut war. Man wußte aber auch Farbstoffe aus pflanzlichen und tierischen Materialien zu gewinnen und Gewebe mit ihnen zu färben. Die alkoholische Gärung und die Bereitung des Essigs waren bekannte Vorgänge, Keramik und Glasherstellung hatten schon eine hohe Stufe erreicht. Aus organischen und mineralischen Stoffen gewann man Heilmittel und verstand sich auf die Zubereitung von Salben und Schminken. Dieses Wissen war Besitztum der betreffenden Handwerker und Gewerbetreibenden, die es selbst als Überlieferung empfangen und als solche weitergaben. Die Priesterkaste aber verfügte darüber hinaus schon über tiefere Einsichten theoretischer Natur. In ihrer Hand lag die Leitung der Technik, die so in engem Zusammenhang mit kultischen Gebräuchen stand.

Von den griechischen Philosophen wissen wir, daß sie sich ernst um den Stoffbegriff mühten. In einem logisch aufgebauten System legt jeder von ihnen seine durch Nachdenken gewonnene Anschauung vom Weltganzen dar und vermittelt uns in diesem Zusammenhang auch seine Auffassung vom Stoff. Deutlich ist bei ihnen das Bestreben vorhanden, einen Urstoff zu finden. Schließlich kennt man 4 Elemente: Erde und Wasser, Luft und Feuer. Allerdings ordnete man damals dem Wort Element einen gänzlich anderen Begriffsinhalt zu, als wir dies heute zu tun pflegen. Man verstand darunter nicht die Stoffe selbst, sondern nur Eigenschaften der Dinge. Die mit diesem Namen belegten Dinge und Erscheinungen wurden gewissermaßen als Bilder für die Eigenschaften der Dinge verwendet. Erde und Wasser hatten und bedeuteten die Eigenschaft der Schwere. Feuer und Luft bezeichneten Leichtes, Erde galt für fest, Wasser für flüssig, Feuer stand für warm, Luft für leicht. Eine scharfe und klare Abgrenzung der Begriffe war aber noch nicht vorhanden. Die Verschiedenheit der Dinge erklärte man aus dem verschiedenen Mengenverhältnis, in dem die Elemente ihnen zu eigen waren. In diesem Erklärungsversuch steckt ein Gedanke verborgen, der die Grundlage alles naturwissenschaftlichen Denkens geworden ist, nämlich die Auffassung, daß es irgend etwas Beständiges und Unveränderliches geben müsse, was im ewigen Wechsel der Dinge und in der Erscheinungen Flucht bestehen oder erhalten bleibt. Man ahnte bereits das Vorhandensein eines Naturgesetzes von der Art der beiden, die die Grundpfeiler unserer modernen Naturerkenntnis sind: des Gesetzes von der Erhaltung der Masse und von der Erhaltung der Energie.

Bei dem griechischen Philosophen Demokrit (460–370 v. u. Z.) findet die Frage nach dem Wesen des Stoffes noch eine andere Antwort. Er ver-

tritt die Auffassung, daß die Materie (Stoff) aus kleinsten Teilchen bestünde und daß das verschiedene Verhalten der Stoffe durch verschiedene Zahl und Lage der Teilchen zu erklären sei. Diese Teilchen wurden **Atome** genannt. Demokrits Auffassung unterschied sich also grundlegend von der Elementlehre. Dort lag die Betonung auf dem Qualitativen, hier entschied die Zahl. In der Folgezeit spielte aber die Elementlehre, die sich auf die Betrachtung und Unterscheidung der Stoffe nach ihren Eigenschaften gründete, die bedeutendere Rolle. Die Anschauungen Demokrits konnten erst fruchtbar und zu einer exakt wissenschaftlichen Form durchgebildet werden, als die mengenmäßige (quantitative) Untersuchung Hilfsmittel der chemischen Forschung wurde. Der Gedanke, von dem die griechischen Atomistiker sich leiten ließen, daß man nämlich bei der Teilung des Stoffes schließlich zu kleinsten, nicht mehr zerlegbaren Teilchen kommen müsse, ist in der Entwicklung der modernen Naturwissenschaft von größter Bedeutung gewesen (vgl. die Begriffe Molekül, Atom, Elektron).

§ 246. Alchimie

(vom 4. bis 16. Jahrhundert)

Die Bezeichnung Chemeia für die Lehre von den Stoffen findet erste sichere Erwähnung um das Jahr 300 u. Z. Schon 200 Jahre früher berichtet der griechische Schriftsteller Plutarch (46–125), daß die ägyptischen Priester ihr meist schwarzerdiges Land Chemia nannten und daß dieses Wort auch so viel wie schwarz bedeutet. Das hieroglyphische Wort für Ägypten aber ist kēma. Der schwarze Nilschlamm ist der Träger der Fruchtbarkeit. Die schwarze Erde gewann dadurch wohl mythische Bedeutung. Einer einheitlichen schwarzen Urmasse sollten alle Dinge entstammen.

Die Erkenntnisse der Ägypter wurden von den Arabern übernommen und weiter entwickelt. In Spanien kamen die Araber mit der europäischen Kultur in Berührung und vermittelten ihr das ägyptische Wissen. Aus Chemia wurde durch das Vorsetzen des arabischen Artikels al das Wort Alchimia.

Das alchemistische Denken ist durch ein großes Maß religiöser und mystischer Vorstellungen ausgezeichnet. Während wir Tatsachen aufeinander beziehen und daraus in rein gedanklicher Konstruktion Hypothesen zu ihrer Erklärung herleiten, gab in der Frühzeit der Wissenschaft menschliches und göttliches Geschehen die gesuchte Erklärungsgrundlage. So spielte in der Lehre der Alchimisten die Vermählung des männlichen und weiblichen Prinzips eine große Rolle zur Erklärung der Stoffumwandlung. Ja wir benutzen heute noch, wenn wir von chemischer Verwandtschaft (Affinität) sprechen, ein Wort, das diesem Vorstellungskreis entlehnt ist.

Man darf sich übrigens nicht vorstellen, daß man Chemie als eigenes Fachgebiet getrieben habe. Vielmehr waren die griechischen, arabischen und west-

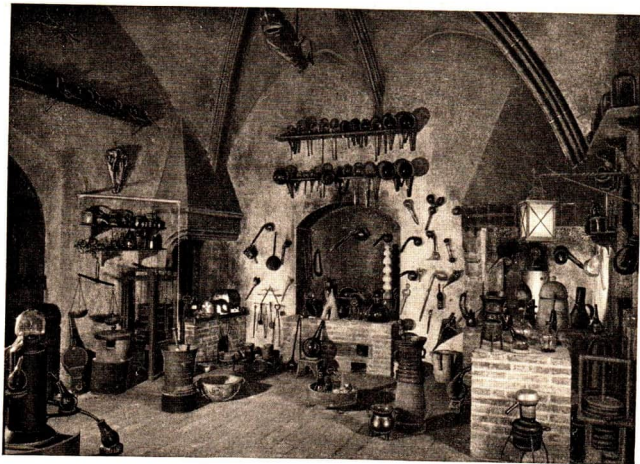


Abb. 144 Alchemistisches Laboratorium

europäischen Schriftsteller der Alchimie Philosophen oder Ärzte. Im Verlauf der alchemistischen Zeit wandelt sich allmählich der Stoffbegriff. Verstand man darunter anfänglich gewissermaßen belebte Wesen, so wird der Inhalt des Begriffes Stoff allmählich immer reiner nur in den Eigenschaften des Stoffes gesucht.

Das Kernproblem der Alchimie drehte sich um die **Verwandlung unedler Metalle in Edelmetalle**. Vor allem suchte man **Gold** zu machen. Seit den griechischen Philosophen setzte man für Stoff „Eigenschaft“, und was lag näher als der Schluß, daß man Gold machen könne, wenn man nur seine Eigenschaften, d. h. Stoffe, die diese Eigenschaften verkörperten, zusammenmischte.

Die Alchimie war dadurch sehr in Verruf gekommen, daß viele Betrüger ihre Lehren zu ihrer Bereicherung auszunutzen versuchten. Dies darf aber bei der Würdigung ihrer Ergebnisse den Blick nicht trüben.

Der bedeutendste Gewinn, den die Naturerkenntnis aus ihren Arbeiten zog, war die Gewißheit, daß die Metalle nicht verwandelbar sind. Damit war die Grundlage für den heutigen Elementbegriff gegeben.

Mit der Vervollkommnung der Hilfsmittel, wie Retorten und Destillierblasen (s. Abb. 144), mit denen man eindeutigere Ergebnisse erhalten konnte als früher, gewann man allmählich immer mehr Zutrauen zu den

experimentellen Ergebnissen. Die rein spekulative (überlegende) Betrachtung trat zurück, und ein mehr objektives (die Tatsachen verwendendes) Forschungsverfahren begann sich zu entwickeln.

Der Arzt Libavius stellte das Wissen seiner Zeit im Jahre 1595 in einem Buche „Alchymia“ dar. Er war erst Arzt, dann Schulrektor in Rothenburg o. T. und Koburg, wo er 1616 starb.

§ 247. Iatrochemie

(vom 16. bis Mitte des 17. Jahrhunderts)

Der Alchimie dienten Vergleiche der chemischen Vorgänge mit dem organischen Wachsen als Hilfsmittel des Denkens. Diese Vergleiche aber führten auch zu praktischer Verwendung bei der Krankenbehandlung. Als das Ziel, Gold zu machen, immer weniger erreichbar erschien, wendete man sich stärker dieser Aufgabe zu. Damit begann das Zeitalter der sogenannten Iatrochemie¹⁾.

Der Arzt Theophrast Bombast von Hohenheim (geb. 1493 zu Einsiedeln, gest. 1541 in Salzburg), der sich auch Theophrastus Paracelsus nannte, rief seinen Zeitgenossen zu: „Nicht als die sagen/Alchemia mache Gold/mache Silber/Hie ist das fürnehmen/Mach Arkana/und richte dieselbigen gegen die Krankheiten.“ – Paracelsus führte ein unstetes Wanderleben und verfocht mit äußerst heftigem Temperament und großem Wortschwall seine medizinischen Lehren. Auf chemischem Gebiet verstand er schon Reaktionen zur Kennzeichnung der Stoffe zu verwenden. Alaun und Eisenvitriol unterschied er mit Galläpfelauszug, der mit dem Eisensalz eine schwarze Färbung gibt. Silber wies er in salpetersaurer Lösung durch Ausfällen von AgCl mit Kochsalz nach.

Georg Agricola (geb. 1494 in Glauchau, gest. 1555 als Bürgermeister und Arzt in Chemnitz) beschrieb sorgfältig und genau die Unterscheidung und Verhüttung der Erze. Im schroffsten Gegensatz zu Paracelsus ist seine Darstellungsweise klar, nüchtern und sachlich. Dem flämischen Arzt van Helmont (1557–1644) lag viel an experimenteller Beweisführung. Er unterschied schon verschiedene Luftarten: gewöhnliche, erstickende (CO₂) und brennbare (Grubengas). Hatten sich die Alchimisten vorwiegend mit metallurgischen Operationen befaßt, so wendete man sich jetzt mehr den Lösungen zu. Säure und Alkali kennt man als gegensätzliche Stoffe und stellt daraus die Salze her. Besonders erfolgreich arbeitete auf diesem Gebiet Johann Rudolf Glauber (1604–1668). Das Glaubersalz, Na₂SO₄ · 10 H₂O, ist nach ihm benannt.

