

LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR DIE GRUNDSCHULE

ACHTES SCHULJAHR

Lehrbuch der Chemie

für die Grundschule

8. SCHULJAHR

Mit 114 Abbildungen im Text



VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1 9 5 2

Verfaßt von Dr. Werner Göttel, Berlin,
unter Mitwirkung von Dipl.-Chem. Elfriede Brauer, Leipzig,
und Dr. Werner Renneberg, Leipzig.

Bestell-Nr. 6039 1.90 DM (1.50 bei Lieferung über die Schulen) • 1.-310. Tausend

Lizenz Nr. 203 • 1000/52 - Ald - 4/52

Satz: VEB Deutsche Graphische Werkstätten, Leipzig (III/18/97)

Druck: Werkdruckerei „Vorwärts“, Burg (Sachsen-Anhalt) (IV/3/10)

Inhalt

I. KAPITEL: Die chemischen Verbindungsgesetze	
§ 1. Das Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse	5
§ 2. Das Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse	10
§ 3. Atomgewicht und Molekulargewicht	12
§ 4. Grammatom und Grammolekül; chemische Rechnungen	14
II. KAPITEL: Der Schwefel und seine wichtigsten Verbindungen	
§ 5. Der elementare Schwefel	18
§ 6. Die Metallverbindungen des Schwefels	22
§ 7. Schwefelwasserstoff	25
§ 8. Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd	29
§ 9. Die Schwefelsäure und ihre Salze	33
§ 10. Die technische Gewinnung der Schwefelsäure	39
§ 11. Die Elektrolyse der Salzsäure, der Schwefelsäure und ihrer Salze	43
III. KAPITEL: Der Kohlenstoff und seine wichtigsten Verbindungen	
§ 12. Der elementare Kohlenstoff	52
§ 13. Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd	56
§ 14. Die Kohlensäure und ihre Salze	64
IV. KAPITEL: Stoffe des Erdbodens und ihre technische Verwendung	
§ 15. Silicium; Kieselsäure und Silicate	68
§ 16. Gesteine; Granit	70
§ 17. Glas	75
§ 18. Tonwaren — Keramik	80
§ 19. Der Kalkstein	84
§ 20. Die technische Verwendung des Kalks	88
V. KAPITEL: Die Kohlen	
§ 21. Die fossilen Kohlen	93
§ 22. Die Entgasung der Kohle	100
§ 23. Die Vergasung der Kohle; Generatorgas und Wassergas	107
§ 24. Flüssige Brennstoffe; Treibstoffe	114
§ 25. Die technische Gewinnung der Motortreibstoffe	118

VI. KAPITEL: *Eisen und Stahl*

§ 26. Vorkommen des Eisens; Eisenerze	123
§ 27. Die Gewinnung des Roheisens im Hochofen	124
§ 28. Die Veredlung des Roheisens; Stahl	129

VII. KAPITEL: *Die wichtigsten Gebrauchsmetalle*

§ 29. Allgemeine Eigenschaften und Einteilung der Metalle	134
§ 30. Kupfer	136
§ 31. Zink	140
§ 32. Zinn	142
§ 33. Blei	142
§ 34. Die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium	143

VIII. KAPITEL: *Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. Düngemittel*

§ 35. Vorkommen und Eigenschaften des elementaren Stickstoffs	146
§ 36. Die Salpetersäure und ihre Salze	148
§ 37. Ammoniak	153
§ 38. Ammoniumverbindungen	156
§ 39. Die technische Darstellung und Verwendung des Ammoniaks	159
§ 40. Die Ernährung der Pflanze: Düngung und Düngemittel	162

IX. KAPITEL: *Stoffe des Pflanzen- und Tierkörpers*

§ 41. Zucker	165
§ 42. Stärke	168
§ 43. Zellulose	171
§ 44. Alkohol	172
§ 45. Fette	174
§ 46. Eiweißstoffe	175
Atomgewichte	178
Sachwörterverzeichnis	179

Die chemischen Verbindungsgesetze

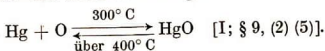
§ 1. Das Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse

(1) *Qualitative und quantitative Stoffuntersuchungen* — (2) *Quantitative Hitzespaltung von Quecksilberoxyd* — (3) *Quantitative Reduktion von Kupferoxyd* — (4) *Quantitative Synthese des Wassers* — (5) *Zusammenfassung: Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse* — (6) *Stoffgemisch und chemische Verbindung*

Um die chemische Zusammensetzung eines Stoffes zu erfahren, versucht man (1) zunächst, ihn in seine Bestandteile zu zerlegen (*Analyse*). Manche Stoffe können bereits dadurch zersetzt werden, daß man sie auf hohe Temperaturen erhitzt (*Stoffabbau durch Hitzespaltung*). Eine Zersetzung kann oft leichter herbeigeführt werden, wenn andere Stoffe auf den zu untersuchenden Stoff einwirken (*Zerlegung durch Stoffeinwirkung*) [I; § 34, (1)]¹. Allerdings erst durch die *Synthese*, das heißt durch den Aufbau des Stoffes aus seinen Bestandteilen, kann man nachweisen, daß der Stoff keine weiteren als die durch die Analyse erkannten Bestandteile enthält. Durch Analyse und Synthese erhält man einen genauen Aufschluß über die chemische Zusammensetzung eines Stoffes.

Bisher haben wir Stoffe nur qualitativ untersucht. Wir fragten, welche Elemente eine chemische Verbindung enthält. Jetzt befassen wir uns mit einer anderen Aufgabe. Wir wollen feststellen, wie diese Verbindungen mengenmäßig aus ihren Elementen aufgebaut sind, das heißt, wir wollen die quantitative Zusammensetzung einer qualitativ bekannten Verbindung ermitteln. Hierzu sind Messungen und Wägungen notwendig, die sehr sorgfältig ausgeführt werden müssen.

Das flüssige Metall Quecksilber verbindet sich, wenn es an der Luft auf etwa 300° C erhitzt wird, mit Sauerstoff zu einem roten, pulverförmigen Oxyd (HgO) [I; § 5, (6)]. Dieses Quecksilberoxyd wird bei höheren Temperaturen wieder in seine Elemente Quecksilber und Sauerstoff zerlegt:



Wir spalten eine bestimmte Menge Quecksilberoxyd durch Erhitzen und ermitteln die Mengen der dabei entstehenden Elemente Quecksilber und Sauerstoff.

Wir verschließen die Öffnung eines schwerschmelzbaren Reagenzglases mit einem Wattebausch und stellen das Leergewicht des Glases fest. Dann wägen wir eine bestimmte Menge Quecksilberoxyd darin ab. Wir erhitzen das Oxyd, bis es vollständig zersetzt ist. Dabei entweicht der freiwerdende Sauerstoff. Das bei der Zersetzungstemperatur zunächst dampfförmige Quecksilber setzt sich in kleinen Trop-

Versuch 1

¹ I bedeutet, daß der Hinweis sich auf einen Paragraphen des Lehrbuches der Chemie für die Grundschule, 7. Schuljahr, bezieht.

fen an den kühleren Teilen der Glaswand ab. Der Wattebausch verhindert, daß der spezifisch schwere Quecksilberdampf teilweise von dem entweichenden Sauerstoff mitgerissen wird. Nach vollständiger Zersetzung des Oxyds wird das abgekühlte Glas mit dem Quecksilber wieder gewogen. Wir ermitteln nun die Menge Quecksilber, die in dem eingewogenen Quecksilberoxyd enthalten war. Aus dem Gewichtsunterschied*) von Quecksilberoxyd und Quecksilber läßt sich außerdem der gewichtsmäßige Anteil des Sauerstoffs berechnen.

Beispiel einer Messung:

Glas leer	16,39 g
Glas mit Quecksilberoxyd	19,63 g
Quecksilberoxyd	3,24 g
— Quecksilber	3,00 g
Sauerstoff	0,24 g

Glas leer	16,39 g
Glas mit Quecksilber	19,39 g
Quecksilber	3,00 g

In der untersuchten Menge Quecksilberoxyd kommen auf 0,24 g Sauerstoff 3,00 g Quecksilber. Auf 1 g Sauerstoff kommen dann $\frac{3,00}{0,24} \text{ g} = 12,5 \text{ g}$ Quecksilber.

Das Gewichtsverhältnis zwischen den Elementen Sauerstoff und Quecksilber ist also 1 zu 12,5. Weitere Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

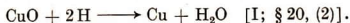
Tab. 1. Quantitative Zerlegung von **Quecksilberoxyd** (Versuch 1)

		Versuch a	Versuch b	Versuch c	Versuch d	Versuch e
(1)	Glas leer	16,39 g	19,45 g	19,62 g	21,16 g	19,41 g
(2)	Glas mit Quecksilberoxyd	19,63 g	23,38 g	24,40 g	22,92 g	21,04 g
(3)	(2) — (1) Quecksilberoxyd	3,24 g	3,93 g	4,78 g	1,76 g	1,63 g
(4)	Glas mit Quecksilber	19,39 g	23,09 g	24,04 g	22,79 g	20,92 g
(5)	(4) — (1) Quecksilber	3,00 g	3,64 g	4,42 g	1,63 g	1,51 g
(6)	(3) — (5) Sauerstoff	0,24 g	0,29 g	0,36 g	0,13 g	0,12 g
(7)	(6) zu (5) Sauerstoff zu Quecksilber	1:12,5	1:12,6	1:12,3	1:12,5	1:12,6
		Mittel 1:12,5				

*) In der Physik wird streng zwischen der *Masse* und dem *Gewicht* eines Körpers unterschieden. Wenn in der Chemie von dem „Gewicht eines Stoffes“ gesprochen wird, so ist damit eine bestimmte Stoffmenge gemeint. Diese wird wie die Masse mit der Balkenwaage ermittelt und in Gramm angegeben. Auch in den Bezeichnungen Litergewicht, Atomgewicht u. a. wird mit dem Wortteil „Gewicht“ eine Masse gekennzeichnet. In diesem Buch sind die in der chemischen Fachsprache üblichen Ausdrücke verwendet worden.

Wir bilden das Mittel der Ergebnisse von Zeile 7 und erkennen: Das Gewicht des Sauerstoffs verhält sich zu dem Gewicht des Quecksilbers wie 1 zu 12,5. In der Verbindung Quecksilberoxyd sind die Elemente Sauerstoff und Quecksilber also stets in einem bestimmten Gewichtsverhältnis enthalten. Auf 1 Gew.-T. Sauerstoff kommen immer rund 12,5 Gew.-T. Quecksilber, das heißt, 1 g Sauerstoff verbindet sich mit 12,5 g Quecksilber zu 13,5 g Quecksilberoxyd.

Das Metall Kupfer verbindet sich beim Erhitzen an der Luft mit Sauerstoff zu (3) schwarzem, pulverförmigem Kupferoxyd (CuO). Dieses Metalloxyd kann durch Wasserstoff reduziert werden. Dadurch wird es wieder in das ursprüngliche Kupfer zurückgeführt. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff, der dem Kupferoxyd entzogen wird, zu Wasser:



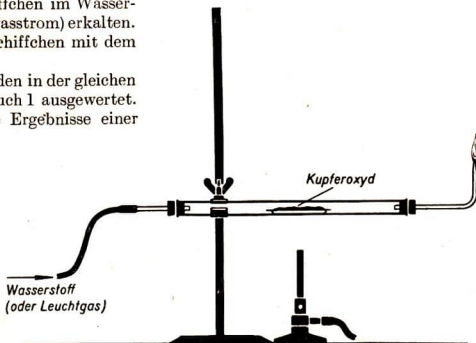
Wir führen jetzt die Reduktion von Kupferoxyd quantitativ aus.

Wir ermitteln das Leergewicht eines Porzellanschiffchens und wägen darin eine bestimmte Menge schwarzes Kupferoxyd ab. Dann legen wir das Schiffchen in eine Röhre aus schwerschmelzbarem Glas und leiten Wasserstoff oder Leuchtgas hindurch (Abb. 1). Wir führen die Knallgasprobe [I; § 18, (4)] durch und überzeugen uns, daß die Luft aus der Apparatur verdrängt ist. Daraufhin wird das Rohr erhitzt. Das schwarze Kupferoxyd wandelt sich bald unter Aufglühen in rotes, metallisches Kupfer um. An dem kühleren Teil des Rohres setzen sich Wassertröpfchen ab. Der überschüssige, bei der Reduktion nicht verbrauchte Wasserstoff (bzw. das Leuchtgas) wird verbrannt. Nach beendeter Reduktion lassen wir das Schiffchen im Wasserstoffstrom (Leuchtgasstrom) erkalten. Danach wird das Schiffchen mit dem Kupfer gewogen.

Die Messungen werden in der gleichen Weise wie bei Versuch 1 ausgewertet. Tab. 2 enthält die Ergebnisse einer Meßreihe.

Versuch 2

Abb. 1: Quantitative Reduktion von Kupferoxyd.



In einem Porzellanschiffchen wird eine bestimmte Menge Kupferoxyd eingewogen und dann im Wasserstoffstrom (oder Leuchtgas) erhitzt. Das Kupferoxyd wandelt sich unter Aufglühen in rotes Kupfer um. Dieses wird, wenn es im Wasserstoffstrom abgekühlt ist, ebenfalls gewogen. Die Gewichtsabnahme gegenüber dem eingewogenen Kupferoxyd ergibt den Sauerstoffgehalt des Kupferoxyds. Das bei der Reduktion entstehende Wasser setzt sich zum Teil als Beschlag an dem rechten, kühleren Teil des Rohres ab.

Tab. 2. Quantitative Reduktion von schwarzem Kupferoxyd
(Versuchsanordnung Abb. 1)

		Versuch a	Versuch b	Versuch c	Versuch d	Versuch e
(1)	Schiffchen leer	10,12 g	10,08 g	5,07 g	5,39 g	9,70 g
(2)	Schiffchen mit Kupferoxyd (schwarz)	11,38 g	11,57 g	5,80 g	6,81 g	10,70 g
(3)	(2)–(1) Kupferoxyd (schwarz)	1,26 g	1,49 g	0,73 g	1,42 g	1,00 g
(4)	Schiffchen mit Kupfer	11,13 g	11,28 g	5,65 g	6,52 g	10,50 g
(5)	(4)–(1) Kupfer	1,01 g	1,20 g	0,58 g	1,13 g	0,80 g
(6)	(3)–(5) Sauerstoff	0,25 g	0,29 g	0,15 g	0,29 g	0,20 g
(7)	(6) zu (5) Sauerstoff zu Kupfer	1:4,0	1:4,1	1:3,9	1:3,9	1:4,0
		Mittel 1:4,0				

Aus der Zeile 7 der Tabelle ergibt sich: Das Gewicht des Sauerstoffs verhält sich zu dem Gewicht des Kupfers wie 1 zu 4,0.

Das bedeutet: In dem schwarzen Kupferoxyd ist 1 Gew.-T. Sauerstoff stets mit rund 4 Gew.-T. Kupfer verbunden. 1 g Sauerstoff verbindet sich mit 4 g Kupfer zu 5 g Kupferoxyd.

- (4) In einem weiteren Versuch führen wir die Synthese des Wassers quantitativ aus Knallgasgemischen verschiedener Zusammensetzung aus. Wir verwenden hierzu ein einseitig geschlossenes starkwandiges Glasrohr, das mit einer Maßeinteilung versehen ist (Eudiometerrohr). Dicht unter der Kuppe sind zwei Drähte (Elektroden) eingeschmolzen, deren Spitzen einen Abstand von 1 bis 2 mm voneinander haben (Abb. 2). Das zunächst vollständig mit Wasser gefüllte Rohr wird in einen gleich hohen, mit Wasser gefüllten Standzylinder mit der Öffnung nach unten gestellt. Wir leiten pneumatisch einige Kubikzentimeter Sauerstoff ein und lesen das Volumen ab, wobei das Rohr so weit in den Zylinder gesenkt wird, daß die Wasserspiegel in beiden Gefäßen gleich hoch stehen. In gleicher Weise füllen wir danach Wasserstoff ein und bestimmen das Gesamtvolumen der Mischung. Wir ziehen hiervon das zuerst gemessene Sauerstoffvolumen ab und erhalten die Menge des zugegebenen Wasserstoffs. Das Knallgasgemisch wird durch einen elektrischen Funken gezündet, der zwischen den Elektroden mit Hilfe eines kleinen Funkeninduktors oder einer Influenzmaschine erzeugt wird. Nach der Explosion bleibt ein Gas zurück. Sein Volumen wird nach einigen Minuten, wenn das Gas wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, abgelesen. Wir prüfen das Restgas, das entweder Wasserstoff oder Sauerstoff ist, indem wir das Rohr, mit dem Daumen
- Versuch 3**

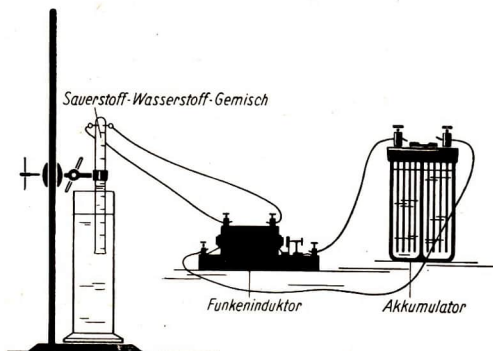


Abb. 2:
Quantitative Synthese
des Wassers.

In einem Gasmeßrohr (Eudiometerrohr) werden zuerst eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Sauerstoff und dann eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff eingefüllt. Dieses Knallgasgemisch wird durch einen Funken, der zwischen den eingeschmolzenen Platindrähten mit Hilfe eines Funkeninduktors erzeugt wird, gezündet. Zum Schluß werden die Menge und die Art des Restgases festgestellt.

verschlossen, aus dem Zylinder heben und einen glimmenden Holzspan in die freigegebene Öffnung senken. Einige Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Quantitative Synthese des **Wassers** (Versuchsanordnung Abb. 2)

Ver- such Nr.	Es wurden eingefüllt		Rest	Es haben sich verbunden	Volumenverhält- nisse der verbun- denen Gasmengen Wasser- stoff zu Sauerstoff	
	Sauer- stoff	Wasser- stoff				
1	12,2 cm ³	8,9 cm ³	7,8 cm ³ Sauerstoff	8,9 cm ³ mit 4,4 cm ³	8,9:4,4 = 2,02:1	
2	7,0 cm ³	5,5 cm ³	4,2 cm ³ Sauerstoff	5,5 cm ³ mit 2,8 cm ³	5,5:2,8 = 1,96:1	
3	7,6 cm ³	7,0 cm ³	4,1 cm ³ Sauerstoff	7,0 cm ³ mit 3,5 cm ³	7,0:3,5 = 2,00:1	
4	3,8 cm ³	14,7 cm ³	7,2 cm ³ Wasserstoff	7,5 cm ³ mit 3,8 cm ³	7,5:3,8 = 1,97:1	
5	3,6 cm ³	12,2 cm ³	4,9 cm ³ Wasserstoff	7,3 cm ³ mit 3,6 cm ³	7,3:3,6 = 2,03:1	Mittel 2,01:1

Bestimmt man den Mittelwert aus den errechneten Verhältnissen, so ergibt sich: 1 Rt Sauerstoff verbindet sich immer mit 2 Rt Wasserstoff zu Wasser unabhängig von der Zusammensetzung des Knallgasgemisches.

(Um diesen Versuch gefahrlos durchführen zu können, muß man eines der beiden Gase im Überschuß einfüllen und ferner darauf achten, daß das Reaktionsgemisch (2 Rt Wasserstoff 1 Rt Sauerstoff) nicht mehr als 15 cm³ beträgt.)

Mit Hilfe der Litergewichte – 1 Liter Sauerstoff wiegt 1,43 g, 1 Liter Wasserstoff 0,09 g – rechnen wir das Volumenverhältnis der beiden Gase in das Gewichtsverhältnis um:

Gewicht des Wasserstoffs zu Gewicht des Sauerstoffs

$$= 2 \cdot 0,09 : 1 \cdot 1,43 = 0,18 : 1,43 \approx 1 : 8.$$

Es verbindet sich also 1 Gew.-T. Wasserstoff mit etwa 8 Gew.-T. Sauerstoff. Während sich die beiden Gase in jedem beliebigen Verhältnis miteinander vermischen lassen, stehen die Verbindungen aus den beiden Gasen stets in einem bestimmten Gewichtsverhältnis zueinander.

- (5) Unsere Versuche zeigen, daß die Elemente immer in einem bestimmten festen Gewichtsverhältnis miteinander verbunden sind. Die gleiche Feststellung wurde bei allen chemischen Verbindungen gemacht. Man spricht diese allgemeine Erfahrung im Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse aus:

In jeder chemischen Verbindung stehen die darin enthaltenen Elemente immer in einem festen, unveränderlichen Gewichtsverhältnis zueinander, das unabhängig ist von den jeweiligen Ausgangsmengen.

- (6) Mit Hilfe dieses Gesetzes ist es möglich, eindeutig zwischen Gemischen und Verbindungen zu unterscheiden. Bei Stoffgemischen kann das Mengenverhältnis der Bestandteile beliebig gewählt und verändert werden. Bei jeder chemischen Verbindung hingegen hat das Mengenverhältnis einen bestimmten für die betreffende Verbindung unveränderlichen Wert.

§ 2. Das Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse

(1) Beispiele für mehrere verschiedene Verbindungen von zwei Elementen — (2) Quantitative Reduktion des roten Kupferoxyds — (3) Gelbes und rotes Bleioxyd — (4) Zusammenfassung: Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse

- (1) Wir haben bereits mehrere Beispiele dafür kennengelernt, daß zwei Elemente nicht nur eine einzige, sondern mehrere Verbindungen miteinander bilden können. Bei der Verbrennung des Schwefels entstehen zwei Oxyde, das gasförmige, stechend riechende Schwefeldioxyd (SO_2) und das bei gewöhnlicher Temperatur pulverförmige weiße Schwefeltrioxyd (SO_3) [I; § 25, (1) (2)]. Wird Eisen an der Luft erhitzt, so wandelt es sich in das schwarze Eisenoxyd (Fe_3O_4) um, das auch *Hammerschlag* genannt wird. Beim Rosten verbindet sich das Eisen langsam mit dem Luftsauerstoff zu dem braunen Eisenoxyd (Fe_2O_3) [I; § 5, (3); § 11, (1); § 19, (7)]. Vom Blei kennen wir ein gelbes Oxyd, die *Bleiglätte* (PbO), und ein rotes, sauerstoffreicheres Oxyd, die *Bleimennige* (Pb_2O_3) [I; § 5, (4); § 9, (5)].
- (2) Auch das Kupfer bildet neben dem schwarzen Kupferoxyd (CuO) noch ein rotes Oxyd (Cu_2O). Man erhält es, indem man ein Gemisch von pulverförmigem Kupfer und schwarzem Kupferoxyd unter Luftabschluß längere Zeit auf Rotglut erhitzt. Wir untersuchen den Sauerstoffgehalt des roten Kupferoxyds und vergleichen ihn mit dem des schwarzen Oxyds (Versuch 2).

Versuch 4 Eine bestimmte Menge rotes Kupferoxyd wird in einem Porzellanschiffchen abgewogen und in der gleichen Versuchsanordnung wie bei Versuch 2 (Abb. 1) mit Wasserstoff oder Leuchtgas reduziert. Unter Aufglühen wandelt sich das Oxyd in metallisches Kupfer um. Wir lassen das Kupfer im Wasserstoffstrom abkühlen und bestimmen dann sein Gewicht. Einige Messungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Quantitative Reduktion von rotem Kupferoxyd
(Versuchsanordnung Abb. 1)

		Versuch a	Versuch b	Versuch c	Versuch d	Versuch e
(1)	Schiffchen leer	4,84 g	5,06 g	5,08 g	3,81 g	4,86 g
(2)	Schiffchen mit Kupferoxyd (rot)	6,06 g	6,39 g	6,84 g	5,30 g	6,30 g
(3)	(2) — (1) Kupferoxyd rot	1,22 g	1,33 g	1,76 g	1,49 g	1,44 g
(4)	Schiffchen mit Kupfer	5,93 g	6,24 g	6,64 g	5,13 g	6,14 g
(5)	(4) — (1) Kupfer	1,09 g	1,18 g	1,56 g	1,32 g	1,28 g
(6)	(3) — (5) Sauerstoff	0,13 g	0,15 g	0,20 g	0,17 g	0,16 g
(7)	(6) zu (5) Sauerstoff zu Kupfer	1:8,4	1:7,9	1:7,8	1:7,8	1:8,0
Mittel 1:8,0						

Wir bilden das Mittel der in Zeile 7 errechneten Verhältnisse und erhalten: In dem roten Kupferoxyd ist 1 Gew.-T. Sauerstoff mit rund 8 Gew.-T. Kupfer verbunden.

Wir vergleichen die Ergebnisse der Tab. 2 und 4. Auf 1 Gew.-T. Sauerstoff kommen in dem schwarzen Kupferoxyd 4 Gew.-T. Kupfer, in dem roten Kupferoxyd 8 Gew.-T. Kupfer. Die Gewichtsmengen Kupfer, die sich mit der gleichen Gewichtsmenge Sauerstoff in dem schwarzen und in dem roten Kupferoxyd verbinden, verhalten sich zueinander wie $4:8 = 1:2$.

Die quantitative Reduktion der Bleioxyde, die ebenfalls mit der in Abb. 1 beschriebenen Versuchsanordnung ausgeführt werden kann, ergibt, daß in dem gelben Bleioxyd (*Bleiglätte*) 1 Gew.-T. Sauerstoff mit 12,94 Gew.-T. Blei, in dem roten Bleioxyd (*Mennige*) 1 Gew.-T. Sauerstoff mit 9,70 Gew.-T. Blei verbunden ist. Die in der Bleiglätte und in der Bleimennige mit der gleichen Gewichtsmenge Sauerstoff verbundenen Bleimengen verhalten sich also wie $12,94:9,70 \approx 4:3$. (3)

Diese beiden Beispiele (Kupferoxyde und Bleioxyde) zeigen, daß die Mengen der Metalle, die in den verschiedenen Kupfer- oder Bleioxyden mit der gleichen Menge Sauerstoff verbunden sind, sich wie einfache ganze Zahlen (in unseren Beispielen 1:2 bzw. 3:4) verhalten. Zu der gleichen Feststellung führten die Messungen in allen Fällen, wo aus zwei Elementen mehrere Verbindungen entstehen können. Diese Ergebnisse führten zu dem Gesetz von den vielfachen Gewichtsverhältnissen: (4)

Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen, so verhalten sich die Gewichtsmengen des einen Elements, die sich in den verschiedenen Verbindungen mit der gleichen Gewichtsmenge des anderen verbinden, wie ganze Zahlen.

§ 3. Atomgewicht und Molekulargewicht

(1) *Erklärung der chemischen Verbindungsgesetze durch die Atomlehre* — (2) *Atomgewicht* — (3) *Molekulargewicht* — (4) *Einheit des Atomgewichts* — (5) *Absolute Atomgewichte*

- (1) Wir haben bereits im 7. Schuljahr gesehen [I, § 14, (4)], daß jedes Element aus Atomen besteht. Die Atome sind die kleinsten Teile der Grundstoffe, die sich an den chemischen Umsetzungen der Stoffe beteiligen. Diese Erkenntnis wird durch die Gesetze von den festen und vielfachen Gewichtsverhältnissen bestätigt.

Reagieren zwei Elemente chemisch miteinander, so lagern sich ihre Atome zu Molekülen [I; § 14, (2)] zusammen. Diese Moleküle sind untereinander gleich. Jedes Molekül enthält die gleiche Anzahl von Atomen. Zum Beispiel enthält jedes Molekül des schwarzen Kupferoxyds ein Atom Kupfer und ein Atom Sauerstoff. Die Gewichte der beiden Elemente verhalten sich folglich in dieser Verbindung wie das Gewicht eines Kupferatoms zu dem Gewicht eines Sauerstoffatoms. Das Gewichtsverhältnis zwischen den Atomen einer Verbindung bleibt das gleiche für jede beliebige Zahl von Molekülen, also für jede beliebige Menge der Verbindung. Das ist die Aussage des Gesetzes von den festen Gewichtsverhältnissen.

Die verschiedenartigen Verbindungen zwischen zwei Elementen, z. B. Sauerstoff und Kupfer, können dadurch entstehen, daß sich ein Atom Sauerstoff unter gewissen Bedingungen mit einem Atom Kupfer oder, unter anderen Bedingungen, auch mit zwei Atomen Kupfer verbindet. Die Mengen des Elements Kupfer, die in den verschiedenen Fällen mit der gleichen Menge des Elements Sauerstoff verbunden sind, verhalten sich dann, entsprechend der Anzahl der Kupferatome, wie 1 zu 2, also wie ganze Zahlen. Wenn wir diese Überlegungen auf andere Verbindungen übertragen, so stellen wir fest, daß sich die Mengen eines Elements, die mit einer bestimmten Menge eines anderen Elements verbunden sind, wie ganze Zahlen verhalten. Das ist die Aussage des Gesetzes von den vielfachen Gewichtsverhältnissen.

In den Molekülen einer chemischen Verbindung sind die Atome der miteinander verbundenen Elemente vereinigt. Die Moleküle enthalten also mindestens zwei verschiedenartige Atome (z. B. CuO , H_2O , Fe_3O_4). Aber auch die Atome eines und desselben Elements schließen sich häufig zu Molekülen zusammen. So bestehen zum Beispiel die meisten gasförmigen Elemente, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor, aus Molekülen, von denen jedes zwei Atome des jeweiligen Elements enthält. Diese zweiatomigen Gasmoleküle werden durch die Formeln H_2 , O_2 , N_2 und Cl_2 dargestellt. H_2 bedeutet ein Molekül Wasserstoff, das aus zwei H-Atomen zusammengesetzt ist; 2H dagegen bedeutet zwei einzelne, nicht zu einem Molekül vereinigte Wasserstoffatome. Das Entsprechende gilt von den gasförmigen Elementen Sauerstoff, Stickstoff, Chlor und anderen.

Wir werden die Tatsache, daß die Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor aus zweiatomigen Molekülen bestehen, von jetzt ab auch in den chemischen Reaktionsgleichungen zum Ausdruck bringen. Beispiel: Wird das Metall Kupfer an der Luft erhitzt, so verbindet es sich mit Sauerstoff zu dem schwarzen Kupfer-(II)oxyd (CuO). Der Ansatz für die chemische Gleichung dieses Oxydationsvorganges lautet jetzt: (Ausgangsstoffe) $\text{Cu} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CuO}$ (Endstoff). Auf den beiden Seiten der Gleichung muß von jedem Element die gleiche Anzahl von Atomen stehen. 1 Atom Cu verbindet sich mit 1 Atom O zu 1 Molekül CuO . Da

jedoch der Sauerstoff nicht aus einzelnen O-Atomen, sondern aus zweiatomigen O_2 -Molekülen besteht, müssen für jedes O_2 -Molekül 2 Cu-Atome genommen werden. Aus 2 Cu-Atomen und einem O_2 -Molekül entstehen dann 2 Moleküle CuO. Die richtige Gleichung lautet folglich:



Entsprechend lautet die Gleichung für die Reduktion des Kupfer(II)oxyds (CuO) mit Wasserstoff (H_2):



Die Messungen des Versuches 3 zeigen, daß sich 1 Gew.-T. Wasserstoff mit (2) 8 Gew.-T. Sauerstoff zu Wasser verbindet. Aus der Formel H_2O folgt dann, daß das Gewicht der beiden Wasserstoffatome sich zu dem Gewicht des Sauerstoffatoms verhält wie 1 zu 8. Ein Sauerstoffatom ist also 8mal so schwer wie zwei Wasserstoffatome (d. h. wie ein Gasmolekül H_2) oder 16mal so schwer wie ein Wasserstoffatom.

In dem schwarzen Kupferoxyd (CuO) verhalten sich die Gewichte von Sauerstoff und Kupfer wie 1 zu 4 (Versuch 2). Da in jedem Molekül dieser Verbindung ein Atom Sauerstoff und ein Atom Kupfer enthalten sind, so folgt aus dem Gewichtsverhältnis, daß ein Kupferatom das vierfache Gewicht eines Sauerstoffatoms besitzt und damit $(4 \cdot 16)$ mal = 64mal soviel wiegt wie ein Wasserstoffatom.

Man sagt: *Sauerstoff hat das Atomgewicht 16, Kupfer hat das Atomgewicht 64.*

Das Atomgewicht eines Elements gibt an, wievielmals so schwer ein Atom des betreffenden Elements ist wie das Wasserstoffatom.

Das Atomgewicht gibt also nicht an, wieviel Gramm ein Atom wiegt. Es drückt vielmehr das Gewicht eines Atoms als Vielfaches von dem Gewicht des leichtesten Atoms, des Wasserstoffatoms, aus, das gleich eins gesetzt ist. Die Atomgewichte sind also Gewichte, die auf Wasserstoff als Einheit bezogen (*relativ*) sind. Ihre Werte sind Verhältniszahlen und haben daher keine Benennung.

Ein Kupferatom ist 64mal, ein Sauerstoffatom ist 16mal so schwer wie ein Wasserstoffatom. Ein Molekül des schwarzen Kupferoxyds, das aus einem Kupfer- und einem Sauerstoffatom besteht, ist dann $(64 + 16)$ mal = 80mal so schwer wie ein Wasserstoffatom. Man sagt: *Kupferoxyd hat das Molekulargewicht 80.* Allgemein gilt:

Das Molekulargewicht eines Stoffes gibt an, wievielmals so schwer ein Molekül des Stoffes ist wie ein Wasserstoffatom. Das Molekulargewicht ist gleich der Summe der Atomgewichte der in dem Molekül enthaltenen Atome.

Beispiele: Das Molekulargewicht des Wassers (H_2O) ist $2 \cdot 1 + 16 = 18$. Das schwarze Kupfer(II)oxyd (CuO) hat das Molekulargewicht $64 + 16 = 80$, das rote Kupfer(I)oxyd (Cu_2O) dagegen $2 \cdot 64 + 16 = 144$. Der Sauerstoff, der aus zweiatomigen Molekülen O_2 besteht, hat das Molekulargewicht $2 \cdot 16 = 32$. Um die Zahlenwerte der Atom- und Molekulargewichte einer bekannten Verbindung zu erhalten, müssen wir die Gewichtsverhältnisse der Elemente in dieser chemischen Verbindung und ihre Formel kennen.

- (4) Setzt man das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich eins, so ergibt sich auf Grund genauer Messungen für das Atomgewicht des Sauerstoffs der Wert 15,87. Da die Verbindungen des Sauerstoffs zahlreicher als die des Wasserstoffs sind und häufig zur Bestimmung der Atomgewichte anderer Elemente verwendet werden, hat man für das Atomgewicht des Sauerstoffs den ganzzahligen Wert 16 festgesetzt. Das genaue Atomgewicht des Wasserstoffs ist dann 1,008 statt 1. Für unsere Betrachtungen und Rechnungen genügen die auf ganze Zahlen oder auf eine Dezimale abgerundeten Atomgewichte. Tab.13 enthält die Atomgewichte der in diesem Buch erwähnten Elemente.
- (5) Die absoluten Gewichte der Atome sind ebenfalls bekannt. So beträgt zum Beispiel das Gewicht des Wasserstoffatoms

$$0,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,001\,66\text{ g.}$$

Es verhält sich zu dem 100-g-Stück unseres Gewichtssatzes wie dieses zum Gewicht der Erdkugel. Dem sehr kleinen Gewicht eines Atoms entspricht auch seine geringe Größe. Der Durchmesser liegt in der Größenordnung von etwa 0,00000001 cm. Für die chemischen Rechnungen werden nicht die absoluten, sondern die relativen Atomgewichte verwendet.

§ 4. Grammatom und Grammolekül; chemische Rechnungen

(1) *Die Begriffe Grammatom und Grammolekül* — (2) *Erweiterte Bedeutung der Atom- und Formelzeichen und* — (3) *der chemischen Gleichungen* — (4) *Stöchiometrische Rechnungen* — (5) *Beispiele*

- (1) Die Gewichte von je einem Atom Wasserstoff (H), Sauerstoff (O) und Kupfer (Cu) und einem Molekül Kupfer(II)oxyd (CuO) verhalten sich wie 1 zu 16 zu 64 zu 80 [§ 3, (2) (3)]. Dieses Gewichtsverhältnis bleibt das gleiche, wenn statt je eines Atoms H, O, Cu bzw. eines Moleküls CuO von jeder Teilchenart ein beliebiges Vielfaches vorhanden ist. Wägen wir umgekehrt von den Elementen Wasserstoff, Sauerstoff, Kupfer und der Verbindung Kupferoxyd solche Menge ab, deren Gewichte sich wie 1 zu 16 zu 64 zu 80 verhalten, so enthalten die einander entsprechenden Stoffmengen der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Kupfer die gleiche Anzahl von H-Atomen bzw. O-Atomen bzw. Cu-Atomen. Diese Atomzahl ist gleich der Anzahl CuO -Moleküle in der entsprechenden Menge Kupferoxyd. Das bedeutet insbesondere, daß in 1 g Wasserstoff genau soviel H-Atome vorhanden sind wie in 16 g Sauerstoff O-Atome oder in 64 g Kupfer Cu-Atome bzw. in 80 g Kupfer(II)oxyd CuO -Moleküle.

Die Anzahl Gramm eines Elements, die gleich seinem Atomgewicht ist, bezeichnet man als ein Grammatom dieses Elements; entsprechend nennt man die Menge in Gramm, die das Molekulargewicht einer Verbindung angibt, ein Grammolekül oder kurz ein Mol.

In jedem Grammatom eines beliebigen Elements ist die gleiche Anzahl von Atomen enthalten; diese ist gleich der Anzahl der Moleküle in einem Mol irgendeiner chemischen Verbindung.

- (2) Die in der Chemie verwendeten Zeichen für die Elemente und Formeln für die Verbindungen erhalten jetzt eine weitere Bedeutung. Jedes Atomzeichen stellt

gleichzeitig ein Grammatom des betreffenden Elementes und jede Formel ein Grammolekül oder ein Mol der jeweiligen Verbindung dar.

Das Zeichen O ist also erstens die Abkürzung für das Element Sauerstoff; zweitens bedeutet es ein Atom Sauerstoff und drittens, in Verbindung mit dem Atomgewicht, ein Grammatom, also 16 g Sauerstoff.