1) iatrós (griech.) = Arzt

§ 248. Die Phlogistonlehre

(Mitte des 17. bis Ende des 18. Jahrhunderts)

Um die Mitte des 17. Jahrhunderts beginnt die Chemie eine selbständige Wissenschaft zu werden. Sie löste sich aus den Fesseln



Robert Boyle
(1626–1691)

einer zweckgerichteten Forschung und setzte sich ein eigenes wissenschaftliches Ziel. Als Bahnbrecher dieses neuen Abschnittes hat der Engländer Robert Boyle (1626–1691) zu gelten. Sein Name ist durch das von ihm gefundene Druck-Volum-Gesetz der Gase unsterblich geworden. Er gab dem immer noch schwankenden **Elementbegriff** festere Form, indem er forderte, daß die nachweisbaren, nicht zerlegbaren Bestandteile der Stoffe als Elemente zu betrachten seien. Klar erfaßte er als erster das Hauptproblem der Chemie, die Erforschung der Zusammensetzung der Stoffe, und leistete wertvolle grundlegende Arbeit auf dem Gebiet der **analytischen Chemie**.

Die Wandlung, die sich im 17. Jahrhundert in der Art der naturwissenschaftlichen Forschung vollzog, wird durch die Fulleitung gekennzeichnet, die der Magdeburger Bürgermeister Otto von Guericke (1602–1686) seinem Buche über die Luftpumpenversuche vorausstellte: „Ein Nachweis, der sich durch den Versuch den Sinnen wahrnehmbar führen läßt, ist allen noch so wahrscheinlichen und einleuchtenden Erklärungen vorzuziehen. Erscheint doch vieles bei einer theoretischen Erörterung als wahr, das in Wirklichkeit einer Prüfung nicht standhält.“

Das auf den planmäßigen Versuch gegründete Forschungsverfahren trug bald die schönsten Früchte. Nachdem man gelernt hatte, die chemischen Umwandlungen zur Kennzeichnung der Stoffe und zu ihrem analytischen Nachweis zu verwenden, ging man daran, das Wesen dieser Umwandlungen selbst zu erforschen. Es waren die Verbrennungsvorgänge, für die zuerst eine Erklärung gefunden wurde.

Aufbauend auf den Arbeiten seiner Vorgänger und Zeitgenossen, gelang es Georg Ernst Stahl (1660–1734), in seiner **Phlogistonlehre**¹⁾ eine umfassende Zusammenschau der damaligen chemischen Erkenntnis zu geben (s. a. § 26). Die Erscheinung der Verbrennung erklärte er so, daß er annahm, aus dem verbrennenden Körper entweiche der Stoff Phlogiston¹⁾. Was wir heute Oxydation nennen, war also bei ihm Abgabe von Phlogiston; Reduktion erfolgte durch Aufnahme dieses Stoffes. Die Hypothese stellte sich zwar später als falsch heraus, sie hat aber damals äußerst anregend gewirkt. Auf ihrer Grundlage standen die Engländer Black (1728–1799), Cavendish

1) phlogistós (griech.) = brennbar

(1731–1810) und Priestley (1733–1804), von denen die beiden letzten schon im § 26 erwähnt wurden. Auch Scheele war einer ihrer eifrigsten Anhänger. Die wichtigen Entdeckungen aber, die diesen Meistern der Experimentierkunst gelangen, sollten zur Widerlegung der Phlogistonlehre durch Lomonossow und Lavoisier führen.

§ 249. Die Auffindung der Grundgesetze und der Ausbau der Atom- und Molekularlehre (Ende des 18. bis Anfang des 19. Jahrhunderts)

Ein neuer Abschnitt in der Entwicklung der Chemie beginnt mit Lomonossow und Lavoisier. Ihr Verdienst ist es, die heute noch geltende Auffassung vom Wesen der Verbrennung zuerst ausgesprochen zu haben. Von nicht minderer Bedeutung ist, daß sie für den Gebrauch der Waage bei chemischen Untersuchungen eintraten und damit eine Forschungsrichtung begründeten, die wir die physikalisch-chemische nennen können. War bisher die Arbeitsweise der Chemiker vorzugsweise auf die Erkennung der qualitativen Veränderungen gerichtet, so treten jetzt **quantitative Untersuchungen** mehr in den Vordergrund. Das Ergebnis war die Auffindung der Grundgesetze. Lomonossow und Lavoisier haben das **Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes** (der Masse) ausgesprochen.

Michail Wassiljewitsch Lomonossow (1711–1765) war Physiker und Chemiker, Geologe und Metallurg, Astronom und Geograph, Historiker und Wirtschaftswissenschaftler, Künstler, Philolog und Dichter und gehört zur Gruppe der wenigen wissenschaftlichen Enzyklopädisten, wie Leonardo da Vinci oder Leibniz. Lomonossow gab als erster eine richtige Erklärung für die Erscheinungen, welche beim Glühen von Metallen in Gegenwart von Luft oder im Vakuum vor sich gehen. In richtiger Einschätzung der Bedeutung quantitativer Methoden für die Chemie hat Lomonossow 20 Jahre vor Lavoisier das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes formuliert.

In seiner Abhandlung über die Korpuskulartheorie kam er nahe an die Lehre von den Atomen und Molekülen heran. Er entwickelte die Grundlagen für eine kinetische Gastheorie. Er führte als erster den Begriff der „physikalischen Chemie“ als Bezeichnung einer Wissenschaft ein.

In lebhafter Auseinandersetzung mit seinem Landsmann Berthollet (1748–1822), der eine Erklärung der **Affinität** gegeben hatte, erkämpfte der Franzose Proust (1755–1826) dem von ihm gefundenen **Gesetz von den konstanten Gewichtsverhältnissen** die Anerkennung.



Michail Wassiljewitsch
Lomonossow
(1711–1765)

Dieses Gesetz war schon früher von dem Deutschen Jeremias Benjamin Richter (1762 bis 1807) durch Versuche über die Neutralisation belegt worden. Seine Arbeiten blieben aber zunächst unbeachtet und erfuhren erst viel später die verdiente Würdigung.

Die theoretische Ausdeutung der erkannten Beziehungen lieferte der Engländer John Dalton (1766–1844) in seiner **Atomlehre**. Er hatte den Gedanken vom atomaren Aufbau der Stoffe zuerst in rein spekulativer Weise zur Erläuterung der Ergebnisse quantitativer Versuche benutzt. Durch ständige Anwendung und praktische Erprobung verfeinerte er seine Anschauung immer mehr und fand in dem von ihm entdeckten **Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse** schließlich eine wichtige Stütze seiner Lehre, die er erstmalig 1808 veröffentlichte. Für ihre Befestigung setzte sich mit ganzer Kraft der Schwede Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) ein. 1807 sprach der französische Forscher Gay-Lussac (1778–1850) sein Gesetz der rationalen Volumverhältnisse aus, dessen Deutung durch die geniale Hypothese des italienischen Physikers Amadeo Avogadro (1776 bis 1856) im Jahre 1811 erfolgte (s. § 11, 12).

Die aufgefundenen Gesetze und die zu ihrer Erklärungersonnenen fruchtbaren Hypothesen gaben der chemischen Forschung eine Grundlage, auf der weiterbauend sie im Verlauf des 19. Jahrhunderts rasch immer tiefer in das Naturgeschehen eindrang. Ihr Inhalt weitete sich dadurch so stark, daß es bald zur Aufspaltung in mehrere Sondergebiete kam. Die wichtigsten sind die anorganische, die organische, die analytische und die physikalische Chemie. Daran reiht sich das weite Gebiet der technischen Chemie.

§ 250. Die Chemie im 19. Jahrhundert

Die Forschungen des eben beschriebenen Abschnitts hatten das Band zwischen Chemie und Physik wesentlich verstärkt. Noch inniger wurde die Berührung der beiden Wissenschaften durch den Einfluß der Elektrizitätslehre.

Galvani hatte den Muskel als den „Erzeuger der Elektrizität“ angesehen. Für Volta war die Berührung der Metalle die „Quelle des Stroms“. Seine „Berührungstheorie“ hat lange geherrscht, obwohl sie bereits zur Zeit ihrer Aufstellung (1802) von J. W. Ritter lebhaft durch eine chemische Auffassung bekämpft worden war.

Davy (1778–1829) und Berzelius erkannten bei elektrochemischen Untersuchungen die große Bedeutung der elektrischen Betrachtungsweise für die Erklärung der Affinität der Elemente. Berzelius ging von der Grundannahme aus, daß die Atome elektrisch seien und jedes zwei Pole, aber verschiedene Elektrizitätsmengen besitze. Je nach dem Vorherrschenden der einen oder anderen unterschied er elektropositive Stoffe (Metalle) von elektronegativen (Sauerstoff z. B.). Zwar mußte man diese

elektrochemische Theorie der Affinität später wieder fallen lassen, da sie sich zu eng für die Fülle der Erscheinungen erwies, doch zeigen unsere neuesten Vorstellungen wieder Anklänge an die Gedanken von Berzelius (vgl. § 138). Faraday (1791–1867) entdeckte die quantitativen Beziehungen bei elektrochemischen Vorgängen (s. § 86). Er war ein eifriger Verfechter der chemischen Erklärung für das Arbeiten der galvanischen Elemente. Ihm trat Schönbein (1799–1868), der Entdecker des Ozons, zur Seite. Durch den Schweden Arrhenius (1859–1927) fand schließlich die Elektrochemie ihre klassische Gestaltung (s. § 85).

Die wichtigste Grundlage der Chemie der neuen Zeit bildet die Lehre vom **Periodensystem** (§ 137). Der englische Arzt Prout stellte bereits 1815/16 die Behauptung auf, alle Atomgewichte seien ganzzahlige Vielfache des Wasserstoff-Atomgewichts. Seine Behauptung gab Anlaß zu Nachprüfungen der Atomgewichte, bei denen sich herausstellte, daß diese nicht stimmte. Döbereiner machte 1829 die Beobachtung, daß unter drei Elementen, die einander ähnlich sind, das Atomgewicht des einen das arithmetische Mittel der beiden anderen ist. Newlands fand 1864 das Gesetz der Oktaven: Bei einer Ordnung der Elemente nach ihrem Atomgewicht gehören immer acht Elemente zusammen. Schließlich stellten Dimitri Iwanowitsch Mendelejew und Lothar Meyer 1869 das Periodensystem auf. Besonders Mendelejew machte auf Grund seines Systems bestimmte Voraussagen über Eigenschaften bisher noch nicht entdeckter chemischer Elemente, die sich später als richtig erwiesen, nachdem diese Elemente wirklich gefunden waren.

In seiner klassischen Arbeit „Die Grundlagen der Chemie“ hat er als erster die ganze anorganische Chemie vom Standpunkt des periodischen Gesetzes aus dargelegt. Seine Ideen haben auf Generationen gewirkt.

Die Arbeiten Mendelejews in der theoretischen und angewandten Chemie sind zahlreich und verschiedenartig. Er untersuchte die kritischen Erscheinungen, stellte eine Theorie der Lösungen auf und brachte als erster die Idee der geologischen unterirdischen Gasbildung. Mendelejew war einer der größten Gelehrten des 19. Jahrhunderts.

Auf der Grundlage der kinetischen Gastheorie und der beiden Hauptsätze der Energielehre entwickelt sich die physikalische Chemie, aus deren Arbeitsbereich hier das Ringen um den Einblick in den Ablauf chemischer Reaktionen und die Auffindung des Massenwirkungsgesetzes durch die skandinavischen Forscher Guldberg und Waage herausgestellt seien (s. § 64).

Verwiesen sei ferner auf die **Lehre von den Lösungen** (s. § 79), mit der die Namen Traube und Pfeffer, der des Holländers van't Hoff (1852–1911) und der von Arrhenius eng verknüpft sind. Als Lehrer, Forscher und Organisator hat Wilhelm Ostwald (1853–1932) nachhaltig die Ent-



Wilhelm Ostwald
(1853–1932)

wicklung der physikalischen Chemie beeinflusst. Ihm verdanken wir die ersten Einblicke in das Wesen der **Katalyse**.

Für die Entwicklung der organischen Chemie war die Arbeit Justus von Liebig's (1803–1873) von ausschlaggebender Bedeutung.

Liebig hatte die Grundlage seiner Ausbildung in Paris erhalten, wo er, noch nicht 18jährig, mit den hervorragenden Chemikern der französischen Schule (Gay Lussac, Thenard, Dulong u. a.) in Berührung kam. Er sagt in seinen biographischen Aufzeichnungen: „... Die Einführung der mathematischen Methode in der Chemie, welche jede Aufgabe womöglich in eine Gleichung verwandelt und bei jeder gleichförmigen Aufeinanderfolge zweier Erscheinungen einen ganz bestimmten kausalen Zusammenhang annimmt, welcher, nachdem er aufgesucht und aufgefunden ist, Erklärung oder Theorie hieß, hatte die französischen Chemiker und Physiker zu ihren großen Entdeckungen geführt. Diese Art von Theorie oder Erklärung war in Deutschland so gut wie unbekannt, denn man verstand darunter nicht etwas Erfahrenes, sondern immer etwas, was der Mensch dazu tun müsse und mache.“

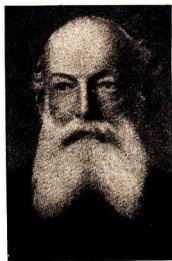
Mit 21 Jahren erhielt Liebig eine Professur in Gießen. Er gründete dort 1824 ein Laboratorium, aus dem eine große Anzahl der tüchtigsten Chemiker hervorging. Es war die erste Stätte in Deutschland, an der ein systematischer chemischer Unterricht erteilt wurde. Die Sorgfalt, mit der Liebig sich um die Ausbildung des Nachwuchses kümmerte, der Einfluß, den seine geniale Persönlichkeit auf seine Schüler ausübte, waren von ausschlaggebender Bedeutung für die glänzende Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert.

Als Forscher hat Liebig vor allem auf dem Gebiet der organischen Chemie die fruchtbarsten Untersuchungen angestellt, wenn er auch bei seinen Arbeiten die anorganische Chemie nicht vernachlässigte. Er schuf das Verfahren zur **Elementaranalyse der organischen Stoffe**, untersuchte als glänzender Experimentator zahllose organische Verbindungen und war schöpferisch auf dem Gebiet der Theorienbildung der organischen Chemie tätig. Gegen Ende der dreißiger Jahre wandte er sich physiologisch-chemischen Fragen zu. Die Ernährung der Pflanzen und Tiere und der Stoffwechsel beschäftigten ihn. Diese Arbeiten hatten unermeßliche Folgen. Seine Lehre von der Bedeutung der Mineralsalze für die Ernährung der Pflanzen wirkte umwälzend auf die Methoden der Landwirtschaft. Die Steigerung der Ernten, die sie im Gefolge hatte, stellte die Volksernährung auf ganz neue Grundlagen.

Eng mit Liebig befreundet war Friedrich Wöhler (1800–1882), der in seinem Wesen gegensätzliche Züge aufwies. Ruhig und zielbewußt, verstand er es, mit größter Beharrlichkeit schwierigen Fragen nachzugehen und sie zur Lösung zu bringen. Am meisten bekannt ist er durch seine Entdeckung des Aluminiums (1828) und durch seine **Synthese des Harnstoffes** (1827), deren grundlegende Bedeutung für die organische Chemie in § 211 bereits dargelegt wurde.

Gemeinsam mit Wöhler hatte Liebig die Benzoesäure ($C_6H_5 \cdot COOH$), das „Bittermandelöl“ (Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$) und ihre Halogenabkömmlinge untersucht. Dabei stellten die beiden Forscher fest, daß bei den Reaktionen dieser Stoffe ein Radikal, nämlich die Atomgruppe C_6H_5CO- (Benzoyl), unverändert bleibt, sich also gewissermaßen wie ein Grundstoff verhält. So war ein wesentlicher Baustein zu einer Systematik der organischen

Stoffe mit Hilfe der **Radikaltheorie** geliefert, deren Grundgedanke ja noch in unseren modernen chemischen Formeln lebendig ist, wenn man auch bald erkennen mußte, daß auch die Radikale nicht bei allen Reaktionen erhalten blieben. (In neuerer Zeit ist es übrigens gelungen, einzelne dieser Radikale wirklich herzustellen.) Wichtig war auch die Entdeckung der **Isomerie**, die erfolgte, als Liebig die Formel des knallsauren Silbers, das er untersucht hatte, mit der des zyan-sauren Silbers, das Wöhler analysiert hatte, verglich. In unserer heutigen Schreibweise sind die Formeln dafür $C = N - OAg$ und $N \equiv C - OAg$. Die Radikaltheorie wurde später durch die **Typentheorie** bekämpft. Daraus entwickelte sich dann wieder die **Wertigkeitslehre** (Valenztheorie), die von Kolbe (1818–1884) und Frankland (1825–1899) begründet wurde und in der genialen Benzoltheorie Kekulé's im Jahre 1865 ihren weiteren Ausbau fand.



August Kekulé
(1829–1896)

Fragen nach der **Struktur der Moleküle** werden jetzt aufgeworfen. Die neue Lehre weist immer neue Wege für die Synthese. In unüberschaubarer Fülle wächst die Zahl der neuen Stoffe, die man aufbaut. Die wissenschaftlichen Arbeiten aber erhalten ungeahnte praktische Bedeutung durch die Herstellung der ersten **Farbstoffe** und der ersten synthetischen **Arzneimittel** (s. §§ 243, 244).

Bahnbrechende Arbeit leisteten hier A. W. v. Hofmann (1818–1892), ferner der Franzose C. A. Wurtz (1817–1884), die Deutschen K. Graebe (1841–1927) und P. Griëß (1829–1888) sowie die Russen N. N. Sinin (1812–1880), N. D. Selinski und A. M. Butlerow (1828–1886).



Nikolai Nikolajewitsch
Sinin
(1812–1880)

Hofmann war ein Schüler Liebig's in Gießen. 1845 machte er die Entdeckung, daß das Benzol den Hauptbestandteil der leichtsiedenden Anteile des Steinkohlenteers bildet. Durch Nitrierung des Benzols und Reduktion des entstandenen Nitrobenzols erhielt er das Anilin, dem er in den folgenden Jahren seine ganze Arbeitskraft widmete. Nach kurzer Tätigkeit in Bonn folgte Hofmann einem Ruf nach London, und erst nach 20 erfolgreichen Jahren, auf der Höhe seines Ruhmes, kehrte er nach Deutschland (Berlin) zurück. Während dieser ganzen Zeit war er unermüdlich tätig. Seine Arbeiten sind für die Entwicklung der chemischen Industrie, besonders die der Teerfarbstoffe, von größter Bedeutung gewesen.

Sinin und Selinski waren hervorragende russische Chemiker. Sinin absolvierte die Universität in Kasan, lehrte dort Mechanik und Chemie. Zahlreiche Arbeiten Sinins sind dem Studium organischer Verbindungen gewidmet. Ein besonderes Verdienst Sinins ist die Gewinnung des Anilins aus Nitrobenzol. Es genügt zu erwähnen, daß die Darstellung des Anilins zur Entdeckung hunderter und tausender neuer Verbindungen geführt hat und daß

diese Reaktion täglich in großem Maßstabe in allen Fabriken der Erde durchgeführt wird, die synthetische Farben oder Arzneimittel herstellen. Die Arbeit von Sinin und Klaus über das Platinerz des Urals führte zur Entdeckung eines neuen Elements, das ersterer zu Ehren Rußlands Ruthenium genannt hat.



A. M. Butlerow
(1828—1886)

A. M. Butlerow ist einer der Schöpfer der Konstitutionstheorie in der organischen Chemie. Von den Experimentalarbeiten Butlerows sind besonders wichtig die Erforschung der Brom-, Jod- und Chlormethylene, die Entdeckung der tertiären Alkohole, die Untersuchung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, ihre Polymerisation und die Untersuchung metallorganischer Verbindungen. Durch seine Arbeiten hat Butlerow die Richtigkeit der Konstitutionstheorie bestätigt.

Bis etwa 1900 formte die Herstellung der Farbstoffe das Gesicht der chemischen Forschung und Industrie. Dazu gesellte sich die Gewinnung von Arzneimitteln, die ebenfalls rasch zu hoher Blüte gelangte. Nach 1900 zieht das **Stickstoffproblem** die Chemiker in seinen Bann. Durch die Tatkraft F. Habers und K. Boschs wird die technische Durchführung der Ammoniaksynthese in der Badischen Anilin- und Sodafabrik gemeistert (s. § 65).

Man lernte dabei Gasreaktionen, die nur bei höherer Temperatur und sehr hohen Drucken günstig verlaufen, zu beherrschen, und sammelte in der **Anwendung von Katalysatoren** weitgehende Erfahrungen. Katalytische Hochdruckhydrierungen werden von da an in immer größerem Umfange durchgeführt. Die moderne chemische Technik beruht zu einem wesentlichen Teil auf der Verwendung der Katalyse.