Die Formel O_2 bedeutet erstens allgemein das Element Sauerstoff, zweitens ein Molekül Sauerstoff, das aus zwei Atomen Sauerstoff besteht, und drittens, in Verbindung mit dem Atomgewicht, ein Mol (32 g) Sauerstoff.

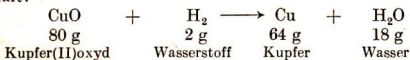
Entsprechend stellt die Formel CuO erstens die Abkürzung für die Verbindung Kupfer(II)oxyd, zweitens ein Molekül Kupfer(II)oxyd und drittens, in Verbindung mit den Atomgewichten, ein Mol (80 g) Kupfer(II)oxyd dar.

Auch die chemischen Gleichungen erhalten durch diese Festsetzung einen weiteren (3) Sinn. Die Reaktionsgleichung



gibt die Reduktion des Kupfer(II)oxyds mit Wasserstoff wieder, wobei das Metall Kupfer und das Oxyd Wasser entstehen. Sie besagt, daß sich ein Molekül Kupfer(II)oxyd mit zwei Atomen Wasserstoff umsetzt und daß dabei ein Atom Kupfer und ein Molekül Wasser gebildet werden.

Die Gleichung drückt nach dem, was wir soeben festgesetzt haben, weiterhin aus, daß ein Mol Kupferoxyd (80 g) mit zwei Grammatomen Wasserstoff ($2 \cdot 1$ g) reagiert und daß man dabei ein Grammatom Kupfer (64 g) und ein Mol Wasser (18 g) erhält:



Dadurch kann man bereits aus der Reaktionsgleichung die Mengenverhältnisse (4) ablesen, in denen die Ausgangsstoffe aufeinander einwirken und in denen sich die Endstoffe bilden. Die Mengen Wasserstoff und Kupferoxyd, die miteinander reagieren, stehen im Gewichtsverhältnis 2 zu 80, das heißt, wenn 80 g CuO vollständig durch Wasserstoff zu Kupfer reduziert werden, dann werden 2 g Wasserstoff benötigt. Will man nun zum Beispiel 25,6 g CuO vollständig durch Wasserstoff reduzieren, so braucht man eine kleinere Menge Wasserstoff. Wir bezeichnen diese Menge mit x g und erhalten mit Hilfe des Dreisatzes:

Um 80 g CuO vollständig zu reduzieren, braucht man 2 g Wasserstoff
 „ 25,6 g CuO „ „ „ „ „ „ x g „

$$x = \frac{2 \cdot 25,6}{80} = 0,64.$$

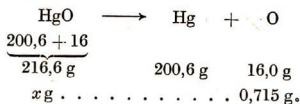
Wir benötigen also 0,64 g Wasserstoff, um 25,6 g CuO vollständig zu reduzieren. Man kann auf diese Weise aus jeder chemischen Gleichung mit Hilfe der Atom- und Molekulargewichte die Stoffmengen berechnen, die bei einer chemischen Umsetzung verbraucht und erhalten werden. Derartige Berechnungen nennt man *stöchiometrische Rechnungen*.

Wir führen noch weitere Beispiele an, in denen Mengenverhältnisse mit Hilfe (5) der Reaktionsgleichungen ermittelt werden (es werden die in der Tab. 13 angeführten Atomgewichte verwendet):

1. Wieviel Gramm Quecksilberoxyd müssen zersetzt werden, damit 500 cm^3 Sauerstoff hergestellt werden können?

$$500 \text{ cm}^3 = 0,5 \text{ l Sauerstoff wiegen } 0,5 \cdot 1,429 \text{ g} = 0,715 \text{ g.}$$

Die Umsetzungsgleichung lautet:



Mit Hilfe der Dreisatzrechnung erhalten wir:

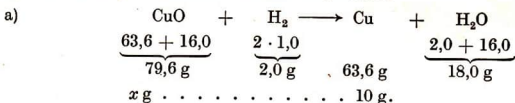
$$x = \frac{216,6 \cdot 0,715}{16,0} = 9,68.$$

Damit 500 cm^3 Sauerstoff hergestellt werden können, müssen 9,68 g Quecksilberoxyd zersetzt werden.

2. Es sollen 10 g reines pulverförmiges Kupfer durch Reduktion von Kupfer(II)-oxyd mit Wasserstoff hergestellt werden.

a) Wieviel Gramm Kupferoxyd müssen eingewogen werden?

b) Wieviel Liter Wasserstoff werden verbraucht?



Mit Hilfe der Dreisatzrechnung erhalten wir:

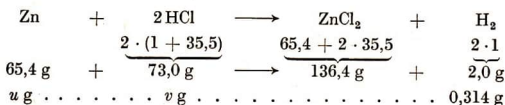
$$\text{a) } x = \frac{79,6 \cdot 10}{63,6} = 12,52,$$

$$\text{b) } y = \frac{2,0 \cdot 10}{63,6} = 0,314.$$

Also: a) Um 10 g Kupfer aus Cu(II)oxyd herzustellen, benötigt man 12,52 g Kupfer(II)oxyd.

b) Bei der Reduktion werden 0,314 g Wasserstoff verbraucht. Da 1 Liter Wasserstoff 0,09 g wiegt, sind 0,314 g Wasserstoff gleich $0,314 : 0,09$ Liter Wasserstoff, und das sind 3,5 Liter Wasserstoff.

c) Die unter b) berechnete Wasserstoffmenge soll aus Zink und Salzsäure hergestellt werden. Wieviel Zink und wieviel Salzsäure sind erforderlich? Wir schreiben die Umsetzungsgleichung mit den Atom- und Molekulargewichten der beteiligten Stoffe hin:



Wie oben errechnet man:

$$u = \frac{0,314 \cdot 65,4}{2,0} = 10,3$$

und

$$v = \frac{0,314 \cdot 73,0}{2,0} = 11,5.$$

Man benötigt also 10,3 g Zink und 11,5 g Chlorwasserstoff.

d) Wieviel Gramm einer 20%igen Salzsäure werden benötigt, wenn man mit den Stoffmengen der Aufgabe e) Wasserstoff aus Zink und Salzsäure herstellen will?

20 g Chlorwasserstoff sind in 100 g der Säure enthalten,

11,5 g Chlorwasserstoff sind in w g der Säure enthalten.

$$w = \frac{100 \cdot 11,5}{20} = 57,5.$$

Wir benötigen 57,5 g der 20%igen Salzsäure.

Aus 10,3 g Zink und 57,5 g der 20%igen Salzsäure würde man gerade die für die Reduktion notwendige Menge Wasserstoffgas erhalten. Es ist jedoch zu bedenken, daß in der Versuchsanordnung der Abb. 1 nur ein geringer Teil des durchströmenden Wasserstoffs für die Reduktion selbst verbraucht wird. Es ist daher ein Vielfaches der stöchiometrisch berechneten Stoffmengen bereitzustellen.

Bei unseren Versuchen werden die rechnerisch ermittelten Ergebnisse nur angenähert erreicht. Diese Annäherung ist um so besser, je sorgfältiger der Versuch und die Messungen ausgeführt werden. Sie ist aber auch von physikalischen und chemischen Tatsachen abhängig, die wir später noch behandeln werden.

Der Schwefel und seine wichtigsten Verbindungen

§ 5. Der elementare Schwefel

(1) *Allgemeine Eigenschaften* — (2) *Dichte* — (3) *Schmelzpunkt* — (4) *Schmelzen und Sieden* — (5) *Sublimation* — (6) *Kristallisation aus der Schmelze* — (7) *Löslichkeit des Schwefels* — (8) *Rhombischer und monokliner Schwefel* — (9) *Plastischer Schwefel* — (10) *Entzündungstemperatur; Verbrennungsprodukt* — (11) *Zusammenstellung der Eigenschaften* — (12) *Natürliche Vorkommen des elementaren Schwefels und seine Gewinnung* — (13) *Vorkommen von gebundenem Schwefel* — (14) *Industrielle Verwendung*

- (1) Das Element Schwefel ist ein fester Stoff. Es wird für industrielle Zwecke in die Form von groben Brocken oder von *Stangenschwefel* gebracht. Die feinverteilte pulverige Form des Elementes wird als *Schwefelblume* bezeichnet. Wir untersuchen die Eigenschaften des elementaren Schwefels.

Reiner Schwefel sieht hellgelb aus und ist geruch- und geschmacklos. Die kompakten Stücke sind spröde und lassen sich in der Reibschale leicht zu einem Pulver zerstoßen.

- Versuch 5** (2) Zur Bestimmung der Dichte wägen wir einige größere Brocken oder Stücke Stangenschwefel ab und legen sie in einen Meßzylinder, der eine bestimmte Wassermenge enthält. Der Anstieg der Flüssigkeit zeigt das Volumen des eingeworfenen festen Stoffes an.

Beispiel einer Messung: Ein Stück Stangenschwefel von 42,4 g verdrängt 21 cm³ Wasser; daraus ergibt sich die Dichte des Schwefels zu $\frac{42,4 \text{ g}}{21 \text{ cm}^3} \approx 2,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Genaue Messungen haben ergeben, daß die Dichte des Schwefels 2,056 g/cm³ beträgt.

- Versuch 6** (3) Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, füllen wir ein möglichst enges, einseitig zugeschmolzenes Glasrohr etwa 1 cm hoch mit feinpulverisiertem Schwefel. Das Röhrchen wird an einem

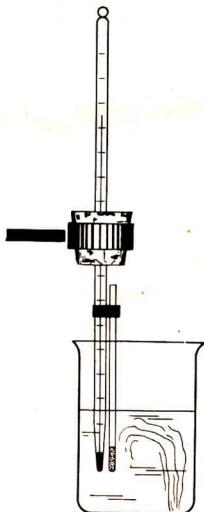


Abb. 3: Bestimmung des Schmelzpunktes des Schwefels.

Ein enges Glasröhrchen mit festem, pulverisiertem Schwefel wird an einem Thermometer befestigt und im Ölbad langsam erwärmt. Man beobachtet mit einer Lupe, bei welcher Temperatur t_1 das undurchsichtige Pulver in die durchsichtige Schmelze übergeht. Man läßt dann abkühlen und stellt fest, bei welcher Temperatur t_2 die Schmelze wieder erstarrt. Der Schmelzpunkt t ist das Mittel $\frac{t_1 + t_2}{2}$ der beiden abgelesenen Temperaturen.



Thermometer befestigt und mit diesem in ein Becherglas mit Paraffinöl getaucht (Abb. 3). Das Öl wird langsam mit einer kleinen Flamme erhitzt, die unter die Randzone des Becherglases gestellt wird. Wir lesen die Temperatur ab, bei welcher der feste Schwefel flüssig wird. Das undurchsichtige Pulver wandelt sich in eine durchsichtige Flüssigkeit um. Die Flamme wird entfernt. Das Paraffinöl kühlt langsam ab. Nach einiger Zeit erstarrt die klare Schmelze und wird dadurch wieder undurchsichtig. Wir lesen die Temperatur ab, bei der die Trübung der Schmelze einsetzt. Das Mittel aus beiden Ablesungen gibt den Schmelzpunkt des Schwefels an. Für die Beobachtung des Schmelzens und Erstarrens wird eine Lupe benutzt. Beispiel einer Messung:

Beginn der Verflüssigung $t_1 = 122^\circ \text{C}$, Trübung der Schmelze beim Erstarren $t_2 = 106^\circ \text{C}$;

Schmelzpunkt $\frac{t_1 + t_2}{2} = 114^\circ \text{C}$. (Der genaue Schmelzpunkt liegt bei 113°C .)

Wir füllen ein Reagenzglas zur Hälfte mit etwa erbsengroßen Schwefelstückchen (4) und erhitzen unter ständigem Schütteln mit klein eingestellter Flamme. Der Schwefel beginnt zu schmelzen. Die Schmelze ist zunächst honiggelb. Eine Zeitlang beobachten wir Schwefel in festem und flüssigem Zustand nebeneinander; der Anteil der Flüssigkeit wird immer größer, bis schließlich der gesamte Inhalt des Glases flüssig geworden ist. Die Farbe der Schmelze ist jetzt dunkelgelb bis hellbraun. **Versuch 7**

Wir erhitzen unter Schütteln vorsichtig weiter und entfernen das Glas von Zeit zu Zeit von der Flamme. Mit steigender Temperatur wird die Schmelze allmählich dunkelbraun und so zähflüssig, daß man das Reagenzglas mit der Mündung nach unten halten kann, ohne daß die Schmelze herausfließt. Die Temperatur beträgt jetzt etwa 200°C . Oberhalb 250°C nimmt die Zähigkeit weiter ab, und bei 400°C ist die Schmelze wieder dünnflüssig. Bei 445°C siedet der Schwefel. Es entweicht ein rotbrauner Dampf.

Wir setzen ein zweites Reagenzglas mit der Öffnung auf die Mündung des Glases (5) mit dem siedenden Schwefel. Die Innenwand des aufgesetzten kalten Glases überzieht sich mit einer Schicht von sehr fein verteiltem hellgelbem Schwefel, der *Schwefelblume* oder *Schwefelblüte*. Bei schneller Abkühlung geht der dampfförmige Schwefel sofort in den festen Zustand über, ohne vorher flüssig zu werden. Man bezeichnet den unmittelbaren Übergang aus dem dampfförmigen in den festen Aggregatzustand als Sublimation. Wird der Schwefeldampf dagegen langsam abgekühlt, so verdichtet er sich zunächst zu einer schwarzbraunen Schmelze, die allmählich wieder zu gelbem Schwefel erstarrt. **Versuch 8**

Wir schmelzen etwa 30 g Schwefel in einem Tontiegel (oder in einem größeren Porzellantiegel oder in einem kleinen Becherglas) und lassen abkühlen, bis sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht von festem Schwefel gebildet hat. Dann durchstoßen wir die Rinde schnell mit einem Holzstab und lassen den im Innern noch flüssigen Schwefel ausfließen. An der Wandung und auf dem Boden des Hohlraumes bilden sich zahlreiche dünne, nadelförmige Schwefelkristalle (Abb. 4a). Wir erkennen mit einer Lupe, daß die Nadeln zunächst fast farblos und durchsichtig sind. Nach einigen Tagen indessen sind die Kristalle undurchsichtig geworden und von vielen kleinen Rissen durchsetzt. **Versuch 9**

Wir untersuchen die Löslichkeit des Schwefels. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Äther) ist der Schwefel unlöslich. Er löst sich dagegen (7)

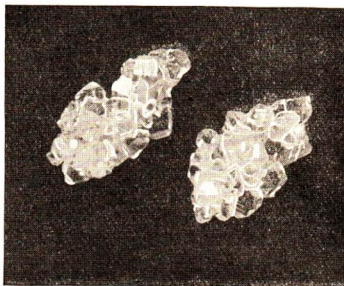
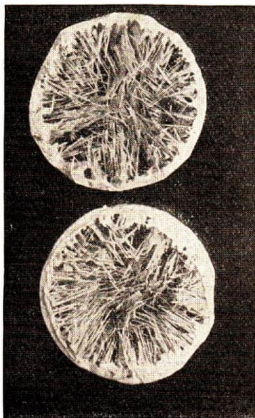


Abb. 4: Schwefelkristalle.

- a) Aus geschmolzenem Schwefel entstehen beim Erstarren lange, nadelförmige Kristalle (Versuch 9);
 b) beim langsamen Eindunsten einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bilden sich Kristalle, welche die Form von Doppelpyramiden mit rhombischer Grundfläche haben (Versuch 10).

Vorsicht! leicht in Schwefelkohlenstoff, einer farblosen, unangenehm riechenden und giftigen Flüssigkeit. (Vorsicht! Schwefelkohlenstoff verdampft leicht und ist sehr feuergefährlich.)

Versuch 10 (8) Wir schütteln eine Messerspitze pulverisierten Schwefels in einem Reagenzglas mit einigen Kubikzentimetern Schwefelkohlenstoff. Falls die Lösung nicht ganz klar ist, wird sie filtriert. Wir lassen die Lösung in einer flachen Schale, die mit einem Blatt Filtrierpapier zugedeckt wird, langsam verdunsten. Es scheiden sich kleine Kristalle aus, welche die Form von Doppelpyramiden mit rhombischer Grundfläche besitzen und deshalb *rhombischer Schwefel* genannt werden (Abb. 4b).

Beim Eindunsten der Lösung erhält man Schwefelkristalle von anderer Gestalt als bei der Kristallisation der Schmelze. Die nadelförmigen Kristalle, die als *monokliner Schwefel* bezeichnet werden (Abb. 4a), entstehen nur bei höherer Temperatur. Unterhalb 96°C bilden sich innerhalb der Nadeln, die ihre äußere Form beibehalten, viele kleine rhombische Kristalle, wodurch die zuerst durchsichtigen Nadeln trübe und rissig werden.

Versuch 11 (9) Wir erhitzen Schwefel in einem Reagenzglas bis kurz vor dem Siedepunkt und gießen die Schmelze schnell in kaltes Wasser. Der Schwefel erstarrt nicht, sondern bildet eine braungelbe, dehnbare, zäh-elastische Masse, die als *plastischer Schwefel* bezeichnet wird, aber nur kurze Zeit haltbar ist. Der plastische Schwefel wird wieder fest und spröde.

In der Übersicht sind die wichtigsten Eigenschaften der bei unseren Versuchen beobachteten Formarten des Schwefels noch einmal zusammengestellt:

Tab. 5.

Formart	Kristallform	Farbe	Dichte	Entstehung und Eigenschaften
Rhombischer Schwefel	Doppelpyramiden	gelb	2,07	löslich in Schwefelkohlenstoff; kristallisiert bei Eindunsten von Lösungen und aus monoklinem Schwefel unterhalb 95,6° C
Monokliner Schwefel	Nadelförmige Kristalle	fast farblos	1,96	kristallisiert aus geschmolzenem Schwefel oberhalb 95,6° C
Plastischer Schwefel	Nicht kristallisiert (amorph)	braun	1,92	entsteht durch plötzliche Abkühlung von geschmolzenem Schwefel; elastisch, dehnbar, zum Teil löslich in Schwefelkohlenstoff, wird nach kurzer Zeit fest und spröde

Wir erhitzen einige Schwefelstücke in einer offenen Porzellanschale. Der geschmolzene Schwefel entzündet sich bei 250° C, obwohl er nicht mit der Flamme in Berührung kommt, und verbrennt mit blauer Flamme. Das gasförmige Verbrennungsprodukt, das Schwefeldioxyd (SO_2), ist an seinem stechenden und reizenden Geruch leicht erkennbar. Es verbindet sich mit Wasser zu schwefliger Säure, welche Lackmusfarbstoff rötet (saure Reaktion) [1; § 25, (1) bis (3)].

(10)

Versuch 12

Der Versuch 7 zeigt, daß es von der Temperatur abhängt, ob die Schmelze gelb und dünnflüssig, dunkelbraun und zähe oder schließlich dunkelbraun und dünn ist. Unterhalb 96° C ist die rhombische Kristallform beständig, oberhalb dieser Temperatur dagegen die monokline (Versuche 9 und 10). Der Schwefel existiert also in verschiedenen festen und flüssigen Formen. Die Temperatur bedingt die jeweils beständige Zustandsform. Die Beispiele lassen einen Zusammenhang zwischen Zustandsform und Zustandsbedingungen (Temperatur) erkennen.

(11)

Bei der Abkühlung des Schwefeldampfes kommt es auf die Zeitdauer an, ob der flüssige Zustand durchlaufen wird, oder ob er übersprungen wird (Versuch 8). Eine ähnliche Rolle spielt die Geschwindigkeit der Abkühlung beim Übergang der Schmelze in den festen Zustand. Wenn diese langsam erkaltet, bildet sich monokliner Schwefel (Versuch 9). Kühlt man jedoch die höher erhitzte Schmelze rasch ab, so entsteht der plastische Schwefel (Versuch 11). Diese Beispiele zeigen, daß zwischen dem Verlauf eines Prozesses und den Versuchsbedingungen ein enger Zusammenhang besteht.

Man muß daher jede Erscheinungsform des Stoffes (der Materie) ebenso wie jeden chemischen Vorgang stets im Zusammenhang mit den Versuchsbedingungen betrachten.

Aus dem Versuch 7 geht hervor, daß sich die Eigenschaften des flüssigen Schwefels mit der Temperatur entscheidend ändern. Das gleiche gilt für den festen Schwefel.

Wir erkennen, daß durch Veränderungen in der Temperatur Eigenschaften des Stoffes geändert werden. So ändern sich beim Schwefel mit der Temperatur Farbe, Zähigkeit und Kristallform, das heißt, daß quantitative Veränderungen (Temperatur) qualitative Veränderungen (Farbe, Zähigkeit, Kristallform) hervorbringen [§ 3, (1a)].

- (12) In der Natur kommt gediegener, elementarer Schwefel in vulkanischen Gegenden vor. In den Kratern erloschener und tätiger Vulkane scheidet er sich häufig aus vulkanischen Gasen und Dämpfen ab. Ausgedehnte Schwefellager findet man in der Sowjetunion (Usbekische SSR, Kaukasus, Karakum), in Sizilien, Nordamerika (Louisiana und Texas) und Japan. Häufig ist der Schwefel an der Erdoberfläche im Gestein verteilt. Das schwefelhaltige Gestein wird in einfachen Öfen erhitzt, wobei der Schwefel herausgeschmilzt, indem er zum Sieden erhitzt und verdampft wird. Wird hierbei der Dampf langsam abgekühlt, so erhält man geschmolzenen Schwefel, der in die Form von Stangen oder Blöcken gegossen wird. Bei schneller Abkühlung sublimiert der Schwefeldampf und bildet die sehr feinpulverige Schwefelblume. Oft lagert das schwefelhaltige Gestein in Tiefen bis zu 200 m unter der Erde. Da eine Schwimmsandschicht den bergmännischen Abbau unmöglich macht, wird der Schwefel durch überhitzten Wasserdampf (175° C) unterirdisch geschmolzen und durch Druckluft flüssig nach oben gepreßt. Hier läßt man den Schwefel, der bereits einen hohen Reinheitsgrad besitzt, in Holzkästen zu großen Blöcken erstarren.
- (13) Der Schwefel kommt in der Natur auch gebunden an Metalle und in Salzen vor. Schwefel ist ferner ein Bestandteil mancher Eiweißstoffe und findet sich daher im pflanzlichen und tierischen Organismus. Die aus pflanzlichen Stoffen entstandene Steinkohle enthält durchschnittlich 1 bis 1,5% Schwefel. Dieser in der Kohle vorkommende Schwefel hat für Deutschland, das keine natürlichen Schwefellager besitzt, große Bedeutung. Den schwefelhaltigen, aus der Kohle erzeugten Industriegasen kann der Schwefel nach verschiedenen Verfahren entzogen und dadurch nutzbar gemacht werden [§ 7, (7)].
- (14) Schwefel wird in der Kautschukindustrie zum Vulkanisieren des Rohgummis gebraucht. Durch Zugabe von 10% Schwefel zu der erhitzten klebrigen Kautschukmasse entsteht Weichgummi. Hartgummi erfordert etwa 30% Schwefelzusatz. Schwefelverbrauchende Betriebe sind ferner die Kunstseide- und die Zellwollefabriken und die Betriebe der Schwefelfarbstoffindustrie. Ferner wird der Schwefel zur Bekämpfung von Schädlingen und Pflanzenkrankheiten im Wein- und Gartenbau verwandt. In den Brauereien, Kellereien und im Haushalt wird Schwefel, meist in Form von Schwefelfäden, zum Ausschweffeln von Fässern und Einmachgefäßen benötigt. Das bei der Verbrennung des Schwefels entstehende Schwefeldioxyd wirkt keimtötend.

§ 6. Die Metallverbindungen des Schwefels

(1) *Versuche mit einem Eisen-Schwefel-Gemisch* — (2) *Umsetzung von Kupfer mit Schwefeldampf* — (3) *Zink und Schwefel* — (4) *Blei und Schwefel* — (5) *Einwirkung von gelöstem Schwefel auf Metalle* — (6) *Zusammenfassung* — (7) *Sulfidmineralien: Einteilung und äußere Kennzeichen* — (8) *Chemische Untersuchung der sulfidischen Erze*

- (1) Wir untersuchen das chemische Verhalten des Schwefels gegenüber verschiedenen Metallen.

Versuch 13 Wir verreiben 4 Gew.-T. feinpulverisierten Schwefel mit 7 Gew.-T. Eisenpulver so lange in einer Reibschale miteinander, bis wir ein gleichmäßig grüngaues

Pulver erhalten, das dem bloßen Auge wie ein einheitlicher Stoff erscheint. Mit einer starken Lupe oder unter dem Mikroskop erkennen wir jedoch deutlich Schwefel- und Eisenteilchen nebeneinander und sehen, daß nur ein Gemenge der beiden Elemente vorliegt.

Wir füllen ein Reagenzglas zu etwa drei Viertel mit Wasser und geben etwas Brenns-
spiritus zu. Darauf setzen wir eine Probe der im Versuch 13 erhaltenen Mischung
zu, schütteln kräftig und lassen dann ruhig stehen. Das Eisen setzt sich zum
großen Teil auf dem Boden ab, während die Hauptmenge des Schwefels als *Schaum*
auf der Wasseroberfläche schwimmt. Versuch 14

Wir berühren eine andere Probe des Gemenges mit einem Hufeisenmagneten und
erschüttern den daran haftenden Eisenbart durch leichtes Klopfen, damit der mit-
gerissene Schwefel wieder abfällt. In beiden Versuchen (14 und 15) werden die
Bestandteile des Gemisches nur unvollständig voneinander getrennt. Versuch 15

Wir schütteln eine weitere Probe des Gemenges im Reagenzglas mit einigen Kubik-
zentimetern Schwefelkohlenstoff und filtrieren. Der Schwefel wird diesmal
vollständig aus dem Gemenge herausgelöst und beim Eindunsten des Filtrats
rein wieder erhalten. Das Eisen bleibt als Rückstand auf dem Filter. Versuch 16

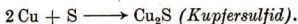
Übergießt man das Gemenge von Eisen und Schwefel im Reagenzglas mit ver-
dünnter Salzsäure, so wird das Eisen unter Wasserstoffentwicklung zu Eisenchlorid
gelöst [I; § 36, (7)]. Der Schwefel wird von der Säure nicht angegriffen und kann
durch Filtrieren abgetrennt werden. Versuch 17

Wir spannen ein 3 bis 4 cm hoch mit dem Eisen-Schwefel-Gemisch gefülltes
Reagenzglas schräg in ein Stativ, stellen eine Eisen- oder Porzellanschale darunter
und erhitzen den Boden des Glases kräftig mit der heißen Flamme, bis der Inhalt
hell aufglüht. Die Feuererscheinung pflanzt sich ohne weitere Erwärmung durch
das Gemisch fort. In der erkalteten dunkelgrauen Masse sind die Ausgangsstoffe
nicht mehr einzeln und getrennt festzustellen. Aus dem Gemenge von Eisen und
Schwefel ist eine chemische Verbindung der beiden Elemente, das Schwefel-
eisen oder Eisensulfid, entstanden: Versuch 18

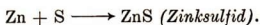


Wir heben diese Verbindung für spätere Versuche (30 und 31) auf.

Wir erhitzen in einem Reagenzglas etwa 4 g Schwefel zum Sieden und halten mit
der Tiegelszange ein dünnes, schwach erwärmtes Kupferblech in den aufsteigenden
Schwefeldampf. Unter Aufglühen verbindet sich das Kupfer mit dem Schwefel
zu blauschwarzem, bröckligem Schwefelkupfer oder Kupfersulfid: Versuch 19



Wir verreiben 2 Gew.-T. Zink mit 1 Gew.-T. pulverisiertem Schwefel und bringen
das Gemenge in kleinen Teilen auf ein zum Glühen erhitztes Eisenblech. Mit heller
Feuererscheinung wandelt sich das Gemisch der beiden Elemente in lockeres,
gelbweißes Zinksulfid um: Versuch 20



- Versuch 21** (4) In einem bedeckten Porzellantiegel wird ein Gemenge von 1 Gew.-T. Bleipulver mit 7 Gew.-T. Schwefelpulver zum Glühen erhitzt. Es entsteht schwarzes Bleisulfid:



- Versuch 22** (5) Wir bringen einige Tropfen einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf ein blankes Kupferblech. Wenn das Lösungsmittel verdunstet ist, bleibt ein schwarzer Fleck von Kupfersulfid (Cu_2S) zurück.

- (6) Die Versuche zeigen:

Schwefel bildet mit Metallen Verbindungen, die Sulfide genannt werden.

Die Metallsulfide entstehen durch Erhitzen von Gemengen der Metalle mit festem Schwefel oder bei der Einwirkung von siedendem Schwefel oder Schwefeldampf auf Metalle. Auch gelöster Schwefel führt manche Metalle in Sulfide über. In den Metallverbindungen ist der Schwefel zweiwertig.

- (7) Verbindungen des Schwefels mit Metallen sind in der Erdrinde weit verbreitet und bilden zum Teil große Lager. Die natürlich vorkommenden Metallsulfide bezeichnet man als Sulfidminerale, Schwefelerze oder sulfidische Erze. Man unterscheidet Blenden, Glanze und Kiese.

Blenden haben ein glasiges, oft unmetallisches Aussehen. Zu ihnen gehören zum Beispiel die gelbbraune bis schwarzbraune Zinkblende, die teilweise glasartig glänzende Kristalle bildet, und der rote Zinnober, ein Quecksilbererz.

Glanze sehen metallisch, grau bis silberartig glänzend aus. Das wichtigste Erz dieser Art ist der Bleiglanz, der häufig grau glänzende würfelförmige Kristalle bildet.

Die Kiese sind helle, messing- oder bronzefarbene, metallisch aussehende Mineralien. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind der Eisenkies oder Pyrit¹⁾ (auch Schwefelkies genannt) und der Kupferkies. Den Eisenkies findet man oft in schön ausgebildeten messinggelben oder goldgelb glänzenden würfelförmigen Kristallen. Der Kupferkies ist bronzegelb, zeigt meist bunte Anlauffarben und keine ausgebildeten Kristalle.

Kiese, Glanze und Blenden sind häufig bereits an ihren auffallenden äußeren Merkmalen (Farbe, Glanz, Kristallform) zu erkennen. Ein weiteres Kennzeichen ist der *Strich*, den die Mineralien beim Reiben auf einer rauen Porzellanfläche ergeben.

- Versuch 23** Bleiglanz und Eisenkies erzeugen einen schwarzen, Kupferkies einen grün-schwarzen Strich; die Zinkblende hinterläßt einen gelbweißen, der Zinnober einen roten Strich.

- (8) Über die chemischen Bestandteile der sulfidischen Erze geben die folgenden Versuche Aufschluß:

- Versuch 24** Wir erhitzen Proben der feingepulverten Mineralien Zinkblende, Bleiglanz und Eisenkies in je einem beiderseitig offenen Glasröhrchen (10 cm lang, 10 mm weit), das schräg in ein Stativ eingespannt wird. Bei allen drei Stoffen entweicht aus der oberen Öffnung des Röhrchens Schwefeldioxyd, das wir an seinem stechenden Geruch erkennen. An der kalten Wandung schlägt sich meist etwas Schwefel nieder. Der Versuch zeigt: Die drei Mineralien sind Schwefelverbindungen.

1) Der Name Pyrit bedeutet Feuerstein. Schlägt man mit einem Hammer an einem Stück Eisenkies entlang, so sprühen Funken ab.

Wir blasen mit einem Lötrohr einen schwachen Luftstrom schräg nach unten und richten die Stichflamme auf ein Bleiglanz Korn, das in einer Mulde auf einem Stück Holzkohle liegt (Abb. 5).

Um das Korn herum entsteht auf der Kohle ein gelbbrauner Beschlag von Bleioxyd (PbO) und schließlich ein Bleikügelchen. Bleiglanz ist Bleisulfid (PbS).

In der gleichen Weise wird ein Korn Eisenkies auf Holzkohle vor dem Lötrohr erhitzt. Wir erhalten ein Kügelchen, das von einem Magneten angezogen wird, also eisenhaltig ist.

Wir erhitzen einige Körnchen Eisenkies im Reagenzglas. An den kühleren Teilen der Wand setzt sich Schwefel ab, während sich das glänzende Mineral in schwarzbraunes Eisensulfid umwandelt. Das in Versuch 18 hergestellte Eisensulfid, das in einem Parallelversuch im Glühröhrchen erhitzt wird, verändert sich nicht.

Eisenkies ist eine Verbindung von Eisen und Schwefel, die jedoch mehr Schwefel als das im Versuch 18 synthetisch hergestellte Eisensulfid enthält. Die Zusammensetzung des Minerals ist FeS_2 (Eisendisulfid).

Wir erhitzen ein Körnchen Kupferkies vor dem Lötrohr auf Holzkohle und erhalten ein Metallkorn, das vom Magneten angezogen wird, also ebenfalls eisenhaltig ist. Wir befeuchten das Kügelchen mit Salzsäure und halten es auf einem Eisenblechstreifen in die Flamme. Diese wird grün gefärbt. Wir bringen einen mit Salzsäure befeuchteten Kupferspan in die Flamme und beobachten die gleiche Flammenfärbung. Das aus dem Kupferkies erschmolzene Metallkorn enthält Kupfer. Das Mineral Kupferkies enthält die Elemente Kupfer, Eisen und Schwefel und hat die Zusammensetzung CuFeS_2 .

Wir vermischen in einer Reibschale etwas Zinnober mit etwa der sechsfachen Raummenge Eisenpulver und erhitzen das Gemenge in einem Reagenzglas. An der Wand setzen sich Quecksilbertröpfchen ab. Zinnober ist Quecksilbersulfid (HgS).

§ 7. Schwefelwasserstoff

(1) *Einwirkung von Salzsäure auf Eisensulfid* — (2) *Analyse und Synthese des Schwefelwasserstoffes* — (3) *Giftigkeit* — (4) *Unvollständige Verbrennung* — (5) *Hitzespaltung des Schwefelwasserstoffes* — (6) *Löslichkeit in Wasser; Schwefelwasserstoffsäure* — (7) *Vorkommen und technische Verwendung*

Wir übergießen in einem Reagenzglas ein erbsengroßes Stück des in Versuch 18 hergestellten Eisensulfids mit Salzsäure. Es entwickelt sich ein farbloses, äußerst unangenehm riechendes Gas. Wir halten über die Öffnung feuchtes, mit einer Bleisalzlösung getränktes Filtrierpapier. Dieses wird schwarzbraun gefärbt. (Fil-



Abb. 5: Lötrohrprobe.

Man lenkt die Flamme mit dem Lötrohr durch langsames Blasen vom äußeren Saum der schwach leuchtenden Gasflamme auf die Substanzprobe, die in einer flachen Vertiefung auf einem Stück Holzkohle liegt.

Versuch 25

Versuch 26

Versuch 27

Versuch 28

Versuch 29

(1)

Versuch 30

trierpapier, das mit einer Bleisalz­lösung ge­tränkt ist, wird als *Bleipapier* bezeichnet.) Wir prüfen den Geruch, indem wir uns eine geringe Menge des entweichenden Gases mit der Hand zufächeln. Das Gas ist sehr giftig. Wir vermeiden daher, es unmittelbar einzusatmen oder in grö­ßeren Mengen in den Arbeitsraum gelangen zu lassen.

Vorsicht!

(2) Um das Gas zu untersuchen, bringen wir einige haselnußgroße Stücke Eisensulfid (von Versuch 18) in einen kleinen Kolben (250 cm³). Durch den Stopfen sind ein Tropftrichter und ein doppelt rechtwinklig gebogenes Gasableitungsrohr geführt, das zu einer Spitze ausgezogen ist (Abb. 6). Wir lassen aus dem Trichter Salzsäure auf das Eisensulfid tropfen und halten feuchtes Bleipapier über das Ableitungsrohr. Wenn die Luft aus dem Entwicklungsgefäß verdrängt ist, kann das ausströmende Gas entzündet werden. Es verbrennt mit charakteristischer blauer Flamme. Ein trockenes über die Flamme gehaltenes Becherglas überzieht sich mit einem Wasser­beschlag. Das Gas enthält also Wasserstoff, der zu Wasser verbrennt. Wir drücken an die beschlagene Innenwand des Glases einen Streifen blaues Lackmuspapier und halten das Glas wieder über die Flamme. Das Lackmuspapier wird schnell gerötet. In dem Glas und in der Um­gebung der Flamme ist der stechende Geruch von Schwefeldioxyd wahrnehm­bar. Das Gas enthält also außer Wasserstoff noch Schwefel, der bei der Ver­brennung in Schwefeldioxyd umgewandelt wird.

Wir prüfen, ob das Gas keine weiteren Elemente enthält, indem wir versuchen, es aus den Elementen Wasserstoff und Schwefel synthetisch herzustellen [I; § 17, (Schluß)].

Versuch 32 Wir leiten einen langsamen Wasserstoffstrom durch ein schwerschmelzbares Glas­rohr, in dem sich ein Schiffchen mit Schwefelpulver befindet (Abb. 7). Wenn die Luft aus dem Rohr verdrängt ist (Knallgasprobe), wird der Schwefel zum Sieden erhitzt und verdampft. Das abströmende Gas färbt Bleipapier nach kurzer Zeit schwarzbraun.

Aus den Versuchen 31 und 32 folgt, daß das untersuchte Gas eine Verbindung der Elemente Wasserstoff und Schwefel ist. Es heißt Schwefelwasserstoff und hat die Formel H₂S. Der Schwefel ist gegenüber dem Element Wasserstoff (wie in den Metallsulfiden) zweiwertig.

Die Gleichung für die Einwirkung von Salzsäure auf Eisensulfid (Versuche 30 und 31) lautet:

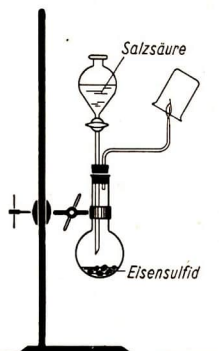


Abb. 6: Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Eisensulfid und Salzsäure.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Eisensulfid entsteht ein unangenehm riechendes Gas. Es verbrennt mit blauer Flamme zu Wasser (Beschlag in dem trockenen Becherglas) und Schwefeldioxyd (Geruch und Rötung von blauem Lackmus). Es enthält also die Elemente Wasserstoff und Schwefel und heißt Schwefelwasserstoff.