Sachverzeichnis

- Abbau 10. 11
Abbinden 128
Abkühlungskurve 150
Abrösten der Erze 42
Absatzgesteine 117
Abschrecken 165
absolute Temperatur 16
Achat 248
Achat 109
Adrenalin 307
Adsorption 189
Affinität 152. 315
Agricola 313
Akkumulator 154
Akrolein 229
Aktivkohle 189
Alaun 45. 142
Alaunkristalle 142
Albertole 301
Albit 110
Albumin 240. 266
Alchimie 311 ff.
Aldehyd 229
Aldehydgruppe 220
Aldol 299
aliphatische Verb. 229
Alizarin 238. 306
Alkalien 59
Alkalihydroxyd 61. 62
Alkalikarbonate 63
Alkalimetalle 59. 61. 65. 180
Alkalisalze 62 ff.
Alkaloide 286
Alkohol 207 ff. 251. 292
Alkoholate 229
Alkohole 229
alkoholische Getränke 253
Alkyl 229
allotrope Form 35. 87
Alpha-Strahlung 181
Alpha-Teilchen 186
Aluminat 141
Aluminium 134. 136. 139 ff.
Aluminiumbronze 149
Aluminiumchlorid 141
Aluminiumhydroxyd 141
Aluminiumkarbid 192
Aluminiumoxyd 138. 140
Aluminiumsalze 141
Aluminiumsulfat 142
Amalgam 159
Ameisensäure 221
Ameisensäureäthylester 221
Ameisensäuremethylester 221
Amethyst 109
Amine 235
Aminobenzol 234
Aminoessigsäure 267
Aminogruppe 267
Aminoplaste 301
Aminosäure 267
Ammoniak 69 ff. 78
—, quant. Zerlegung 19. 20
ammoniakalische Silber-
oxydlösung 214
Ammoniaksynthese 69. 70.
75. 76
Ammonium 59. 79
Ammoniumalaun 142
Ammoniumbikarbonat 283
Ammoniumchlorid 79
Ammoniumeisenalaun 142
Ammoniumhydroxyd 79
Ammoniumkarbonat 79
Ammoniumnitrat 79
Ammoniumsalze 79. 83
Ammoniumsulfat 77. 79. 83.
199
Ammonsulfatsalpeter 84
amorph 121
Amylalkohol 229
Amylase 250
Amylazetat 230
Analyse 11
Andesit 114
Aneurin 272
Anhydrit 37. 49. 117. 131
Anilin 234. 304
Anilinfarben 303
Anion 99
Anode 26. 97. 154
Anodenschlamm 148
Anorthit 110
Anthrachinon 306
Anthrazen 232. 306
Anthrazenfarbstoffe 306
Anthrazenöl 238
Anthrazit 117. 195
Antifebrin 308
Antimon 90. 91. 135
Antimonpentasulfid 91
Antimontrisulfid 91
Antipyrin 308
Apatit 85. 88
Apfelsäure 230
Äquivalentgewicht 17. 100
Äquivalentladung 100
Aragonit 126
Argon 84
aromatische Kohlenwasser-
stoffe 232
Arrhenius 99. 317
Arsen 89 ff. 135
arsenige Säure 90
Arsenik 295
Arsenpentoxyd 90
Arsensäure 90. 295
Arsentrioxyd 89. 90. 296
Arsenwasserstoff 90
Arzneimittel 307 ff.
Askorbinsäure 273
Aspirin 308
Assimilation 187
asymmetrisches C-Atom 246
Atemschutzgeräte 31
Äthan 194. 217. 224
Äther 218. 303
Äthyläther 218
Äthylazetat 217
Äthylbromid 212. 214
Äthylchlorid 213
Äthylen 194
Äthylenbromid 223
Äthylenoxyd 296
Äthylgruppe 213
Äthyljodid 214
Äthylschwefelsäure 218
Atmung 31
Atom 179 ff. 311. 316
atomarer Sauerstoff 35
Atombau 181
Atomgewicht 21. 142
Atomgruppe 222
Atomkern 181
Atomlehre 12
Atomvolumen 179. 183
Atomzertrümmerung 186
Ätzalkalien 59
Ätzkali 61
Ätznatron 61
Auer von Welsbach 197
Aufbau 10 [91. 107
Aufgaben 13. 23. 36. 46. 67.

- Aufbereitungsverfahren 144
 Augit 110. 113. 114
 Aushärten 139
 Austrocknen von Nahrungs-
 mitteln 289
 autogenes Schweißen 28
 Auxochrom 304
 Avogadro'sche Hypothese 19.
 95. 316
 Azetaldehyd 214. 299
 Azetanilid 308
 Azetate 216
 Azetatseide 262
 Azeton 219
 Azetylen 29. 193. 299
 Azetylengerät 29
 Azetylenreihe 225
 Azetylen-tetrabromid 238
 Azetylsalizylsäure 308
 Azetylzellulose 258
 Azofarbstoffe 304
- Bäckerei 254**
 Backpulver 64. 282
 Backsteine 120
 Backvorgang 283
 Backwaren 283
 Bäckeland 300
 Baeyer 307
 Bakelit 300
 Bakterien, denitrifizierende
 83
 —, nitrifizierende 83
 —, stickstoffsammelnde 83
 Balard 49
 Barilla 59
 Barium 132
 Bariumchlorid 44
 Bariumkarbonat 133
 Bariumoxyd 35
 Bariumperoxyd 35
 Bariumsulfat 44. 103
 Basalt 113. 114
 Bauformeln 22. 212
 Baumwolle 260
 Baumwollsaatöl 239
 Bauxit 137
 „Bayer 205“ 308
 Bayerwerke 299
 Beadle 260
 Beilsteinprobe 212
 Beizenfarbstoffe 306
 Beizmittel für Pflanzenschutz
 294
 Benzaldehyd 237. 305
- Benzin 194. 200. 201ff.
 Benzinsynthese 203
 Benzoesäure 237. 293
 Benzol 194. 199. 231. 303
 Benzolring 231
 Benzolsulfonsäure 235
 Benzylalkohol 237
 Benzylchlorid 237
 Bergius 203
 Bergkristall 109
 Berliner Blau 199
 Bernsteinsäure 230
 Berthollet 315
 Berührungsgifte für Schäd-
 lingsbekämpfung 294
 Beryllium 132. 136
 Berzelius 316
 Bessemerverfahren 166
 Beta-Strahlung 181
 Beton 128
 Bevan 260
 Bier 253
 Bildungswärme 27. 28. 31.
 205
 Bindekräfte 22
 Biosphäre 187
 Biotit 110. 114
 Birnenester 230
 Bisulfite 46
 Bittersalz 133
 Bitumen 196
 Biurektion 266
 Black 314
 Blattgrün 267
 Blausäure 296
 Blei 135. 143ff. 149
 —, elektrolytisches 97
 Bleiarsenat 295
 Bleiazetat 216
 Bleichlauge 57. 297
 Bleichmittel 35. 46
 Bleichsoda 63. 244
 Bleierze 143ff.
 Bleiglanz 37. 42. 143
 Bleigliätte 152
 Bleihochofen 147
 Bleihydroxyd 153
 Bleikammerverfahren 42. 45
 Bleikarbonat 153
 Bleioxyde 152
 Bleipapier 38
 Bleisalze 153
 Bleivergiftung 154
 Bleivitriol 143. 153
 Bleiweiß 153
- Blitzlicht 132
 Blutfarbstoff 191
 Blutkohle 188
 Blutlaugensalz 199
 Bodenbakterien 83
 Bohr 181
 Borsäure 293
 Bortrioxyd 122
 Bosch 68. 320
 Böttger 87. 119
 Boyle 314
 Brand 85
 Brandt 135
 Branntkalk 127
 Braunkohle 117. 195. 200
 Braunstein 106. 177
 Brechnuß 296
 Brennschneiden 29
 Brennspirit 208
 Brennstoffe, gasförmige 204
 Brenzkatechin 236
 Britanniametall 91. 159
 Brom 47. 48. 51. 62
 Brombenzol 233
 Bromide 51
 Bromoform 228
 Bromwasserstoff 52. 53
 Bronze 149
 Brot 283
 Brownsche Bewegung 14. 92
 Bruch (Käse) 298
 Bunsen 59. 66. 136
 Buntkupferkies 143
 Bürette 55
 Bussy 136
 Butadien 225. 299
 —, elektrolytisches 97
 Butan 194
 Butlerow 319
 Butter 240. 275ff.
 Butterfett 239. 240. 276
 Buttersäure 230. 276
 Buttersäureäthylester 230
 Buttersäureglyzerinester 230
 Butylalkohol 229
 Butylenglykol 299
- Carnallit 49. 50**
 Carotin 272
 Cäsium 59. 65. 66
 Cavendish 33. 314
 Cellophan 261
 Chaledon 109
 Chardonnat 260
 Chemeia 311
 chemische Energie 205. 206

- Chemisches System 70
 Chilesalpeter 48. 68
 Chinon 157
 Chlor 47 ff.
 Chlorate 57
 Chloräthyl 213
 Chloratom 185
 Chlorbenzol 233
 Chloride 54
 Chlorion 185
 Chloritschiefer 117
 Chlorlalk 57
 Chlorlknallgas 52
 Chlormethane 227
 Chloroform 227
 Chlorophyll 267
 Chlorsäure 58. 297
 Chlorwasser 47
 Chlorwasserstoff 18. 52. 53
 Chrom 136. 176. 177
 Chromalaun 142
 Chromate 177
 Chromeisenstein 177
 Chromogen 304
 Chromophor 304
 Chromoproteide 267
 Chrom-6-oxyd 177
 Chromsäure 177
 Courtois 49
 Cronstedt 135
 Cross 260
 Cumaronharz 238
 Curie 181
- Dachziegel 120**
 Dagerverfahren 158
 Dalton 316
 Davy 49. 59. 193. 316
 D'Elhujar 136
 Demokrit 310
 Desinfektion 221. 236. 238.
 266. 309
 Destillation, fraktionierte 208
 Deuterium 185
 Dextrin 251
 Dextrose 246
 Diabas 114
 Diäthyläther 218
 Diamant 189
 Diapositiv 157
 Diastase 250
 Diazoverbindung 304
 Dibrombenzol 233
 Dichlorbenzol 233
 Dichlormethan 227
- Dickmilch 267. 275
 Dieselöl 238
 Diffusion 13. 92. 93
 Dimethylanilin 304. 305
 Dimethylbenzol 232
 Dimethylketon 230
 Dinassteine 120
 Dinitrobenzol 234
 Diolefin 225
 Diorit 114
 Dioxybenzol 236
 Dioxybernsteinsäure 231
 Dipeptide 268
 Disaccharid 248
 Dissoziation, elektrolytische
 100 ff.
 —, thermische 30
 Dissoziationsgrad 101. 103
 Dissoziationstheorie 100
 Döbereiner 317
 Dolomit 126
 Doppelbindung 224
 Doppelsalze 142
 Drahtherstellung 169
 Drehrohrofen 128. 170
 Drehrostgenerator 191
 Drehung der Polarisations-
 ebene 246
 Dreifelderwirtschaft 67
 Drogen 209. 307
 Düngemittel 50. 68. 81 ff. 280
 Duralumin 139
- Eckeberg 136**
 Edelgase 84. 180
 Edelmehle 165
 Edelsteine, synthetische 141
 Eier 280
 Eiereiweiß 266
 Einfachzucker 248
 Einfrieren von Nahrungs-
 mitteln 289
 Einpökeln 291
 Einsäuern 293
 Eisen 135. 159 ff. 171
 Eisenbeton 128
 Eisenbikarbonat 172
 Eisenchlorid 51. 171. 172
 Eisenerze, Phosphorgehalt der
 86
 Eisenhydroxyd 172
 Eisenhydroxydsol 175
 Eisenionen 171
 Eisenkarbid 162. 192
 Eisenkies 37. 42. 116
- Eisen-Kohlenstoff-Legierung
 160
 Eisenluppen 165
 Eisenmanganerz 177
 Eisenoxyde 171
 Eisenportlandzement 161
 Eisensalze 171
 Eisenschwamm 170
 Eisensorten 162
 Eisenspat 172
 Eisen-2-sulfat 171
 Eisenvitriol 45. 171
 Eisessig 216
 Eiweiß 281
 Eiweißstoffe 37. 85. 266 ff.
 Eiweißsynthese, biologische
 282
 Eiweißversorgung Deutsch-
 lands 281
 elektrischer Ofen 168
 Elektrochemie 97
 Elektroden 26. 97. 189
 Elektrolyse 26. 51. 62. 97 ff
 138
 Elektrolyte 97 ff. 102
 elektrolytische Dissoziation
 100 ff.
 Elektrolytkupfer 148
 Elektrolytzink 146
 Elektron 101. 181
 Elektronenhülle 183
 Elektronenschalen 183
 Elektrofen 168
 Elektrostaahl 168
 Elementaranalyse 209. 318
 Elemente 9. 310. 312. 314
 Elementfamilie 47. 58. 65. 91.
 179
 Element, galvanisches 105.
 106
 Email 122. 159
 Emaillack 240
 Emulsion 240. 243
 Enargit 143
 Endlauge 59
 endotherm 34. 204
 Energie, chemische 106
 Engler 201
 Entgasung 191. 197
 Enthärten des Wassers 131
 Entwickler 46. 156
 Entzündungstemperatur von
 Treibstoffen 201
 Enzyme 250
 Eosin 305

- Erdalkalimetalle 132. 180
 Erde 111
 Erdgas 84. 201
 Erdinneren, Aufbau des 111 ff.
 Erdkern 111
 Erdnußöl 239
 Erdöl 201 ff.
 Erdrinde 24. 107. 111. 135
 Erepsin 268
 Ergänzungsstoffe 271
 Ergosterin 273
 Ergußgesteine 113. 114
 Erhaltung der Energie 205
 Ermüdung, Ursache der 230
 Ersetzung 227
 Erstarrungsgesteine 110. 112.
 114
 Eruptivgesteine 110. 112
 Erzaufbereitung 144
 Erzgang 143
 Erzlagstätte 143
 Essigester 217
 Essiggärung 252
 Essigsäure 216 ff. 293
 Essigsäureäthylester 217
 Essigsäureisoamylester 230
 Essigsäuremethylester 219
 essigsaurer Tonerde 216
 Ester 230
 Estrichgips 132
 Eutektikum 151
 exotherm 34. 204
 Experiment 12
 Exsikkator 43
 Extrakte 209
 Extraktion 209. 239

Faraday 100. 317
 Farbenphotographie 158
 Färberwaid 307
 Farberzeuger 304
 Farbhelfer 104
 Farbblacke 306
 Farbstoffe 302
 Farbträger 304
 Fäulnis 38
 Faulschlamm 196
 Faulschlammkohle 196
 Fayence 119
 Fehlingsche Lösung 215
 Feingehalt 159
 Feldspat 110. 113
 Feldspatvertreter 110
 Feldspatverwitterung 116
 Fermente 250. 269

 Ferngas 199
 Ferrit 164
 Ferromangan 162. 163
 Ferrosilizium 108. 162. 163
 Fette 239 ff.
 Fetthärtung 277
 Fetthydrirung 277
 Fettsäuren 241
 —, synthetische 242
 Fettsäure aus Kohle 242
 Fettsäurepaltung 241
 feuerfeste Steine 120
 Feuerlöscher 64
 feuerverzinkt 149
 Feuerzeug 87
 Fibrin 267
 Fibrinogen 267
 Film 257
 Firnis 239
 Fischer 267
 Fischer und Tropsch 203
 Fischfleisch 280
 Fixierbad 46. 157
 Fixieren 157
 Fixiernatron 157
 Flammenfärbung 66
 Fleisch 279
 Fleischbrühe 279
 Fleischmilchsäure 279
 Flockung von Kolloiden 176
 Flotation 145
 Fluor 47. 48. 55
 Fluoreszein 305
 Fluorit 48. 49. 55
 Fluorwasserstoff 49. 55
 Flüssiggas 194
 Flußsäure 55
 Flußspat 48. 49. 55
 Flußstahl 166. 168
 Formaldehyd 220
 Formalin 220
 Formel, rationelle 231
 Formiate 221
 Frankland 232. 319
 Franklinit 143
 Fraßgifte für Schädlings-
 bekämpfung 295
 Frauenmilch 275
 Frischhalten 289
 Fruchtäther 230
 Fruchtsäfte, alkoholfreie 254.
 258
 Fruchtzucker 246
 fuchsinschweflige Säure 215
 Furfurol 278

 Fuselöl 229. 253
 Fußbodenlack 240
 Futtereweiß 282
 Futterkalk 280

Gabbro 114
 Gahn 85
 Galaktose 248
 Galalith 302
 Gallussäure 222
 Galmei 143. 146
 Galvani 105. 316
 galvanisches Element 105.
 106
 Gammastrahlung 18
 Gangart 143. 160
 Gärung 251
 Gärungsgewerbe 252
 Gärungsmilchsäure 230
 Gasdiffusion 13
 Gasgesetze 15 ff.
 Gasglühlicht 197
 Gashypothese, kinetische 13
 Gaskaltlagerung 289
 Gasöl 200
 Gasreaktionen 18
 Gastheorie, kinetische 14
 Gasverflüssigung 26
 Gaswasser 199
 Gaswerk 198
 Gay-Lussac 19. 49. 316
 Gebrauchsmetalle 134 ff.
 Gedankenexperiment 32
 Gefrierfleisch 289
 Gefrierpunktserniedrigung
 96. 150
 Gefrierschutzmittel 229
 Gefügebilder von Stahl 164
 Gelatine 156. 267. 280
 Gelee 291. 258
 Gemische 9
 Gemüse 284
 Generatargas 190
 Genußmittel 286
 Gerbsäure 286
 Germanin 308
 Gerüstweiß 267
 Geschichte der Chemie 33.
 309
 Gesetze 9. 11. 316
 Gesetz v. Faraday 100
 Gesetz v. Gay-Lussac 19
 Gesetz, Helmholtz'sches 206
 Gesetz vom Minimum 89
 Gesetze der Osmose 94

- Gesetz vom Zwang 70. 71
 Gesteine 112
 Gesteinsglas 112
 Getränke, alkoholische 253
 Gewürze 286
 Gicht 160
 Gichtgas 161
 Gifte, Aufbewahrung 54
 Gips 37. 117. 131 ff.
 Glas 108. 120 ff. 124
 Glas ätzen 55
 Glasfaser 124
 Glauber 213
 Glaubersalz 64
 Gleichgewicht 32. 40. 69. 70.
 73
 Gleichungen 23
 Glimmer 110. 113
 Glimmerschiefer 117
 Glühlampen 84
 Globol 233
 Globulin 267
 Glühlampen 84
 Glukose 246
 Glutin 267
 Glykogen 250
 Glykol 229
 Glycerin 229. 241
 Glycerinester 241
 Glyzin 267
 Glyzylglyzin 268
 Gneis 117
 Gold 51. 135. 159
 Goldchlorid 51. 159
 Goldchlorwasserstoffsäure 159
 Goldlegierungen 159
 Goldschwefel 91
 Goldsol 175
 Goldtopas 109
 Graebe 306. 319
 Grammäquivalent 56
 Grammatom 21
 Grammmolekül 20
 Granit 109. 113. 114
 Graphit 189
 Grauspießglanz 90
 Grieß 319
 Großindustrie, chem. 60. 61
 Grubengas 192
 Grundgesetze 11
 Grundstoffe 9
 Gründung 83
 Grünfütter 293
 Grünspan 216
 Guericke 314
 Guldberg 73. 317
 Gummi 298
 Gummi, arabisches 258
 Gummiwaren 298
 Gußeisen 162
 Gußstahl 168
 Haar, Bleichen von 35
 Haber 68. 320
 halbdurchlässige Wand 93
 Halogene 47 ff. 180
 Halogenabkömmlinge der ge-
 sättigten Kohlenwasser-
 stoffe 226
 — des Alkohols 213
 — der Ringkohlenwasserstoffe
 232
 Halogenbestimmung 214
 Halogenide 51
 Halogenwasserstoffe 52
 Hämoglobin 191. 267
 Handelszink 146
 Handfeuerlöscher 64
 Harn 85
 Harnsäure 269
 Harnstoff 84. 268
 Harries 299
 Härbarkeit der Eisen-
 legierungen 164
 Hartblei 91
 Härte des Wassers 129
 Härten der Fette 277
 Hartgummi 298
 Hartpapier 301
 Hartparaffin 200
 Hartspritus 243
 Harzsol 175
 Hefe 282. 283
 Heizgase 204
 Heizöl 200. 238
 Heizstoffe, flüssige 201
 Heizwert 206
 Helianthin 304
 Helium 84. 183
 Helmont, van 313
 Hemizellulose 254. 258
 Heptan 194
 Hess 206
 Hexachloräthan 228
 Hexachlorbenzol 233
 Hexan 194
 —, Isometrie 226
 Hirschhornsalz 283
 Hitzespaltung 11. 29
 Hochofen 160
 Hochofenschlacke 161
 Hoff, van't 95. 317
 Hofmann, A. W. v. 303. 319
 Hofmann, Fritz 299
 Hofmannsches U-Rohr 25
 Holländer 259
 Holz 254
 —, verkieselt 110
 Holzäsche 59. 63
 Holzgeist 220
 Holzkohle 188
 Holzschliff 255. 259
 Holzzucker 256
 homologe Reihe 224
 Höning Schmidt 184
 Hopfen 253
 Hormone 274
 Horn 267
 Hornblende 110. 113. 114
 Hülsenfrüchte 281. 285
 Humus 82
 Humuskohlen 196
 Hydrieren 202
 Hydrochinon 156. 236
 Hydrolyse 63. 103. 116. 173
 Hydroxyd 61
 Hypochlorite 57
 Hypothese 12
 Hypothese, kinetische 13
 —, Ionen- 90
 Iatrochemie 313
 Imprägnieren von Geweben
 216
 Indanthrenfarbstoffe 306
 Indigo 80. 306. 307
 Indigweiß 307
 Indikatoren 56
 Inkhaltung 195
 Inversion des Zuckers 247
 Invertzucker 247
 Ionen 99 ff.
 Ionenladung 185. 186
 Ionenreaktion 102
 Ionisierungsbestreben 104
 Iridium 136
 Isoamylalkohol 229
 Isobutan 226
 Isometrie 225. 232. 319
 Isomorphie 142
 Isopren 300
 Isotope 184
 Jackson 308
 Jenaer Glas 121

- Jod 47. 48. 51. 52. 58
 Jodate 58
 Jodide 51
 Jodoform 228
 Jodstärke 250
 Jodtinktur 47
 Jodwasserstoff 53
- Kadmium** 136
 Kaffee 286
 Kainit 49. 50. 296
 Kakao 286
 Kali 50
 Kalialaun 45. 142
 Kalidünger 50
 Kalihydrat 61
 Kalilauge 52
 Kalisalze 49. 50. 117
 Kalium 59. 61. 65
 Kaliumäthylat 212
 Kaliumbichromat 177
 Kaliumbisulfat 44
 Kaliumbromid 51. 52. 65
 Kaliumchlorat 57. 65. 87. 297
 Kaliumchlorid 50. 297
 Kaliumchromalaun 142
 Kaliumchromat 177
 Kaliumeisenzyanid 199
 Kaliumhydroxyd 61
 Kaliumhypochlorit 297
 Kaliumjodid 51. 52. 65
 Kaliumkarbonat 63
 Kaliumnitrit 81
 Kaliumoxalat 230
 Kaliumpermanganat 177
 Kaliumperoxyd 61
 Kaliumpyrochromat 177
 Kaliumsilikat 108
 Kaliumsulfat 50
 Kaliumzyanid 296
 Kalk, gebrannt 27
 —, gelöscht 127
 Kalkbrennen 127
 Kalkdünger 84
 Kalkmörtel 128
 Kalkofen 127
 Kalkseife 131
 Kalkspat 124. 126
 Kalkstein 115. 117. 124 ff.
 Kalksteinverwitterung 115.
 126
 Kalkstickstoff 69. 83. 297
 Kalkwasser 126. 129
 Kaltentkeimung der Obst-
 säfte 288
- Kältemaschinen 78
 Kaltlagern der Nahrungs-
 mittel 289
 kalzinierte Soda 61
 Kalzium 132
 Kalziumarsenat 295
 Kalziumazetat 219
 Kalziumbikarbonat 124. 126.
 129
 Kalziumbisulfid 255
 Kalziumchlorid 61
 Kalziumhydroxyd 126
 Kalziumkarbid 69. 192
 Kalziumkarbonat 124 ff.
 Kalziumoxalat 230
 Kalziumoxyd 126
 Kalziumpentasulfid 295
 Kalziumphosphate 88. 89.
 129
 Kalziumsulfat 129
 Kampfer 97. 307
 Kant 111
 Kaolin 118
 Karamelzucker 247
 Karat 159
 Karbide 192
 Karbohydrase 250
 Karbolineum 238. 295
 Karbolsäure 235. 309
 Karbonate 190
 Karbonsäure 230
 Karborund 192
 Karboxylgruppe 216
 Kartoffeln 281. 284 ff.
 Kartoffelstärke 285. 253
 Käse 278
 Kasein 240. 265. 267
 Kaseinwolle 265. 267
 Katalysator 35. 39. 41. 72.
 80. 320
 Kathode 26. 97
 Kationen 99
 Kaurit 301
 kaustische Soda 61
 Kautschuk 298
 Kekulé 232. 319
 keramische Werkstoffe 117 ff.
 Keratin 267
 Kernseife 242
 Kerzen 240
 Kesselstein 129
 Ketone 230
 Ketten von C-Atomen 225
 Kettenkohlenwasserstoffe
 223
- Kies** 117
 Kieselalgen 110
 Kieselgur 110. 117
 Kieselsäure 108. 110. 122
 Kieselsäureanhydrid 108
 Kieselchiefer 117
 Kieszinkerz 143
 Kieserit 49
 kinetische Hypothese 13
 Kirchhoff 59. 66
 Kirne 273
 Kleberprotein 267
 Kleesalz 230
 Kleister 250
 Klinker 128
 Knallgas 28. 52
 Knallgasgebläse 28
 Knietisch 45
 Knochen 85. 89. 279
 Knochenfett 239. 280
 Knochenkohle 188
 Knöllchenbakterien 83
 Kobalt 135. 176
 Kochsalzelektrolyse 51
 Koffein 286
 Kohlen 195
 Kohlendioxyd 187. 189
 Kohlenhydrate 187. 254 ff.
 Kohlenoxyd 189. 190
 Kohlensäure 190
 Kohlenstaubfeuerung 200
 Kohlenstoff 187 ff.
 Kohlenstoffkette 225
 Kohlenstoffstähle 165
 Kohlenstoffverbindungen
 187 ff.
 Kohlenwasserstoffe 194
 Kohlung des Eisens 163
 Kokerei 197. 237
 Kokereigas 197
 Kokille 169
 Kokosfett 239
 Koks aus Steinkohle 188. 201
 — aus Braunkohle 200
 Kolbe 231. 319
 Kolloidiumwolle 257
 kolloide Lösungen 173 ff.
 Kondensation 300
 Konglomerat 117
 Königswasser 80
 Konservierung 288
 Konservierungsverfahren 288
 Kontaktverfahren 42. 45
 Konverter 148
 Konzentration 72