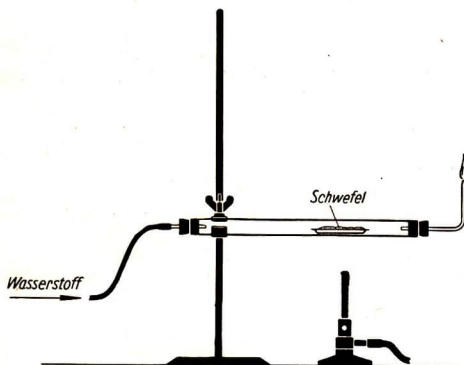


Abb. 7: Synthese von Schwefelwasserstoff.

Der durch Erhitzen verdampfte Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff zu einem Gas, das Bleipapier schwarzbraun färbt. Diese Reaktion ist kennzeichnend für die gasförmige Verbindung Schwefelwasserstoff.

Die in Versuch 32 beobachtete Synthese des Schwefelwasserstoffs verläuft nach der Gleichung



Schwefelwasserstoff kann auch durch Einwirkung von Salzsäure oder einer anderen Säure auf andere Metallsulfide dargestellt werden. Will man größere Mengen Schwefelwasserstoff darstellen, so verwendet man meistens den Kippschen Apparat, der außerdem den Vorteil hat, stets gebrauchsfertig zu sein [I; § 27, (8)]. Er wird mit nußgroßen Stücken von Schwefeleisen und mit Salzsäure beschickt.

1 Liter Schwefelwasserstoff wiegt bei 0° C und 760 mm Qu.-S.¹⁾ 1,539 g. Wegen der hohen Giftigkeit — Schwefelwasserstoff wirkt zerstörend auf die roten Blutkörperchen — muß man beim Arbeiten mit diesem Gas sehr vorsichtig sein. Ein Gehalt von 2 mg (1,3 cm³) Schwefelwasserstoff in einem Liter Luft wirkt innerhalb kurzer Zeit tödlich. Eine Beimengung von 0,5 mg zu einem Liter Luft ist bei längerem Einatmen (1 bis 2 Stunden) lebensgefährlich. Der Geruch ist jedoch so auffällig, daß man noch 1 cm³ Schwefelwasserstoff in 100 Liter Luft wahrnehmen kann. (3)

Wir untersuchen weitere Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs.

Das Gas verbrennt mit auffallend blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd (4) (Versuch 31):



Wir halten eine mit kaltem Wasser gefüllte Porzellanschale in eine Schwefelwasserstoffflamme. An der Berührungsstelle bildet sich ein Beschlag von gelbem Schwefel. Die Temperatur der Flamme wird an dem kalten Gegenstand so stark erniedrigt, daß dort eine nur unvollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs stattfindet:



1) Qu.-S. bedeutet Quecksilbersäule.

Versuch 34 Wir füllen einen Standzylinder pneumatisch mit Schwefelwasserstoff und entzünden das Gas, wobei das Gefäß mit der Öffnung nach oben gehalten wird. Während die Flamme langsam in das Innere des Zylinders hineinbrennt, scheidet sich an der Innenwand feinverteilter Schwefel ab. Da die Sauerstoffzufuhr nicht ausreicht und da sich die Flamme an der Zylinderwand abkühlt, werden die Elemente des Schwefelwasserstoffs nicht restlos in ihre Oxide übergeführt.

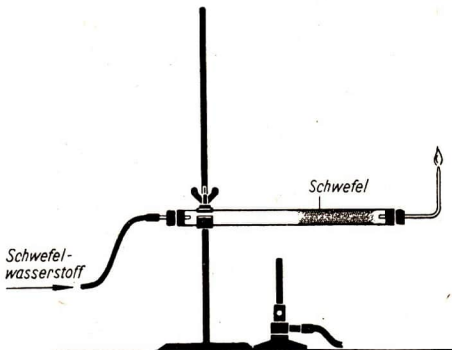


Abb. 8: Heizspaltung von Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff wird durch ein schwerschmelzbares Glasrohr geleitet, das mit dem Brenner stark erhitzt wird. Hinter der Erhitzungsstelle setzt sich feinverteilter Schwefel an der Wandung ab. Gleichzeitig verliert die Flamme ihre charakteristische blaue Farbe.

- (5) Wir leiten das Schwefelwasserstoffgas aus dem Entwicklungsgefäß vor dem

Versuch 35 Abbrennen durch ein 20 cm langes schwerschmelzbares Glasrohr und erhitzen es kräftig nahe der Eintrittsstelle (Abb. 8). Die Flamme verliert ihre charakteristische blaue Farbe, und in dem kühleren Teil des Rohres, nahe der Austrittsstelle, setzt sich feinverteilter gelber Schwefel ab. Die Verbindung Schwefelwasserstoff wird bei höheren Temperaturen wieder in ihre Elemente zerlegt:



Die in Versuch 32 (Synthese des Schwefelwasserstoffs) betrachtete Umsetzung zwischen Wasserstoff und Schwefel ist also umkehrbar.

- (6) Wir füllen ein Reagenzglas etwa zur Hälfte pneumatisch mit Schwefelwasserstoff, verschließen mit dem Daumen und schütteln das Gas mit dem noch im Glas befindlichen Wasser. Der Daumen wird am Glas festgesaugt, so daß dieses ohne Unterstützung daran hängen bleibt. In dem Glas ist ein Unterdruck entstanden, da sich ein Teil des Schwefelwasserstoffs in dem Wasser gelöst hat. Diese Lösung wird Schwefelwasserstoffwasser genannt. Sie bewirkt eine schwache Rötung des Lackmusfarbstoffs, ist also eine schwache Säure.

Versuch 36 Bei 20° C und normalem Luftdruck lösen sich 2,6 Rt Schwefelwasserstoff in 1 Rt Wasser. Schwefelwasserstoffwasser besitzt den unangenehmen Geruch des gelösten Gases, verliert ihn aber bereits nach kurzer Zeit und scheidet Schwefel aus. Die Lösung wird an der Luft und im Licht schnell zersetzt und muß deshalb in vollständig gefüllten und gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt werden.

Wir geben Schwefelwasserstoffwasser in die Lösung eines Bleisalzes (z. B. **Versuch 37**
 Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Es fällt schwarzes, unlösliches Bleisulfid (PbS) aus. In
 Kupfersalzlösungen (z. B. Kupfersulfat CuSO_4 oder Kupferchlorid CuCl_2)
 entsteht durch Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser oder durch Einleiten von
 Schwefelwasserstoffgas ein Niederschlag von schwarzem Kupfersulfid (CuS):



Die Metallsulfide sind die Salze der schwachen Schwefelwasserstoffsäure (H_2S).
 Diese entsteht bei der Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser. Die Bildung
 von schwarzem Bleisulfid (PbS) in einer Bleisalzlösung oder die Schwärzung des
 mit einer Bleisalzlösung getränkten Bleipapiers dient als Nachweis- und Erken-
 nungsreaktion für Schwefelwasserstoffgas.

Schwefelwasserstoff entsteht bei der Fäulnis von Eiweißstoffen und daher bei der **(7)**
 Verwesung von pflanzlichen und tierischen Organismen. Faule Eier haben den
 widerlichen Geruch dieses Gases.

Die aus der Kohle hergestellten Industriegase (§ 22; 23) enthalten infolge des
 Schwefelgehalts der Kohle immer etwas Schwefelwasserstoff, der den Gasen ent-
 zogen und mit Luft bei Gegenwart von Katalysatoren zu Wasser und Schwefel
 umgesetzt werden kann.

§ 8. Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd

(1) *Verbrennung von Schwefel* — (2) *Eigenschaften des Schwefeldioxyds* — (3) *Schweflige Säure; Sulfite* — (4) *Schwefeltrioxyd* — (5) *Katalytische Oxydation von Schwefeltrioxyd* — (6) *Platinasbest und Eisenoxydasbest* — (7) *Schwefeltrioxydkristalle* — (8) *Zusammenfassung*

Wir senken einen Eisenlöffel mit brennendem Schwefel in einen großen Stand- **(1)**
 zylinder, in dem einige mit Wasser benetzte farbige Blüten (rote Rose) liegen. **Versuch 38**
 Das Gefäß wird mit einer Holzplatte, durch die der Stiel des Löffels gesteckt ist,
 verschlossen. Der Zylinder füllt sich mit einem durchsichtigen Nebel. Ein stechen-
 der Geruch ist in der Nähe der Öffnung spürbar. Der Blütenfarbstoff ist nach
 kurzer Zeit ausgebleicht.

Schwefel verbrennt an der Luft oder in reinem Sauerstoff zu gasförmigem, stechend
 riechendem Schwefeldioxyd:



In dieser Sauerstoffverbindung ist der Schwefel vierwertig.

Schwefeldioxyd ist ein Gift für Pflanzen und Tiere. Besonders Mikroorganismen **(2)**
 werden schnell durch das Gas abgetötet (Ausschwefeln von Fässern und Einmach-
 gefäßen). Pflanzenfarbstoffe werden durch Schwefeldioxyd zerstört.

Schwefeldioxyd ist mehr als doppelt so schwer als Luft. Bei 0°C und dem Druck
 von 760 mm Q.u.-S. beträgt das Litergewicht 2,9 g.

In einem beiderseits offenen Glasrohr wird ein Porzellanschiffchen mit Schwefel- **(3)**
 pulver im Luftstrom erhitzt. An das Rohr sind zwei oder drei Waschflaschen mit **Versuch 39**
 Wasser angeschlossen (Abb. 9). Der Schwefel entzündet sich und verbrennt ohne
 Rückstand. Die Flüssigkeit der Waschflaschen besitzt den stechenden Geruch des
 Schwefeldioxyds. Sie besitzt außerdem sauren Geschmack und rötet blauen Lack-
 musfarbstoff.

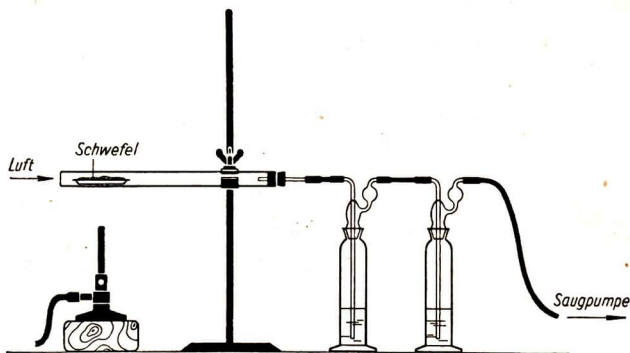


Abb. 9: Verbrennung von Schwefel im Luftstrom.

Der in dem Porzellanschiffchen liegende Schwefel wird erhitzt. Er entzündet sich im Luftstrom und verbrennt ohne Rückstand zu gasförmigem Schwefeldioxyd, das von dem Wasser in den Waschflaschen gelöst wird.

Bei 20° C und unter normalem Druck lösen sich 40 Rtl Schwefeldioxyd in 1 Rtl Wasser. Dabei verbindet sich ein Teil des Gases chemisch mit Wasser und bildet die schweflige Säure [I; § 25, (3)]:



Schwefeldioxyd wird als das Säureanhydrid¹⁾ [I; § 25, (7)] der schwefligen Säure bezeichnet. Der Hauptbestandteil des von dem Wasser aufgenommenen Schwefeldioxyds ist physikalisch, das heißt ohne Änderung der chemischen Eigenschaften, gelöst, und nur wenige Prozente sind chemisch als schweflige Säure gebunden. Durch Erhitzen kann das gelöste und gebundene Schwefeldioxyd wieder aus der Flüssigkeit entfernt werden. Die schweflige Säure wird dabei, in Umkehrung der letzten Gleichung, in ihr Anhydrid und Wasser zersetzt. Es gelingt daher nicht, aus der Lösung wasserfreie schweflige Säure abzutrennen. Die Salze der schwefligen Säure heißen Sulfite; sie entstehen beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Laugen; z. B.



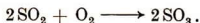
- (4) Läßt man schweflige Säure einige Tage an der Luft stehen, so verliert sie allmählich den Schwefeldioxydgeruch. Sie behält jedoch den sauren Geschmack und rötet noch Lackmusfarbstoff. Durch den Luftsauerstoff ist die schweflige Säure langsam zu Schwefelsäure oxydiert worden:



1) Das griechische Wort „Anhydrid“ bedeutet „ohne Wasser“.

Das Anhydrid der Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_3$) ist das Schwefeltrioxyd (SO_3). Dieses sauerstoffreichere Oxyd des Schwefels ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester weißer Stoff [I; § 25, (1) (2)]. Es entsteht bei der Verbrennung des Schwefels in reinem Sauerstoff in nur geringer Menge. Im Schwefeldioxyd ist der Schwefel sechswertig.

Wir leiten Luft oder Sauerstoff durch eine Waschflasche mit der schwefligen (5)
Säure, die wir im Versuch 39 hergestellt haben. Die hindurchströmende Luft reißt Versuch 40
einen Teil des Schwefeldioxyds aus der Lösung mit sich. Das Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch (bzw. Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemisch) wird weiter durch ein schwerschmelzbares Glasrohr und durch einen daran angeschlossenen Kolben geleitet. Eine chemische Reaktion zwischen Sauerstoff und Schwefeldioxyd ist dabei nicht zu beobachten, auch wenn das Glasrohr erwärmt wird. Wir schieben nun in das Glasrohr ein Porzellanschiffchen mit braunem Eisenoxyd (Fe_2O_3) und erhitzen dieses kräftig, während das Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemisch darüberströmt (Abb. 10). Aus dem Rohr entweicht jetzt ein dichter weißer Rauch, der sich in dem Kolben ansammelt. In Gegenwart von Eisenoxyd verbinden sich Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei Temperaturen um 600°C zu Schwefeltrioxyd:



Wir schütteln den Kolben mehrmals mit wenig Wasser; das Schwefeltrioxyd löst sich allmählich. Wir erhalten eine verdünnte Schwefelsäure, die wir für einen späteren Versuch [§ 10, (7)] aufbewahren:

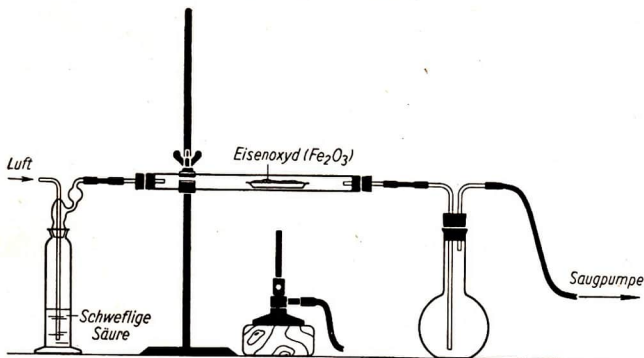
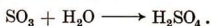


Abb. 10: Katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.

Die Luft, die durch die Waschflasche mit schwefliger Säure gesaugt wird, nimmt Schwefeldioxyd aus der Lösung mit. Das Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch wird über erhitztes braunes Eisenoxyd geleitet. Dann verbindet sich Schwefeldioxyd mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd, das sich als weißer Rauch in dem Kolben ansammelt. Das Eisenoxyd wirkt als Katalysator, der die Oxydation von Schwefeldioxyd (SO_2) zu Schwefeltrioxyd (SO_3) beschleunigt.

Das rotbraune Eisenoxyd hat sich bei diesem Vorgang weder stofflich noch gewichtsmäßig verändert, wie wir durch eine Wägung feststellen können. Durch seine Anwesenheit wird die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd beschleunigt, die sonst so langsam verläuft, daß keine feststellbaren Mengen Schwefeltrioxyd entstehen. Stoffe, die durch ihre Gegenwart chemische Vorgänge beschleunigen, ohne dabei selbst verändert oder verbraucht zu werden, bezeichnet man als Katalysatoren.

[Beispiele für katalytische Vorgänge lernten wir bereits in I; § 9, (6) und § 37, (8) kennen.]

- (6) Ein anderer, bereits bei 400°C wirksamer Katalysator für die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd ist der Platinasbest, das ist Asbest, dessen Fasern mit sehr fein verteiltem Platin bedeckt sind. Durch die feine Verteilung erlangt das katalytisch wirkende Metall eine große Oberfläche und kommt dadurch mit dem Reaktionsgemisch besser in Berührung oder in Kontakt. Man bezeichnet die festen Katalysatoren, die chemische Umsetzungen zwischen Gasen beschleunigen, auch als Kontaktstoffe.

Wir können die katalytische Wirkung des bei dem Versuch 40 verwendeten Eisenoxys verbessern, indem wir ihm ebenfalls eine größere Oberfläche erteilen. Zu diesem Zweck wird in einer Reibschale braunes Eisenoxyd mit Asbest sorgfältig verrieben. Den lockeren Eisenoxydasbest bringen wir zwischen zwei Glaswollebäuschen in ein schwerschmelzbares Glasrohr, das dann an dieser Stelle erhitzt wird, während das Gasgemisch hindurchströmt.

- (7) Wir leiten ein Luft-Schwefeldioxyd-Gemisch, das in einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche getrocknet wird, über erhitzten Eisenoxydasbest und anschließend in einen Destillierkolben (250 cm^3). Dieser wird mit einer Kältemischung gekühlt (Abb. 11). In dem Kolben setzen sich Kristalle von

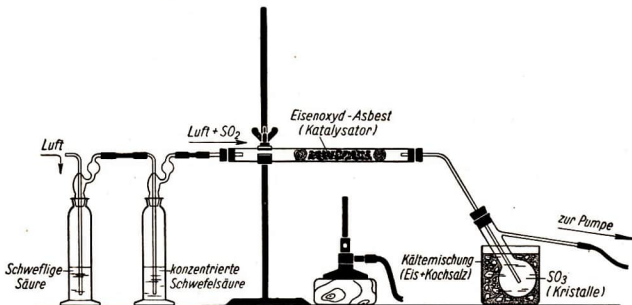


Abb. 11: Darstellung von festem Schwefeltrioxyd.

Das Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch, das beim Durchgang der Luft durch die erste Waschflasche entsteht, wird in der zweiten Waschflasche durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. An dem erhitzten Katalysator (Eisenoxydasbest) verbindet sich das Schwefeldioxyd mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd. Dieses setzt sich an der Wand des Kolbens in feinen Kristallen ab. Der Kolben muß durch eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) gut gekühlt werden.

festem Schwefeltrioxyd ab. Bei Zugabe von Wasser lösen sie sich zu Schwefelsäure auf. Wir heben auch diese Säure für einen späteren Versuch auf [§ 10, (7)].

Zusammenfassung: Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff zu Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefeltrioxyd (SO_3). Das gasförmige Schwefeldioxyd bildet mit Wasser die leicht zersetzliche schweflige Säure (H_2SO_3). Bei Gegenwart von Katalysatoren kann Schwefeldioxyd mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd oxidiert werden. Schwefeltrioxyd ist das Anhydrid der Schwefelsäure (H_2SO_4). In diesen Sauerstoffverbindungen ist der Schwefel vier- oder sechswertig. (8)

§ 9. Die Schwefelsäure und ihre Salze

(1) *Physikalische Eigenschaften der Schwefelsäure* — (2) *Hygroskopisches Verhalten* — (3) *Verdünnen der konzentrierten Säure* — (4) *Zerstörende Wirkung auf organische Stoffe* — (5) *Zusammenfassung* — (6) *Einwirkung der Schwefelsäure auf Sulfite und andere Salze* — (7) *Allgemeines Ergebnis* — (8) *Sulfate* — (9) *Löslichkeit und Nachweis der Sulfate* — (10) *Bestimmung des Kristallwassergehaltes* — (11) *Natürlich vorkommende Sulfate; Gips* — (12) *Übersicht über die wichtigsten Sulfate*

Bevor wir uns der Schwefelsäuregewinnung in der chemischen Industrie zuwenden, (1) geben wir einen Überblick über die Eigenschaften der Schwefelsäure und ihrer wichtigsten Salze.

Reine konzentrierte Schwefelsäure ist eine farblose, geruchlose, ölige Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt liegt bei 338°C . Die Dichte der konzentrierten Schwefelsäure beträgt $1,84\text{ g/cm}^3$. Mit abnehmender Konzentration wird die Dichte der Säure geringer. Tab. 6 zeigt den Zusammenhang zwischen der Dichte einer verdünnten Schwefelsäure und ihrem prozentualen Gehalt. An Hand dieser Zusammenstellung kann man die Konzentration verdünnter Säuren mit ausreichender Genauigkeit feststellen. Man mißt die Dichte mit Hilfe eines Aräometers (Senkspindel).

Wir stellen die uns bereits bekannten Eigenschaften der Schwefelsäure [I; § 26, (2)] noch einmal zusammen und ergänzen sie durch weitere Beobachtungen.

Tab. 6. Dichte und Konzentration der Schwefelsäure (15°C)

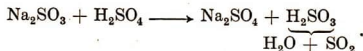
Dichte	Gewichts-% H_2SO_4
1,10	14,4
1,20	27,3
1,30	39,2
1,40	50,1
1,50	59,7
1,60	68,7
1,70	77,2
1,80	86,9
1,82	90,1
1,84	95,6 bis 100,0

Eine Schale wird mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und auf einer Waage austariert. Nach kurzer Zeit beobachtet man, daß die Schale schwerer geworden ist. Konzentrierte Schwefelsäure ist stark hygroskopisch. Sie nimmt den Wasserdampf aus der Luft auf und kann daher zum Trocknen von Luft und anderen Gasen benutzt werden (Gaswaschflasche). Von dieser Eigenschaft haben wir bereits mehrfach bei unseren Versuchen Gebrauch gemacht. (2) **Versuch 42**

Wir geben in ein Reagenzglas 2 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure und lassen aus einer Pipette etwa 1 cm^3 Wasser zutropfen. Die Flüssigkeit wird schnell sehr heiß. (3) **Versuch 43**
Das einfließende Wasser zischt auf und verdampft teilweise. Die konzentrierte **Vorsicht!**

Schwefelsäure nimmt Wasser unter großer Wärmeentwicklung auf. Um konzentrierte Schwefelsäure zu verdünnen, läßt man sie langsam und unter Umrühren in das Wasser einfließen. Gibt man umgekehrt Wasser zu der Säure, so verdampft das Wasser, das infolge seiner geringeren Wichte auf der Oberfläche bleibt. Ein Teil der Säure wird von dem entweichenden Wasserdampf mitgerissen und verspritzt.

- (4) Ein Holzstab wird in ein Reagenzglas gestellt, das 2 cm hoch mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist. Der in die Säure eintauchende Teil des Holzes wird schnell schwarz. Papier, das mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure betupft wird, färbt sich schwarzbraun und zerfällt. Holz und Papier enthalten in der Hauptsache die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die konzentrierte Schwefelsäure entzieht diesen Stoffen die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser, während der Kohlenstoff zurückbleibt. In der gleichen Weise wirkt die Schwefelsäure innerhalb kurzer Zeit zerstörend auf Leinwand, Wolle und Kleiderstoffe. Beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure muß daher die größte Sorgfalt und Vorsicht angewandt werden.
- Versuch 45 Wir übergießen in einem kleinen Becherglas, das auf einen Teller oder in eine größere Glasschale gestellt wird, einige Kubikzentimeter einer 50%igen Zuckerlösung mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit färbt sich sofort durch Kohlenstoffabscheidung schwarz und bläht sich so stark auf, daß sie über den Rand des Glases quillt. Konzentrierte Schwefelsäure ist häufig durch Staubteilchen, die in ihr verkohlt sind, dunkel gefärbt (*rohe Schwefelsäure*).
- (5) Die Beobachtungen zeigen: Konzentrierte Schwefelsäure ist eine hygroskopische, das heißt stark wasseranziehende Flüssigkeit. Sie wirkt zerstörend auf viele organische Stoffe, indem sie diesen die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser entzieht.
- Versuch 46 (6) Wir lassen in einem Reagenzglas auf einige Kristalle von Natriumsulfit (Na_2SO_3) eine geringe Menge konzentrierte Schwefelsäure tropfen. Unter Aufschäumen entweicht ein Gas, das wir an seinem stechenden Geruch als Schwefeldioxyd erkennen:



Die schweflige Säure (H_2SO_3) ist eine leichtflüchtige und zersetzliche Säure. Sie wird von der erst bei hoher Temperatur (338°C) siedenden und daher schwerflüchtigen Schwefelsäure aus ihrem Salz verdrängt. In der gleichen Weise werden alle Sulfite von konzentrierter Schwefelsäure in die entsprechenden Sulfate unter Schwefeldioxydentwicklung umgewandelt.

Diese Umsetzung kann zur Darstellung von reinem Schwefeldioxyd im Laboratorium verwendet werden. Man läßt konzentrierte Schwefelsäure aus einem Tropftrichter auf festes oder in wenig Wasser gelöstes Natriumsulfit in einen Kolben tropfen und erhält einen regulierbaren Strom von Schwefeldioxyd.

Die Umsetzung der Sulfite mit konzentrierter Schwefelsäure entspricht der Einwirkung dieser Säure auf Chloride, die Salze der Chlorwasserstoff- oder Salzsäure

[I; § 34, (2); § 36, (11)]. Auch die Chlorwasserstoffsäure wird von der schwerer flüchtigen Schwefelsäure aus ihren Salzen als Chlorwasserstoffgas ausgetrieben:



In entsprechender Weise werden die Salze vieler anderer Säuren von konzentrierter Schwefelsäure chemisch umgewandelt, denn die meisten Säuren sind leichter flüchtig als die Schwefelsäure.

Wir fassen die Eigenschaften der Schwefelsäure noch einmal zusammen: Konzentrierte Schwefelsäure ist eine schwerflüchtige Säure. Sie verdrängt andere, leichter flüchtige Säuren aus ihren Salzen und kann daher zur Darstellung dieser Säuren verwendet werden. (7)

Die Salze der Schwefelsäure heißen Sulfate. Sie entstehen durch Einwirkung der Säure auf unedle Metalle, auf Metalloxyde und auf Metallhydroxyde (Neutralisation) [I; §§ 27, 28, 29]. (8)

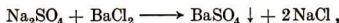
Werden bei der Salzbildung beide Wasserstoffatome des H_2SO_4 -Moleküls durch Metallatome ersetzt, so erhält man neutrale Sulfate (z. B. Na_2SO_4 ; CuSO_4). Wird nur eines der beiden Wasserstoffatome durch Metall ersetzt, so entstehen saure Sulfate oder Hydrogensulfate oder Bisulfate (z. B. NaHSO_4 , saures Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Natriumbisulfat [I; § 29, (4)]). — Die kristallwasserhaltigen, neutralen schwefel-sauren Salze der zweiwertigen Schwermetalle (Kupfer, Zink, Eisen) werden auch *Vitriole* genannt.

Die meisten Sulfate sind in Wasser leicht löslich. Wenig löslich ist das Calciumsulfat (CaSO_4), schwer löslich sind das Bleisulfat (PbSO_4) und besonders das Bariumsulfat (BaSO_4). (9)

Wir versetzen stark verdünnte Schwefelsäure im Reagenzglas mit einigen Tropfen Bariumchloridlösung (BaCl_2). Es entsteht ein weißer, sehr fein verteilter Niederschlag von sehr schwer löslichem Bariumsulfat: Versuch 47



Der gleiche Niederschlag fällt aus den Lösungen aller Sulfate bei der Zugabe von Bariumchlorid aus, z. B.:



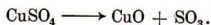
Wir prüfen die in den Versuchen 40 und 41 erhaltenen wässrigen Lösungen von Schwefeltrioxyd mit BaCl_2 -Lösung. In beiden Fällen entsteht ein Niederschlag von feinverteiltem weißem Bariumsulfat. Versuch 48

Die Ausfällung des schwerlöslichen Bariumsulfats dient als Erkennungs- und Nachweisreaktion für Schwefelsäure und Sulfate.

Wir erhitzen einige Kupfersulfatkristalle über sehr kleiner Flamme im Reagenzglas. Die blauen Kristalle verlieren ihr Kristallwasser, das sich an den kühleren Teilen des Glases niederschlägt. Sie zerfallen zu einem weißen Pulver. Dieses wandelt sich beim Anfeuchten wieder in das blaue wasserhaltige Kupfersulfat um [I; § 33, (1)]. Da sich das farblose Kupfersulfat bereits durch Spuren von Wasser wieder blau färbt, kann das entwässerte Salz zum Nachweis sehr geringer Versuch 49

1) Barium (Ba) ist ein dem Calcium sehr ähnliches, unedles, leichtes, zweiwertiges Metall.

Mengen Wasser dienen. Durch starkes Erhitzen wird das entwässerte farblose Kupfersulfat chemisch zersetzt. Es entsteht schwarzes Kupferoxyd (CuO). Schwefeltrioxyd entweicht als weißer Rauch aus dem Glas [I; § 33, (2)]:



Versuch 50 Um das Kristallwasser quantitativ zu bestimmen, erwärmen wir eine abgewogene Menge blaues, pulverisiertes Kupfersulfat in einem Porzellantiegel mit kleiner Flamme (auf 200°C), bis es sich vollständig in ein weißes Pulver umgewandelt hat. Das Salz darf jedoch nicht so stark erhitzt werden, daß die in Versuch 49 beobachtete Zersetzung eintritt.

Nach dem Abkühlen wird der Tiegel wieder gewogen. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich der Anteil des ausgetriebenen Kristallwassers. Einige Meßergebnisse sind in Tab. 7 angeführt.

Tab. 7. Bestimmung des Kristallwassergehalts von **Kupfersulfat**

		Versuch a	Versuch b	Versuch c	Versuch d	Versuch e
(1)	Tiegel leer	7,50 g	7,53 g	8,44 g	7,53 g	8,44 g
(2)	Tiegel mit Kupfersulfat (blau)	11,11 g	12,59 g	12,52 g	10,66 g	13,34 g
(3)	(2)—(1) Blaues Kupfersulfat	3,61 g	5,06 g	4,08 g	3,13 g	4,90 g
(4)	Tiegel mit Kupfersulfat (farblos)	9,80 g	10,77 g	11,04 g	9,54 g	11,59 g
(5)	(4)—(1) Farbloses Kupfersulfat (ent- wässert)	2,30 g	3,24 g	2,60 g	2,01 g	3,15 g
(6)	(3)—(5) Gewichtsverlust (Kristall- wasser)	1,31 g	1,82 g	1,48 g	1,12 g	1,75 g
		=36,3 %	=36,0 %	=36,2 %	=35,8 %	=35,7 %
Mittel 36,0 %						

Mitteln wir die Prozentzahlen der Reihe 6, so erhalten wir einen Kristallwassergehalt von 36,0%.

Die blauen Kupfersulfatkristalle enthalten 36% Kristallwasser. In 100 g blauem Kupfersulfat sind also 36 g Wasser und 64 g wasserfreies Kupfersulfat enthalten. Wir berechnen, wieviel Gramm Wasser mit einem Mol wasserfreiem Kupfersulfat ($= 160 \text{ g CuSO}_4$) vereinigt sind.

Auf 64 g wasserfreies Kupfersulfat kommen 36 g Wasser
 „ 160 g „ „ „ „ x g „

$$x = \frac{36 \cdot 160}{64} \text{ g} = 90 \text{ g};$$

$$90 \text{ g H}_2\text{O} = 5 \cdot 18 \text{ g H}_2\text{O} \hat{=} 5 \text{ Mole H}_2\text{O} \text{ (1 Mol Wasser} = 18 \text{ g H}_2\text{O)}.$$

In dem blauen Kupfersulfat ist ein CuSO_4 -Molekül mit $5\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen vereinigt. Man schreibt als Formel für das kristallwasserhaltige Kupfersulfat: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Anzahl der Kristallwassermoleküle wird, durch einen Punkt getrennt, hinter die Formel des Salzmoleküls gesetzt (gelesen: Kupfersulfat mit fünf Molekülen Wasser).

Einige Salze der Schwefelsäure kommen in der Natur in größeren Mengen vor. (11)
Die Sulfate von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium finden sich in Salzlagern, Solen und Mineralquellen.

Am weitesten verbreitet ist das Calciumsulfat. Natürlich vorkommendes kristallwasserfreies Calciumsulfat heißt Anhydrit. Kristallwasserhaltiges Calciumsulfat tritt in großer Menge als gesteinbildendes Mineral auf und wird Gips genannt. In Deutschland bildet der Gips ausgedehnte Lager am Südrand des Harzes. Gipskristalle sind glänzend, durchsichtig und in einer Richtung leicht spaltbar, so daß man dünne Gipsplättchen herstellen kann. Durchsichtige Gipsplatten werden *Marienglas* genannt. Alabaster ist weißer, feinkristalliner, das heißt aus sehr vielen kleinen Kristallen bestehender Gips.

Wir erhitzen ein kleines Stück eines durchsichtigen Gipskristalles im Reagenzglas. Es geht unter Wasserabscheidung in eine lockere weiße Masse über. **Versuch 51**

Wir bestimmen den Kristallwassergehalt des Gipses, indem wir eine abgewogene Menge zerkleinerten Gipses in einem offenen Porzellantiegel mit dem Brenner kräftig erhitzen und nach dem Abkühlen den Gewichtsverlust feststellen. **Versuch 52**

Tab. 8. Bestimmung des Kristallwassergehalts von Gips

		Versuch a	Versuch b	Versuch c	Versuch d	Versuch e
(1)	Tiegel (leer)	8,43 g	7,53 g	7,50 g	13,96 g	12,46 g
(2)	Tiegel mit Gips	11,16 g	10,98 g	13,14 g	26,90 g	22,81 g
(3)	(2) — (1) Gips mit Kristallwasser	2,73 g	3,45 g	5,64 g	12,94 g	10,35 g
(4)	Tiegel mit entwässertem Gips	10,60 g	10,26 g	11,95 g	24,21 g	20,59 g
(5)	(4) — (1) Gips (entwässert)	2,17 g	2,73 g	4,45 g	10,25 g	8,13 g
(6)	(3) — (5) Gewichtsverlust (= Kristallwasser)	0,56 g = 20,5 %	0,72 g = 20,9 %	1,19 g = 21,1 %	2,69 g = 20,8 %	2,22 g = 21,4 %
Mittel 20,9 %						

Nach den Messungen der Tab. 8 beträgt der Kristallwassergehalt des Gipses rund 21%. Daraus ergibt sich (nach der entsprechenden, soeben beim Kupfersulfat ausgeführten Rechnung), daß ein Mol Calciumsulfat (136g CaSO_4) mit zwei Molen Kristallwasser ($36\text{g H}_2\text{O}$) vereinigt ist. Gips hat die Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 9. Salze der Schwefelsäure

Chemischer Name (Mineralogische bzw. Handels- bezeichnung)	Formel	Natürliches Vor- kommen bzw. tech- nische Gewinnung	Technische Verwendung
1. Natriumsulfat (Glaubersalz)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Salzlager, Mineral- quellen	Glasfabrikation; Tex- til- u. Papierindustrie
2. Kaliumsulfat	K_2SO_4	Kalisalzlager	Düngemittel
3. Magnesiumsulfat a) Bittersalz b) Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mineralquellen Kalisalzlager	Arzneimittel (Abführ- mittel), Papierfabri- kation (Füllmittel), Düngemittelfabrikat.
4. Calciumsulfat a) Anhydrit b) Gips	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Salzlager Gesteinbildendes Mine- ral (Südharz), Dünge- mittelherstellung	Gebannter Gips $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ab- güsse, Stuckarbeiten, Verbände, Schwefel- säurefabrikation
5. Bariumsulfat (Schwerspat)	BaSO_4	Als Mineral (Schwer- spat) in dtsh. Mittel- gebirgen	Feingemahlen als Ma- lerfarbe „Permanen- tweiß“; Füllmaterial bei der Papierfabrika- tion
6. Aluminiumsulfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	Einwirkung von Schwefelsäure auf rei- nes Aluminiumhydr- oxyd oder auf Ton	Zum Leimen von Pa- pier; Imprägnieren von Holz; Beize in der Färberei; Weißgerbe- rei
7. Kalium-Alumi- niumsulfat (Alaun)	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Einwirkung von Schwefelsäure auf Tone und Zusatz von Kaliumsulfat	wie 6
8. Kupfersulfat (Kupfervitriol)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Einwirkung von Schwefelsäure auf oxydische Kupfererze oder auf Kupferab- fälle (Altkupfer) im Luftstrom	Schädlingsbekämp- fung (Beizen von Ge- treide; Kupferkalk- brühe im Wein- und Obstbau). Galvanotechnik
9. Eisensulfat (Eisenvitriol)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Auflösen von Eisen- abfällen in Schwefel- säure	Färberei; Unkraut- vernichtung auf Äk- kern; Herstellung von Tinte
10. Zinksulfat (Zinkvitriol)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Auflösen oxydischer Zinkerze oder Zink- abfälle in Schwefel- säure	Holzimprägnierung; galvanische Verzink- ung; Häutekonserv- ierung; Desinfek- tionsmittel

Erhitzt man pulverisierte Gipskristalle längere Zeit im Trockenschrank auf 130° bis 160° C, so verlieren sie ihr Kristallwasser nicht vollständig. Es entsteht ein weißes Pulver von der Zusammensetzung $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das auf zwei Moleküle Calciumsulfat noch ein Molekül Wasser enthält und *gebrannter Gips* oder *Stuckgips* genannt wird. Rührt man gebrannten Gips mit Wasser zu einem Brei an, so wird die Masse nach kurzer Zeit hart. Sie besteht aus sehr feinfaserigen, miteinander verzigten Gipskristallen. Der nur teilweise entwässerte, gebrannte Gips kann das entzogene Kristallwasser wieder aufnehmen: *der Gips bindet ab*. Mit dem Abbinden, das innerhalb von 10 bis 20 Minuten erfolgt, tritt unter Wasserentwicklung eine merkliche Volumenzunahme der Masse ein. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung des gebrannten Gipses zur Herstellung von Gipsabgüssen, Stuckarbeiten und Gipsverbänden.

Versuch 53

Versuch 54

Wird der Gips über 200° C erhitzt, so verliert er das gesamte Kristallwasser und gleichzeitig die Fähigkeit, in kurzer Zeit wieder Wasser aufzunehmen: *der Gips ist totgebrannt*.