- Kopieren 157
 Korallen 125
 Korrosion 106
 Korund 140
 Korundsteine 120
 Kracken 202
 Krappwurzel 306
 Kreide 125
 Kreislauf des Kohlenstoffs 187
 — des Stickstoffs 83
 Kresol 309
 Kriesche 302
 kristalline Schiefer 117
 Kristallsoda 61. 63
 kritische Temperatur 26
 Kryolith 138
 Krypton 84
 Kunstharz 236
 Kunsthonig 247
 Kunsthorn 267. 302
 Kunstseide 260
 Kunststoffe 300
 Küpenfarbstoffe 307
 Kupfer 135. 143 ff.
 Kupferarsenit 295
 Kupferazetat 216
 Kupferseisenzyanid 93
 Kupfererze 143 ff.
 Kupferglanz 143
 Kupferhydroxyd 153
 Kupferkalkbrühe 294
 Kupferkies 37. 42. 143
 Kupferkonverter 148
 Kupferlasur 143
 Kupfernitrat 153
 Kupferoxyde 152
 Kupfer-1-oxyd 152
 Kupferoxydammoniak 257.
 Kupfersalze 153 [260
 Kupferschiefer 144
 Kupferseide 260
 Kupferstein 147
 Kupfersulfat 153
 Kupfervitriol 154
- Labferment 267. 275
 Lacke 258
 Lackmus 103
 Ladung der Ionen 185
 Lagermetalle 159
 Laktoflavin 272
 Laktose 248
 Laplace 111
 Laugen 59
 Lava 112. 113
- Lavoisier 33. 315
 Leberstärke 250
 Lebertran 239
 Leblanc 60
 Legierungen 150
 Legumin 267
 Lehm 117
 Leichtmetalle 137
 Leichtöl 200. 237
 leichtschmelzende Legierung
 150
 Leim 89. 280
 Leinen 260
 Leinöl 239
 Leinölsäure 241
 Leinölsäureglyzerinester 241
 Letten 117
 Letternmetall 91. 149
 Leuchtgas 197
 Leuchtöl 200
 Leuchtröhren 84
 Leuzit 110
 Lezithin 85. 281
 Libavius 45. 313
 Licht, Einfluß auf chem. Re-
 aktion 52
 Liebermann 306
 Liebig, von 67. 82. 136. 210.
 228. 318
 Lignin 254
 Linde, von 27
 Linienspektrum 66
 Linoleum 239
 Linoxyn 239
 Linters 260
 Litergewicht 17
 Lithium 59. 65
 Lithopone 133
 Lomonossow 315
 Löß 117
 Löschkalk 126
 Loschmidtsche Zahl 20. 100
 Lösungen 92
 —, kolloide 173 ff.
 Lösungsbestreben 104
 Lötten 28
 LötKolben, Reinigen des 79
 Lötwasser 154
 Luft, verflüssigte 27
 —, Zusammensetzung der 84.
 Luftmörtel 128 [187
 Luftstickstoff, Bindung des 69
 Luftverflüssigung 26
 Lypase 269
 Lysol 238. 309
- Magermilch 275
 Magma 112. 113
 Magnesitsteine 120
 Magnesium 50. 132. 134. 135.
 136. 138 ff.
 Magnesiumhydroxyd 140
 Magnesium-Legierungen 140
 Magnesiumnitrid 68
 Magnesiumsilizid 108
 Magnesiumsulfat 133
 Maische 253
 Majolika 119
 Makromolekül 251
 Malachit 143
 Malonsäure 230
 Maltase 250
 Malz 252
 Malzzucker 248
 Mangan 136. 177
 Mn-, Verbindungen 177
 Margarine 240. 278
 Marggraf 248
 Markownikow 213
 Marmelade 291
 Marmor 117. 125
 Martensit 164
 Martinverfahren 168
 Maßanalyse 56
 Massenwirkungsgesetz 73. 74.
 101
 Mauvein 303
 Mayer, Rob. 206
 Meeresorganismen 124
 Meerestang, Jodgehalt 48. 49
 Meerwasser, Salzgehalt 48. 49
 Mehl 282
 Mehlzerzeugnisse 282
 mehrbasische Säuren 230
 Melaphyr 114
 Melasse 249
 Mendelejew 179. 317
 Mennige 152
 Mergel 126
 Messing 149
 Meßkolben 55
 Meta-Azetalddehyd 215
 Metakieselsäure 108
 Metalle 104. 134
 Metallographie 152
 Metalloide 9
 Metamorphose 112. 117
 Metaphosphorsäure 88
 Metastellung 233
 Meteoriten 111
 Meteorite 111

- Methan 192. 224
 Methankohlenwasserstoffe 194
 Methanol 208. 219
 Methanreihe 224
 Methylalkohol 219
 Methylazetat 219
 Methylbenzol 231
 Methylbromid 219
 Methylbutadien 300
 Methylgruppe 220
 Methylorange 56. 304
 Metolhydrochinonentwickler 157
 Meyer, Lothar 179. 317
 Meyer, Viktor 211
 Milch 174ff.
 —, kondensierte 291
 Milchalbumin 240
 Milchglas 122
 Milchquarz 109
 Milchsäure 246
 Milchsäurebakterien 252. 293
 Milchspaltzucker 248
 Milchwolle 267
 Milchzucker 240. 248
 Mineralkohlen 37. 195
 Mineralquellen 64
 Mineralstoffe in der Nahrung 270
 Minette 117
 Mischelemente 184
 Mischkristalle 142
 Mitscherlich 142
 Mittasch 220
 Mittelöl 200. 237
 Mohnöl 239
 Moissan 49. 55
 Mol 20
 Molekulargewicht 20
 Molekulargewichtsbestimmung 20. 95. 96. 211
 Molekularlehre 19
 Molke 275
 Möller 160
 Molvolumen 20
 Monobrombenzol 233
 Monochlorbenzol 233
 Monochlormethan 227
 Monoxybernsteinsäure 230
 Monosaccharid 248
 Mörtel 128
 Morton 308
 Most 291
 Mottenmittel 233
- Muschelkalk 125
 Muskel, Ermüdung 230
 Muskovit 110. 114
 Mutterlauge 59
- Nährstoffbedarf der Pflanzen 82
 Nahrungsmittel 270ff.
 Nahrungsmittel, Erhaltung d. 287
 Nahrungsmittelverluste 287
 Namengebung 10
 Naphthalin 199. 232
 Narkose 82. 219. 228
 Natrium 51. 59. 61. 65. 185
 Natriumaluminat 141
 Natrium-Aluminium-Fluorid 138
 Natriumamalgam 62
 Natriumäthylat 212
 Natriumazetat 216
 Natriumbikarbonat 44. 63. 64. 283
 Natriumbisulfat 44
 Natriumbisulfid 46. 65
 Natriumchlorat 57. 297
 Natriumchlorid 49ff.
 Natriumformiat 221
 Natriumhydroxyd 51. 61
 Natriumhypochlorit 62. 65
 Natriumion, Aufbau 185
 Natriumkarbonat 44. 63
 Natriummethylat 219
 Natriumnitrat 65. 83
 Natriumperborat 244
 Natriumperoxyd 35. 36. 61. 244
 Natriumphosphat 65. 88. 130
 Natriumsilikat 121
 Natriumsulfat 54. 64
 Natriumsulfid 64
 Natriumsulfit 46. 65
 Natriumthiosulfat 46. 65
 Natron 63
 —, doppeltkohlensaures 63
 Natronfeldspat 110
 Natronhydrat 61
 Natronkalk 209
 Natronlauge 26. 52
 Natronsalpeter 65
 Natronwasserglas 108
 Naturkautschuk 300
 Negativ 157
 Neon 84
- Nephelin 110. 114
 Nephelin-Syenit 114
 Neusilber 149. 176
 Neutrallösungenwärme 102
 Neutron 182
 Newlands 317
 Nichtelektrolyte 213. 217
 Nichtmetalle 9
 Nickel 135. 176
 Ni-Verbindungen 176
 Niepce 158
 Nikotin 287. 296
 Nitrate 81
 Nitroanilin 304
 Nitrobenzol 234. 303
 Nitrogruppe 304
 o-Nitrophenol 303
 nitrose Gase 81
 Nitroverbindungen 234
 Nitrozellulose 257
 Normalbutan 226
 Normallauge 55
 Normallösung 56
 Normalsäure 55
 Normann, Wilh. 277
 Normzustand 15
 Nudeln 283
 Nukleoproteide 267
 Nußöl 239
- Obst 284
 Obstsaft 254
 Oktan 194
 Öle, fette 225
 —, Mineral- 201
 Olefinreihe 225
 Olein 241
 Oleomargarin 278
 Oleum 45. 39
 Ölfarbe 240
 Olivenöl 239
 Olivin 110. 114
 Öllack 240
 Ölsäure 241
 Ölsäure-Glycerinester 276
 Ölschiefer 117
 Opal 110
 Ordnungszahl 180
 organische Chemie 188
 orthochromatische Platten 157
 Orthokieselsäure 108
 Orthoklas 110. 114ff.
 Orthoklasporphyr 114