Die nebenstehende Tab. 9 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Sulfate, ihr natürliches Vorkommen beziehungsweise ihre Darstellung und ihre technische Verwendung. (12)

§ 10. Die technische Gewinnung der Schwefelsäure

(1) *Das Kontaktverfahren* — (2) *Röstprozeß* — (3) *Reinigung der Röstgase; Kontaktgifte* — (4) *Überführung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure* — (5) *Bleikammerverfahren* — (6) *Verwendung der Schwefelsäure* — (7) *Die Schwefelsäure im Fünfjahrplan* — (8) *Gips als Rohstoff für die Schwefelsäuregewinnung*

In allen Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure wird Schwefeldioxyd mit dem in unbegrenzter Menge vorhandenen Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd oxydiert und dieses mit Wasser zu Schwefelsäure verbunden. Schwefeldioxyd und schweflige Säure werden, wie die Versuche in § 8, (4) zeigen, durch den Luftsauerstoff so langsam oxydiert, daß dieser Vorgang technisch nicht verwertbar ist. Bei den modernen Kontaktverfahren wird die Oxydation des Schwefeldioxyds mit Hilfe von Katalysatoren beschleunigt. Die für den Prozeß notwendigen großen Mengen von Schwefeldioxyd werden nicht durch Verbrennung von elementarem Schwefel, sondern aus sulfidischen Erzen, vor allem aus Eisenerzen, erzeugt. (1)

Wir beobachten diese Darstellung von Schwefeldioxyd im Laboratoriumsversuch. In einem offenen schwerschmelzbaren Glasrohr wird pulverisierter Eisenkies im Luftstrom kräftig erhitzt. Die Luft wird anschließend durch eine Waschflasche geleitet, in der sich mit blauem Lackmus angefärbtes Wasser befindet (Abb. 12). Über dem glühenden Eisenkies bildet sich eine niedrige, bläuliche Flamme. Das Wasser der Waschflasche wird rot gefärbt und riecht stark nach Schwefeldioxyd. Der metallisch glänzende Eisenkies zerfällt zu einem rostbraunen Pulver von Eisenoxyd. (2)

Versuch 55



Meist entstehen bei diesem Versuch gleichzeitig geringe Mengen Schwefeltrioxyd, die sich in der Waschflasche über dem Wasser als Rauch ansammeln. Das kommt daher, daß ein Teil des Schwefeldioxyds von dem gebildeten Eisenoxyd katalytisch zu Schwefeltrioxyd oxydiert wird.

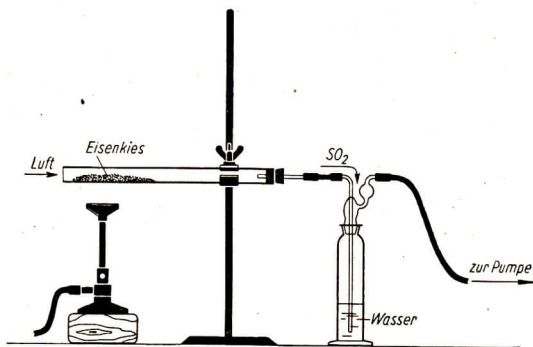


Abb. 12: Rösten von Eisenkies.

Über den zum Glühen erhitzten Eisenkies wird ein Luftstrom geleitet. Man beobachtet eine bläuliche Flamme über dem Eisenkies. Es entsteht Schwefeldioxyd, welches das mit blauem Lackmus versetzte Wasser der Waschflasche rötet. Der glänzende Eisenkies wird in ein rostbraunes Pulver (Eisenoxyd) umgewandelt.

Das Erhitzen sulfidischer Erze unter Luftzutritt wird als Rösten bezeichnet. In der Industrie werden die sulfidischen Erze in Röstöfen verschiedener Konstruktion zur Herstellung von Schwefeldioxyd geröstet. Die dabei entstehenden Metalloxyde werden zur Gewinnung der Metalle weiterverarbeitet.

- (3) Beim Kontaktverfahren werden die Röstgase zusammen mit Luft über einen geeigneten Katalysator geleitet. Die Röstgase sind durch Staub und vielfach durch Arsenverbindungen¹⁾ verunreinigt. Die Arsenverbindungen stammen aus den sulfidischen Erzen. Die Kontaktstoffe aber verlieren durch diese Beimengungen ihre Wirksamkeit. Man sagt: *der Katalysator wird vergiftet*. Die Röstgase müssen deshalb, bevor sie über den Katalysator geführt werden, gereinigt werden. Dadurch werden Staub und chemische Fremdstoffe entfernt. Die Wirksamkeit und Empfindlichkeit gegenüber Kontaktgiften ist bei den einzelnen Katalysatoren verschieden. Eisenoxyd ist gegenüber Verunreinigungen der Röstgase wenig empfindlich, kann aber erst bei Temperaturen um 600°C als Katalysator verwendet werden. Platinasbest ist als Katalysator bereits bei Temperaturen von 400°C wirksam, erfordert aber eine sorgfältige und kostspielige Feinreinigung der Röstgase. Man verwendet in der modernen Industrie als Katalysator das Vanadiumpentoxyd (V_2O_5), das bei Temperaturen um 500°C wirkt. Es ist weniger empfindlich gegen Kontaktgifte als Platin und macht eine Feinreinigung der Röstgase unnötig.
- (4) Nach der Reinigung läßt man die Röstgase durch zylinderförmige Kontaktöfen strömen, in denen der Katalysator auf durchlochten Platten aufgeschichtet ist.

1) Arsen ist ein metallähnliches Element, dessen Verbindungen meist giftig sind.

Hier verbindet sich das Schwefeldioxyd mit dem Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd, das von dem Gasstrom weggeführt wird. Das katalytisch gebildete Schwefeltrioxyd wird von Wasser langsam aufgenommen, löst sich jedoch schnell und vollständig in 98%iger Schwefelsäure. Man leitet daher das aus dem Kontaktofen kommende Schwefeltrioxyd in eine 98%ige Schwefelsäure und hält durch ständige entsprechende Wasserzufuhr die Konzentration dieser Säure aufrecht.

Außer mit dem Kontaktverfahren werden gegenwärtig beträchtliche Mengen Schwefelsäure nach einem älteren Verfahren, dem sogenannten Bleikammerverfahren, hergestellt, bei dem der Luftsauerstoff mit Hilfe von Oxydationsmitteln (Stickstoffoxyde) an das Schwefeldioxyd übertragen wird. Die komplizierten chemischen Vorgänge dieses Verfahrens, das eine 60- bis 80%ige Schwefelsäure liefert, werden wir erst später kennenlernen. (5)

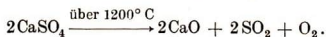
Große Mengen an Schwefelsäure werden zur Erzeugung von Düngemitteln (Superphosphat und Ammonsulfat) verwendet. Die Farbstoff- und Kunststoffindustrie, die Zellstoff- und Papierproduktion, die Akkumulatorenfabriken verarbeiten in ihren Betrieben ebenfalls große Mengen Schwefelsäure. Zur Reinigung der Destillationsprodukte des Erdöls und des Steinkohlenteers wird in steigendem Maße Schwefelsäure benötigt. (6)

Deswegen ist im Fünfjahrplan eine Steigerung der Schwefelsäureerzeugung auf 450000 Tonnen im Jahre 1955 vorgesehen, das sind 193% der Produktion des Jahres 1950. Dadurch, daß wir mehr Schwefelsäure produzieren, können wir mehr Düngemittel herstellen und dadurch die Ernteerträge und die Produktion an Nahrungsmitteln erhöhen. (7)

Die ständig steigende Gewinnung an Schwefelsäure erfordert auch einen erhöhten Bedarf an Eisenkies (Pyrit) als Rohstoff. Das wichtigste Vorkommen an Eisenkies in der Deutschen Demokratischen Republik liegt bei Elbingerode im Mittelharz. Dort werden hochwertige Erze mit 42 bis 45% Schwefel- und 40 bis 42% Eisen-gehalt abgebaut. Außerdem wird auch kiesarmes Material des Nebengesteins verarbeitet. Dabei wird das kiesarme Gestein mit nur 20 bis 22% Schwefel auf einen Schwefelgehalt von 42 bis 45% angereichert. Der Bau einer neuen Aufbereitungsanlage in Elbingerode wird dazu beitragen, daß unsere Produktion an Eisenkies auf 122000 Tonnen im Jahre 1955 ansteigt, das sind 134% des Standes von 1950.

Der Fünfjahrplan stellt unseren Chemikern, Technikern und Arbeitern in der chemischen Industrie die Aufgabe, Schwefelsäure aus den Rohstoffen herzustellen, über die wir in der Deutschen Demokratischen Republik in großen Mengen verfügen. Dazu gehört insbesondere die Verarbeitung von Calciumsulfat.

Wird Calciumsulfat (Gips oder Anhydrit) auf Temperaturen über 1000° C erhitzt, so wird es in Calciumoxyd (CaO) und Schwefeltrioxyd (SO₃) zersetzt, das bei den hohen Temperaturen weiter in Schwefeldioxyd (SO₂) und Sauerstoff zerfällt: (8)

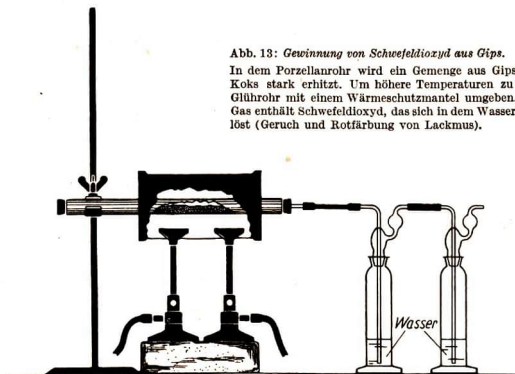


Wird der Gips jedoch mit Koks und tonhaltigen Zuschlägen (Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ [§ 16, (10)]) versetzt, so findet der Zerfall des Calciumsulfats bereits bei Temperaturen um 800° C (Müller-Kühne-Verfahren) statt.

Versuch 56 Wir beobachten den Vorgang, der die Grundlage des technischen Verfahrens bildet, im Versuch. 40 g abgebundener Gips, 10 g Sand, 14 g luftgetrockneter, geschlämmter Lehm und 9 g Koks werden einzeln feingepulvert und dann gut miteinander vermischt. Das Gemenge wird in einem langen, einseitig geschlossenen Porzellanrohr kräftig erhitzt. Das Rohr wird, um höhere Glühtemperaturen zu erreichen, mit einem Schutzmantel (Konservenbüchse) umgeben (Abb. 13). An das Glührohr ist eine Waschflasche mit Wasser angeschlossen, dem blauer Lackmusfarbstoff zugesetzt ist. Das aus dem Rohr entweichende Gas rötet den Farbstoff. Die Flüssigkeit riecht deutlich nach Schwefeldioxyd.

Abb. 13: Gewinnung von Schwefeldioxyd aus Gips.

In dem Porzellanrohr wird ein Gemenge aus Gips, Sand, Lehm und Koks stark erhitzt. Um höhere Temperaturen zu erreichen, wird das Glührohr mit einem Wärmeschutzmantel umgeben. Das entweichende Gas enthält Schwefeldioxyd, das sich in dem Wasser der Waschflaschen löst (Geruch und Rotfärbung von Lackmus).



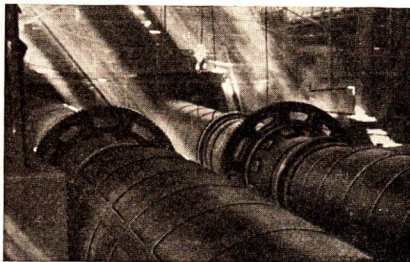
In der Industrie wird das Gemisch aus Gips und Zuschlägen in Drehrohröfen gebrannt (Abb. 14). Das Mischungsverhältnis zwischen Gips und den Zuschlägen wird so gewählt, daß aus den festen Stoffen ein Portlandzement entsteht, der als Baumaterial sehr wertvoll ist [§ 20, (7)]. Durch dieses wichtige Nebenprodukt wird das Verfahren trotz des hohen Brennstoffverbrauchs wirtschaftlich. Die schwefeldioxydhaltigen Gase werden mit Luft vermischt nach dem Kontaktverfahren zu Schwefelsäure verarbeitet.

Das Ammonsulfat, das als Düngemittel für die Ertragssteigerung in der Landwirtschaft von entscheidender Bedeutung ist, gewinnt man mit Hilfe von Gips, ohne den letzteren erst in Schwefelsäure umzuwandeln. Dadurch spart man die beträchtlichen Mengen an Schwefelsäure, die sonst für die Produktion von Ammonsulfat benötigt werden.

Neben dem Calciumsulfat wird zur Produktion der Schwefelsäure künftig auch Magnesiumsulfat als Rohstoff dienen. Magnesiumsulfat kommt in unseren Salzlager als Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und als Kainit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) vor.

Abb. 14: Drehrohröfen aus dem Zementwerk Rüdersdorf.

Die Drehrohröfen bestehen aus einem etwa 50 bis 70 m langen und 2 bis 3 m weiten Eisenrohr, dem Brennrohr, das innen mit feuerfesten Steinen ausgekleidet ist und alle ein bis zwei Minuten eine Umdrehung um die eigene Mittelachse ausführt. Das Drehrohr ist schwach geneigt. Bei der Gewinnung von Zement wird es am oberen, erhöhten Ende mit dem angefeuchteten Gemisch aus Gips und Zuschlägen beschickt und vom unteren Ende her mit einer mehrere Meter langen Flamme erhitzt, die mit Prelluft aus einer Kohlenstaubfeuerung geblasen wird.



§ 11. Die Elektrolyse der Salzsäure, der Schwefelsäure und ihrer Salze

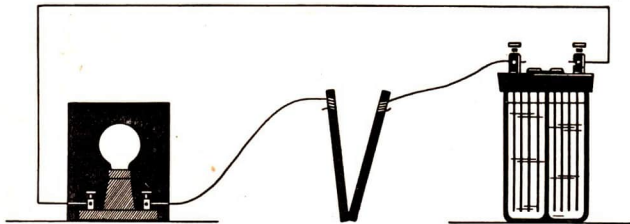
(1) Die Leitfähigkeit von destilliertem Wasser und von Salzsäure — (2) Die Elektrolyse der Salzsäure — (3) Die Elektrolyse der Schwefelsäure — (4) Die Bedeutung des Elektrodenmaterials — (5) Die Elektrolyse von Chlorid- und Sulfatlösungen — (6) Die Kochsalz- und Natriumsulfatelektrolyse — (7) Technische Anwendungen der Elektrolyse von Salzlösungen

Wir umwickeln einen Graphitstab mit einem Leitungsdraht und führen diesen zu dem einen Pol eines Akkumulators (6 bis 8 Volt). Einen zweiten in gleicher Weise hergerichteten Graphitstab verbinden wir über eine Glühlampe von 6 bis 8 Volt (oder über einen Strommesser) mit dem anderen Pol der Stromquelle. (1) **Versuch 57**

Werden die beiden Graphitstäbe miteinander in Berührung gebracht, so leuchtet die Glühlampe. In dem geschlossenen Stromkreis fließt ein elektrischer Strom (Abb. 15a). **Versuch 57a**

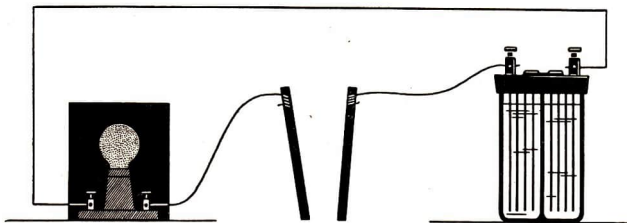
Abb. 15: Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser und Salzsäure.

Zwei Graphitstäbe sind durch Leitungsdrähte mit einem Akkumulator verbunden.



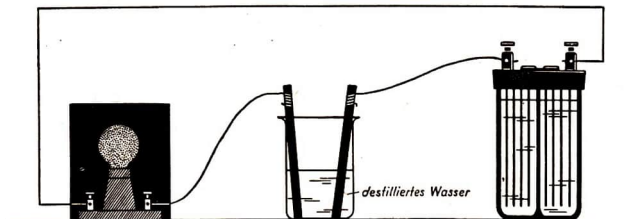
a) Die Graphitstäbe berühren sich gegenseitig. Die Glühlampe leuchtet; der Stromkreis ist geschlossen.

Versuch 57b Werden die Stäbe getrennt, so wird der Stromkreis unterbrochen. Die Glühlampe erlischt (Abb. 15b).



b) Die Graphitstäbe werden getrennt. Die Lampe leuchtet nicht; der Stromkreis ist unterbrochen.

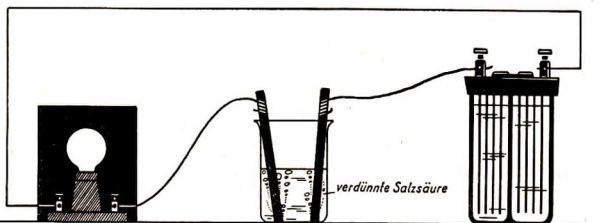
Versuch 57c Die Graphitstäbe werden, ohne daß sie einander berühren, in ein Becherglas mit reinem, destilliertem Wasser gestellt. Die Lampe leuchtet nicht. Es fließt also kein Strom (Abb. 15c). Die Wasserschicht zwischen den Graphitstäben leitet den Strom nicht. Destilliertes Wasser ist im Gegensatz zu den Metallen und zu Graphit (Kohlenstoff) ein Nichtleiter.



c) Die Graphitstäbe tauchen in destilliertes Wasser. Die Lampe leuchtet nicht; destilliertes Wasser ist ein Nichtleiter.

(2) Wir gießen einige Kubikzentimeter konzentrierte Salzsäure (HCl) in das nicht-leitende destillierte Wasser und rühren um, so daß die Graphitstäbe jetzt in verdünnter Salzsäure stehen. Sofort leuchtet die Lampe hell auf. Wir schließen daraus, daß die verdünnte Salzsäure den elektrischen Strom leitet (Abb. 15d). Gleichzeitig beobachten wir, daß an beiden Stäben Gasbläschen aufsteigen. Wir bemerken bald auffallenden Chlorgeruch.

Versuch 58



d) Nach Zugabe von Salzsäure leuchtet die Lampe; verdünnte Salzsäure leitet den elektrischen Strom. An beiden Stäben steigen Gasbläschen auf.

Um die Gase näher zu untersuchen, verwenden wir ein Drei-Schenkel-Rohr (Hofmannscher Apparat, Abb. 16). Die beiden gleichen, untereinander verbundenen Schenkel des Apparats haben an den oberen Enden Glashahnverschlüsse. Ihre unteren Öffnungen sind mit Gummistopfen verschlossen, durch welche Graphitstäbe geführt werden, die mit der Stromquelle verbunden sind. Die Graphitstäbe werden Elektroden genannt. Die mit dem positiven Pol verbundene Elektrode wird als die Anode bezeichnet; der an den negativen Pol angeschlossene Graphitstab heißt Kathode. Das dritte mit den beiden Elektroden-schenkel verbundene Rohr ist oben kugelförmig erweitert und dient zum Einfüllen der Flüssigkeit. Durch dieses Rohr wird bei geöffneten Hähnen verdünnte Salzsäure gegossen, bis die Elektroden-schenkel vollständig gefüllt sind. Wir schließen die Hähne und schalten den Strom ein. An beiden Elektroden steigen Gasbläschen auf, die sich in den Schenkeln ansammeln. Die von den Gasen verdrängte Säure steigt in die Kugel des Einfüllrohres empor.

Versuch 59

Das im Anodenschenkel aufgefangene Gas ist gelbgrün gefärbt. An der Farbe und am Geruch erkennen wir dieses Gas als Chlor. Über der Kathode sammelt sich ein farbloses Gas an. Wir öffnen den Hahn des Kathodenschenkels. Das ausströmende Gas wird durch ein brennendes Streichholz entzündet. Es verbrennt mit schwach leuchtender Flamme. Diese ruft in einem darübergehaltenen trockenen Becherglas einen Wasserbeschlag hervor. Das an der Kathode abgeschiedene Gas ist Wasserstoff.

Die Salzsäure (HCl) wird durch den elektrischen

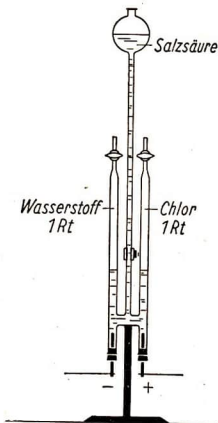


Abb. 16:

Drei-Schenkel-Rohr für die Elektrolyse von Salzsäure mit Graphitelektroden (Hofmannscher Elektrolyse-Apparat).

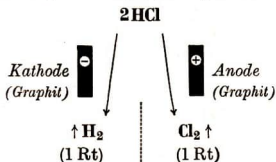
Die verdünnte Salzsäure wird bei geöffneten Hähnen durch den mittleren Schenkel eingegossen, bis beide Elektroden-schenkel vollständig gefüllt sind. Im Kathodenschenkel sammelt sich Wasserstoff, im Anodenschenkel gelbgrünes Chlorgas an. Die Raumteile beider Gase sind gleich groß.

Strom chemisch zersetzt oder elektrolysiert. An der Kathode wird der Wasserstoff der Salzsäure, an der Anode der Säurerest als Chlorgas abgeschieden.

Man nennt die chemische Zerlegung eines Stoffes durch den elektrischen Strom eine Elektrolyse.

Mit dem Drei-Schenkel-Rohr (Hofmannscher Elektrolyse-Apparat) können gleichzeitig die Mengen der bei der Elektrolyse der Salzsäure abgeschiedenen Gase gemessen werden. Da sich das Chlorgas im Gegensatz zum Wasserstoff leicht in Wasser löst [I; § 37, (2)], kann man die in der gleichen Zeit entwickelten Gas-mengen erst dann miteinander vergleichen, wenn die Flüssigkeit des Anodenschenkels mit Chlorgas gesättigt ist. Wir beobachten dann, daß bei der Elektrolyse der Salzsäure in gleichen Zeiten gleichgroße Raunteile Wasserstoff und Chlorgas abgeschieden werden (Abb. 16).

Elektrolyse von Salzsäure (Versuch 59)



Versuch 60 (3) Wir wiederholen den Versuch 58 (Abb. 15d), geben aber einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) statt Salzsäure in das nichtleitende destillierte Wasser, so daß die Graphitelektroden jetzt in verdünnte Schwefelsäure tauchen. An der aufleuchtenden Lampe erkennen wir, daß auch die Schwefelsäure den elektrischen Strom leitet. An beiden Elektroden steigen Gasbläschen auf.

Versuch 61 Um die Gase zu untersuchen, elektrolysieren wir verdünnte (20%ige) Schwefelsäure im Drei-Schenkel-Rohr (Abb. 17). Dabei werden aber diesmal zwei Platinbleche als Elektroden verwendet. Über beiden Elektroden sammeln sich farblose Gase an. Das Gasvolumen im Kathodenschenkel ist doppelt so groß wie das im Anodenraum. Das über der Kathode aufgefangene Gas läßt sich entzünden und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Wasserdampf. Dieser wird mit einem darübergehaltenen trockenen Becherglas nachgewiesen. An der Kathode ist Wasserstoff abgeschieden worden. Ein über den geöffneten Anodenschenkel gehaltener glimmender Holzspan flammt hell auf. Das an der Anode entstandene Gas ist Sauerstoff.

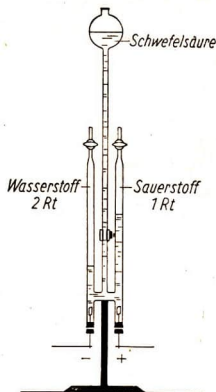


Abb. 17:

Elektrolyse von Schwefelsäure im Hofmannschen Apparat mit Platinelektroden.

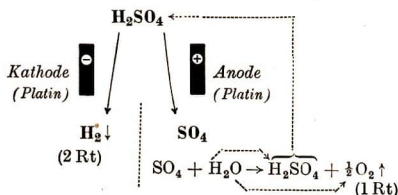
Im Kathodenschenkel entstehen 2 Rt Wasserstoff und in der gleichen Zeit im Anodenschenkel 1 Rt Sauerstoff.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure ist, wie bei der Salzsäure, der Säurewasserstoff an der Kathode abgeschieden worden. Bei der Salzsäure wurde an der Anode der Säurerest als Chlorgas frei. Wir erwarten daher, daß auch bei der Elektrolyse der Schwefelsäure an der Anode der Säurerest auftritt. Wie ist die Entwicklung von Sauerstoff am positiven Pol zu erklären? Der Säurerest der Schwefelsäure, die SO_4 -Gruppe, ist eine zweiwertige Atomgruppe, die nicht selbständig existieren kann, sondern nur an Wasserstoff oder an Metalle gebunden vorkommt. Wenn daher die SO_4 -Gruppe frei vom Säurewasserstoff an der Anode entsteht, so reagiert sie sofort chemisch weiter, indem sie sich mit Wasser umsetzt:



dabei wird wieder Schwefelsäure gebildet. Außerdem entsteht Sauerstoff, der als Gas entweicht.

Elektrolyse von Schwefelsäure (Versuch 61)



Wir elektrolysieren noch einmal verdünnte Schwefelsäure in einem U-Rohr und verwenden als Kathode ein Platinblech (oder einen Graphitstab), als Anode hingegen ein Kupferblech (Abb. 18). Diesmal entwickelt sich nur an der Kathode ein Gas. Wir leiten es kurze Zeit in ein mit der Mündung nach unten gehaltenes Reagenzglas, das wir dann einer Flamme nähern. Das Gas-Luft-Gemisch entzündet sich mit pfeifendem Geräusch. An der Wand des Glases entsteht ein Wasserbeschlag. Das an der Kathode entwickelte Gas ist Wasserstoff. In der Umgebung der Anode färbt

Versuch 62

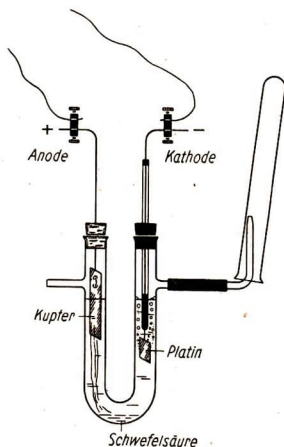


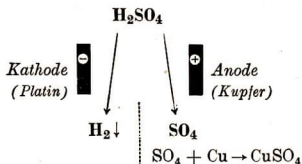
Abb. 18:

Elektrolyse von Schwefelsäure im U-Rohr mit Platin Kathode und Kupferanode.

An der Kathode entsteht Wasserstoff, der im Reagenzglas aufgefangen wird; das Luft-Wasserstoff-Gemisch verpufft beim Entzünden mit pfeifendem Knall (Knallgas). In der Umgebung der Kupferanode bildet sich eine blaue Lösung von Kupfersulfat.

sich die Flüssigkeit blau. Es hat sich Kupfersulfat (CuSO_4) gebildet. Der an der Anode abgeschiedene SO_4 -Rest hat sich diesmal mit dem Elektrodenmetall Kupfer zu Kupfersulfat verbunden.

Elektrolyse von Schwefelsäure (Versuch 62)



Versuch 62 bestätigt die aus den Beobachtungen des Versuches 61 hergeleitete Vermutung, daß an der Anode zunächst der Säurerest der Schwefelsäure frei wird, der dann chemisch weiter reagiert.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure (H_2SO_4) werden der Wasserstoff an der Kathode, der Säurerest, die SO_4 -Gruppe, an der Anode abgeschieden. Während der Wasserstoff gasförmig entweicht, ist der Säurerest nicht als selbständiger Stoff zu beobachten, da er sich sofort (mit dem Wasser oder dem Elektrodenmetall) chemisch umsetzt.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure mit Platinelektroden (Versuch 61) entsteht für jedes zersetzte H_2SO_4 -Molekül infolge der Umsetzung des an der Anode freiwerdenden SO_4 -Restes mit dem Wasser wieder ein neues Molekül Schwefelsäure, so daß die Gesamtzahl der H_2SO_4 -Moleküle unverändert bleibt. Die an den Elektroden abgeschiedenen Elemente Wasserstoff (2 Rt) und Sauerstoff (1 Rt) sind die Bestandteile des Wassers. Die Zahl der Wassermoleküle nimmt mit fortschreitender Elektrolyse immer mehr ab.

- (4) Als Elektrodenmaterial wird meist das Edelmetall Platin oder der Graphit (Kohlenstoff) verwendet, da diese Elemente im allgemeinen mit den Elektrolyseprodukten chemisch nicht reagieren. Das Chlor indessen, das bei der Elektrolyse der Salzsäure an der Anode entsteht (Versuch 59), greift sogar das Edelmetall Platin an und verbindet sich mit ihm zu Platinchlorid [I; § 36, (4)]. Deshalb ist in diesem Falle eine Platinelektrode ungeeignet. Man gebraucht eine Graphitelektrode, da das Nichtmetall Kohlenstoff von Chlor nicht angegriffen wird. Der bei der Elektrolyse von Schwefelsäure anodisch entwickelte Sauerstoff verändert eine Platinelektrode nicht, setzt sich aber mit einer Kohlenstoffelektrode teilweise zu Kohlendioxyd (CO_2) um. Für eine messende, quantitative Schwefelsäureelektrolyse ist deshalb eine Graphitanode unbrauchbar. Für qualitative Beobachtungen indessen ist sie ausreichend.

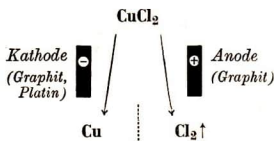
Wir untersuchen, ob auch die Lösungen von Chloriden und Sulfaten, den Salzen der Salzsäure und der Schwefelsäure, den Strom leiten und dabei chemisch zersetzt werden.

Versuch 63 Wir füllen eine Lösung von Kupferchlorid (CuCl_2) [I; § 36, (3) (4)] in ein U-Rohr und setzen in beide Schenkel Graphitelektroden, die mit den Polen der Stromquelle verbunden werden. An der Anode setzt sogleich eine Gasentwicklung

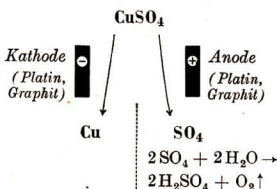
ein, und Chlorgeruch wird merkbar. Wir unterbrechen den Strom nach einigen Minuten und nehmen die Elektroden aus der Lösung heraus. Die Kathode ist mit einer Schicht von rotem Kupfer überzogen.

Den gleichen Versuch führen wir mit einer blauen Kupfersulfatlösung und Platin- oder Graphitelektroden aus. An der Anode wird ein Gas entwickelt, das wir mit einem glimmenden Holzspan als Sauerstoff erkennen. An der Kathode setzt sich eine Kupferschicht ab. Versuch 64

Elektrolyse von Kupferchlorid (Versuch 63)

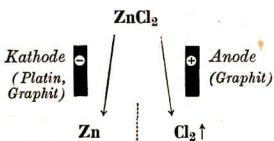


Elektrolyse von Kupfersulfat (Versuch 64)

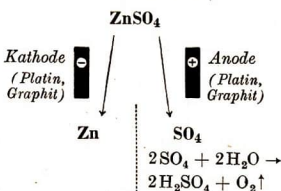


Mit der gleichen Versuchsanordnung elektrolysieren wir ferner eine Lösung von Zinkchlorid (ZnCl_2) und eine Lösung von Zinksulfat (ZnSO_4). An den Anoden beobachten wir wieder im ersten Fall Chlorgas und im zweiten Sauerstoff. An den Kathoden wird in beiden Versuchen metallisches Zink in fein verästelten Kristallen (Zinkbaum) abgeschieden. Versuch 65 u. 66

Elektrolyse von Zinkchlorid (Versuch 65)



Elektrolyse von Zinksulfat (Versuch 66)



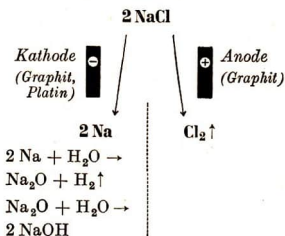
Die Versuche zeigen: In Wasser gelöste Chloride und Sulfate leiten den elektrischen Strom und werden dabei chemisch zerlegt. Bei der Elektrolyse eines Salzes wird das Metall an der Kathode, der Säurerest an der Anode abgeschieden.

Wir elektrolysieren weiterhin in U-Röhren eine Lösung von Kochsalz (NaCl) und eine Lösung von Natriumsulfat (Na_2SO_4). Wir erwarten, daß das Metall (Na) an den Kathoden, die Säurereste an den Anoden abgeschieden werden. Wir beobachten in beiden Versuchen sowohl an den Kathoden als auch an den Anoden (6) Versuch 67 u. 68

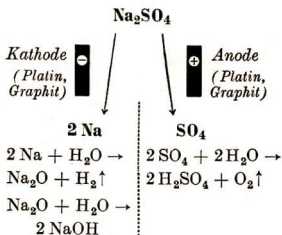
eine lebhafte Gasentwicklung. Bei der Elektrolyse des Natriumchlorids stellen wir an der Anode Chlorgas (Geruch) fest; beim Natriumsulfat beobachten wir an der Anode Sauerstoff (Nachweis mit glimmendem Holzspan). An der Kathode entsteht in beiden Versuchen nicht metallisches Natrium, sondern Wasserstoffgas (Nachweis durch Einleiten in ein umgekehrt gehaltenes Reagenzglas und Entzünden des Knallgasgemisches wie in Versuch 62, Abb. 18).

Wir vermuten, daß der Wasserstoff an der Kathode durch eine weitere Umsetzung des zunächst abgeschiedenen Natriums entstanden ist. Das unedle Metall reagiert, wie wir aus früheren Versuchen wissen [I; § 22, (3) und § 23, (1) (2)], bereits in der Kälte mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Natronlauge. Wenn diese Umsetzung zwischen Natrium und Wasser stattfindet, muß an der Kathode außer Wasserstoff gleichzeitig noch Natronlauge gebildet werden. Wir geben in jeden Kathodenschenkel einige Tropfen roten Lackmusfarbstoff oder farbloses Phenolphthalein. Die Blaufärbung der Lackmuslösung (bzw. die Rötung des Phenolphthaleins) zeigt an, daß in der Umgebung der Kathode eine Base entstanden ist.

Elektrolyse von Natriumchlorid (Versuch 67)



Elektrolyse von Natriumsulfat (Versuch 68)



Gibt man bei Versuch 67 in den Anodenschenkel violetten Lackmusfarbstoff, so tritt schnelle Entfärbung ein. Das an der Anode entwickelte Chlorgas hat sich zum Teil in Wasser gelöst und unterchlorige Säure gebildet, die auf Pflanzenfarbstoffe stark bleichend wirkt [I; § 37, (4) bis (6)].

Bei dem Elektrolyseversuch mit Natriumsulfat (Versuch 68) wird violette Lackmuslösung im Anodenschenkel rot gefärbt. Infolge der Umsetzung der SO₄-Gruppe mit dem Wasser ist in der Umgebung der Anode Schwefelsäure entstanden.

- (7) Die Elektrolyse von Salzlösungen hat große technische Bedeutung erlangt. Manche Gebrauchsmetalle (Kupfer, Zink) werden heute in steigendem Maße auf elektrolytischem Wege dargestellt. Zu diesem Zweck werden die Metalloxyde, die man durch Aufarbeitung der Erze gewinnt, in Säuren, meist in Schwefelsäure, aufgelöst und die so erhaltenen Salzlösungen elektrolysiert. Die Metalle werden dabei meist in sehr reinem Zustand an der Kathode abgeschieden [§ 30, (4) und § 31, (3)]. Auf Metallteile können andere Metalle in dünnen Schichten elektrolytisch aufgetragen werden. Man hängt die Gegenstände, die verkupfert, vernickelt, versilbert

oder mit einem anderen Metall überzogen werden sollen, als Kathode in eine Salzlösung des betreffenden Metalls und elektrolysiert mit geringer Stromstärke, um dichte und festhaftende Überzüge zu erhalten. Die Elektrolyse von Kochsalzlösungen wird in der Industrie in großem Maßstab zur Gewinnung von Natronlauge betrieben, die für die Seifenfabrikation und bei der Farbstoffherstellung sowie in immer größerer Menge zur Produktion von Zellwolle und Kunstseide gebraucht wird. Aus dem gleichzeitig bei der Kochsalzelektrolyse entstehenden Chlor- und Wasserstoffgas kann reine Salzsäure synthetisch hergestellt werden. Dieses Verfahren gewinnt immer mehr Bedeutung gegenüber der Gewinnung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure, weil dadurch Schwefelsäure eingespart wird.

Ätznatron gehört zu den wichtigen Chemikalien, deren Produktion zur Entwicklung einer leistungsfähigen Industrie von entscheidender Bedeutung ist. Es wird in der Seifenfabrikation, in der Farbstoffindustrie, zur Herstellung von Kunstseide u. a. verwandt. Das Gesetz über den Fünfjahrplan sieht eine Steigerung der Produktion von Ätznatron auf 200% im Jahre 1955 gegenüber 1950 vor. Es ist eine besonders wichtige Aufgabe für unsere Chemiker, die großen Mengen Chlor, die bei der elektrolytischen Gewinnung aus Kochsalzlösungen entstehen, in unserer Friedenswirtschaft nutzbringend zu verwerten.

Bei der Elektrolyse von Natriumsulfatlösungen (Versuch 68) entsteht in der Umgebung der Kathode Natronlauge, während in der Umgebung der Anode Schwefelsäure gebildet wird. Unsere Chemiker versuchen gegenwärtig, diesen Elektrolysevorgang zur industriellen Gewinnung von Schwefelsäure auszubauen.

III. KAPITEL

Der Kohlenstoff und seine wichtigsten Verbindungen

§ 12. Der elementare Kohlenstoff

(1) *Diamant* — (2) *Graphit* — (3) *Ruß* — (4) *Verkohlung organischer Stoffe* — (5) *Struktur von Holz- und Tierkohle* — (6) *Adsorption; aktive Kohle* — (7) *Technische Verwendung von A-Kohle* — (8) *Braunkohle und Steinkohle*

Reiner elementarer Kohlenstoff kommt in der Natur als Diamant und Graphit vor. Beide Mineralien unterscheiden sich auffallend voneinander.

- (1) Der Diamant bildet Kristalle, welche die Form von vierseitigen Doppelpyramiden (Achtflächner oder Oktaeder) oder Rhombenzwölfflächnern besitzen. Sie werden in Indien, auf Borneo, in Brasilien und Südafrika vereinzelt im vulkanischen Gestein gefunden. Der Diamant gehört zu den härtesten Stoffen. Seine Dichte beträgt $3,5 \text{ g/cm}^3$. Durchsichtige, glasklare Diamanten haben einen starken Glanz und sind sehr selten. Sie gehören zu den wertvollsten Edelsteinen. Die Mehrzahl der Kristalle ist unrein und meist undurchsichtig schwarz gefärbt. Sie finden in der Technik wegen ihrer Härte vielfache Verwendung. In Pulverform dienen sie als Schleifmittel. Diamantsplitter werden als Glasschneider benutzt und in die Köpfe von Gesteinsbohrern eingelegt.
- (2) Graphit ist ein schwarzes, fettig glänzendes Mineral, das schwer erkennbare Kristalle in Form sechsstöckiger Blättchen bildet. Diese sind im Gegensatz zum Diamant sehr weich und besitzen gute elektrische Leitfähigkeit. Die Dichte beträgt $2,2 \text{ g/cm}^3$. Fundstätten des natürlichen Graphits liegen im Fichtelgebirge bei Wunsiedel, im Bayerischen Wald bei Passau und Linz, in Ostsibirien, auf Ceylon und Madagaskar und in Amerika. Künstlicher Graphit entsteht immer, wenn Kohlenstoffverbindungen bei hohen Temperaturen erhitzt werden. Künstlicher und natürlicher Graphit finden vielseitige technische Verwendung. Mit feinem Ton vermischt bildet Graphit das Material für Bleistiftminen. Wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit, seiner chemischen Widerstandsfähigkeit und wegen seines hohen Schmelzpunktes wird der Graphit zur Herstellung von Schmelzriegeln und Elektroden für Elektrolysen und von Schleifkontakten (Kohlebürsten) für elektrische Maschinen und Geräte verwendet. Graphitpulver dient als Ofenschwärze und als rostschtützender Anstrich für Eisenteile. Wegen seiner weichen und fettigen Beschaffenheit ist Graphit als hitzebeständiges Schmiermittel verwendbar.

Beim Erhitzen unter Luftabschluß auf Temperaturen über 1500°C geht der Diamant in Graphit über. Die umgekehrte Umwandlung des Graphits in Diamant ist bisher nur unvollständig gelungen.

Sowohl Graphit als auch Diamant verbrennen in Sauerstoff bei hohen Temperaturen zu reinem Kohlendioxyd. Daraus ergibt sich, daß beide Mineralien aus reinem Kohlenstoff bestehen.

Ein Wattebausch, der an einem Draht befestigt ist, wird mit etwas Terpentinöl oder Petroleum betropft und dann entzündet. Über die stark rußende Flamme halten wir eine größere Porzellanschale oder einen Teller. Der Ruß setzt sich als tiefschwarze Schicht ab. (3) Versuch 69

Eine kalte Porzellanschale wird in eine Kerzenflamme oder in eine leuchtende Gas- oder Spiritusflamme gehalten. Sie beschlägt ebenfalls mit Ruß [Vergleiche die entsprechenden Versuche mit einer Schwefelwasserstoffflamme, Versuch 33, § 7, (4)]. Versuch 70

Ruß ist sehr fein verteilt, fast reiner Kohlenstoff. Er ist eine feine kristalline Abart des Graphits. Ruß scheidet sich aus den leuchtenden Flammen kohlenstoffhaltiger Brennstoffe (Kerzen, Spiritus, Öle, Leuchtgas) ab, wenn die Verbrennung infolge ungenügender Sauerstoffzufuhr oder infolge zu niedriger Temperatur (Einführung eines kalten Gegenstandes in die Flamme) unvollständig verläuft. Ruß wird zur Herstellung von schwarzen Farben, Tuschen und Druckerschwärze verwendet. In der Kautschukindustrie werden große Mengen von Ruß verbraucht. Sie dienen als Zusatz- und Füllstoff für den Rohkautschuk, der zu Autoreifen verarbeitet wird.

Wir erhitzen in Eisen- oder Porzellantiegeln a) einige bohngroße Stücke Holz, b) zerkleinerte Braunkohle, c) zerkleinerte Steinkohle, d) etwas Zucker, e) zerkleinerte Knochen. Die Tiegel werden während des Erhitzens mit lose aufliegenden Deckeln verschlossen, so daß der Zutritt von Luft verhindert wird. In allen Fällen entweichen brenzlich riechende, brennbare Gase und Dämpfe. Nach genügend langem Glühen bleiben in den Tiegeln schwarze Massen zurück. Den Glührückstand des unter Luftabschluß erhitzten Holzes bezeichnet man als Holzkohle. Die Rückstände der Steinkohle werden Koks [§ 22, (3) (4) (6)] genannt, die Rückstände der Braunkohle Grudekoks [§ 22, (7)]. Aus Zucker wird die Zuckerkohle, aus Knochen die Knochenkohle gewonnen. Alle diese Kohlenarten bestehen aus Kohlenstoff von verschiedenem Reinheitsgrad. (4) Versuch 71a-e

Das Element Kohlenstoff ist ein Bestandteil aller organischen Stoffe der pflanzlichen und tierischen Körper.

Holzkohle, Tier- und Knochenkohle sind, wie bereits mit bloßem Auge zu erkennen ist, sehr poröse Stoffe. Ein Stück Holzkohle schwimmt auf Wasser und taucht dabei nur wenig ein. (5)

Wir beschweren ein walnußgroßes Stück Holzkohle mit Bleiblech, so daß es in Wasser untersinkt, und legen es in ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas ($\approx 100\text{ cm}^3$). Dieses wird durch einen Stopfen mit Ableitungsrohr verschlossen, das mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden ist (Abb. 19). Sobald mit der Pumpe ein Unterdruck in dem Glas erzeugt wird, sprudeln zahlreiche Luftbläschen aus dem Innern der Holzkohle hervor. Erst nach einigen Minuten entweicht keine Luft mehr aus Versuch 72a

der Holzkohle. Wir trennen die Pumpe vom Reagenzglas. Im gleichen Augenblick sinkt der Wasserspiegel in dem Glas ruckartig. Es dringen einige Kubikzentimeter Wasser in das Innere des Kohlestückes ein, das jetzt auch ohne Belastung unter Wasser bleibt.

Versuch 72b Wir legen ein anderes ebenfalls beschwertes Stück Holzkohle in ein Glas unter Wasser und erwärmen. Aus der Kohle entweicht die Luft in zahlreichen kleinen Bläschen. Nach einiger Zeit bleibt die Holzkohle auch unbelastet unter Wasser liegen.

Die poröse Holzkohle besteht aus einem Kohlenstoffgerüst, das von zahlreichen äußerst feinen Kanälen durchsetzt ist. Diese sind im allgemeinen mit Luft angefüllt. Herrscht in dem Raum, in dem sich die Kohle befindet, ein Unterdruck (Versuch 72a), oder wird die Holzkohle erwärmt (Versuch 72b), so entweicht die Luft aus den Hohlräumen. In die luftfreien Kanäle können dann andere Gase oder Flüssigkeiten eindringen. Von dem sichtbaren Gesamtvolumen eines Holzkohlestückes nimmt der Kohlenstoff selbst nur einen geringen Teil ein. Durch die vielen kleinen Hohlräume besitzt die Holzkohle eine innere Oberfläche, welche die äußere sichtbare Oberfläche um ein Vielfaches übertrifft.

(6) **Versuch 73** Wir lösen ein Körnchen des Teerfarbstoffs Malachitgrün (von der Größe eines Stecknadelkopfes) in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Reagenzglas, schütteln die blaugrüne Lösung mit pulverisierter Holzkohle und filtrieren. Das Filtrat ist farblos. Die in dem Filter zurückgebliebene Holzkohle übergießen wir mit einigen Kubikzentimetern Alkohol (Brennspiritus). Das Filtrat ist wieder grün gefärbt. In gleicher Weise wie Holzkohle wirken Tierkohle und Knochenkohle.

Holz-, Tier- und Knochenkohle können Farbstoffe aus Lösungen entfernen, ohne diese Farbstoffe chemisch zu verändern. Sie werden lediglich an der Oberfläche der Kohle festgehalten. Sie können von dort meist durch andere Lösungsmittel wieder aufgenommen werden. Man bezeichnet die Erscheinung, daß Stoffe an Oberflächen physikalisch, das heißt ohne Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften, festgehalten werden, als Adsorption. Durch geeignete Maßnahmen bei der Verkohlung gelingt es, eine besonders feinporige Kohle mit großer, wirksamer Oberfläche herauszustellen, die man Aktiv-Kohle (A-Kohle) nennt.

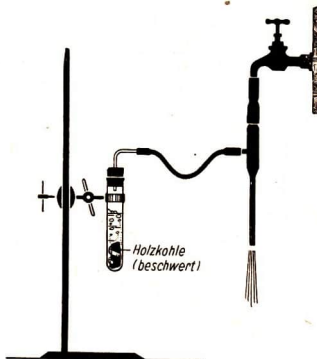


Abb. 19: Entlüftung von Holzkohle.

Aus einem Stück Holzkohle, das mit Bleiblech beschwert unter Wasser liegt, entweichen zahlreiche Luftbläschen, wenn mit der Wasserstrahlpumpe in dem Glas ein Unterdruck hergestellt wird. Die entlüftete Holzkohle bleibt auch ohne Belastung unter Wasser, da in den ursprünglich von der Luft eingenommenen Raum Wasser eindringt.

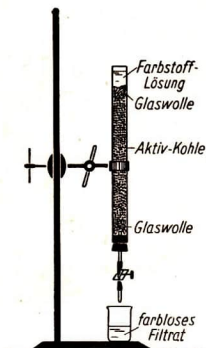


Abb. 20: Filtration durch Aktiv-Kohle. Farbstoffe werden von aktiver Kohle adsorbiert. Gefärbte Flüssigkeiten, die langsam durch eine Schicht A-Kohle sickern, tropfen als farblose Filtrate ab.

Läßt man Farbstofflösungen (Lackmus, Rotkohlfarbstoff, stark verdünnte rote und blaue Tinte) langsam durch eine Schicht A-Kohle sickern (Abb. 20), so wird der Farbstoff adsorbiert. Man erhält farblose Filtrate.

Versuch 74

Wir bringen mit einer Pipette einige Tropfen Brom¹⁾ in einen Stehkolben ($\approx 500 \text{ cm}^3$). Das Gefäß, das mit einem Stopfen verschlossen wird, ist nach kurzer Zeit mit rotbraunen Bromdämpfen angefüllt. Wir werfen einige Körnchen Aktivkohle in den mit braunen Bromdämpfen gefüllten Kolben und schütteln um. In kurzer Zeit ist der Gasinhalt des Kolbens farblos. Der Bromdampf ist von der A-Kohle adsorbiert worden.

Versuch 75

Wir leiten durch ein U-Rohr, in dem einige mit Benzol getränkte Wattebäusche liegen, einen langsamen Leuchtgasstrom und teilen ihn hinter dem U-Rohr durch ein T-Stück. Der eine Zweig der Leitung besteht aus einem kurzen, spitz ausgezogenen Glasrohr zum Abbrennen des Gases. Der andere Zweig enthält vor einem gleichen Spitzrohr eine Glasröhre mit körniger Aktivkohle (Abb. 21). Das

Versuch 76

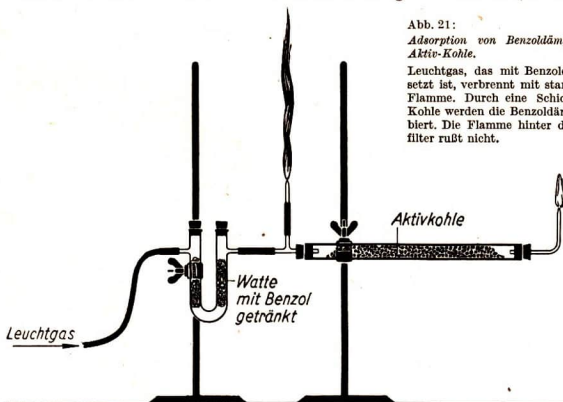


Abb. 21: Adsorption von Benzoldämpfen durch Aktiv-Kohle. Leuchtgas, das mit Benzoldampf versetzt ist, verbrennt mit stark rußender Flamme. Durch eine Schicht von A-Kohle werden die Benzoldämpfe adsorbiert. Die Flamme hinter dem Kohlefilter rußt nicht.

¹⁾ Brom ist ein dem Chlor ähnliches Element. Es ist bei Zimmertemperatur eine dunkelbraune, leicht verdampfende Flüssigkeit. Bromdämpfe sind sehr giftig. Sie besitzen einen sehr unangenehmen, stechenden Geruch und reizen die Atmungsorgane und die Augen stark. Die Flüssigkeit ruft auf der Haut schmerzhafte und schwer heilende Verätzungen hervor. Deshalb muß man beim Arbeiten mit Brom sehr vorsichtig sein.

mit Benzoldampf versetzte Leuchtgas verbrennt unmittelbar hinter dem U-Rohr mit stark rußender Flamme. Die zweite Flamme hinter dem Kohlerohr rußt nicht. Die Benzoldämpfe werden von der aktiven Kohle adsorbiert. Nach einiger Zeit ist die A-Kohle mit Benzol gesättigt. Die zweite Flamme beginnt ebenfalls zu rußen. Wir stellen die Gaszufuhr ab, schütten die Kohlekörner in ein trockenes Reagenzglas, das durch einen Stopfen mit kurzem Spitzrohr verschlossen ist, und erhitzen. Der adsorbierte Benzoldampf entweicht. Er läßt sich entzünden und verbrennt unter starker Rußentwicklung.

- (7) Aktive Kohle findet in der chemischen Industrie eine vielseitige technische Verwendung. Bei der Zuckerraffination wird den braunen Zuckerlösungen der Farbstoff durch A-Kohle entzogen. Bei der Treibstoffproduktion und bei der Benzolgewinnung dient die aktive Kohle zur Adsorption der dampfförmigen Stoffe aus Gasgemischen. In chemischen Betrieben, in denen schädliche Gase auftreten, verwenden die Arbeiter Atemluftfilter. Diese enthalten neben anderen Stoffen eine Schicht A-Kohle. In der medizinischen Praxis wird aktive Kohle zur Adsorption von Giften und Bakterien bei Darm- und Mageninfektionen verabfolgt.

Aus den Versuchen 71 b und c erkennen wir, daß unsere wichtigsten Brennstoffe,

- (8) die Braunkohle und die Steinkohle, nicht reiner Kohlenstoff, sondern kohlenstoffreiche Substanzen sind. Mit ihrem Vorkommen, ihrer Gewinnung und ihrer chemischen Zusammensetzung werden wir uns in einem der folgenden Kapitel beschäftigen (V. Kapitel, § 21).

§ 13. Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd

(1) *Verbrennung von Kohlenstoff im Luftstrom zu Kohlendioxyd* — (2) *Erkennung und Nachweis von Kohlendioxyd* — (3) *Darstellung größerer Mengen von CO_2 im Laboratorium* — (4) *Litergewicht und Löslichkeit des Kohlendioxyds* — (5) *Vorkommen, Bedeutung und technische Verwendung des Kohlendioxyds* — (6) *Kohlenstoff als Reduktionsmittel* — (7) *Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenstoff* — (8) *Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd* — (9) *Eigenschaften des Kohlenmonoxyds* — (10) *Zusammenfassung*

- Versuch 77** (1) An das eine Ende eines beiderseits offenen, schwerschmelzbaren Glasrohres werden zwei Waschflaschen angeschlossen, von denen die erste mit Wasser, dem violetter Lackmusfarbstoff zugesetzt ist, und die zweite mit Kalkwasser beschickt ist. (Kalkwasser ist eine Lösung von Calciumhydroxyd ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in Wasser [I; § 23, (6)]). Durch die Anordnung (Aufbau wie in Abb. 9) wird ein Luftstrom gesaugt. Wir erhitzen erbsengroße Holzkohlestückchen in einem Porzellanschiffchen zum Glimmen und schieben es in das Glasrohr. In dem Luftstrom verbrennt die Kohle mit heller Glut. Der Farbstoff wird nach einiger Zeit gerötet, während in dem Kalkwasser ein flockiger Niederschlag entsteht. Der Kohlenstoff verbindet sich beim Verbrennen in Luft mit Sauerstoff zu gasförmigem Kohlendioxyd (CO_2) [I; § 25, (5)]:



Kohlendioxyd löst sich zum Teil in Wasser zu einer schwachen Säure, der Kohlensäure [I; § 35, (5)]:



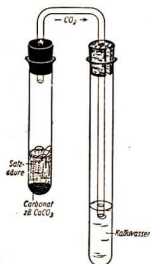


Abb. 22: Einwirkung von Salzsäure auf Salze der Kohlensäure (Carbonate) und Nachweis des Kohlendioxyds.

Durch Salzsäure wird aus allen Carbonaten Kohlendioxyd entwickelt, das durch die Trübung des Kalkwassers in dem rechten Reagenzglas erkannt werden kann.

Die in der ersten Waschflasche gebildete Kohlensäure bewahren wir für spätere Versuche (§ 14) auf. In der zweiten Waschflasche neutralisiert die gebildete Kohlensäure die Calciumlauge, wobei ein Niederschlag von schwerlöslichem kohlensaurem Calcium oder Calciumcarbonat entsteht. [I; § 29, (3)]:



Die Umsetzung von Kohlensäure oder Kohlendioxyd mit Kalkwasser dient als Nachweis- und Erkennungsreaktion der Kohlensäure und des Kohlendioxyds.

Wir filtrieren das getrübbte Kalkwasser und bringen den auf dem Filter zurückbleibenden Niederschlag von Calciumcarbonat in ein Reagenzglas. Dieses ist mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein U-förmig gebogenes Gasableitungsrohr geführt ist. Der lange Schenkel des Ableitungsrohres führt durch einen Korkstopfen, der in seiner Längsrichtung eingekerbt ist, in ein Reagenzglas mit etwas Kalkwasser (Abb. 22). Wir übergießen den Niederschlag mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und setzen sofort den Verschlussstopfen mit dem Ableitungsrohr und dem daranhängenden Kalkwasserglas auf. Der Niederschlag wird unter Aufschäumen von der Säure gelöst. Das entweichende Gas

Versuch 78

trübt das Kalkwasser. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Calciumcarbonat entsteht Kohlendioxydgas:



Wir verwenden diese Umsetzung, um größere Mengen Kohlendioxyd herzustellen. (3) Als Calciumcarbonat verwenden wir das in der Natur vorkommende Marmorstein. Wir erhalten einen regulierbaren Kohlendioxydstrom, wenn wir in einen Erlenmeyerkolben verdünnte Salzsäure aus einem Tropftrichter auf Marmorbrocken geben oder im Kippschen Apparat [I; § 27, (8)] Salzsäure auf Marmor einwirken lassen [§ 14, (4)].

Wir untersuchen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kohlendioxyds. Aus dem Entwicklungsgefäß leiten wir das Gas in einen aufrechtstehenden Zylinder und senken eine an einem Draht befestigte brennende Kerze hinein. Sobald die Kerze in das Kohlendioxyd eintaucht, erlischt sie. Wir gießen das Kohlendioxyd aus dem Zylinder in einen anderen gleichgroßen, indem wir die gleiche Bewegung ausführen, als ob der gasgefüllte Zylinder eine Flüssigkeit enthielte. Eine brennende Kerze erlischt in dem neugefüllten Zylinder. Setzt man dem Zylinder mit Luft etwas Zigarettenrauch zu, so sieht man, wie das schwere Kohlendioxyd die Luft verdrängt. Wir gießen Kohlendioxydgas aus einem Gefäß über eine auf dem Tisch stehende Kerze und löschen sie dadurch aus. Diese Versuche zeigen, daß Kohlendioxyd bedeutend schwerer als Luft ist. 1 Liter Kohlendioxyd wiegt 1,977 g (bei 0°C und 760 mm Qu.-S.). Flammen erlöschen, Menschen und Tiere ersticken in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Raum. (4)

Versuch 79

Versuch 80 Wir füllen ein langes, einseitig geschlossenes Glasrohr (oder ein Reagenzglas) zur Hälfte mit Wasser, dem etwas Lackmusfarbstoff zugesetzt ist, verdrängen die darüberstehende Luft durch Kohlendioxyd, verschließen mit dem Daumen und schütteln einige Male. Der Farbstoff wird schwach gerötet. Außerdem ist ein Unterdruck deutlich spürbar. Wird die Öffnung unter Wasser freigegeben, so dringt weiteres Wasser ruckartig in das Rohr ein. Bei 15°C und 760 mm Qu.-S. löst sich 1 Rt Kohlendioxyd in 1 Rt Wasser. Die dabei entstehende Kohlensäure werden wir im nächsten Abschnitt [§ 14, (1)] näher untersuchen.

(5) Läßt man Kalkwasser in einem offenen Gefäß längere Zeit an der Luft stehen, so bildet sich auf der Oberfläche eine dünne Haut von weißem Calciumcarbonat. Die Luft enthält also Kohlendioxyd.

Versuch 82 Wir verbinden zwei mit der gleichen Menge Kalkwasser gefüllte Waschflaschen durch zwei Schläuche und ein T-Rohr nach Abb. 23. Wir atmen einige Male durch den Mund ein und aus. Die eingeatmete Luft wird dabei mit dem im Munde gehaltenen T-Stück durch die linke Waschflasche gesaugt, während die ausgeatmete Luft durch die rechte Waschflasche gedrückt wird. Beim Einatmen wird der zur rechten, beim Ausatmen der zur linken Flasche führende Schlauch mit dem Daumen und Zeigefinger der freien Hand abgeklemmt. Während sich das von der eingeatmeten Luft durchströmte Kalkwasser der linken Waschflasche kaum merklich verändert, bewirkt die ausgeatmete

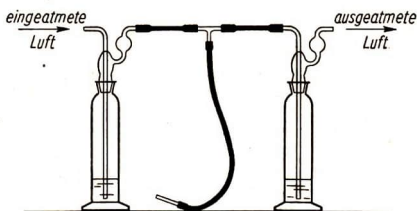


Abb. 23: Vergleich des Kohlendioxydgehalts der eingeatmeten und der ausgeatmeten Luft.

Die eingeatmete Luft wird durch die linke Waschflasche gesaugt; der zur rechten Flasche führende Schlauch wird dabei mit der Hand abgeklemmt. Die ausgeatmete Luft wird durch die rechte Waschflasche gedrückt; dabei wird die Zuleitung zur linken Flasche gesperrt. Das Kalkwasser der rechten Flasche wird nach kurzer Zeit deutlich getrübt.

Luft eine deutliche Trübung in der rechten Flasche. Der Versuch zeigt: Die ausgeatmete Luft enthält mehr Kohlendioxyd als die eingeatmete.

Die Luft enthält 0,03 bis 0,04 Vol. % Kohlendioxyd, also 3 bis 4 Liter Kohlendioxyd auf 10000 Liter oder 10 m^3 Luft. Die von uns ausgeatmete Luft enthält im Durchschnitt 4,5 Vol. % Kohlendioxyd. Durch den eingeatmeten Luftsauerstoff wird der Kohlenstoff der Nahrungsmittel im menschlichen und tierischen Organismus zu einem Teil langsam zu Kohlendioxyd verbrannt, das mit der ausgeatmeten Luft entweicht [I; § 11, (2) (3)]. Auch die Pflanzen nehmen bei der Atmung Sauerstoff auf und geben Kohlendioxyd ab. Trotz des ständigen Verbrauchs von Sauerstoff und der Bildung von Kohlendioxyd bei der Atmung bleibt die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft praktisch unverändert. Der Grund dafür ist, daß alle grünen Pflanzen unter dem Einfluß des Sonnenlichts Kohlendioxyd aus der Luft aufnehmen und dafür Sauerstoff abgeben. Dieser biologisch und chemisch wichtige Vorgang wird als Assimilation bezeichnet.

Kohlendioxyd entsteht ferner bei der Verwesung von Organismen unter Einwirkung des Luftsauerstoffs und bei Gärungsprozessen [§ 44, (1)]. In vulkanischen Gegenden entströmen aus Kratern und Erdspalten oft beträchtliche Mengen Kohlendioxyd (Trier, Hundsgrotte bei Neapel).

Da Kohlendioxyd schwerer ist als Luft, sammelt es sich besonders in tiefliegenden Räumen an (Schächte, Brunnen, Keller). Mit einer brennenden Kerze prüft man, ob ein höherer Kohlendioxydgehalt vorhanden ist. In Räumen, deren Luft mehr als 5% Kohlendioxyd enthält, treten für den Menschen nach kurzer Zeit ernste gesundheitliche Schäden (Ohnmacht, Erstickungsgefahr) ein. Bei Räumen, in denen sich viele Menschen längere Zeit hindurch aufhalten (Klassenzimmer, Versammlungsräume, Theater) muß für genügende Luftreinigung gesorgt werden.

Das natürlich gewonnene oder durch Verbrennen von Kohlenstoff (Koks) technisch erzeugte Kohlendioxyd wird unter Druck verflüssigt und kommt in dieser Form in Stahlflaschen zum Versand, aus denen das Gas mit Hilfe eines Reduzierventils unter niedrigem Druck entnommen werden kann. Das Gas wird zur Herstellung von künstlichem Sauerbrunnen (*Selterswasser*), zum Betrieb von Bierdruckapparaten und Kältemaschinen verwendet. Größere Mengen Kohlendioxyd werden bei der Zuckergewinnung und bei der Soda- und Düngemittelproduktion verbraucht. Wird eine Kohlendioxydflasche mit der Öffnung schräg nach unten gelagert und ohne Reduzierventil geöffnet, so verdampft das verflüssigte Gas sehr schnell. Das Kohlendioxyd wird dabei so tief abgekühlt, daß es zu einer schneeartigen Masse erstarrt (*Kohlensäureschnee*). Festes Kohlendioxyd geht ohne zu

schmelzen unmittelbar in den gasförmigen Zustand über, es sublimiert [§ 5, (5)]. Das feste, gepreßte Kohlendioxyd wird als *Trockeneis* verwendet. Es dient zur Kühlung von Nahrungsmitteln, besonders von Fischen, während des Transportes. Dabei zeigt sich der Vorteil der fäulnisverhindernden Wirkung des Kohlendioxyds.

Ein schwerschmelzbares Reagenzglas wird geneigt in ein Stativ eingespannt. Wir füllen 1 g Kupferoxyd (CuO) (in Drahtform oder geglüht, mit Kupferoxyd überzogene Kupferspäne) und die doppelte Raummenge gepulverter Holzkohle ein und erhitzen. Das Glas ist durch einen Stopfen mit Ableitungsröhr verschlossen, das in Kalkwasser eintaucht (Abb. 24). Die

(6)
Versuch 83

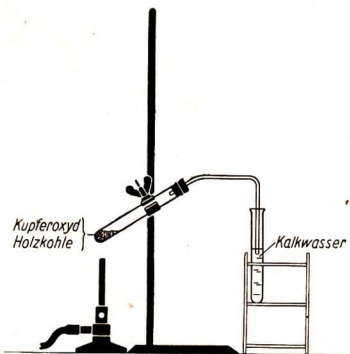


Abb. 24: Reduktion von Kupferoxyd durch Holzkohle.

Ein Gemisch von Kupferoxyd und Holzkohlepulver wird erhitzt. Aus dem Glas entweicht Kohlendioxyd, das an der Trübung des Kalkwassers erkannt wird. Das Kupferoxyd wird von der Kohle zu metallischem Kupfer reduziert, das man zwischen dem Kohlepulver findet; der Kohlenstoff wird gleichzeitig zu Kohlendioxyd oxydiert.

hindurchgehenden Gasblasen erzeugen einen flockigen Niederschlag von Calciumcarbonat. Nach dem Abkühlen findet man in dem Glas rotes, metallisches Kupfer zwischen dem restlichen Kohlepulver. Das Kupferoxyd ist von dem Kohlenstoff zu Kupfer reduziert worden:



Kohlenstoff besitzt ein großes Bindungsbestreben (Affinität) zu Sauerstoff und kann daher viele Metalloxyde bei höheren Temperaturen reduzieren. Diese Eigenschaft des Kohlenstoffs wird in der chemischen Industrie in großem Maße zur Gewinnung von Metallen aus oxydischen Erzen verwendet.

- Versuch 84** (7) Wir entzünden ein an einem Holzbrett befestigtes Magnesiumband, das auf einer Glasröhre zu einer Wendel gewickelt wurde, an der Luft und senken das mit grellem Licht verbrennende Metall in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Standzylinder (Abb. 25). Das Magnesium verbrennt in dem Kohlendioxyd zu Magnesiumoxyd, das sich als weißer Rauch im Gefäß absetzt.

Auf dem Boden des Zylinders liegen kleinschwärzliche Stücke, die von einer weißen Magnesiumoxydkruste überzogen sind; wir übergießen diese in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure, um das weiße Magnesiumoxyd aufzulösen. Es bleibt tiefschwarzer Kohlenstoff zurück.

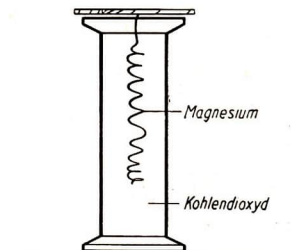


Abb. 25:

Reduktion von Kohlendioxyd durch Magnesium.

Die an der Luft entzündete Magnesiumbandwendel brennt in dem mit Kohlendioxyd gefüllten Zylinder mit hellem Licht weiter. Nach der Verbrennung liegen auf dem Boden Kohleteilchen, die von weißem Magnesiumoxyd überzogen sind. Kohlendioxyd wird von Magnesium zu Kohlenstoff reduziert; gleichzeitig wird das Magnesium zu Magnesiumoxyd oxydiert.

- Versuch 85** Senkt man einen Eisenlöffel mit Magnesiumpulver, das an der Luft entzündet wurde, in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Gefäß (Zylinder oder Stehkolben), so verbrennt das Magnesium mit heller Lichterscheinung in dem Kohlendioxydgas. Nach dem Abkühlen findet man in dem Löffel unter einer oberflächlichen Schicht von weißem Magnesiumoxyd schwarzes Kohlepulver: Magnesium reduziert bei hoher Temperatur Kohlendioxyd zu elementarem Kohlenstoff:



Der Vorgang zeigt, daß das Magnesium eine noch größere Affinität zu Sauerstoff besitzt als der Kohlenstoff.

- Versuch 86** (8) Wir vermengen Zinkpulver mit erbsengroßen Bimssteinstücken und füllen eine 10cm lange Schicht des Gemisches in ein schwerschmelzbares, beiderseits offenes Verbrennungsrohr. Eine Öffnung des Rohres ist mit dem Kohlendioxydentwickler verbunden. An die andere Seite ist ein mit festem Ätznatron (Natriumhydroxyd NaOH) beschicktes U-Rohr angeschlossen, von dem ein Gasableitungsrohr in eine pneumatische Wanne unter einen wassergefüllten Zylinder führt (Abb. 26). Wir

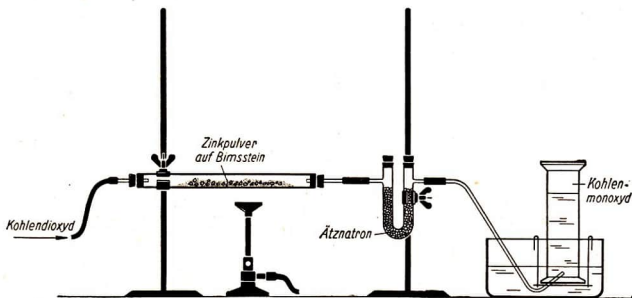
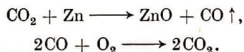


Abb. 26: Reduktion von Kohlendioxyd durch Zink zu Kohlenmonoxyd.

Über Zinkpulver, das, auf Bimssteinstücke verteilt, stark erhitzt wird, leitet man einen langsamen Strom von Kohlendioxyd. Das Zink wird zu Zinkoxyd oxydiert; das Kohlendioxyd wird zu brennbarem Kohlenmonoxyd reduziert, das pneumatisch aufgefangen wird. Das nicht reduzierte Kohlendioxyd wird an festes Ätznatron gebunden.

erhitzen das durch die Bimssteinstücke aufgelockerte Zink durch einen Brenner mit Schlitzaufsatz zum Glühen und leiten dann einen langsamen Strom von Kohlendioxyd durch das Rohr. Das graue Zink wandelt sich in Zinkoxyd um, das in der Hitze gelbweiß ist und beim Erkalten weiß wird. In dem Zylinder sammelt sich ein Gas. Wenn der Zylinder gefüllt ist, werden die Kohlendioxydzufuhr und die Heizung abgestellt. Der Zylinder wird, mit einer Glasplatte verschlossen, aus der Wanne gehoben und die Öffnung an einer Flamme freigegeben. Das Gas verbrennt mit hellblauer Flamme. Nach dem Abbrennen geben wir sofort etwas Kalkwasser in den Zylinder, verschließen ihn mit der Handfläche und schütteln. Das Kalkwasser wird stark getrübt. Das pneumatisch aufgefangene Gas ist zu Kohlendioxyd verbrannt.

Das glühende Zink, das in dem Kohlendioxydstrom zu Zinkoxyd oxydiert wird, hat das Kohlendioxyd reduziert. Als Reduktionsprodukt entsteht hierbei jedoch nicht fester Kohlenstoff, sondern ein brennbares Gas, das sich bei der Verbrennung mit dem Luftsauerstoff wieder zu Kohlendioxyd verbindet. Dem Kohlendioxyd ist also von dem Zink nicht der gesamte Sauerstoff entzogen worden, sondern es ist eine gasförmige Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs entstanden. Diese enthält weniger Sauerstoff als das Kohlendioxyd. Das bei der Reduktion von Kohlendioxyd durch Zink entstandene Gas heißt Kohlenmonoxyd und hat die Formel CO:



In einer gleichartig aufgebauten Versuchsanordnung wird Kohlendioxyd über **Versuch 87** eine mindestens 10 cm lange Schicht zerkleinerter, stark erhitzter Holzkohle geleitet. Gut geeignet ist körnige aktive Kohle. Wir verwenden statt des Glasrohres

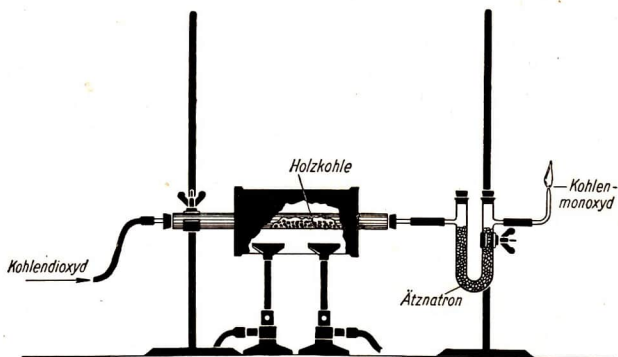
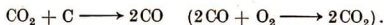


Abb. 27: Reduktion von Kohlendioxyd durch Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd.

Kohlendioxyd wird über hochehitze Holzkohle (A-Kohle) geleitet; die Holzkohle reduziert das Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd und wird selbst ebenfalls zu Kohlenmonoxyd oxydiert.

ein Porzellanrohr, das mit einem Schutzmantel umgeben ist, um höhere Temperaturen zu erreichen. Dazu dient eine zylindrische Konservendose, deren Bodenfläche zum Durchstecken des Rohres passend durchbohrt ist. Der ebenfalls durchbohrte Deckel ist mit Draht wieder befestigt oder durch eine entsprechend zugeschnittene und durchbohrte Asbestplatte ersetzt. Aus der Mantelfläche ist in der Längsrichtung ein Streifen herausgeschnitten, durch den die Brenner eingeführt werden (Abb. 27). Die innerhalb des Schutzmantels liegende Kohleschicht wird mit zwei Brennern mit Schlitzaufsatz auf helle Glut erhitzt. Dann wird ein langsamer Kohlendioxydstrom hindurchgeleitet. Das austretende Gas wird entweder (wie in Versuch 86) pneumatisch aufgefangen oder unmittelbar entzündet. Es verbrennt mit hellblauer Flamme. Wir halten ein mit Kalkwasser ausgespültes Becherglas kurze Zeit über die Flamme. Die Trübung zeigt die Bildung von Kohlendioxyd an:



Kohlendioxyd wird durch glühenden Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd reduziert.

- (9) Kohlenmonoxyd ist ein farbloses und sehr giftiges Gas. Ein Liter Kohlenmonoxyd wiegt (bei 0°C und 760 mm) 1,25 g; es ist also etwas leichter als Luft (Litergewicht 1,293 g). Seine Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. 1 Rt Wasser löst nur 0,025 Rt Kohlenmonoxyd.