- Orthophosphorsäure 88
 Orthostellung 233
 Osmose 93
 osmotischer Druck 93 ff. 94
 Ostwald 317
 Oxalate 230
 Oxalsäure 230
 Oxybenzole 236
 Oxydase 285
 Oxydation 31. 173
 Oxydationsmittel 31
 Oxypropionsäure 246
 Oxyssäuren 230
 Ozon 34
- Palladium 136**
 Palmitin 241
 Palmitinsäure 241
 Palmitinsäure-Glycerinester 276
 Palmöl 239
 panchromatische Platten 158
 Pankreassaft 269
 Papier 258
 —, photogr. 157
 Pappe 255
 para-Azetalddehyd 215
 Paracelsus 33. 313
 Paraffin 194
 Paraffinöl 200
 Paraformaldehyd 220
 Parastellung 233
 Pasteur 292
 Pektin 258. 291
 Pentan 194. 225
 Pepsin 268
 Pepton 268
 Periodensystem 178. 317
 Perkin 303
 Perlit 164
 Permanentweiß 133
 Peroxyde 61
 Pfeffer 94. 95. 317
 Pfeffersche Zelle 94
 Pflanzengummi 258
 Pflanzenkrankheiten 294
 Pflanzenschleim 253
 Pflanzenschutz 287
 Phenol 235. 303
 Phenolphthalein 56. 309
 Phenoplaste 300
 Phenylgruppe 235
 Phlogistonlehre 33. 314
 Phlorogluzin 256
 Phonolith 114
- Phosgen 228
 Phosphate 88
 Phosphor 85 ff. 296
 Phosphordünger 86. 88. 89
 Phosphorit 86. 88
 Phosphorpentoxyd 87
 Phosphorsäure 88
 Phosphortrioxyd 87
 Photographie 156
 Photosynthese 52
 Phthalinfarbstoff 305
 Phthalsäure 305
 Pikrinsäure 303
 Pipette 55
 Plagioklas 110. 114
 Platin 136
 — als Katalysator 39. 41. 42
 Platingasanzünder 41
 Plutarch 311
 Polarisationsebene, Drehung 246
 Pollopas 301
 Polonium 181
 Polymerie 39
 Polymerisation 215. 236. 300
 Polypeptide 268
 Polysaccharid 250
 porphyrisches Gefüge 113
 Porphyrit 114
 Porzellan 113. 119
 Positiv 157
 Positronen 182
 Pottasche 59. 63
 Priestley 33. 314
 primärer Alkohol 229
 primäres Phosphat 88
 Propan 194
 Propionsäure 230
 Propylalkohol 229
 Protease 268
 Proteide 267
 Protine 267
 Proton 182
 Proust 316
 Prout 178. 317
 Ptyalin 250
 Puddelverfahren 166
 Pyramidon 308
 Pyridin 208. 237
 Pyrit 37. 42
 Pyrochromsäure 177
 Pyrogallol 85
- Quark 278**
Quarz 28. 107. 109. 113. 114
- Quarzgeräte 28
 Quarzglas 110
 Quarzit 110. 117
 Quarzporphyr 114
 Quarzsteine 120
 Quecksilber 135. 159
 Quecksilberchlorid 51. 159
 Quecksilberjodid 51
- Radikaltheorie 319**
Radioaktivität, künstliche 186
 Radiolarien 110
 Radium 132. 181
 Radon 181
 Rahm 275
 Ramsay 84
 Raoult 96
 Rast 160
 rauchende Schwefelsäure 45. 39
 Räuchern 292
 Rauchtropfen 109
 Raumisomerie 246
 Rayleigh 84
 Reaktionsgeschwindigkeit 71. 72
 Rechengenauigkeit 22
 Rechenstab 22
 Reduktion 31. 173
 Reduktionsformel 16
 Regenerativfeuerung 163
 Reifung (Käse) 278
 Reihen, homologe 224
 Reinigungsmasse 37
 Rennfeuer 165
 Resit 301
 Resol 301
 Resorzin 236. 305
 Retortenkohle 189
 Rhabarber 230
 Rhodium 136
 Richter 316
 Ringkohlenwasserstoffe 231 ff.
 Ringofen 127
 Ritter 316
 Roheisen 160. 162
 Roheisenerzeugung 160. 161
 Rohkautschuk 298
 Rohkupfer 148
 Rohrzucker 247
 Rohstoffe 160
 Röntgenstrahlen 181
 Rosenquarz 109
 Roschesches Metall 150

- Rosion 136
 Rosten 172
 Rösten 42
 Röstofen 42
 Röstreduktionsarbeit 146
 Rotkupfererz 143
 Rotzinkerz 143
 Rübenzucker 248
 Rubidium 59. 65. 66
 Rubin 28. 141
 Rüböl 239
 Runge 235. 303
 Runkelrübe 248
 Ruß 188
 Raßsol 176
 Rutherford 181. 186
- Saccharat 245
 Saccharin 309
 Saccharose 248
 Salizylsäure 252. 293. 308
 Salmiak 79
 Salmiakelement 79
 Salmiakgeist 79
 Salpetersäure 69. 80
 salpetrige Säure 81
 Salvarsan 90
 Salze 10
 —, saure, neutrale 44. 64
 —, primäre, sekundäre, ter-
 tiäre 88
 Salzlager 49. 50
 Salzsäure 52 ff.
 Sand 117
 Sandstein 117
 Saphir 141
 Saponin 244
 Sauerampfer 230
 Sauerklee 230
 Sauerkraut 252
 Sauermilch 275
 Sauerstoff 24. 26. 30. 35. 57
 Sauerstoffbedarf beim Atmen
 190
 Sauerstoffflasche 30
 Sauerteig 254. 282
 Schachtofen 127. 147
 Schädlingsbekämpfung 294
 Schamotte 120
 Schaumfeuerlöcher 64
 Schaumwein 252
 Scheele 33. 49. 85. 136. 315
 schichtige Lagerstätten 144
 Schiefer, kristalline 117
 Schilddrüse 48
- Schlacke 161
 schlagende Wetter 192
 Schlagwetterlampe 193
 Schlempe 63. 253
 Schlick 117
 Schmalz 239
 Schmelzelektrolyse 137
 Schmetterlingsblütler 83
 schmiedbares Eisen 165
 Schmiedeeisen 165
 Schmiedepresse 170
 Schmierkäse 278
 Schmierseife 242
 Schmirgel 140
 Schneiden, autogenes 28. 29
 Schnellgefrieranlagen 289
 Schnell-Lot 159
 Schokolade 286
 Schönbein 35. 317
 Schrott 168
 Schwankhard 49
 Schwefel 36. 294
 Schwefeläther 218
 Schwefeldioxyd 39. 40. 42.
 45. 46
 SO₂-Verflüssigung 26
 Schwefelkalkbrühe 36. 295
 Schwefelkohlenstoff 36
 Schwefeln 294
 Schwefelquellen 38
 Schwefelsäure 37. 42 ff.
 schwefelsaures Ammoniak 44
 Schwefeltrioxyd 39. 40. 42
 Schwefelvorkommen 36. 37
 Schwefelwasserstoff 37. 38.
 43. 199
 schweflige Säure 45. 46
 Schweinfurter Grün 295
 Schweißen 28
 Schweißstahl 166
 Schwemmkanalisation 83
 Schwerbenzin 239
 Schweröl 238
 Schwerspat 133
 Schwimmaufbereitung 145
 Sedimentgesteine 116
 Sefström 136
 Seife 239. 242
 Seifenflocken 242
 Seifenlösung 130
 Seifenpulver 244
 Seifenstein 61
 Seifenverbrauch 115
 Seignettesalz 231
 Sekt 252
- sekundäre Alkohole 229
 sekundäre Phosphate 88
 Selbstzündtemperatur 201
 Selinski 319
 Sensibilisation 157
 Serpentin 117
 Sesamöl 239
 Sial 111
 Sicherheitslampe 193
 Siedepunkterhöhung 96. 102
 Siedesalz 50
 Siemens 168
 Siemens-Martin-Verfahren 168
 Sikkativ 239
 Silber 135. 143 ff. 150
 Silber-Blei-Legierung 151
 Silberbromid 153. 156
 Silberchlorid 54. 103. 153. 156
 Silberglanz 143
 Silberhalogenide, Lichttemp-
 findlichkeit 153. 156
 Silbernitrat 54. 153
 Silberoxyd 152. 153
 —, ammoniak, Lösung 214
 Silberperoxyd 34
 Silbersol 175
 Silberspiegel 150
 Silikasteine 120
 Silikate 108
 Silikatmineralien 110
 Silizium 107
 Siliziumdioxyd 108
 Siliziumkarbid 192
 Siliziumwasserstoff 108
 Silo 252
 Silogrünfutter 252
 Sima 111
 Simpson 228
 Sinin 319
 Soda 59 ff.
 —, kaustische 61
 Sojabohne 281
 Sol 175
 Solaröl 200
 Solvayverfahren 60
 Soubeiran 228
 Soxhlet 239
 Spannungsreihe 104
 Speichel 250
 Spektralanalyse 66
 Spektralapparat 66
 Spektrum 66
 Spiegel, Herstellung 150
 Spiegeleisen 162. 163
 Spielart s. allotrope Formen

- Spinnbrause 260
 Spiritus 253
 Spitteler 302
 Spritzmittel f. Pflanzenschutz
 Stadtgas 197 [294]
 Stahl 33. 314
 Stahlbeton 128
 Stahlerzeugung 165 ff.
 Stahlformguß 169
 Stahlgewinnung, direkte 170
 Stallmist 82
 Stanniol 51. 158
 Stärke 250
 Stärke der Säuren 102
 Stärkekleister 47. 250
 Stäubemittel für Pflanzenschutz 294
 Stearin 241
 Stearinsäure-Glycerinester
 Steingut 119 [276]
 Steinkohle 117. 195
 Steinkohlenteer 197. 237
 Steinkohlenteerpech 238
 Steinsalz 49. 50. 117
 Steinzeug 119
 Sterilisation 291
 Stickoxyd 69. 80. 81
 Stickstoff 84
 Stickstoffdioxid 69. 80. 81
 Stickstoffdünger 67. 83
 Stickstoff-Familie 91. 180
 Stickstoffkreislauf 85
 Stickstoffoxyde 69
 Stickstoffoxydul 81. 82
 Stickstoffpentoxyd 81
 Stickstoffproblem 67
 Stickstofftrioxyd 81
 Stockfisch 290
 Stoffe, Einteilung 9
 Strahlung des Radiums 181
 Streckspinnverfahren 261
 Streichhölzer 57
 Strohmeyer 136
 Strohzellstoff 254
 Strontium 132
 Strukturformel 22. 213
 Strychnin 296
 Sublimat 51. 159
 Substitution 11. 227
 Sulfanilsäure 304
 sulfanilsaures Natrium 304
 Sulfate 44
 Sulfatminerale 37
 Sulfide 38
 sulfidische Erze 37. 147
 Sulfite 46
 Sulfogruppe 235
 Sulfonate 244
 Sulfonsäure 235
 Summenformel 212
 Sumpfgas 192
 Superphosphat 89
 Süßmost 254
 Syenit 114
 Sylvin 49. 50
 Synthese 10. 215. 307
 System, chemisches 70
 Tabak 50. 286
 Talg 239
 Tangasche 48. 49
 Tannin 286. 288
 Tantal 136. 261
 Tartrate 231
 technische Synthese 221
 Tee 286
 Teer 200. 198
 Teerfarbstoffe 303
 Teergrube 199
 Teeröle 199
 Teerscheider 198
 Teigwaren 282
 Temperguß 169
 Temperatur, absolute 16
 —, kritische 26
 Tennant 136
 tertiäre Alkohole 229
 — Phosphate 88
 — Salze 88
 Tetra 227
 Tetrachlorkohlenstoff 227
 Tetrachlormethan 227
 Tetraederbau 224
 Tetrakalziumphosphat 89
 Textilfasern 265
 T-Gas 296
 Thalliumverbindungen 296
 Thein 286
 Thenard 36. 49
 Theobromin 286
 Thermisilid 108. 163
 thermische Analyse 150
 thermische Dissoziation 30
 Thermit 140
 Thomasmehl 89
 Thomasschlacke 89. 166
 Thomasverfahren 166
 Thorium 181
 Thoriumoxyd 197
 Tiefengesteine 112. 113. 114
 Titrieren 56
 Toluol 232
 Ton 116. 117
 Tonerde 140
 —, essigsäure 216
 Tonschiefer 117
 Tonwaren 119. 120
 Töpfergeschirr 119
 Torf 82. 117. 195
 Trachyt 114
 Tragantgummi 258
 Tran 239
 Traube 317
 Traubenzucker 245. 232
 Traubische Zelle 93
 Treibherd 147
 Treibstoffe 194. 201
 Tri 228
 Tribromphenol 236
 Trichloräthylen 228
 Trichlormethan 227
 Trikiessäure 108
 Trinitrophenol 236
 Triolein 241
 Tripalmitin 241
 Tristearin 241
 Trockenei 290
 Trockeneis 190
 Trockenelement 79
 Trockenfeuerlöscher 64
 Trockengemüse 290
 Trockenmilch 290
 Trockenmittel 239
 Trockner 43
 Tropfsteine 126
 Tropisch 203
 Trypsin 268
 Turnbulls Blau 199
 Tusche, Flockung 176
 Tyndallkegel 174
 Typentheorie 319
 Übermangansäure 177
 Ultramikroskop 174
 umkehrbarer Vorgang 29. 40
 Umprägung der Gesteine 112.
 117
 Umsetzung, einfache 11
 —, doppelte 11
 Unfallverhütung 54
 ungesättigte Kohlenwasserstoffe 223
 Unkrautbekämpfung 57. 297
 unterchlorige Säure 56. 297