Das Kohlenmonoxyd verbrennt mit charakteristischer blauer Flamme zu Kohlendioxyd:



Bläuliche Flammen kann man oft in Öfen über einem Kohlen- oder Koksfeuer beobachten. Die chemischen Vorgänge, die sich in einem Ofen abspielen, sind in Abb. 28 dargestellt. Die von unten einströmende Frischluft verbrennt die auf dem Rost liegende Kohle zunächst zu Kohlendioxyd. Dieses wird von der darüberlagernden glühenden Kohlenschicht zum Teil zu Kohlenmonoxyd reduziert. Es verbrennt über der Kohle mit weiterer Luft wieder zu Kohlendioxyd, wobei die züngelnden blauen Flammen sichtbar werden. Strömt infolge zu geringen Kaminzuges nicht genügend Luft durch den Ofen, so verbrennt das Kohlenmonoxyd nicht restlos. Entweicht das Gas auch nur in kleinen Mengen in den Raum, so können Vergiftungserscheinungen mit tödlicher Wirkung auftreten. Die schädigende Wirkung auf den Organismus macht sich bereits bemerkbar, wenn die Luft 0,05% Kohlenmonoxyd (0,5 Liter CO auf 1000 Liter, d. h. 1 m³ Luft) enthält. Ein Gehalt von 0,3% Kohlenmonoxyd (3 Liter CO auf 1000 Liter Luft) in der Atemluft führt beim Menschen in einer halben Stunde zum Tode. Die Giftwirkung des Kohlenmonoxyds besteht darin, daß es sich mit dem roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, verbindet. Das Hämoglobin verliert dadurch die Fähigkeit, Sauerstoff in der Lunge aufzunehmen und zu den Geweben zu transportieren, so daß der Tod durch innere Erstickung eintritt. Das Gas ist besonders dadurch gefährlich, daß es wegen seiner Geruchlosigkeit nicht bemerkt werden kann. Als erste Maßnahme bei einer Vergiftung mit Kohlenmonoxyd muß der Vergiftete an die frische Luft gebracht werden. Auch in den Auspuffgasen von Benzinmotoren ist Kohlenmonoxyd enthalten. Es ist deshalb verboten, Motoren in geschlossenen Garagen laufen zu lassen. Bei Bränden in geschlossenen Räumen entsteht meist infolge ungenügender Sauerstoffzufuhr Kohlenmonoxyd. Da die gebräuchlichen Atemschutzgeräte (Gasmasken) das giftige Kohlenmonoxyd nicht zurückhalten, ist die Feuerwehr bei der Bekämpfung dieser Brände mit Sauerstoffgeräten ausgerüstet [1; § 11, (3)].

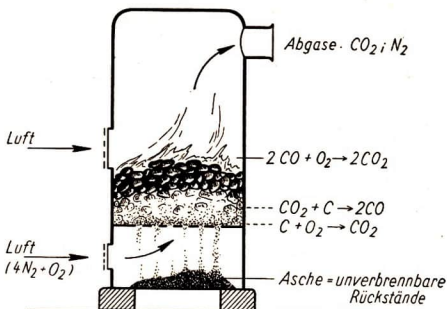


Abb. 28: Chemische Vorgänge im Kohlenofen.

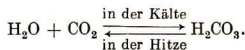
Zusammenfassung: Das Element Kohlenstoff bildet die beiden Oxyde Kohlendioxyd (CO₂) und Kohlenmonoxyd (CO). Kohlendioxyd ist nicht brennbar und unterhält die Verbrennung und die Atmung nicht. Es ist schwerer als Luft und löst sich in Wasser zu einer schwachen Säure, der Kohlensäure. Kohlendioxyd entsteht durch Verbrennung von Kohlenstoff bei ausreichender Sauerstoffzufuhr. Kohlenmonoxyd ist leichter als Luft und sehr giftig. Es ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd. Kohlenmonoxyd entsteht durch Reduktion von Kohlendioxyd mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen.

§ 14. Die Kohlensäure und ihre Salze

(1) *Bildung und Zersetzung der Kohlensäure* — (2) *Darstellung und Löslichkeit der Carbonate* — (3) *Soda, Pottasche, Kalk* — (4) *Einwirkung von Säuren auf Carbonate* — (5) *Hydrogencarbonate* — (6) *Hitzespaltung der Carbonate*

- (1) Bei der Auflösung des Kohlendioxyds in Wasser verbindet sich ein Teil des Gases chemisch mit Wasser zu Kohlensäure. Das Kohlendioxyd (CO_2) ist das Anhydrid der Kohlensäure (H_2CO_3).

Versuch 88 Wir erhitzen die in Versuch 77 dargestellte Kohlensäure in einem Becherglas längere Zeit zum Sieden. Der hinzugefügte, schwach gerötete Lackmusfarbstoff nimmt wieder die neutrale violette Farbe an. Die Kohlensäure wird beim Erhitzen in ihr Anhydrid und Wasser zersetzt:



Die Kohlensäure ist eine schwache und leicht zersetzliche Säure.

- (2) Die Salze der Kohlensäure heißen Carbonate. Sie entstehen durch Neutralisation der Kohlensäure mit Basen. Man leitet zu diesem Zweck Kohlendioxyd in Laugen.

Versuch 89 Wir leiten durch eine starke (40%ige) Natronlauge in einem Reagenzglas einen langsamen Strom von Kohlendioxyd. Nach einiger Zeit scheidet sich festes Natriumcarbonat aus der Lösung aus:



Auch festes Natriumhydroxyd (Ätznatron) bindet Kohlendioxydgas unter Bildung von Natriumcarbonat [§ 13, (8)]. Die Umsetzung entspricht der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Calciumbase (Kalkwasser), bei der das schwerlösliche Calciumcarbonat (CaCO_3) als Niederschlag ausfällt.

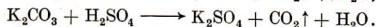
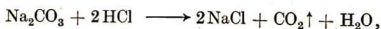
Das Natriumcarbonat (Na_2CO_3), die *Soda*, und das Kaliumcarbonat (K_2CO_3), die *Pottasche*, sind leicht in Wasser löslich. Calciumcarbonat dagegen ist sehr schwer in Wasser löslich. Es dient daher zum Nachweis für die Kohlensäure und für die löslichen Carbonate (Vgl. die Nachweisreaktionen für die Salzsäure und die Schwefelsäure und ihre Salze durch das schwerlösliche Silberchlorid (AgCl) [I; § 36, (10)] bzw. das Bariumsulfat (BaSO_4) [§ 10, (9)]).

- (3) Aus einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung scheidet sich beim Eindunsten ein kristallwasserhaltiges Salz der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ aus, das Kristallsoda genannt wird. An der Luft überziehen sich die Sodakristalle allmählich mit einer weißen, pulverigen Schicht, sie verwittern. Dabei verlieren sie einen Teil ihres Kristallwassers. Oberhalb 100°C geht die Kristallsoda in die wasserfreie oder calcinierte Soda über. Die Soda wird in großen Mengen in der Glasindustrie benötigt. Sie dient ferner zur Herstellung von Seifen, Reinigungs- und Waschmitteln. Auch aus unserem Fünfjahrplan erkennen wir die zunehmende Bedeutung der Soda. Im Jahre 1955 werden 640000 t calcinierte Soda erzeugt werden. Das sind 646% der Erzeugung des Jahres 1950. Wenn wir diese Prozentzahl mit der durchschnittlichen Steigerung von 204% unserer gesamten chemischen Industrie im Jahre 1955 gegenüber 1950 vergleichen, so sehen wir die ge-

waltige Erhöhung der Sodaproduktion auch im Vergleich zu der Produktions-erhöhung in der chemischen Industrie überhaupt. Mit dieser erhöhten Produktion wird der Bedarf an Soda in der Deutschen Demokratischen Republik nicht nur voll gedeckt sein, sondern es wird darüber hinaus auch Soda ausgeführt werden können.

Das Kaliumcarbonat (K_2CO_3), die Pottasche, ist ein stark hygroskopisches Salz, das industriell zur Herstellung von Schmierseifen und in der Glasfabrikation (Kaliglas) verwendet wird. Das Calciumcarbonat ($CaCO_3$) kommt in der Natur in großen Mengen als gesteinbildendes Mineral vor (Kalkstein, Marmor). Seine Entstehung und technische Bedeutung werden im nächsten Kapitel behandelt.

Wir übergießen in verschiedenen Reagenzgläsern der Versuchsanordnung (Abb. 22) (4) je ein kleines Stück Kristallsoda, Pottasche und Marmor mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure). In allen Fällen wird aus den Carbonaten unter Aufschäumen ein Gas entwickelt. Wir erkennen es an der Trübung des Kalkwassers als Kohlendioxyd: **Versuch 90**



Die Kohlensäure ist eine sehr leichtflüchtige Säure. Sie wird von den meisten anderen Säuren aus ihren Salzen, den Carbonaten, verdrängt, wobei sie sich gleichzeitig in Kohlendioxyd und Wasser aufspaltet.

Dieses Verhalten der kohlensauen Salze gegenüber Säuren wird allgemein zur Erkennung und zum Nachweis von Carbonaten in der chemischen Analyse benutzt. Um zu prüfen, ob in einem Stoff, z. B. in einem Gestein, Carbonate vorhanden sind, versetzt man den Stoff in dem Reagenzglas der Versuchsanordnung Abb. 22 mit einer Säure. Bei Anwesenheit von Carbonaten tritt eine Gasentwicklung (Aufschäumen) und zugleich eine Trübung des Kalkwassers ein.

Die Zersetzung von Carbonaten durch Säuren dient ferner zur Herstellung von Kohlendioxyd im Laboratorium. Meist verwendet man das Calciumcarbonat in Form von Marmor, auf das man im Gasentwicklungskolben oder im Kippschen Apparat Salzsäure einwirken läßt [§ 13, (3)].

Wir bringen eine 1 bis 2 cm hohe Schicht von Kristallsoda in eine Flasche und füllen diese durch Luftverdrängung mit Kohlendioxyd. Wir verschließen sie durch einen Stopfen mit Ableitungsrohr, das mit einem Manometer (Druckmesser) verbunden ist. Hierzu dient ein U-förmig gebogenes Glasrohr, das bis zur halben Höhe mit gefärbtem Wasser gefüllt ist (Abb. 29). Das Manometer zeigt nach kurzer Zeit einen Unterdruck in dem Gefäß an. Die Kristallsoda hat einen Teil des Kohlendioxyds gebunden.

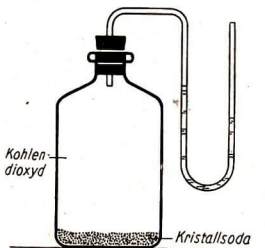
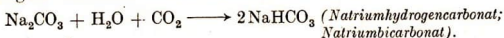


Abb. 29:
Aufnahme von Kohlendioxyd durch Soda.

Kristallsoda, die in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäß liegt, bindet einen Teil des Kohlendioxyds und geht in saures Natriumcarbonat (Natriumhydrogencarbonat) über; das Manometer zeigt infolgedessen einen Unterdruck an.

Versuch 92 Leitet man einen Kohlendioxystrom längere Zeit durch eine Waschflasche mit gesättigter Sodaaflösung, so fällt ein farbloses Salz aus. Bei beiden Versuchen (91 und 92) ist das neutrale Natriumcarbonat in saures Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat umgewandelt worden, das eine geringere Löslichkeit als das neutrale Salz besitzt:



Versuch 93 In dem Reagenzglas der Versuchsanordnung Abb. 24 wird eine kleine Menge Natriumhydrogencarbonat erhitzt. Im oberen Teil des Glases entsteht ein Wasserbeschlag, während durch das Ableitungsrohr Kohlendioxystrom entweicht, welches das Kalkwasser trübt. Das saure Natriumcarbonat zerfällt bei höheren Temperaturen und geht unter Abgabe von Kohlendioxystrom und Wasser wieder in das normale Natriumcarbonat über:

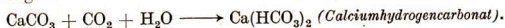


Versuch 94 Wir geben auf festes oder gelöstes Natriumhydrogencarbonat eine verdünnte Säure (Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure). Es entweicht Kohlendioxystrom (Versuchsanordnung Abb. 22).

Versuch 95 Wir übergießen im Reagenzglas (Abb. 22) ein Gemisch von Natriumhydrogencarbonat und fester Weinsäure (oder Weinstein) mit wenig Wasser. Auch die schwache Weinsäure zersetzt das Salz unter Entwicklung von Kohlendioxystrom, das unter Aufschäumen entweicht (Brausepulver). Das saure Natriumcarbonat wird auch *Natriumbicarbonat* oder *doppeltkohlen-saures Natron* genannt. Es wird in der medizinischen Praxis zur Abstumpfung überschüssiger Magensäure verabfolgt. Es wird ferner, mit Weinsäure oder Weinstein vermischt, als Brausepulver und Backpulver verwendet.

Versuch 96 Wir leiten durch eine Waschflasche mit Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), das mit der gleichen Menge destillierten Wassers verdünnt wird, einen langsamen Strom von Kohlendioxystrom. Es wird zunächst Calciumcarbonat ausgefällt. Der Niederschlag löst sich bei weiterem Einleiten von Kohlendioxystrom nach einiger Zeit wieder auf, so daß die Flüssigkeit klar und durchsichtig wie zu Beginn des Versuches wird.

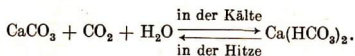
Versuch 97 Wir gießen zu Kalkwasser, das durch Einleiten von Kohlendioxystrom getrübt wurde, Kohlensäure, indem wir zum Beispiel Selterswasser hinzugeben [I; § 29, (3)]. Nach dem Umschütteln wird die Calciumcarbonatfällung wieder aufgelöst. Wir erhalten eine klare Flüssigkeit. Bei beiden Versuchen (96 und 97) hat sich das neutrale Calciumcarbonat mit Kohlensäure zu saurem Calciumcarbonat oder Calciumhydrogencarbonat umgesetzt:



Das saure Carbonat des Calciums ist im Gegensatz zu dem neutralen Salz leicht in Wasser löslich.

Versuch 98 Wir erhitzen die Calciumhydrogencarbonatlösung (vom Versuch 96) im Reagenzglas. Aus der Flüssigkeit entweichen Gasbläschen, die mit der Vorrichtung

der Abb. 24 als Kohlendioxydgas erkannt werden. Gleichzeitig setzt sich aus der Lösung feinpulveriges Calciumcarbonat ab. Der in der letzten Gleichung dargestellte Vorgang ist umkehrbar:



Einen anderen Teil der Calciumhydrogencarbonatlösung stellen wir in einem offenen Glas beiseite. Nach einigen Tagen hat sich ein feiner Niederschlag von Calciumcarbonat abgesetzt. Auch beim langsamen Eindunsten scheidet sich aus einer Lösung von saurem Calciumcarbonat das schwerlösliche neutrale Salz aus.

Versuch 99

Wir fassen die Ergebnisse der Beobachtungen zusammen:

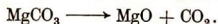
Die Kohlensäure H_2CO_3 bildet wie die Schwefelsäure H_2SO_4 [§ 39, (8)] neutrale Salze (Carbonate) und saure Salze (saure Carbonate oder Hydrogencarbonate oder Bicarbonate), je nachdem, ob beide H-Atome des H_2CO_3 -Moleküls oder nur eines durch Metall ersetzt werden.

Die Hydrogencarbonate entstehen durch Einwirkung von Kohlensäure auf neutrale Carbonate. Ein neutrales Carbonat besitzt eine andere Löslichkeit als das entsprechende Hydrogencarbonat.

Wir erhitzen in einem schwerschmelzbaren, schräg eingespannten Reagenzglas 3 g pulverisiertes Magnesiumcarbonat zum Glühen. Das Glas ist durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen, das in Kalkwasser eintaucht (Abb. 24). Aus dem Ableitungsrohr entweichen Gasblasen, die in der Calciumbase einen Niederschlag erzeugen. Das Magnesiumcarbonat ist unter Abgabe von Kohlendioxyd zersetzt worden. Wir übergießen den Glührückstand mit verdünnter Salzsäure. Er löst sich ohne Gasentwicklung auf. Eine Gegenprobe mit nichtgeglühtem Magnesiumcarbonat ergibt mit der Säure eine heftige Kohlendioxydentwicklung:

(6)

Versuch 100



Das gleiche Verhalten zeigen alle Carbonate. Nur Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat sind hitze- und glühbeständig.

Alle Carbonate, mit Ausnahme von Natrium- und Kaliumcarbonat, werden in der Glühhitze in das betreffende Metalloxyd und Kohlendioxyd aufgespalten.

IV. KAPITEL

Stoffe des Erdbodens und ihre technische Verwendung

§ 15. Silicium; Kieselsäure und Silicate

(1) *Die Häufigkeit der Elemente* — (2) *Quarz* — (3) *Chemisches Verhalten des Siliciumdioxids* — (4) *Die Kieselsäure* — (5) *Achat und Feuerstein* — (6) *Kieselgur* — (7) *Silicate*

- (1) Aus den Versuchen des letzten Kapitels (Versuch 71 a—e) haben wir erkannt, daß der Kohlenstoff zu den wesentlichen Bestandteilen eines jeden pflanzlichen und tierischen Organismus gehört. Daraus können wir schließen, daß der Kohlenstoff ein auf der Erde sehr verbreitetes Element ist.

Am häufigsten kommt in der Erdrinde einschließlich der Wasser- und Lufthülle das Element Sauerstoff vor. Es ist ebenfalls in jedem lebenden Organismus enthalten. In elementarem, ungebundenem Zustand ist der Sauerstoff der Bestandteil der Luft, der die Atmung und Verbrennung unterhält. In gebundener Form ist er im Wasser und in fast allen Gesteinen enthalten. Etwa 50% der bekannten Erdmasse bestehen aus Sauerstoff. Die Gesteine der festen Erdkruste, deren Zusammensetzung in einer Dicke von etwa 16 km erforscht ist, enthalten neben dem Sauerstoff fast sämtlich das nichtmetallische Element Silicium (Si), das mit rund 25% an zweiter Stelle steht. Von den restlichen 25% bilden die Metalle Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium fast 23%, so daß für alle anderen Elemente zusammen nur noch 2% übrigbleiben. Der Anteil des Elements Kohlenstoff beträgt trotz seiner Bedeutung für die Lebewesen und seines Vorkommens in der Atmosphäre und trotz der gewaltigen Kohlenlager nur etwa 0,2%.

- (2) Das Silicium kommt in der Natur niemals als freies Element vor. Seine Sauerstoffverbindung, das Siliciumdioxid (SiO_2), ist ein fester, sehr harter Stoff, der Quarz genannt wird. Reiner Quarz wird häufig in gut ausgebildeten Kristallen in Hohl-



Abb. 30: Quarzdruse.

(Das Original der Druse befindet sich im Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie der Stadt Dresden.)

räumen und Gesteinsspalten gefunden. Diese Kristalle besitzen meist die Form sechsseitiger Säulen mit aufgesetzten kleinen Pyramiden (Abb. 30). Der wasserklar kristallisierte Quarz wird auch Bergkristall genannt. Die durch Beimengungen oft braun- oder violettgefärbten Quarzkristalle sind unter dem Namen Rauchquarz und Amethyst als Halbedelsteine bekannt.

Der fast auf der gesamten Erdoberfläche vorkommende Sand besteht aus kleinen Quarzkörnchen. In Flußläufen und an den Meeresküsten besteht er oft aus reinem Siliciumdioxyd. Meist jedoch sind die Körnchen durch Eisenoxyd rötlichgelb gefärbt.

Das Silicium ist ein Nichtmetall. Sein Oxyd (SiO_2) entspricht in seiner formelmäßigen Zusammensetzung dem Kohlendioxyd (CO_2). Es ist daher zu erwarten, daß das Siliciumdioxyd entsprechend dem Kohlendioxyd mit Wasser eine Säure ergibt. Siliciumdioxyd ist im Gegensatz zum Kohlendioxyd ein chemisch sehr widerstandsfähiger Stoff, von dem nur äußerst geringe Spuren durch Wasser aufgenommen werden. Eine chemische Umsetzung des Siliciumdioxys erfolgt erst unter der Einwirkung starker Basen. (3)

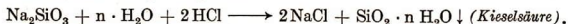
Wir erhitzen im Reagenzglas mehlartig gepulverten Quarz (SiO_2) mit starker Natronlauge. Wenn wir längere Zeit erhitzen, so entsteht eine klare Lösung, die man als Wasserglaslösung bezeichnet: **Versuch 101**



Diese Reaktion entspricht der Umsetzung, die sich beim Einleiten von Kohlendioxyd (CO_2) in Natronlauge vollzieht [§ 14, (2); Versuch 89] und bei der das Natriumcarbonat (Na_2CO_3) gebildet wird. Die Verbindung Na_2SiO_3 ist ein Natriumsalz einer Säure (H_2SiO_3), der Kieselsäure, deren Anhydrid das Siliciumdioxyd (SiO_2) ist. Sie gleicht in ihrer formelmäßigen Zusammensetzung der Kohlensäure (H_2CO_3). Eine freie Säure mit der Formel H_2SiO_3 ist allerdings nicht darstellbar.

Wir versetzen die im letzten Versuch erhaltene oder eine technisch hergestellte Wasserglaslösung mit starker Salzsäure. Sofort wird eine gallertartige, schleimige Masse ausgeschieden. Sie besteht aus stark wasserhaltigem Siliciumdioxyd und wird allgemein als Kieselsäure bezeichnet. **Versuch 102**

Das Siliciumdioxyd ist das Anhydrid einer großen Zahl von Kieselsäuren. Sie unterscheiden sich voneinander durch wechselnde Mengen von Wasser, mit denen das Siliciumdioxyd verbunden ist. Deshalb stellen wir diese Säuren formelmäßig durch das Symbol $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dar:



Von den verschiedenen einzelnen Säuren sind nur die Salze bekannt. Diese werden gemeinsam als Silicate bezeichnet.

Wird der gallertartige Niederschlag filtriert und erhitzt, so bleibt reines, weißes, pulverförmiges Siliciumdioxyd zurück: **Versuch 103**



Die Einwirkung der Salzsäure auf die Lösung von Wasserglas (Versuch 102) entspricht der Umsetzung von Salzsäure mit Natriumcarbonat [§ 14, (4)]. In beiden Fällen werden die schwachen Säuren, die Kohlensäure und die Kieselsäure, aus

ihren Salzen verdrängt. Die leicht zersetzliche und flüchtige Kohlensäure ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) entweicht dabei als gasförmiges Kohlendioxyd, die schwerflüchtige und schwerlösliche Kieselsäure ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) wird dagegen als wasserhaltige Gallerte aus der Flüssigkeit ausgefällt.

Versuch 104 Verwendet man bei dem Versuch 102 verdünnte Lösungen, so fällt zunächst der gallertartige Niederschlag nicht aus. In sehr starker Verdünnung bleibt die Kieselsäure lange Zeit, oft mehrere Monate, in Lösung. Sie scheidet sich schließlich zunächst als klare, durchsichtige Gallerte ab, die allmählich zu einer harten, trüben Masse eintrocknet.

- (5) Aus natürlichen kieselsäurehaltigen Wässern ist in langen Zeiträumen Siliciumdioxyd in Gesteinsspalten und Hohlräumen oft in mehreren aufeinanderfolgenden Schichten abgesetzt worden. Auf diese Weise ist der Achat entstanden, ein wasserhaltiges Siliciumdioxyd. Seine Schichtungen werden besonders nach dem Anschleifen sichtbar und können durch Farbstofflösungen hervorgehoben werden. Auch der Feuerstein enthält Siliciumdioxyd, das aus Lösungen abgeschieden worden ist. Er bildet beim Zerschlagen scharfkantige Bruchstücke. Feuersteine finden sich als Einschlüsse in Kreidegestein (Rügen) und in den Moränen, die von den Gletschern der Eiszeit bis weit hinein nach Deutschland befördert wurden.
- (6) Die Pflanzen nehmen die in Wasser gelöste Kieselsäure auf und scheiden sie in den Zellen wieder ab. Vor allem die Gräser enthalten Siliciumdioxyd, das in Form sehr kleiner scharfer Kristalle als Festigungsstoff in den Halmen eingelagert ist. Die Schalen und Skelette der Kieselalgen (*Diatomeen*) enthalten Siliciumdioxyd. Aus diesen entsteht nach dem Absterben der Lebewesen die Kieselgur oder Diatomeenerde. Die lockere und feinporige Kieselgur besitzt starkes Adsorptionsvermögen [§ 12, (6)] und große Aufsaugfähigkeit, wobei die Diatomeenpanzer etwa das Fünffache ihres Eigengewichtes an Flüssigkeit aufnehmen können. Die lufthaltigen Gehäuse bieten guten Wärme- und Schallschutz und werden zur Umkleidung von Heizröhren und zur Herstellung schalldämpfender Wände benutzt.
- (7) Das Element Silicium kommt außer als Siliciumdioxyd in Form seiner Salze, der Silicate, in einer großen Zahl von Mineralien vor. Die in diesen kieselsauren Salzen vor allem auftretenden Metalle sind Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen. Die Silicate dieser Metalle sind die Hauptbestandteile der meisten Gesteine.

§ 16. Gesteine; Granit

- (1) *Mineralien und Gesteine* — (2) *Eruptivgesteine* — (3) *Granit, Bestandteile und Vorkommen* — (4) *Verwitterung* — (5) *Physikalische Verwitterung* — (6) *Chemische Verwitterung des Feldspats* — (7) *Organische Verwitterung* — (8) *Transport der Verwitterungsprodukte durch das Wasser* — (9) *Absatz- oder Sedimentgesteine* — (10) *Tonböden* — (11) *Die Veränderung als Gesetz der Natur*
- (1) Als Mineralien bezeichnet man einheitliche Stoffe, Elemente oder Verbindungen, die in der unbelebten Natur vorkommen. Der natürlich gefundene Schwefel oder die Metallsulfide, Diamant, Graphit und Bergkristall sind Mineralien.

Treten Mineralien in großen Anhäufungen, gelegentlich sogar als Berg- oder Gebirgsmassive auf (Kalk, Gips, Sandstein), so nennt man diese Mineralien gesteinsbildende Mineralien. Es gibt Gesteine, die fast nur aus einem Mineral bestehen. Die meisten Gesteine bestehen aus Gemischen verschiedener Mineralien.

Die ältesten Gesteine haben sich bei der Erstarrung der ehemals glutflüssigen Erdoberfläche gebildet, oder sie sind im Schmelzfluß (*Magma*) aus dem Erdinnern an die Oberfläche gekommen. Dort haben sie entweder die Gesteinschülle durchbrochen und sind an der Oberfläche erkaltet, oder sie sind innerhalb der Gesteinschülle steckengeblieben und dort langsam erkaltet. In beiden Fällen spricht man von Eruptivgesteinen. Im ersten Fall bezeichnet man sie als Ergußgesteine, im letzteren als Tiefengesteine. (2)

Ein sehr verbreitetes Eruptivgestein (Tiefengestein) ist der Granit.

Wir zerschlagen ein Stück Granit mit dem Hammer und betrachten die Bruchflächen zunächst mit bloßem Auge und dann mit einer Lupe. Wir erkennen sofort, daß dieses Gestein aus mehreren Mineralien besteht. Man kann drei Bestandteile unterscheiden: 1. Wir finden teilweise einige Zentimeter lange Kristalle mit ebenen Begrenzungsflächen, die bei frischen Bruchstellen glänzend, bei älteren getrübt und mit dem Messer ritzbar sind. Dieses Mineral heißt Feldspat. Die weiße, gelbliche oder fleischrote bis rotbraune Farbe dieses Bestandteiles bestimmt das Aussehen des Granitgesteins. Der im Granit vorkommende Feldspat ist chemisch ein Kalium-Aluminium-Silicat (Kalifeldspat). 2. Von dem Feldspat heben sich kleine, lackartig glänzende, meist schwarze Kristalle deutlich ab, die sich mit dem Messer leicht ritzen und in dünnen Blättchen abspalten lassen. Dieser Bestandteil des Granits heißt Glimmer. Er ist ebenfalls ein Kalium-Aluminium-Silicat, jedoch von anderer Zusammensetzung als der Feldspat, oder ein eisenhaltiges Magnesium-Aluminium-Silicat. 3. Die Lücken zwischen diesen beiden meist flächenhaft begrenzten Bestandteilen sind unregelmäßig von einer grauen, fettglänzenden Masse ausgefüllt, die körnigen oder muscheligen Bruch besitzt. Dieser Anteil ist sehr hart und läßt sich mit dem Messer weder ritzen noch spalten. Er besteht aus Quarz (SiO_2). Der Granit besteht aus einem regellosen Gemisch der drei Mineralien Feldspat, Glimmer und Quarz. (3)

Versuch 105

Granit wird in Deutschland in Sachsen (Abb. 31) und Thüringen, im Harz am Brocken, im Fichtelgebirge, im Bayerischen und Oberpfälzer Wald, Odenwald und Schwarzwald in großen Steinbrüchen gewonnen. Er dient vor allem als Bau- und Pflasterstein. Auch die Findlinge oder erratischen Blöcke der Norddeutschen Tiefebene und Nordsachsens bestehen zum Teil aus Granit.

Die Feldspatkristalle eines roh behauenen Granits, der jahrelang in freier Luft der Witterung ausgesetzt ist, verlieren mit der Zeit ihren Glanz. Schließlich beginnen kleinere Stücke von dem Gestein abzubrockeln. Unter dem Einfluß der Witterung, des Wassers und der Luft werden die Gesteine an der Oberfläche der Erde langsam zerstört. Man nennt diese Erscheinung Verwitterung. Sie ist das Ergebnis einer Reihe von physikalischen und chemischen Vorgängen. (4)

Die durch die Sonnenbestrahlung erwärmten Felswände oder größeren Gesteinsbrocken werden bei der Abkühlung, wie sie zum Beispiel besonders nach einem kalten Gewitterguß eintritt, von zahlreichen sehr feinen Rissen durchsetzt. In diese Haarspalten dringt Regenwasser ein, das bei plötzlichem Frost gefriert. (5)

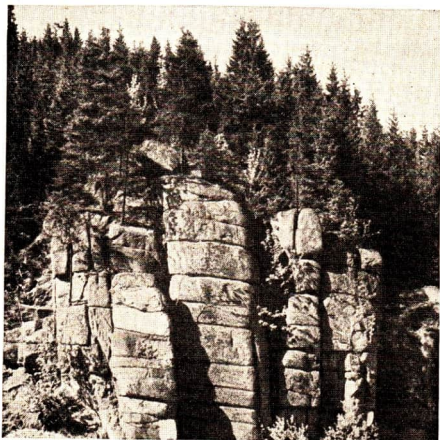


Abb. 31:
Bankige Absonderungen im Eibenstocker Granit.

In den großen Steinbrüchen in der Lausitz und im Erzgebirge zeigt der Granit meist eine Aufgliederung durch Fugen, die fast parallel zueinander laufen. Die Steinbrecher sprechen von „Bänken“ und „Bankungsklüften“. Oft laufen dazu in fast senkrechter Richtung „Gare“ oder „Lose“, die wahrscheinlich durch gebirgsbildende Kräfte entstanden sind. Beide Kluftsysteme zerlegen das Gestein in Blöcke. Unsere Abbildung zeigt solche Blöcke in einer Felsmauer bei Breitenbrunn an der Straße im Schwarzwassertal, die sogenannten „Hefenklöße“.

Die dabei auftretende Volumenvergrößerung preßt die Spalten und Risse auseinander und vergrößert sie. Erneut dringt Regenwasser ein, und der Vorgang wiederholt sich. Schließlich wird im Laufe der Jahrhunderte und Jahrtausende auch das härteste Gestein in krümelige Bruchstücke zerstört (*physikalische Verwitterung*, Abb. 32).

- (6) Das Wasser führt nicht nur eine physikalische Verwitterung herbei, sondern es wirkt häufig auch chemisch auf die Mineralien der Gesteine ein (Abb. 33).

Als Beispiel betrachten wir die Feldspate. Neben dem im Granit vorkommenden Kalifeldspat kennt man den Natronfeldspat und den Kalkfeldspat. Tritt zu diesen Feldspaten Wasser, so werden sie allmählich chemisch zersetzt. Dabei entstehen wasserhaltige Aluminiumsilicate, freies SiO_2 und die basischen Hydroxyde KOH bzw. NaOH und Ca(OH)_2 . Das Regenwasser enthält stets Spuren von Kohlendioxyd, die es aus der Luft aufgenommen hat [§ 13, (5)]. Es wirkt infolgedessen als eine stark verdünnte Kohlensäure. Im Laufe der Zeit werden die basischen Bestandteile NaOH und KOH von dieser schwachen Kohlensäure in lösliche Carbonate umgewandelt. Das Calciumhydroxyd Ca(OH)_2 wird von dem kohlendioxydhaltigen Wasser zunächst in schwerlösliches Calciumcarbonat und dann weiter in lösliches Calciumhydrogencarbonat übergeführt [§ 14, (5)]. Diese chemische Beeinflussung (*chemische Verwitterung*) verläuft fortwährend in zwar außerordentlich verdünnten, aber räumlich sehr ausgedehnten Lösungen, so daß in langen Zeitabschnitten große Stoffmengen umgesetzt werden. Die bei der chemischen Verwitterung entstehenden Salzlösungen versickern im Boden, gelangen zum Teil in das Flußwasser und von da aus in die Meere. Das aus dem Feldspat entstehende wasserhaltige Aluminiumsilicat wird Kaolin oder Por-

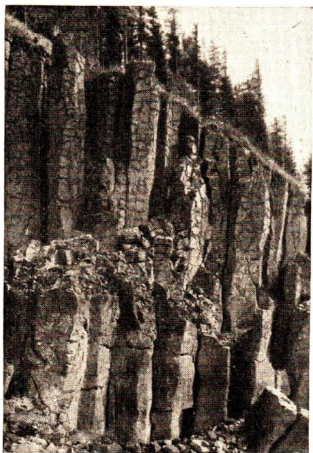


Abb. 32: *Verwitterung.*

Die Abbildung zeigt Verwitterungserscheinungen am Basalt des Scheibenberges (Erzgebirge), die besonders durch physikalische Vorgänge hervorgerufen wurden.

oft längere Zeit schwebend halten. In dem Maße, wie das Gefälle des Wassers abnimmt, werden zunächst die schweren Anteile (grobe Bruchstücke), danach der leichtere Sand und schließlich der feine Schlamm abgesetzt.

Die einzelnen Teile der Ablagerung können durch Kieselsäure oder Kalk, die (9)

zellanerde genannt. Das Siliciumdioxid bleibt als Quarzsand zurück. Diese beiden Produkte der chemischen Verwitterung sind in Wasser nicht löslich.

Wenn ein Gestein nicht frei an der (7) Luft liegt, sondern von einer Erdschicht bedeckt ist, so wirken außer dem Wasser auch die Bodenbakterien, die niederen Pflanzen und die Wurzeln der höheren Pflanzen und die Tierwelt (z. B. Würmer) zersetzend auf das Gestein ein (*organische Verwitterung*). Die mit organischen Abfallstoffen durchsetzten Verwitterungsprodukte bilden die krümelige Ackererde (Abb. 33).

Die durch die physikalische Verwitterung gebildeten Gesteinsteilchen und die bei der chemischen Verwitterung entstandenen unlöslichen Rückstände werden durch Regengüsse und durch das Schmelzwasser von Eis und Schnee weggespült und gelangen in Bäche und Flüsse. Im bewegten Wasser können sich die mitgeführten Stoffe (8)

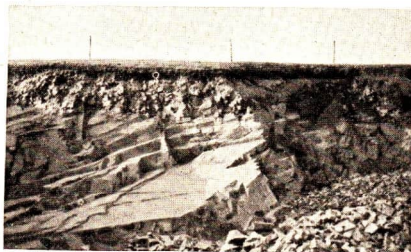


Abb. 33: *Verwitterung.*

Gneis verwittert zu Ackererde (Neudorf im Erzgebirge). In der Abbildung erkennt man einzelne Stufen der Verwitterung, die hier besonders eine chemische Verwitterung ist.

gleichzeitig in Wasser gelöst sind und die sich infolge der Eindunstung in feiner Verteilung abscheiden, verkittet werden. Auf diese Weise entstehen neue, feste Gesteine, die man Absatzgesteine oder Sedimentgesteine nennt. Sie zeigen häufig auf Grund ihrer Entstehungsart eine deutliche Schichtung.

Zu den Absatzgesteinen gehören die Sandsteine. Sie bestehen aus kleinen Quarzkörnern, welche durch ein Bindemittel fest verkittet sind. Im Verlauf langer Zeitabschnitte sind die mächtigen Sandsteinmassive im Elbsandsteingebirge (Abb. 34), im Odenwald, im Spessart und im Schwarzwald entstanden. Die Sandsteine können verhältnismäßig leicht bearbeitet werden. Sie finden als Bausteine vielfache Verwendung. So besteht zum Beispiel der Zwinger in Dresden aus Sandstein. Er wurde durch anglo-amerikanische Bomben im zweiten Weltkrieg fast vollständig zerstört und wird zur Zeit wieder aufgebaut. Große Teile sind bereits fertiggestellt worden.



Abb. 34: Elbsandsteingebirge.

Waben- und Höhlenbildung am Kohlbornstein.

- (10) Die unlöslichen Verwitterungsprodukte des Feldspats, Kaolin und Quarzsand, sind meist sehr fein verteilt. Sie werden daher leicht aufgeschlämmt und vom Wasser oft sehr weit fortgeführt, bis sie sich an ruhigen Stellen zusammen mit anderen Stoffen als Schlamm absetzen. Der Schlamm trocknet beim Zurückweichen des Wassers aus und bildet die Tonböden. Gewöhnlicher Ton besteht aus Aluminiumsilicat, das mit Eisenoxyd (Fe_2O_3), Siliciumdioxid (SiO_2) und Kalk (CaCO_3) versetzt ist. Tone mit größerem Kalkgehalt werden Mergel genannt. Lehm ist ein sandreicher Ton, der durch Eisenhydroxyd rötlich oder gelbbraun gefärbt ist.
- (11) Unser Überblick über die Gesteine hat uns nicht nur mit Ergebnissen der chemischen Forschung bekannt gemacht. Er hat uns gezeigt, wie auch die Gesteine und Mineralien sich ständig verändern. Im Laufe der Jahrtausende werden durch physikalische und chemische Vorgänge Gebirge abgetragen, aber auch aufgebaut. Wir erkennen, daß diese Veränderungen nicht irgendwelchen „Zufällen“ unterworfen sind, sondern gesetzmäßig bedingt sind.

§ 17. Glas

(1) Quarzglas — (2) Silicatschmelzen — (3) Gläser — (4) Wasserglas — (5) Rohstoffe und Zusammensetzung des Gebrauchsglases — (6) Die Verarbeitung der Glasschmelze — (7) Glassorten — (8) Technische Verwertung des Glases — (9) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung

Reiner Quarz schmilzt in der Gebläseflamme oder im elektrischen Ofen bei (1) 1700° C. Bei schneller Abkühlung erstarrt die Schmelze zu einer glasigen Masse, dem Quarzglas, aus dem Tiegel, Destillierkolben, Verbrennungsrohre und viele andere Geräte für die chemische Praxis hergestellt werden. Quarzgeräte sind chemisch sehr widerstandsfähig und schwer schmelzbar. Wenn der Quarz erwärmt wird, dehnt er sich nur sehr wenig aus; bei Temperaturänderungen treten daher nur geringe innere Spannungen in dem Stoff auf. Aus diesem Grunde ist Quarz unempfindlich gegenüber plötzlichem Temperaturwechsel. Wird rotglühendes Quarzglas in kaltes Wasser eingetaucht, so zerspringt das Glas nicht. Da das Quarzglas zum Unterschied von gewöhnlichem Glas durchlässig für ultraviolettes Licht ist, wird es zur Herstellung von Quarzlampen (*künstliche Höhen Sonne*) verwendet.

Wir erhitzen in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas einige Plätzchen festes (2) Ätznatron (NaOH) mit einigen Tropfen Wasser zum Schmelzen und geben in Versuch 106 die Schmelze nach und nach kleine Mengen Quarzmehl oder Kieselgur. Das Siliciumdioxid löst sich in der Schmelze zu Natriumsilicat auf.

In einem weiteren Versuch wird Siliciumdioxid (in Form von Quarzmehl oder Versuch 107 Kieselgur) mit der vierfachen Menge Pottasche (K_2CO_3) in einem Porzellantiegel mit dem Gebläse- oder Teclubrenner längere Zeit geschmolzen. Aus der Schmelze entweicht Kohlendioxid. Sie erstarrt zu einer glasigen Masse von Kaliumsilicat.

Die in beiden Versuchen entstandenen Schmelzen von Natrium- oder Kalium- Versuch 108 silicat sind in Wasser löslich. Aus den Lösungen wird durch Zugabe von starken Säuren wasserhaltiges Siliciumdioxid (Kieselsäure) als gallertartige Masse ausgefällt [§ 15, (4)].

Wir vermengen 2 Gew.-T. Quarzmehl gründlich mit 5 Gew.-T. Mennige (rotes Versuch 109 Bleioxid Pb_3O_4) und erhitzen das Gemisch wie im letzten Versuch in einem Porzellantiegel mit dem Gebläse- oder Teclubrenner längere Zeit bis zum Schmelzen. Wir nehmen zwei heiße Drähte und ziehen mit deren Enden einen Tropfen aus der Schmelze. Er läßt sich zu einem glasigen Faden ziehen. In Wasser erstarrt die Schmelze zu Glastropfen. Die bei diesem Versuch entstandene Bleisilicat-schmelze ist nicht in Wasser löslich.

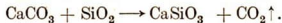
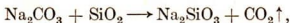
Das Siliciumdioxid, das als Säureanhydrid wirken kann, bildet mit vielen basi- (3) schen Metalloxyden bei höheren Temperaturen Silicatschmelzen, die als Gläser bezeichnet werden. Von diesen sind nur die Natrium- und Kaliumsilicate in Wasser löslich. Man nennt diese Stoffe deshalb Wasserglas (d. h. in Wasser lösliches Glas), und zwar Natronwasserglas oder Kaliwasserglas.

Technisch wird Wasserglas durch Zusammenschmelzen von Quarzsand (SiO_2) (4) mit Soda (Na_2CO_3) bzw. Pottasche (K_2CO_3) hergestellt. Die Schmelze wird in Druckkesseln zu sirupdicken Flüssigkeiten gelöst. Diese werden zum Kitt von Glas und Porzellan und im Haushalt zum Konservieren von Eiern verwendet.

Wenn man leicht brennbare Gegenstände (Holz, Kulissen) mit einem Wasserglasanstrich versieht, das heißt imprägniert, sind sie nur schwer entzündlich. Die Lösung tritt in die Poren ein und bildet einen glasigen, durchsichtigen Überzug. Dadurch wird die Entwicklung der Flamme verhindert. Imprägnierte Gegenstände können nur verkohlen.

- (5) Die Rohstoffe für das in den Glashütten hergestellte Gebrauchsglas sind Sand (SiO_2), Soda (Na_2CO_3) und Kalk (CaCO_3). Man bevorzugt besonders reine Quarzsande, wie sie z. B. in der Lausitz, bei Aachen und Detmold gefunden werden. Die drei Stoffe werden fein gemahlen und in einem bestimmten Verhältnis (ungefähr 10 zu 4 zu 3) sorgfältig vermischt. Dazu fügt man noch andere Stoffe, z. B. Braunstein, damit das durch Eisenverbindungen verfärbte Glas aufgehellt wird.

Das Gemenge, das man als Glassatz bezeichnet, wird in Tongefäßen, den Glashäfen (Abb. 35), oder in großen Wannenöfen (Abb. 40) mehrere Stunden lang zusammengeschmolzen. Dabei finden im wesentlichen die folgenden chemischen Umsetzungen statt:



Das Kohlendioxydgas entweicht aus der Schmelze. Die Glasmasse besteht aus einem Gemenge von Natrium- und Calcium-Silicaten.



Abb. 35: Glasbläser am Ofen.

Mit der Pfeife entnimmt der Glasbläser aus dem Hafen die Glasmasse.



Abb. 36: Glasblasverfahren im Handbetrieb.

Die Abb. 36 bis 38, die im VEB Westglas, Ilmenau, aufgenommen worden sind, zeigen, wie eine Woulffsche Flasche geblasen wird. Der Glasbläser hat die zähe Glasmasse aus dem Hafen mit der Glasbläserpfeife entnommen und bläst das hängengebliebene „Külbchen“ bei beständigem Schwenken und Drehen um die Längsachse zu einem birnenförmigen Gebilde auf, dem sogenannten „Kübel“.

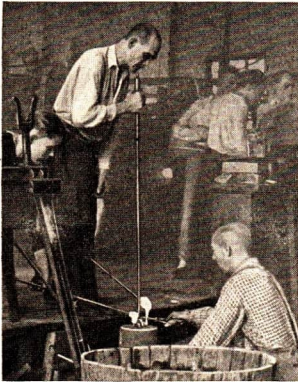


Abb. 37: Glasblasverfahren im Handbetrieb.

Der nach Abb. 36 entstandene Kübel wird in die geöffnete Form eingesetzt und dort zur endgültigen Gestalt aufgeblasen.



Die Verarbeitung der Glasschmelze erfolgt durch Blasen, Pressen, Ziehen oder Gießen. (6)

Der Glasbläser entnimmt mit der Pfeife, einem etwa 1,5 m langen eisernen Rohr mit Holzgriffen, einen passend großen zähen Glastropfen, den er durch Drehen und Schwenken vor das untere Ende der Pfeife bringt (Abb. 35 und 36). Die Glasmasse wird dann in einer eisernen Klappform mit der Lungenkraft des Glasbläfers oder mit Preßluft zum Hohlgefäß ausgeblasen (Abb. 37 und 38). Das Blasverfahren im Handbetrieb ist heute nur noch für besonders wertvolle Glasgegenstände üblich, von denen eine geringe Stückzahl benötigt wird. Massenartikel (Flaschen, Glühlampenkolben) werden mit Hilfe von Maschinen hergestellt, die täglich mehrere tausend Stück blasen können. Starkwandige Massenerzeugnisse aus Glas (Teller, Schüsseln, Biergläser, Glasdachziegel) formt man durch Pressen der zähflüs-

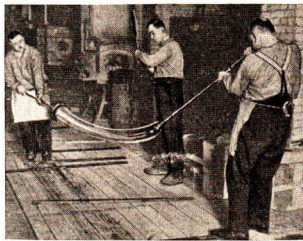


Abb. 39: Herstellen von Glasröhren im Handbetrieb.

Für besonders wertvolle Glasgeräte werden die Glasröhre im Handbetrieb hergestellt. (Aufnahme aus dem VEB Schott u. Gen., Jena.)

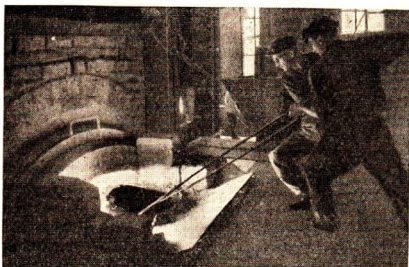
Abb. 38: Die Woulffsche Flasche ist fertig.

Das geformte Hohlglas, in unserer Abbildung die Woulffsche Flasche, kommt, nachdem sie aus der Form genommen worden ist, in den Kühllofen. Dort wird sie langsam abgekühlt.

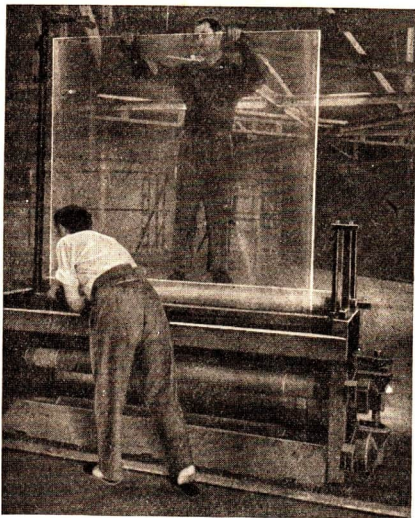
Abb. 40:

Wannenofen zur Herstellung von Fensterglas mittels der Fourcault-Glasziehmaschine.

In der Schmelzwanne wird die Glasmasse zur Herstellung des Fensterglases erzeugt. An jede Schmelzwanne ist eine Anzahl von Ziehmaschinen angeschlossen. Unterhalb der Maschine liegt die Ziehdüse, durch die die glühende Glasmasse gedrückt wird. Diese zähflüssige Masse wird in einer Fangvorrichtung aufgefangen und zwischen einem ersten Walzenpaar hochgezogen. Damit beginnt das Glasband, dessen Breite durch die Düse und die Breite der Maschine bestimmt wird. Dieses Band wird noch durch etwa acht bis zehn Walzenpaare senkrecht in die Höhe geführt.



sigen Glasmasse in Metallformen (*Preßglas*). Zur Herstellung von *Tafelglas* (Fensterglas) werden mit der Pfeife große zylindrische Hohlkörper aufgeblasen, die dann in erweichtem Zustand aufgeschnitten und zu Scheiben geebnet werden. Neuerdings wird Fensterglas schneller mit Glasziehmaschinen produziert (Abb. 40 und 41). Hier wird die plastische Glasmasse durch einen engen Schlitz emporgehoben und zwischen Walzen geführt, welche die Scheiben glätten und abkühlen. Größere und dicke Scheiben, die von dem Glasbläser und der Ziehmaschine nicht bewältigt werden können, werden nach dem *Gießverfahren* gearbeitet. Die flüssige Glasschmelze wird auf dem *Gießtisch* ausgegossen und gleichmäßig ausgewalzt.

Abb. 41: *Tafelglasziehmaschine nach Fourcault.*

Das Glasband (vgl. die Beschreibung zu Abb. 40) wird bei seinem Austritt aus der Maschine am oberen Rand abgenommen und in beliebigen Maßen abgeschnitten. Die Stärke des Bandes hängt von der Ziehgeschwindigkeit ab. Je größer die Ziehgeschwindigkeit ist, desto dünner ist das Glasband. (Die Aufnahmen zu den Abb. 40 und 41 wurden in der Glashütte Torgau (VVB Mittelglas) aufgenommen.)

Alle fertigen Glasgegenstände müssen langsam während mehrerer Tage in geheizten Flammenöfen, den *Kühlöfen*, erkalten. Zu schnell abgekühlte Gläser erhalten innere Spannungen und zerspringen bei schnellem Temperaturwechsel oder beim Anstoßen und Anritzen. Je nach dem Verwendungszweck werden die Gegenstände nachträglich geschliffen, poliert oder mit einem Sandstrahlgebläse mattiert.

Die Eigenschaften des Glases können entweder durch Änderungen im Mischverhältnis (7) der Ausgangsstoffe oder durch Zugaben und durch Ersatz des Natrium- oder Calciumcarbonats durch andere Stoffe weitgehend beeinflusst werden. Das gewöhnliche Gebrauchsglas (Fensterglas, Flaschenglas) besteht überwiegend aus einem Gemenge von Natrium- und Calciumsilicaten. Ersetzt man die Soda (Na_2CO_3) durch Pottasche (K_2CO_3), so erhält man das schwerer schmelzbare sogenannte *böhmische Kristallglas*. Das *echte Kristallglas* enthält außerdem Bleiglätte (PbO) statt Kalk (CaCO_3). Es besitzt größere Dichte und höheres Lichtbrechungsvermögen und läßt sich gut schleifen (Linsen und Prismen für optische Geräte). Durch einen Zusatz von Borsäure wird das Glas sehr widerstandsfähig gegenüber Chemikalien und wenig empfindlich gegenüber Temperaturdifferenzen. Dieses Glas, das im VEB Schott u. Gen. in Jena hergestellt wird, heißt „*Jenaer Glas*“.

Glas ist nicht nur das Material für eine große Menge von Gebrauchsgegenständen (8) des täglichen Lebens, sondern der grundlegende Werkstoff für die optische Industrie und für den größten Teil der Geräte, die von den Chemikern benötigt werden. Die technische Verwertung des Glases ist in neuerer Zeit noch bedeutend erweitert worden. In der Bautechnik wird das Drahtglas, das durch Einlagerung von Eisendrahtgeflecht in flüssiges Tafelglas hergestellt wird, als widerstandsfähiges Baumaterial in größerem Maße verwendet. Die Glaswolle, die aus sehr fein ausgezogenen Glasfäden besteht, wird in der chemischen Technik für säurefeste Filter gebraucht und dient ferner als Mittel zur Wärme- und Schallisolation. Außerdem ist es neuerdings gelungen, nicht brechbare Glasfäden herzustellen, die sich zu Geweben verspinnen lassen und die an Stelle von tierischen und pflanz-

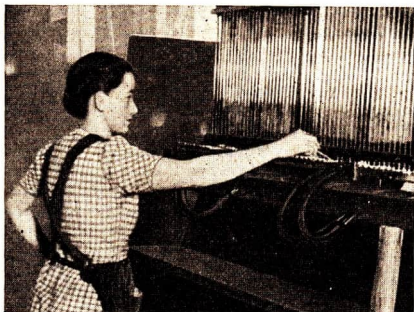


Abb. 42:

Herstellung von Glaswolle nach dem Stabziehverfahren (Haselbacher Hütte).

Die Glasstäbe werden an ihrem unteren Ende weichgeschmolzen. Die zähe Masse wird auf schnellrotierende Trommeln aufgespult. Dabei werden die Fäden sehr dünn.

lichen Fasern verwendet werden (Abb. 42 und 43).

- (9) Systematische wissenschaftliche Untersuchungen über die physikalische und chemische Natur der Gläser, die vor allem von Schott, Abbe und Zeiß in Jena angestellt wurden, schufen die Grundlagen für die Herstellung neuer Glasarten mit wertvollen optischen Eigenschaften. Sie bilden in erster Linie die Voraussetzung für die großen Erfolge der Forschung auf den Gebieten der Optik, Astronomie, Chemie, Biologie und Medizin. Mit dem Beginn unseres Jahrhunderts, besonders in den letzten Jahrzehnten, wurde die Mechanisierung der Glasindustrie vervollkommen.

Die Erzeugung von Glaswaren, besonders von hochwertigen Spezialgläsern, ist für die Deutsche Demokratische Republik von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Unsere hochentwickelte Glasfabrikation und optische Industrie stellt eine große Menge wertvoller Waren für den Export bereit, zum Beispiel Linsen für Fernrohre und Mikroskope.



Abb. 43: Herstellung von Glaswolle nach dem Spinnverfahren (Glashütte Steinach).

Das Glas wird in einer Wanne geschmolzen und fließt dann durch konisch zulaufende Öffnungen im Boden der Wanne. Dadurch entsteht ein Glasfaden. Der Faden wird auf schnelllaufenden Trommeln (vgl. die Abb.) zur Wolle aufgespult.

§ 18. Tonwaren — Keramik

(1) Rohstoffe der Tonwaren — (2) Einteilung und Erzeugnisse der keramischen Industrie — (3) Ziegelewaren — (4) Töpferwaren — (5) Glasuren — (6) Steingut — (7) Steinzeug — (8) Porzellan

- (1) Die Verwitterungsprodukte des Feldspats Kaolin, Ton und Lehm [§ 16, (6) (10)] ergeben, mit Wasser vermengt, plastische Massen, die sich kneten und formen lassen. Nach dem Trocknen sind die geformten Gegenstände zwar fest, sie können jedoch leicht wieder zerbröckelt werden. Durch Zusatz von Wasser werden die Stoffe wieder weich und knetbar. Glüht man die Massen, so werden sie steinhart. Sie lassen sich dann auch nach Zugabe von Wasser nicht mehr umformen. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung von Lehm, Ton und Kaolin als Rohstoffe der Tonwarenindustrie oder der Keramik. Beim Trocknen und noch mehr beim Glühen (*Brennen*) verkleinert sich das Volumen merklich. Man sagt: *die Tonwaren schwinden*.
- (2) Der Hauptbestandteil der keramischen Stoffe, das Aluminiumsilicat, schmilzt erst bei sehr hohen Temperaturen. Im Gegensatz zu den Gläsern werden die keramischen Massen daher beim Glühen nicht flüssig, sondern sie *sintern* oberflächlich zusammen. Man unterscheidet, je nach der Brenntemperatur, Tonwaren mit porösem, wasserdurchlässigem (*nicht gesintertem*) Scherben und solche mit dichtem, wasserundurchlässigem (*gesintertem*) Scherben. Die Haupterzeugnisse unserer Tonwaren- und keramischen Industrie sind die Ziegelewaren, das Steingut (poröser Scherben) und Steinzeug (dichter Scherben) und das Porzellan.

Der Rohstoff für die Ziegeleiwaren (Mauerziegel, Dachziegel, Röhren) ist der Lehm, ein sandreicher, durch Eisenhydroxyd rötlich oder gelbbraungefärbter Ton. Er wird mit Sand und Wasser zu einem Teig verrührt, der in Stangen gepreßt wird. Aus diesen Stangen werden die Ziegelsteine geschnitten. Man läßt sie zunächst in großen, bedeckten, seitlich offenen Schuppen an der Luft trocknen. Danach werden sie bei Temperaturen um 900°C gebrannt. Ihr poröses Gefüge begünstigt die Lufterneuerung und den Wärmeschutz in den Gebäuden. Für die Großbauten des Fünfjahresplans, für neue Industriewerke, Kulturbauten und Wohnhäuser werden gewaltige Mengen an Ziegelsteinen benötigt. 1955 werden in unseren Ziegeleien 3,3 Milliarden Stück Ziegel hergestellt werden, das sind weit mehr als das Doppelte der Produktion des Jahres 1950. Dabei werden neue Methoden des Ziegelbrennens durchgeführt.

In der volkseigenen Ziegelei Hecklingen bei Staßfurt hat ein Kollektiv die Methode des Schnellbrennens nach dem Vorbild des sowjetischen Stachanowarbeiters und Stalinpreisträgers *Pawel Duwanow* entwickelt. Das Verfahren besteht in einer lockeren Setzweise der Ziegel, so daß sich die Hitze in dem Ringofen schneller ausbreiten kann. Durch die neue Arbeitsweise wurde in Hecklingen eine Erhöhung der Produktion um 65% bei gleichzeitiger Einsparung von 30% des Brennstoffes erzielt. Die Methode wurde daraufhin auch in anderen Ziegeleien der Deutschen Demokratischen Republik angewandt. Für seine besondere Leistung erhielt das Kollektiv der Ziegelei Hecklingen 1951 den Deutschen Nationalpreis.

Zur Herstellung von feuerfesten¹⁾ Schamottesteinen vermischt man gebrannten, grobkörnig zerkleinerten Ton mit frischem, plastischem Ton und brennt die Mischung nochmals bei Temperaturen von 1400° bis 1500°C . Schamottesteine vertragen Temperaturen bis zu 1700°C , ohne sich zu verformen. Aus ihnen werden die Mauerwerke der Industrieöfen (Hochöfen, Brennöfen) ausgeführt.

Als Ausgangsstoff für die Töpferwaren dient der eisenoxydhaltige Töpfer-ton (Abb. 44). Die Gefäße und Gegenstände werden auf der Töpferscheibe geformt. Diese besteht aus zwei auf der gleichen Achse befestigten drehbaren Scheiben. Der Töpfer versetzt die untere Scheibe mit den Füßen in schnelle Umdrehung und formt den auf der oberen Scheibe liegenden Klumpen aus Töpfer-ton während der Drehbewegung mit den Händen oder mit Schablonen. Die *Formlinge* werden nach dem Trocknen an der Luft bei niedrigen Temperaturen (900°C) gebrannt und erhalten einen porösen, wasserdurchlässigen Scherben (z. B. Blumentöpfe). Das im Haushalt verwendete Töpfergeschirr ist mit einer Glasur versehen.

Glasuren sind Gemische von basischen und sauren Oxyden, die bei hohen Temperaturen im Schmelzfluß Salze bilden und beim Abkühlen eine glasige Masse darstellen. Von der Zusammensetzung der Glasur hängen unter anderem die chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit, die Härte, Elastizität und Wärmeausdehnung des betreffenden keramischen Erzeugnisses ab. Ein wichtiger Bestandteil der Töpferei-, Steingut- und Fayenceglasuren ist das Blei. Von den für die Glasur verwendeten Flußmitteln besitzt das Blei(II)oxyd (PbO) die stärkste Wirkung. Mit einem Zusatz von Blei(II)oxyd kann der Schmelzpunkt

1) Unter feuerfesten Stoffen versteht man solche Stoffe, die Temperaturen bis zu 1700°C ohne sichtbare Verformung ausgesetzt werden können.

(6)

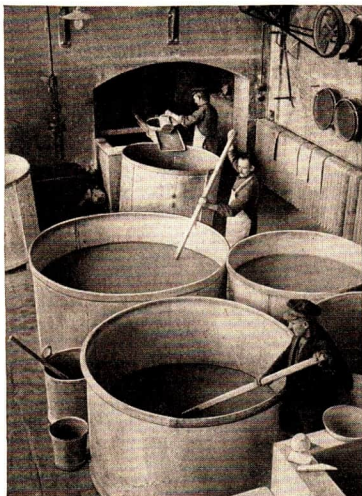


Abb. 44: Herstellung der Grundmasse für Töpferwaren.

In den Bottichen werden die Rohstoffe für die Töpferwaren (Ton, Feldspat, Quarz u. a.) in bestimmten Verhältnissen miteinander zu einem feuchten Brei gemischt.

stellen Narben im Steingutgeschirr hinterlassen. Die Glasur bekommt infolge der verschiedenen Wärmeausdehnung der Ton- und Glasurmasse beim Gebrauch mit heißen Flüssigkeiten leicht feine Risse und Sprünge.

- (7) Aus den gleichen Rohstoffen wie das Steingut wird das Steinzeug durch Brennen bei höheren Temperaturen (um 1450°C) hergestellt. Dadurch entsteht ein dichter, gesinterter Scher-

der Glasurmasse beträchtlich erniedrigt werden.

Einfache Töpfereiglasuren im Schmelzbereich von 900 bis 1000°C bestehen meist aus Blei(II)oxyd (PbO) und Siliciumdioxid (SiO_2).

Aus eisenoxydarmem Ton wird in der gleichen Weise das Steingut hergestellt, das einen fast weißen Scherben besitzt. Die getrockneten Formlinge werden zweimal gebrannt, zunächst unglasiert im *Rohbrand* bei Temperaturen von 1200° bis 1300°C , danach mit einer in Pulverform aufgetragenen Glasurmasse (Bleioxyd und andere färbende Metalloxyde) bei niedrigerer Temperatur (900° bis 1000°C) im *Glattbrand*. Beim Rohbrand können die Gegenstände in- und aufeinander gesetzt werden. Beim Glattbrand werden sie, um ein Zusammenkleben zu verhindern, durch Tonstifte getrennt, die an den Auflage-

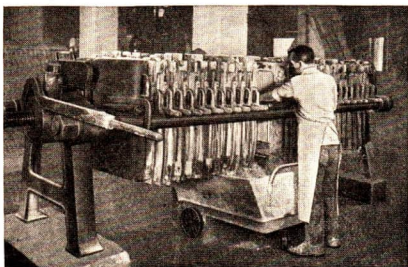


Abb. 45: Filterpresse der Staatlichen Porzellanmanufaktur Meißen.

Die schlammartige Mischung von Kaolin, Feldspat und Quarz, die viel Wasser enthält, wird in Filterpressen gepumpt und bis zu einem Wassergehalt von 20 bis 30% der Gesamtmasse gepreßt.

ben, der stahlhart, klingend und widerstandsfähig gegen Chemikalien ist. Eine besondere Glasur ist entbehrlich. Steinzeug wird wegen seiner großen mechanischen Festigkeit und seiner Säurebeständigkeit für Kanalisationsröhren und Gerätschaften der säureverarbeitenden chemischen Industrie verwendet. In der Elektrotechnik haben die dichten und sehr gut isolierenden Steinzeugmassen große Bedeutung erlangt. Man kann aus Steinzeug zum Beispiel Hochspannungsisolatoren aus einem Stück von über 2 m Länge herstellen. Ein wichtiges Erzeugnis der Tonwarenindustrie ist das Porzellan, das einen dichten und durchscheinenden Scherben besitzt. Die Rohstoffe der Porzellanmasse sind reiner Quarz und Feldspat (etwa je 25%) und reiner Kaolin (50%), der in Deutschland bei Halle und Meißen gefunden wird. Diese Ausgangsstoffe werden in nassem Zustand fein miteinander vermahlen und nach Abpressen des Wassers (Abb. 45) geknetet. Die Masse kann dann auf der Töpferscheibe geformt werden (Abb. 46). Durch Zusatz von Soda (0,5



Abb. 46: Porzellandreherei. Aufdrehen eines Humbels (Rohform).
(Staatliche Porzellanmanufaktur Meißen.)



Abb. 47: Porzellanrundofen der Staatlichen Porzellanmanufaktur Meißen.
In dem Porzellanrundofen werden die vorgetrockneten Gegenstände gebrannt. Die Abbildung zeigt den unteren Teil des Ofens, in dem der Glatt- oder Garbrand bei einer Temperatur von 1400 bis 1500° C durchgeführt wird. Dabei schmilzt die Glasur, die aus einem staubartigen Gemisch aus Kaolin, Quarz, Feldspat und Marmor hergestellt wird, zu einer glasartigen Masse. Der Scherben sintert zu dem durchscheinenden Porzellan zusammen.

(8)

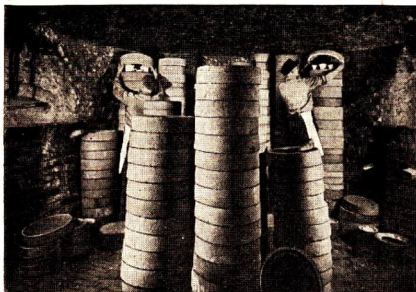


Abb. 48: Blick in einen Porzellanrunden der Staatlichen Porzellanmanufaktur Meißen.

Im Rundofen sind die zu brennenden Porzellanteile in feuerfeste Schamotterringe eingeschlossen. Dadurch können die heißen Flammgase nicht unmittelbar das Porzellan berühren und durch Flugstaub die Gegenstände verunreinigen.

bis 1%) wird die Porzellanmasse gießfähig. Der Gießschlicker wird in Gipsformen gefüllt. Diese saugen einen Teil des Wassers auf, so daß sich an der Innenwand der Form eine dünne Schicht von wasserarmer Porzellanmasse festsetzt. Die Gegenstände werden, wenn die überschüssige Porzellanmasse ausgegossen ist, aus der Form herausgenommen, in warmen Räumen getrocknet und dann in feuerfesten Kapseln bei 900° C roh gebrannt. Der jetzt noch poröse Scherben wird in einen dünnen

Glasurbrei, der aus einer feinpulverigen Aufschlämmung von Feldspat, Quarz, Kaolin, Marmor und Borsäure besteht, getaucht und bei 1400° bis 1500° C dem *Glatt- oder Garbrand* unterworfen, bei dem der Scherben dicht und durchscheinend zusammensintert (Abb. 47 und 48).

Das Porzellan dient nicht nur zur Herstellung von Kunst- und Gebrauchsgegenständen des Haushalts, sondern ist gleichzeitig ein technisch sehr wichtiger Werkstoff. Porzellan ist hitzebeständig und chemisch unangreifbar. Man verwendet es deshalb zur Anfertigung von Laboratoriumsgeräten (Tiegel, Schalen, Röhren) und auch von größeren Apparaturen (Wannen, Kühlschlangen) in den chemischen Betrieben. Hartgebranntes Porzellan besitzt vorzügliche elektrische Isolations-eigenschaften.

§ 19. Der Kalkstein

(1) *Vorkommen* — (2) *Die Entstehung der Kalksteinarten und der Kalkgebirge* — (3) *Auflösung und Ablagerung des Kalkes* — (4) *Höhlenbildung in Kalkgebirgen* — (5) *Kesselstein* — (6) *Härte des Wassers*

- (1) Das in der Erdrinde am weitesten verbreitete Salz der Kohlensäure ist das Calciumcarbonat (CaCO_3). Es ist in feiner Verteilung in allen Ackerböden enthalten und bildet dort eine der Vorbedingungen für das Pflanzenwachstum. An manchen Stellen der Erdoberfläche tritt das Calciumcarbonat als gesteinsbildendes Mineral, als Kalkstein, auf, der oft zu gewaltigen Gebirgsmassiven angehäuft ist (nördliche und südliche Kalkalpen, Jura, Rügen, Abb. 49 und 50). Der gewöhnliche Kalkstein ist in der Regel durch Ton verunreinigt. Dichter, polierfähiger Kalkstein wird allgemein als Marmor bezeichnet. An den Bruchstellen des Marmors sind meist die glitzernden Flächen sehr kleiner, miteinander verwachsener Kristalle erkennbar.

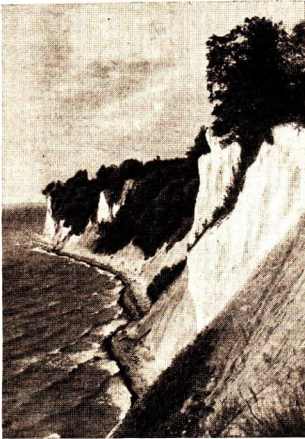


Abb. 49: Kreideküste bei Saßnitz (Rügen).

Im Verlauf der Verwitterung werden (2) calciumsilicathaltige Mineralien, z. B. der Kalkfeldspat, durch Einwirkung des Wassers allmählich zersetzt [§ 16, (6)]. Dabei entsteht Calciumhydroxyd, das von dem stets kohlen-säurehaltigen Regen bzw. Grundwasser in Calciumcarbonat und weiter in lösliches Calciumhydrogencarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) umgewandelt wird [§ 14, (5)]. Die Lösung wird dann von Bächen und Flüssen den Meeren zugeführt. Infolge der ständig stattfindenden Eindunstung ist ein Teil des im Meerwasser gelösten Hydrogencarbonats wieder in unlösliches Calciumcarbonat umgewandelt worden, das als feiner Kalkschlamm auf den Meeresboden gesunken ist [§ 14, (5)]. Der weitaus größere Teil des Hydrogencarbonats ist jedoch von den zahlreichen Organismen, den Muscheln, Schnecken, Korallen, Kreidetierchen (*Foraminiferen*) und Algen aufgenommen worden, die daraus ihre Skelette und Schalen aufgebaut

haben. Nach dem Absterben dieser Lebewesen sind die kalkhaltigen Gerüste zu einem geringen Teil von dem kohlendioxidhaltigen Wasser wieder als Calciumhydrogencarbonat aufgelöst worden. Die große Masse der Schalen und Gehäuse von Muscheln und Schnecken, der Kalkpanzer mikroskopisch kleiner Kreidetierchen und der kalkhaltigen Skelette ist jedoch zu Boden gesunken. Diese Ablagerungen sind zusammen mit dem Kalkschlamm unter dem Druck der Wassermassen zu festen Absatzgesteinen verkittet worden. Auf diese Weise sind die verschiedenen Arten des Kalkgesteins entstanden: der Muschelkalk, der an den zahlreichen

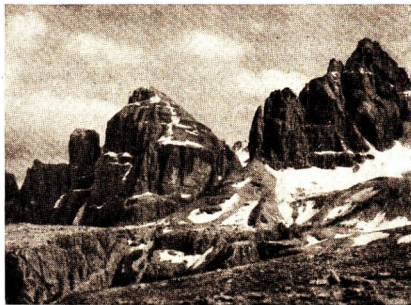


Abb. 50: Kalkgebirge.

Dolomiten, Nordrand der Sellagruppe.

eingeschlossenen, teilweise erhalten gebliebenen Gehäuseteilchen seine Herkunft deutlich erkennen läßt, die Kreidefelsen und -klippen, die aus den Schalenresten von Foraminiferen entstanden sind, und der Korallenkalk, der sich aus den Korallenstöcken gebildet hat. Durch Faltungen der Erdrinde sind aus den Kalksedimenten Tafelländer entstanden oder Gebirge aufgetürmt worden. Auch hier erkennen wir die unaufhörliche Bewegung und Veränderung in der Natur.

- (3) Die gleichen chemischen und biologischen Vorgänge, die zur Entstehung der Kalkgebirge geführt haben, vollziehen sich auch noch heute. Überall, wo in der Natur Kalkstein mit kohlensäurehaltigem Wasser in Berührung kommt, wird ein Teil des Calciumcarbonats als Calciumhydrogencarbonat aufgelöst. Das versickernde Bodenwasser transportiert das gelöste Kalkgestein über die Ströme zum Meer, wo es wieder als unlöslicher Kalkschlamm zusammen mit den Gehäusen und Skeletten abgestorbener Lebewesen zu neuen Absatzgesteinen abgelagert wird.
- (4) Geht die Auflösung des Kalkes durch das kohlensäurehaltige Wasser unter der Erdoberfläche vor sich, so entstehen Hohlräume. Im Innern der Kalkgebirge sind dadurch im Laufe der Zeit teilweise kilometerlange Höhlen ausgewaschen worden. Das von der Decke langsam herabtropfende und auf den Boden auffallende Wasser scheidet bereits hier einen Teil des aufgelösten Gesteins wieder ab. Auf diese Weise entstehen die zapfen- und säulenartigen Kalkgebilde, die Tropfsteine (Abb. 51 und 52).
- (5) Jedes natürliche Wasser enthält je nach der Bodenbeschaffenheit Kalk in verschiedenen Mengen in Form von Calciumhydrogencarbonat gelöst. Beim Erhitzen des Wassers wandelt sich das saure Carbonat in das unlösliche neutrale Calciumcarbonat [§ 14, (5)], das sich als Kesselstein in den Töpfen und Kesseln der Küchen und Dampfmaschinen abscheidet.

Versuch 110 Wir entfernen die meist gelblichbraune Kesselsteinkruste aus einem Küchenskessel und übergießen die zerkleinerten Stücke in dem Reagenzglas der Versuchsanordnung Abb. 22 mit ver-



Abb. 51: Tropfsteinbildung in der Syrauer Höhle (bei Plauen/Vgtl.). Beachte den „Höhlenlehm“ auf dem Boden der Höhle mit seinen scharfen Trockenrissen!

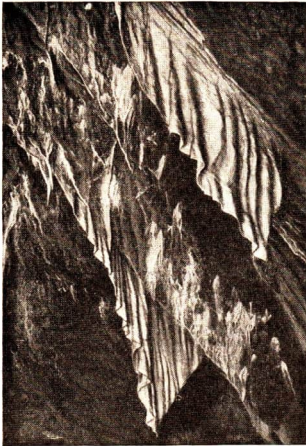


Abb. 52:
„Gardinen“ in der Syrauer Höhle (bei Plauen/Vglt.).
Ein besonders schönes Sintergebilde, das sich an einer Seitenwand der Syrauer Höhle aus dem Kalkstein gebildet hat, sind die beiden 2,50 m langen „Gardinen“. Sie sind durch Zwischenlagen von braunem Eisenoxyd gebändert und so eigenartig geformt, daß sie an den Faltenwurf einer Gardine erinnern.

Teil durch den Gehalt an Calciumhydrogencarbonat bedingt (*Calciumhärte des Wassers*).

Für die folgenden Versuche verwenden wir eine Seifenlösung, die wir durch Auflösen von 5 g geschchnittelter Kernseife in 200 bis 300 cm³ warmem, destilliertem Wasser herstellen.

Wir füllen ein Reagenzglas zur Hälfte mit einer Calciumhydrogencarbonatlösung (von Versuch 96) und geben 2 cm³ der Seifenlösung hinzu. Es entsteht sofort ein dicker, flockiger Niederschlag von unlöslicher Calciumseife. Beim Schütteln schäumt die Seife in der Calciumhydrogencarbonatlösung (d. h. in dem sehr harten Wasser) nicht. Zum Vergleich schütteln wir die gleiche Menge destilliertes Wasser (d. h. weiches Wasser) mit der gleichen Menge Seifenlösung. Über der Flüssigkeit bildet sich eine mehrere Zentimeter hohe Schaumschicht. Wir filtrieren das harte Wasser mit der ausgeflockten Seife und geben zu dem Filtrat nochmals 2 cm³ Seifenlösung. Jetzt schäumt die Flüssigkeit beim Schütteln ebenfalls. Der zuerst zugesetzte Anteil der Seifenlösung ist dazu verbraucht worden, um den Calciumgehalt des Wassers zu beseitigen, das heißt um das Wasser zu *enthärten*. Erst nachdem die gelösten Calciumsalze als unlösliche Calciumseife ausgefällt waren,

dünnter Salzsäure. Es entweicht ein Gas, das wir an der Trübung des Kalkwassers als Kohlendioxyd erkennen.

Die Dampfkessel der Dampfmaschinen in den Betrieben müssen laufend auf die Abscheidung von Kesselstein überprüft werden. Die gut wärmeleitende Metallwand des Kessels überträgt die durch die Verbrennung der Heizstoffe erzeugte Wärme sofort an das Wasser. Ist aber die Innenseite der Kesselwand mit einer Schicht des schlecht wärmeleitenden Kesselsteins überzogen, so wird die Wärmeübertragung an das Wasser verlangsamt. Die Folge davon ist ein erhöhter Brennstoffverbrauch. Es ist also besonders für die Großbetriebe wichtig, Wasser mit einem geringen Gehalt an Calciumhydrogencarbonat zu verwenden. Zu diesem Zweck wird kalkhaltiges Wasser vor dem Gebrauch „enthärtet“ (Versuch 112).