- Unverdorben 235
 Uran 181
 Uranpechblende 181
 Urteer 201

 Vanadium 42. 136
 Valenz 22
 Valenzelektronen 184
 Vauquelin 136
 Verbindungen 9. 10
 Verchromen 98
 Verdrängungslagerstätte 144
 Verflüssigung von Gasen 26.
 27
 Vergällen 208
 Vergasung 191
 Vergüten 139
 Verhüttung 146ff.
 Verkupfern 98
 Vernickeln 98
 Veronal 309
 Verschwelung 200
 Versilbern 150
 Versuch 12
 Versuchsfehler 22
 Verwesung 195
 Verwitterung 115. 187
 Verzinken 149
 Vinylazetat 301
 Vinylbenzol 301
 Vinylchlorid 301
 Vinyl ester 301
 Viskose 257. 260
 Vitamine 274
 Vitriole 45
 Vitriolöl 45
 Vollmilch 275
 Volta 316
 Volumgesetz 19
 Volum-Temperatur-Gesetz 15
 Vorgänge, Arten der 10
 —, umkehrbare 29
 Vulkanfiber 302
 Vulkangase 38
 Vulkanisieren 298

 Waage 73. 317
 Währungsmetall 159
 Waid 307
 Waltran 239
 Walzwerk 169
 Wärmesatz, Heßscher 206
 Wärmetönung eines Vorgangs
 11. 28. 31. 204

 Waschmittel 35. 244
 Waschwirkung der Seife 243
 Wasser, Bildungswärme 27
 —, elektr. Dissoziation 103
 —, Hitzespaltung 29
 —, quant. Synthese 18. 19
 —, schweres 185
 Wasserdichtmachen von
 Geweben 217
 Wassergas 25. 191
 Wasserglas 65. 108. 242
 Wasserhärte 129ff.
 Wassermörtel 128
 Wasserstoff 24. 25. 30. 51.
 52
 Wasserstoffatom 182
 Wasserstoffmolekül 19. 186
 Wasserstoffperoxyd 35. 61
 Wasserstoff-Sauerstoff-
 Flamme 28
 Weichgummi 298
 Weichparaffin 200
 Wein 252
 Weinsäure 231
 Weinstein 231. 283
 Weißbleierz 143
 Werkstoffe, neue 298
 Wertigkeit 10. 22. 184. 319
 Wilm 139
 Wilson-Nebelkammer 182
 Windaus 273
 Winderhitzer 161
 Windfrischen 166
 Winkler 41
 Wöhler 134. 136. 269. 318
 Wolfram 136. 177
 Wollaston 136
 Wolle 263
 Wollfett 239
 Woodsches Metall 150
 Wurtz 319

 Xenon 84
 Xylol 232

 Zähne, Fluorgehalt 48
 Zahnfüllungen 159
 Zaponlack 258
 Zechsteinsalzlager 138
 Zeichen, chemische 12
 Zellglas 261
 Zellhorn 81. 257. 302
 Zellon 258. 302
 Zellpech 255

 Zellstoff 254
 Zelluloid 81. 257
 Zellulose 254
 Zelluloseazetat 258
 Zellulosenitrate 257. 260
 Zellulosexanthogenat 257. 260
 Zellwolle 263
 Zement 128. 161
 Zementit 163
 Zentrifuge 275
 Zerfallswärme 206
 Ziegeleiwaren 120
 Zink 135. 143ff.
 Zinkblende 37. 42. 143
 Zinkchlorid 154
 Zinkerze 143ff.
 Zinkhydroxyd 153
 Zinkoxyd 146. 152
 Zinksalze 153
 Zinkspat 143
 Zinkstaub 146
 Zinksulfat 146. 153
 Zink sulfid 143
 Zinkvitriol 154
 Zinn, Verbindungen 97. 135.
 159
 Zinnober 159
 Zinnstein 159
 Zitron 109
 Zitronensäure 231
 Zucker 245ff.
 Zuckerarten 247
 Zuckerfabrikation 248
 Zuckerfarbe 247
 Zuckerkohle 188. 247
 Zuckerrohr 248
 Zuckerrübe 248
 Zuckersirup 247
 Zündhölzer 87
 Zündpunkt flüss. Brennstoffe
 201
 Zündwaren 87
 Zuschlag 160
 Zustand, amorph 121, gasf.
 13ff., gelöst 92ff., glasiger
 121, kolloider 173ff.
 Zustandsgleichung 15. 16. 17
 Zwang, Gesetz vom 70
 Zweifachzucker 248
 Zyangruppe 296
 Zyanide 199
 Zyankalium 296
 Zyanwasserstoff 199
 Zyanwasserstoffsäure 296
 Zymase 251

Periodensystem der Elemente (Die Atomgewichte sind abgerundet)

Tafel 1

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1		1 H 1,008							
2	2 He 4,00	3 Li 6,94	4 Be 9,01	5 B 10,82	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	
3	10 Ne 20,18	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,46	
4	18 Ar 39,94	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85
		29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,92	27 Co 58,94
		37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Ma (98)	28 Ni 58,69
5	36 Kr 83,7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,70	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 J 126,92	44 Ru 101,7
		55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La 138,92	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 —	45 Rh 106,7
6	54 X 131,3	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po (210)	85 —	76 Os 190,2
7	86 Rn 222,0	87 —	88 Ra 226,05	89 Ac (227)	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07		77 Ir 195,23

Seltene Erden

58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9
65 Tb 159,2	66 Dy 162,46	67 Ho 164,94	68 Er 167,2	69 Tu 169,4	70 Yb 173,04	71 Cp 175,0

Die Namen der Elemente ergeben sich aus der Tafel 3

O = 16

Name	Zeichen	Atomgewicht	Wertigkeit
Aluminium	Al	26,97	3
Antimon (Stibium)	Sb	121,76	3, 5
Argon	Ar	39,944	0
Arsen	As	74,91	3, 5
Barium	Ba	137,36	2
Beryllium	Be	9,013	2
Blei (Plumbum)	Pb	207,21	2, 4
Bor	B	10,82	3
Brom	Br	79,916	1
Cäsium	Cs	132,91	1
Cassiopeium	Cp	174,99	
Cerium	Ce	140,13	
Chlor	Cl	35,457	1
Chrom	Cr	52,01	2, 3, 6
Dysprosium	Dy	162,46	
Eisen (Ferrum)	Fe	55,850	2, 3
Erbium	Er	167,2	
Europium	Eu	152,0	
Fluor	F	19,000	1
Gadolinium	Gd	156,9	
Gallium	Ga	69,72	
Germanium	Ge	72,60	
Gold (Aurum)	Au	197,2	3
Hafnium	Hf	178,6	
Helium	He	4,003	0
Holmium	Ho	164,94	
Indium	In	114,76	
Iridium	Ir	193,1	
Jod	J	126,92	1
Kadmium	Cd	112,41	2
Kalium	K	39,096	1
Kalzium	Ca	40,08	2
Kobalt	Co	58,94	2, 3
Kohlenstoff (Carboneum)	C	12,010	4
Krypton	Kr	83,7	0
Kupfer (Cuprum)	Cu	63,57	1, 2
Lanthan	La	138,92	
Lithium	Li	6,940	1
Magnesium	Mg	24,32	2
Mangan	Mn	54,93	2, 3, 4, 6, 7
Molybdän	Mo	95,95	
Natrium	Na	22,997	1
Neodym	Nd	144,27	
Neon	Ne	20,183	0
Nickel	Ni	58,69	2, 3
Niob	Nb	92,91	
Osmium	Os	190,2	

Name	Zeichen	Atomgewicht	Wertigkeit
Palladium	Pd	106,7	
Phosphor	P	30,974	3, 5
Platin	Pt	195,23	4
Praseodym	Pr	140,92	
Protaktinium	Pa	231	
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200,61	1, 2
Radium	Ra	226,05	
Radon	Rn	222	
Rhodium	Rh	102,91	
Rubidium	Rb	85,48	
Ruthenium	Ru	101,7	
Samarium	Sm	150,43	
Sauerstoff (Oxygenium)	O	16,0000	2
Scandium	Sc	45,10	
Schwefel (Sulphur)	S	32,06	2, 4, 6
Selen	Se	78,96	
Silber (Argentum)	Ag	107,880	1
Silizium	Si	28,06	4
Stickstoff (Nitrogenium)	N	14,008	3, 5
Strontium	Sr	87,63	2
Tantal	Ta	180,88	
Tellur	Te	127,61	
Terbium	Tb	159,2	
Thallium	Tl	204,39	
Thorium	Th	232,12	
Thulium	Tu	169,4	
Titan	Ti	47,90	
Uran	U	238,07	
Vanadium	V	50,95	
Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1,0081	1
Wismut (Bismutum)	Bi	209,00	3
Wolfram	W	183,92	
Xenon	X	131,3	0
Ytterbium	Yb	173,04	
Yttrium	Y	88,92	
Zink	Zn	65,38	2
Zinn (Stannum)	Sn	118,70	2, 4
Zirkonium	Zr	91,22	

Bem.: Die Zahl der angegebenen Dezimalstellen läßt die Genauigkeit erkennen, mit der das betreffende Atomgewicht bekannt ist. Für die Rechnung genügt für gewöhnlich die erste Dezimale, die entsprechend abzurunden ist. Unter „Wertigkeit“ sind nur bei den wichtigeren Grundstoffen Angaben gemacht und hier auch nur die Hauptwertigkeiten angegeben.