Wasser, das verhältnismäßig viele (6) Calciumsalze gelöst enthält, wird *hartes Wasser* genannt. Wasser, das keine oder nur sehr wenig Calciumsalze enthält, heißt *weiches Wasser*.

Die Härte des Wassers ist zum großen

Versuch 111a

Versuch 111b

Versuch 111c

konnte die Seife wirksam werden (Schaumbildung). Bei Verwendung von hartem Wasser zum Waschen findet daher ein erhöhter Seifenverbrauch statt. Unsere moderne Seifenindustrie stellt Seifen her, die insbesondere auch beständig sind gegenüber dem Härtebildner.

- Versuch 112** Wir geben zu dem bei Versuch 111 verwendeten harten Wasser (der Calciumhydrogencarbonatlösung von Versuch 96) zunächst einige Kubikzentimeter Soda-lösung (Na_2CO_3) und erwärmen kurz. Es entsteht ein Niederschlag von unlöslichem Calciumcarbonat:



Wir setzen nun 2 cm³ Seifenlösung hinzu und schütteln. Es tritt gute Schaumbildung ein. Der Zusatz von Soda bewirkte, daß Calciumcarbonat ausfällt. Durch Soda kann also die Calciumhärte des Wassers beseitigt werden.

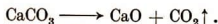
- Versuch 113** Wir geben in ein zur Hälfte mit Leitungswasser gefülltes Reagenzglas 2 cm³ Seifenlösung. Beim Schütteln beobachten wir im Vergleich zu destilliertem Wasser (Versuch 111b) meistens geringe Schaumbildung. Wir versetzen das Leitungswasser mit einigen Kubikzentimetern Sodalösung und geben dann die Seifenlösung hinzu. Jetzt bildet sich beim Schütteln eine hohe Schaumschicht. Hartes Wasser wird für Wasch- und Reinigungszwecke durch Zusatz von Soda *enthärtet*. Dabei werden die gelösten Calciumsalze als unlösliches Calciumcarbonat ausgefällt, und es entsteht keine unlösliche Calciumseife. In der Industrie verwendet man neuerdings zur Enthärtung größerer Wassermengen vorzugsweise Filtermassen, welche das gelöste Calcium festhalten. Die hierbei stattfindenden chemischen Vorgänge werden uns später beschäftigen.

§ 20. Die technische Verwendung des Kalks

(1) *Bautechnische Verwertung des Kalksteins* — (2) *Laboratoriumsversuche zur Klärung der chemischen Vorgänge bei der Verarbeitung des Kalksteins* — (3) *Technische Gewinnung von Branntkalk* — (4) *Löschkalk* — (5) *Kalkmörtel* — (6) *Anderweitige technische Verwendung des Branntkalks* — (7) *Zement*

- (1) Der Kalkstein wird vor allem in der Bautechnik vielseitig verwendet. Manche Kalksteinarten können unmittelbar als Bausteine verwertet werden. Der Marmor zum Beispiel wurde schon im Altertum für Prachtbauten und Kunstdenkmäler verwandt. Die große Bedeutung des Kalksteins für das Bauwesen aber liegt darin, daß er zu einem dauerhaften Bindemittel für die Steine eines Mauerwerks, zu *Mörtel*, verarbeitet werden kann. Bevor wir uns mit der technischen Herstellung und Verwendung des Mörtels beschäftigen, beobachten wir seine Zubereitung und Wirkungsweise im Versuch.

- (2) Wir erhitzen eine dünne Schicht Marmorpulver in einem kleinen, dickwandigen, schwerschmelzbaren Reagenzglas, das in einem Stativ horizontal eingespannt ist und von dem ein Ableitungsrohr in ein zweites Reagenzglas mit Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) führt. Die entweichenden Gasblasen trüben das Kalkwasser. Das Calciumcarbonat wird bei hohen Temperaturen unter Abgabe von Kohlendioxyd zersetzt:



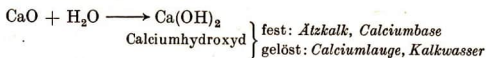
Der Vorgang entspricht genau der im Versuch 100 beobachteten Hitzespaltung des Magnesiumcarbonats [§ 14, (6)]. Zur Zersetzung von Calciumcarbonat sind jedoch wesentlich höhere Temperaturen erforderlich als beim Magnesiumcarbonat.

In einem Parallelversuch wird ein flaches, nußgroßes Marmorstück einige Minuten lang zum Glühen erhitzt, indem wir es mit der Tiegelzange in den heißen Teil der Gasflamme halten, das heißt oberhalb der Spitze des grünen Kegels. Nach dem Abkühlen beobachten wir, daß die vorher glitzernden Bruchstellen ihren Glanz verloren haben und der feste Stein bröcklig geworden ist.

Versuch 115

Wir übergießen das durchgeglühte Marmorstück nach dem Erkalten in einer Porzellanschale mit etwas Wasser. Es zischt auf und zerfällt dabei unter Wärmeentwicklung zu einem weißen Pulver. Wir geben noch einige Kubikzentimeter Wasser hinzu, rühren mehrmals um und filtrieren. Eine Probe des klaren Filtrats wird mit einigen Tropfen Phenolphthalein oder rotem Lackmusfarbstoff versetzt [I; § 26, (1)]. Der Farbumschlag des Indikators (Rötung des Phenolphthaleins, Blaufärbung von rotem Lackmus) zeigt die basische Reaktion der Lösung an. In eine andere Probe des Filtrats leiten wir kurze Zeit Kohlendioxydgas ein. Das Filtrat wird getrübt. Es fällt Calciumcarbonat aus. Das beim Erhitzen des Kalks (Marmor) entstandene Calciumoxyd (CaO) verbindet sich mit Wasser zu Calciumhydroxyd oder Ätzkalk (Ca(OH)₂). Dieses löst sich teilweise im Wasser auf. Es entsteht Calciumlauge oder Kalkwasser.

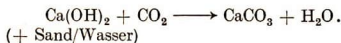
Versuch 116



Wir bereiten Mörtel, indem wir Ätzkalk (einen Löffel) mit der dreifachen Raummenge Sand und mit wenig Wasser zu einem steifen Brei gut verrühren. Dieser wird in einer etwa ½ cm dicken Schicht im Trockenschrank bei ungefähr 100° C getrocknet. Die abgekühlte bröcklige Masse wird in erbsengroße Stücke zerteilt und in einen trockenen Kolben (500 cm³) geschüttet. Eine Probe wird in einem Reagenzglas zurückgestellt. Wir leiten durch ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr Kohlendioxyd in den Kolben. Der Inhalt wird innerhalb kurzer Zeit heiß. Gleichzeitig wird Wasserdampf entwickelt, der sich im Kolbenhals und an der Wandung zu Tropfen verdichtet. Wir übergießen den so behandelten Mörtel in dem Reagenzglas der Versuchsanordnung Abb. 22 mit verdünnter Salzsäure. Unter Aufschäumen entweicht Kohlendioxyd, das wir an der Trübung des Kalkwassers erkennen. Die zurückgestellte Mörtelprobe, in die kein Kohlendioxyd eingeleitet wurde, zeigt diese Reaktion nicht.

Versuch 117

Der Mörtel verbindet sich mit Kohlendioxyd zu einem Carbonat unter gleichzeitiger Bildung von Wasser:



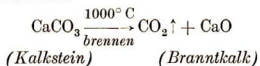
Die Hauptmenge des in den Kalksteinbrüchen geförderten Kalksteins wird *gebrannt*. Man füllt ein Gemisch von Kalkstein und Koks in Öfen, in denen der Koks unter Luftzutritt verbrannt wird (Abb. 53). Der Kalkstein wird dabei auf etwa 1000° C erhitzt und dadurch in Kohlendioxyd (CO₂) und Calcium-

(3)

Abb. 53: Schachtofen im Zementwerk Rüdersdorf.

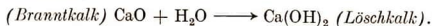
Das Gemisch von Kalkstein und Koks wird in den aus Schamottesteinen gemauerten Schachtofen gefahren, in dem der Kalkstein erhitzt und dadurch in Kohlendioxyd und Calciumoxyd (Branntkalk) zersetzt wird.

oxyd (CaO) zersetzt (Versuch 114 und 115). Das entstehende Produkt wird technisch als gebrannter Kalk oder Brantnkalk bezeichnet:



Die Bauart der Kalkbrennöfen hängt davon ab, ob sie nur zur Herstellung von Brantnkalk dienen sollen, oder ob man das gleichzeitig gebildete Kohlendioxyd noch für weitere technische Zwecke verwenden will.

- (4) Brantnkalk wird gelöscht (Abb. 54). Man übergießt den gebrannten Kalk (CaO) mit Wasser, mit dem er sich unter starker Wärmeentwicklung zu Löschkalk (Ca(OH)₂) verbindet (Versuch 116):



- (5) Zur Bereitung von Mörtel wird ein wäßriger Löschkalkbrei mit drei bis vier Raumteilen Sand verrührt. Der so hergestellte *Kalkmörtel* wird in die Fugen

zwischen die Steine des Mauerwerks geschmiert. Hier nimmt der Mörtel Kohlendioxyd aus der Luft auf, verbindet sich mit diesem zu Calcium-

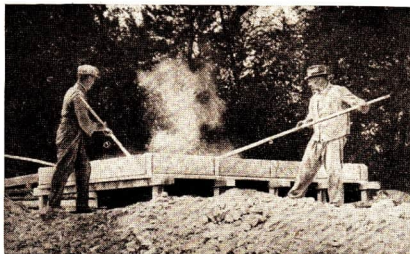
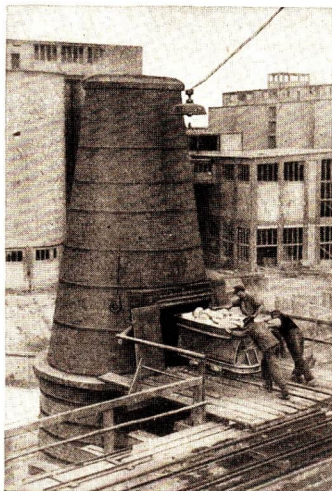
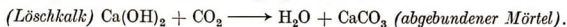


Abb. 54: Kalklöschen.

Beim Kalklöschen wird der Brantnkalk mit Wasser übergossen. Unter starker Wärmeentwicklung entsteht dabei Löschkalk.



carbonat und erhärtet infolgedessen (Versuch 117): Der Mörtel bindet ab. Gleichzeitig entsteht bei diesem Vorgang Wasser:



Der beigemengte Sand macht die Mörtelschicht porös und damit luftdurchlässig. Da die Luft nur 0,03 bis 0,04 Vol.-% Kohlendioxyd enthält, müssen sehr große Luftmengen die Fugen durchströmen, ehe der Mörtel vollständig abgebunden hat. Durch das dabei dauernd entstehende Wasser bleibt das Mauerwerk lange Zeit feucht. Der langsam verlaufende Vorgang kann dadurch beschleunigt werden, daß man brennenden Koks in offenen eisernen Korböfen in den Rohbau stellt. Auf diese Weise ist die zum Abbinden nötige Kohlendioxydmenge in kürzerer Zeit vorhanden. Gleichzeitig wird das Mauerwerk schneller ausgetrocknet, da das Wasser infolge der Wärmeentwicklung bald verdunstet.

Außer in der Bauwirtschaft werden große Mengen von Branntkalk in vielen (6) chemisch-technischen Betrieben verbraucht. In der Düngemittelindustrie [§ 40, (4)], bei der Ammoniakgewinnung aus dem Gaswasser [§ 39, (3)], bei der Zucker- und Zellstofffabrikation [§ 41, (2)] und in der Eisen- und Stahlproduktion [§ 28, (6) (7)] wird Branntkalk als chemischer Hilfs- und Rohstoff verarbeitet. Gelöschter Kalk oder Ätzkalk stellt gleichzeitig die billigste Base für chemische Großprozesse dar.

Unter Mörtel versteht man Stoffe, die zum Verbinden von Steinen zu Mauern und zum Verputzen von Mauerwerk dienen. Der aus gelöschtem Kalk und Sand hergestellte Kalkmörtel ist, da er zur Erhärtung Luft (Kohlendioxyd) braucht, ein Luftmörtel. Er ist für Wasserbauten nicht verwendbar. (7)

Wird Kalkstein nicht für sich allein, sondern vermisch mit Ton gebrannt, so erhält man Stoffe, die in Pulverform mit Wasser ohne Luftzufuhr erhärten. Sie werden Zemente genannt. Der bekannteste Zement ist der Portlandzement.

Zur Herstellung von Portlandzement wird ein Gemisch von rund 75% Kalkstein und 25% Ton fein gemahlen und dann in Drehrohröfen (Abb. 14) bei 1400 bis 1500°C bis zum oberflächlichen Zusammen-schmelzen (Sintern) erhitzt. Die Drehrohröfen sind feuerfest ausgekleidete Eisenrohre von 2 bis 3 m Durchmesser und 50 bis 70 m Länge. Sie sind geneigt und drehbar gelagert. Die Beheizung erfolgt meist mit Kohlenstaub, der durch eine Düse mittels Preßluft in den Ofen eingeblasen wird und dort verbrennt. Nach 12- bis 24 stündiger Brenndauer ist das Brenngut zu Klumpen,

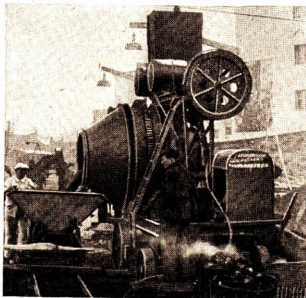


Abb. 55: Betonmischmaschine.

In der Betonmischmaschine wird das Zement-Kies-Gemisch mit Wasser zu Beton gemischt.

den Klinkern, zusammengesintert. Diese werden nach dem Abkühlen zu staubfeinem Mehl zermahlen.

Zur Zubereitung von Zementmörtel wird Portlandzement mit Sand und Wasser zu einem Brei angerührt. Die Masse verfestigt sich ohne Zutritt von Kohlendioxyd infolge Wasseraufnahme und wird dann mit der Zeit allmählich steinhart.

Zement dient nicht nur als Bindemittel, sondern kann auch, mit grobem Kies oder Steinschlag vermischt, als selbständiger Baustoff verwendet werden. Das Zement-Kies-Gemisch wird mit Wasser zu Beton (Abb. 55) angerührt. Dieser wird gestampft oder in Holzformen gegossen. Die Widerstandsfähigkeit des Betons kann durch eingelagerte Eisengitter oder Drahtgeflechte weiter erhöht werden. Der Eisenbeton ist wegen seiner hohen Druckfestigkeit und seiner Feuersicherheit für den Bau großer Gebäude und Brücken besonders wichtig.

Hieraus ergibt sich, daß der Zement ein wichtiger Baustoff für die großen Bauten des Fünfjahrplans ist. 1955 wird die Produktion dieses Baustoffes 4000000 Tonnen betragen, das ist fast das Dreifache des Standes von 1950.

V. KAPITEL

Die Kohlen

§ 21. Die fossilen Kohlen

(1) *Die Zusammensetzung der Mineralkohlen — (2) Die Entstehung der Kohlenarten; die Inkohlung — (3) Der Torf, seine Entstehung, Gewinnung und Verwendung — (4) Der Abbau und die Verwertung der Braunkohle — (5) Der Steinkohlenbergbau — (6) Die Nutzung der Kohle*

Zu den fossilen¹⁾ Kohlen oder den Mineralkohlen rechnet man den Torf, die Braunkohle und die Steinkohle. Die Versuche 71b, c in § 12 zeigten bereits, daß Braunkohle und Steinkohle nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen, sondern daß dieses Element nur ihren Hauptbestandteil bildet. Die Kohlen enthalten ferner außer Feuchtigkeit (H_2O) und unverbrennbaren Bestandteilen (*Asche*) in der Hauptsache die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Die prozentualen Anteile der wichtigsten Aufbauelemente der trockenen und aschefreien Kohlensubstanzen, das heißt der *Reinkohlen*, sind in Tab. 10 zusammengestellt. Zum Vergleich ist in der letzten Zeile die Zusammensetzung des trockenen Holzes angegeben.

Tab. 10. Zusammensetzung der trockenen und aschefreien Mineralkohlen

	C	H	O	N	Heizwert ²⁾ kcal/kg
Torf	55 bis 60 %	5,5 bis 6,5 %	30 bis 40 %	1 bis 1,5 %	5000 bis 5400
Braunkohle	60 bis 70 %	5,0 bis 6,0 %	20 bis 30 %	0,5 bis 1,5 %	6000 bis 7000
Steinkohle	75 bis 85 %	4,5 bis 5,5 %	5 bis 15 %	1 bis 1,5 %	7000 bis 8000
Holz	50 %	6 %	44 %	0,3 %	4500

Die Übersicht zeigt, daß der Kohlenstoffgehalt in der Reihenfolge Torf—Braunkohle—Steinkohle ansteigt, während gleichzeitig der Gehalt an Wasserstoff und an Sauerstoff abnimmt.

An dem faserigen Gefüge des Torfs und an der äußeren Beschaffenheit der holzigen Braunkohle erkennt man unmittelbar die pflanzliche Herkunft. Auch die anderen Braunkohlen und Steinkohlen sind, wie die häufig gefundenen pflanzlichen Ab-

1) Das lateinische Wort *fossil* bedeutet: ausgegraben.

2) Als Heizwert eines Brennstoffes bezeichnet man die Anzahl Kalorien (kcal), die 1 kg bei seiner Verbrennung erzeugt.

drücke und mikroskopische Untersuchungen ergeben haben, im wesentlichen aus pflanzlichen Stoffen entstanden.

Abgestorbene Pflanzenteile verwesen, wenn sie frei an der Luft liegen. Die Verwesung ist chemisch vorwiegend ein Oxydationsprozeß, bei dem Bakterien mitwirken. Die Elemente des pflanzlichen Organismus (vgl. die Bestandteile des Holzes, Tab. 10) werden dabei in die Endstoffe Kohlendioxyd (CO_2), Wasser (H_2O) und Stickstoff oder Stickstoffverbindungen umgewandelt. Bei vermindertem Luftzutritt, zum Beispiel unter einer Laub- oder Moosdecke, vermodern die Pflanzengewebe. Es entsteht ein lockerer, schwarzer Humusboden. Wird der Luftsauerstoff weitgehend abgesperrt, wie es beispielsweise auf dem Grund von Mooren und Sümpfen durch das Wasser geschieht, so findet ein anderer Zersetzungsprozeß statt, den wir heute noch bei der jüngsten fossilen Kohlenart, dem Torf, verfolgen können. Dabei entweichen gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Der Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff nimmt jedoch bei diesem Vorgang stärker ab als der Kohlenstoffgehalt, so daß bei den zurückbleibenden Stoffen der prozentuale Anteil an Kohlenstoff größer ist als bei der lebenden Substanz (Holz). Diesen Vorgang nennt man die Inkohlung.

Torf, Braunkohle und Steinkohle stellen verschiedene Stufen der Inkohlung dar. Die Zahlen der Tab. 10 zeigen, daß die Inkohlung bei der Steinkohle am weitesten fortgeschritten ist. Man darf daraus jedoch nicht schließen, daß die Entstehung der Steinkohle über die Braunkohle verläuft, das heißt, daß die Steinkohle eine „ältere Braunkohle“ sei. Die Braunkohlen sind, wie die aufgefundenen Pflanzenreste und -abdrücke beweisen, aus Blütenpflanzen, und zwar aus Laub- und Nadelhölzern, entstanden. Die Steinkohlen dagegen stammen von Sporenpflanzen, die



Abb. 56: Siegelbaum aus einem Steinkohlenwerk in Zwickau-Oberhohndorf.

In unseren Steinkohlen kann man meist die pflanzliche Herkunft nicht mehr erkennen. Aber in dem Schlamm, der im Laufe der Jahrtausende zu Schieferthon verfestigt wurde, findet man Blattabdrücke, besonders Farnwedel. Gelegentlich erkennt man auch einen ganzen Baumstamm. Die Abbildung zeigt einen verkieselten Siegelbaum. In der gefurchten Rinde sieht man die Blattansätze als vertiefte Eindrücke. Sie haben dem Baum den Namen gegeben.



Abb. 57:

Aufrechtstehende Calamiten aus der Steinkohlenzeit.

Die Abbildung zeigt verkieselte, baumartige Schachtelhalme mit quirlförmig gestellten Ästen (vgl. den linken Stamm in der Abbildung). Die Aufnahme wurde in einem Stollen des Karl-Liebknecht-Werkes in Oelsnitz i. Erzgeb. hergestellt.

mit den heutigen Schachtelhalmen, Bärlappgewächsen und Farnkräutern verwandt sind. Diese Gewächse erreichten in den Wäldern der Steinkohlenzeit viel größere Ausmaße als die entsprechenden, heute lebenden Pflanzengattungen (Abb. 56 und 57). Der Ablauf des Inkohlungsvorganges wird von äußeren Bedingungen entscheidend beeinflusst. Er hängt von der Art der Gesteinsschichten ab, zwischen denen die Kohlen eingelagert sind, von dem Druck, den diese Schichten ausüben, und von der Temperatur, die mit der Erdtiefe zunimmt. Die verschiedenen Beschaffenheit der Braun- und der Steinkohle ist also durch die Unterschiede im Ausgangsmaterial und durch die Art der Entstehung zu erklären.

Torf lagert stets dicht unter der Oberfläche in den Torfmooren, die in größerer (3) Ausdehnung, zum Beispiel im norddeutschen Tiefland und im Erzgebirge, vorkommen. Er entsteht hauptsächlich aus dem dichten Gewirr der Sumpf- und Torfmoose, deren untere Schichten dem Inkohlungsprozeß unterworfen werden. Die Torflager erreichen eine Mächtigkeit von zehn und mehr Metern. Die oberen Torfschichten zeigen noch deutlich den Zellenbau der Pflanzen. Die tiefergelegenen Schichten bilden eine braunschwarze zusammengepreßte Masse.

Torf enthält 80 bis 90% Wasser. Nach der Trocknung an der Luft sinkt der Wassergehalt auf etwa 15 bis 40%.

Preßtorf, der einen Heizwert von etwa 3700 kcal/kg hat, dient als Brennstoff. Torfmull wird als flüssigkeits- und geruchbindende Masse und zur Bodenverbesserung als Humusbildner verwendet. Torfmull ist ferner ein gutes Mittel zur Wärmeisolation und dient zur Herstellung von aktiver Kohle [§ 12, (6)].

Die wichtigsten deutschen Braunkohlenlager befinden sich im thüringisch-sächsischen Gebiet (Halle), in der Lausitz und am Niederrhein (Köln). Da die Braunkohlenflöze in geringer Tiefe unter lockeren Sand-, Kies- oder Tonschichten liegen, (4)

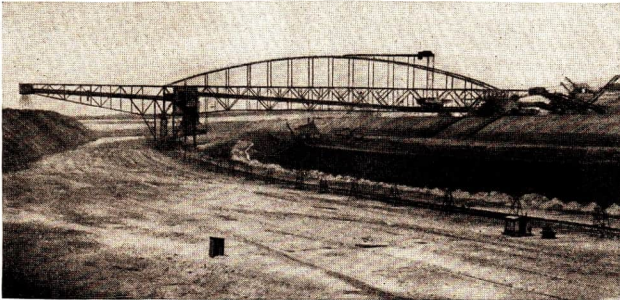


Abb. 58: Braunkohlentagebau der Braunkohlenverwaltung Lauchhammer (VVB der Kohlenindustrie Lauchhammer). Die Abbildung zeigt die große Abraumbörderbrücke. Bagger nehmen den Abraum (auf der rechten Seite der Abbildung) weg. Er wird auf der Brücke mit Förderbändern an eine andere Stelle verlagert, so daß die aufgelassene Grube wieder zugeschüttet wird. Im Mittelgrund der Abbildung erkennt man den Bagger, der die Braunkohle abbaut. Die Braunkohle gelangt von hier in die Brikettfabrik oder in die Schmelerei oder dient zur Erzeugung von Dampfkraft in den Kesseln der großen Elektrizitätswerke.

kann die Braunkohle mit Hilfe großer Kohlenbagger im Tagebau gefördert werden (Abb. 58). Die Rohbraunkohle besitzt einen hohen Wassergehalt von durchschnittlich 50% und daher nur einen geringen Heizwert von 2000 bis 3000 kcal/kg. Sie wird in der Nähe ausgedehnter Braunkohlenlager unmittelbar zur Erzeugung elektrischer Energie verwandt. Daher sind in der Nähe der Braunkohlenlager oft große Elektrizitätswerke entstanden, die weite Gebiete mit Licht- und Kraftstrom versorgen, zum Beispiel Hirschfelde bei Zittau und Böhlen bei Leipzig. Für den Transport über große Entfernungen wird die Rohbraunkohle, nachdem ihr Wassergehalt in Trockenöfen auf 13 bis 15% herabgesetzt worden ist, in Pressen unter Druck von 1000 bis 1500 Atmosphären *brikettiert* (Abb. 59 und 60). Braunkohlenbriketts haben einen Heizwert von 4000 bis 5000 kcal/kg. Sie bilden den hauptsächlichsten Brennstoff für den Haushalt. Der größte Teil der produzierten Braunkohlenbriketts wird in den Industriebetrieben verbraucht. Die gewaltige wirtschaftliche Bedeutung der Braunkohle werden wir an einer späteren Stelle besprechen [§ 21, (6)].

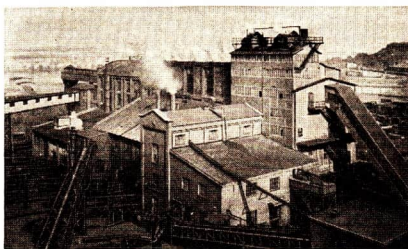


Abb. 59: Brikettfabrik des VEB Braunkohlenwerkes Hirschfelde (bei Zittau).

Auf der Schrägförderbrücke rechts in der Abbildung gelangt die Braunkohle in den Naßdienst, in dem die wasserhaltigen Braunkohlen auf einen Wassergehalt von 12 bis 20% getrocknet werden. Vor dem hohen, die Brikettfabrik kennzeichnenden Gebäude befinden sich die Preßhäuser mit den Brikettpressen und die Brikettstranggestelle, auf denen die Briketts zur Verladestelle geschoben werden. Im Vordergrund läuft, nach rechts steigend, das Brikettsammelband, auf dem die Briketts zur Schwerkraft transportiert werden.

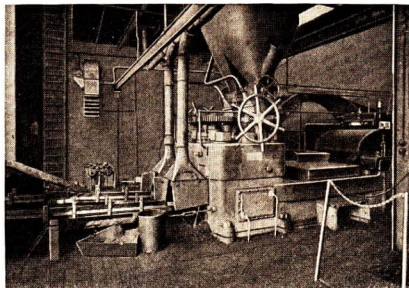


Abb. 60: Brikettpresse im VEB Braunkohlenwerk Hirschfelde (bei Zittau).

Die Abbildung zeigt eine elektrisch angetriebene Einschwingradzwillingspresse. Durch die beiden großen Trichter gelangt die Braunkohle in die Presse. Von links führen die beiden Brikettstranggestelle, auf denen die Briketts weitergeleitet werden.

- (5) Die Hauptgebiete des deutschen Steinkohlenbergbaus liegen im rheinisch-westfälischen Bezirk und in der Zwickauer Mulde.

In das Innere einer Steinkohlengrube (Abb. 61 bis 69) führen die Förderschächte und die Wetterschächte. In den Förderschächten werden die Förderkörbe an Drahtseilen, die über die Seilscheiben des Förderturms laufen, durch die Fördermaschine auf- und abbewegt. Im Förderschacht sind ferner die Kabel und Wasserleitungsrohre verlegt. Durch den Wetterschacht werden die verbrauchte Luft und die in der Grube entstehenden Gasgemische, die *Wetter* genannt werden, mit großen Ventilatoren abgesaugt. Von den Schächten gehen die Stollen zu den Abbaustellen *vor Ort*, wo die Kohle abgesprengt und in Förderwagen zu dem Förderkorb transportiert wird. Die Stollen werden durch Grubenhölzer abgestützt und nach dem Abbau der Kohle mit Gestein wieder ausgefüllt.

Über Tage wird die Kohle *aufbereitet*. Die Gesteinsbeimengungen werden durch Waschen mit fließendem Wasser von der Kohle abgetrennt, die gleichzeitig in grobe Stückkohle, Nuß-, Fein- und Staubkohle sortiert wird. Das Kohleklein wird nach Zusatz von Bindemitteln (*Pech*) briquetiert. Die Staubkohle kann in besonders konstruierten Feuerungsanlagen als Heizstoff verwendet werden. Der Heizwert der Steinkohle liegt zwischen 7000 und 8000 kcal/kg.

Braunkohle und Steinkohle bilden eine der wichtigsten Voraussetzungen

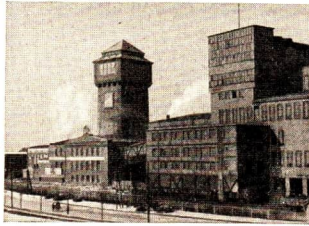


Abb. 61: *Karl-Liebknecht-Werk in Ölsnitz/Erzg.*

Die Abbildung zeigt die Vorderansicht des Steinkohlenwerkes Karl Liebknecht in Ölsnitz/Erzg. Der Turm enthält die Seiltrommeln für den Förderkorb. Das hohe Gebäude umfaßt die Kohlenwäsche, in der die geförderten Kohlen sortiert und gereinigt werden (vgl. Abb. 69). Im Vordergrund rechts befindet sich die Verladestelle. Dort werden die versandfertigen Steinkohlen in Güterwagen verladen.

Diese und die folgenden Abbildungen (außer Abb. 65) wurden im Karl-Liebknecht-Werk in Ölsnitz/Erzg. hergestellt.



Abb. 62: *Flözverdrückung.*

Die Abbildung zeigt Kohlenflöze, die durch gewaltige Druckkräfte innerhalb der Erdrinde verdrückt worden sind. Die Axt gestattet einen Größenvergleich.

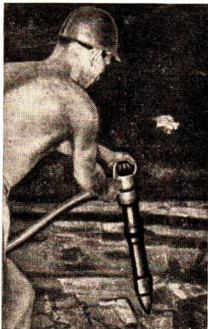


Abb. 63: *Kohlengewinnung vor Ort mit dem Preßlufthammer.*

für unsere Industrie. Wenn wir die Braunkohlen- und Steinkohlenförderung steigern, so schaffen wir damit die Voraussetzungen für die Produktionssteigerungen in der Energiegewinnung, in der Hütten- und in der Schwerindustrie. Das Gesetz über den Fünfjahrplan enthält Angaben über eine beträchtliche Steigerung der Braun- und Steinkohlenförderung in der Deutschen Demokratischen Republik.



Abb. 64: *Kohlengewinnung vor Ort mit dem Gesteinsbohrer.*

Der mit Preßluft oder auch elektrisch betriebene Gesteinsbohrer dient besonders dazu, die Sprenglöcher zu bohren.



Abb. 65: *Sowjetischer Steinkohlenabbau mit der Schrämmaschine.*

In der Sowjetunion ist die Steinkohlenförderung weitgehend mechanisiert. Der Abbau geschieht besonders durch die Schrämmaschine. Mit ihr wird die Kohle durch kräftige Stahlzähne (Fräser), die auf einer Kette nach Art der Zähne einer Säge angebracht sind, abgerissen. Die abgerissene Kohle wird zerkleinert und von der Maschine auf das Förderband geworfen, das rechts in der Abbildung zu sehen ist. Die Förderleistung der „Combine Donbas“ beträgt, je nach der Festigkeit der Kohle, 45 bis 75 t je Stunde.

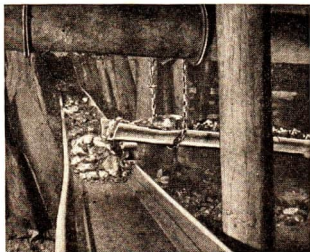


Abb. 66: *Kohlentransport mit Rutsche und Band.*

Die Kohle wird am Abbauort auf Rutschen geworfen und von dort zu einem Förderband transportiert, das in der Abbildung von vorn nach hinten läuft. Das Förderband trägt die Kohle in Bunker, von denen sie in die Hunte abgefüllt wird (Abb. 67).

Im Jahre 1955 werden 225,2 Millionen Tonnen Braunkohle und 3,5 Millionen Tonnen Steinkohle gefördert werden. Diese großen Mengen bedeuten für Braunkohle eine Steigerung auf 164,0% und für Steinkohle auf 124,8% des Standes von 1950. Schon im ersten Jahr unseres Fünfjahrplanes wurde auf dem Gebiete der Rohbraunkohlenförderung der Volkswirtschaftsplan mit 110,4% übererfüllt, auf dem Gebiete der Steinkohlenförderung mit 114,2%.

Neue Steinkohlenwerke, neue Braunkohlengruben und neue Brikettfabriken werden entstehen. Unsere Geologen befassen sich damit, neue Braunkohlen- und Steinkohlenlagerstätten festzustellen und zu erschließen. Unsere Wissenschaftler

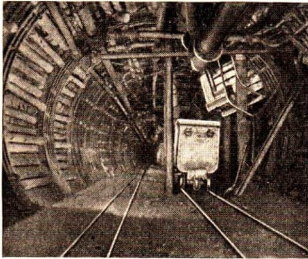


Abb. 67: Füllstelle.

An der Füllstelle wird durch die Schüttvorrichtung (in der Abbildung rechts oben) die Kohle aus den Bunkern in die Hunte gefüllt. Die Hunte werden zu Zügen zusammengestellt und von einer elektrischen Lokomotive zum Förderschacht gezogen.

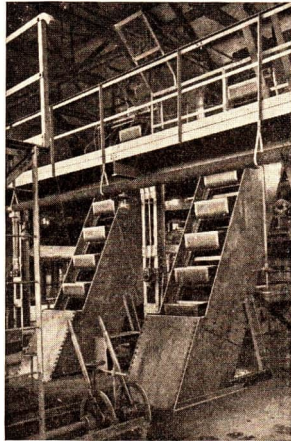


Abb. 69: Teilansicht aus der Kohlenwäsche.

Die geförderte Kohle wird von Gesteinsbeimengungen gereinigt, auf großen Schüttelsieben nach der Korngröße sortiert und gelangt dann in die Wäsche. Dort wird die Kohle in Sieben, die ähnlich den Schaufeln eines Schaufelbaggers an einem Transportband befestigt sind, durch Wasser gezogen. In der Abbildung kommen die Siebe aus dem Wasser. Die Kohle gelangt von hier aus in die Bunker, aus denen sie verladen wird.

Der durch die Wäsche zurückbleibende Schlamm wird in Teiche geleitet und setzt sich dort ab. Er wird, ähnlich dem Torfstich, abgestochen und als Preßkohle zu Heizzwecken in die Haushalte geliefert. Der Schlamm wird auch nach Zusatz von Bindemitteln zu Briketts gepreßt.

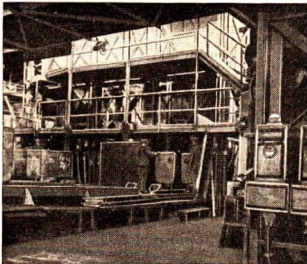


Abb. 68: Hängebank über Tage. Leerseite.

Über Tage werden die gefüllten Hunte mittels einer Seilbahn zur Sortiererei gefahren. Die Abbildung zeigt die leeren Hunte, die in die Förderkörbe zum Transport in den Schacht gefahren werden.

erforschen die bestmögliche Verwendung der einzelnen Kohlenarten. Verbesserte Feuerungstechniken werden entwickelt. In richtig konstruierten Heizanlagen wird das Heizmaterial besser ausgenützt als in schlecht konstruierten, und wir benötigen bedeutend weniger Heizmaterial.

In steigendem Maße werden die Kohlen *veredelt*, das heißt, sie werden in andere feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe umgewandelt. Dabei entsteht eine große Zahl von Stoffen, welche die Grundlage für weitere technische Prozesse bilden. Die Kohle ist die Hauptenergiequelle und zugleich der wichtigste Rohstoff der chemischen Großindustrie.

§ 22. Die Entgasung der Kohle

(1) *Die Zersetzungsdestillation der Steinkohle* — (2) *Die technischen Betriebe der Kohleentgasung* — (3) *Die Entgasung der Steinkohle in den Gaswerken und die Reinigung des Steinkohlengases* — (4) *Die Nebenprodukte und ihre Verwendung* — (5) *Leuchtgas und Stadtgas, Zusammensetzung und Eigenschaften* — (6) *Die Entgasung der Steinkohle in den Kokereien* — (7) *Die Verschmelzung der Braunkohle* — (8) *Urteer*

- Versuch 118** (1) In einem schwerschmelzbaren, verschlossenen Reagenzglas (100 cm³), das horizontal in ein Stativ eingespannt ist, wird zerkleinerte Steinkohle auf helle Glut erhitzt (Abb. 70). Durch den Stopfen führt ein Ableitungsrohr in ein zweites wassergekühltes Reagenzglas. An dieses sind ein ebenfalls gekühltes, aber mit Glaswolle gefülltes U-Rohr und ein Reagenzglas mit Wasser und einem Streifen roten Lackmuspapiers angeschlossen. Das Ableitungsrohr endet in einer pneumatischen Wanne unter einem wassergefüllten Zylinder. Aus der unter Luftabschluß erhitzten Steinkohle entweichen gelbbraune Dämpfe und Gase, die sich

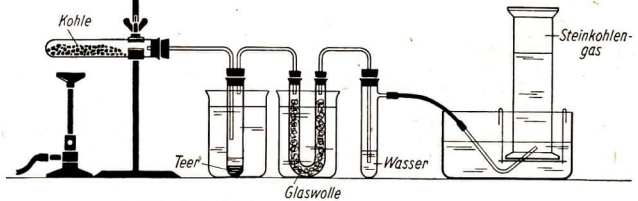


Abb. 70: Zersetzungsdestillation der Steinkohle.

Aus der in dem schwerschmelzbaren Reagenzglas erhitzten Kohle entweichen gelbbraune Gase und Dämpfe, die sich zum größten Teil in der wassergekühlten Vorlage zu einer dickflüssigen Masse, dem Teer, verdichten. An der Glaswolle des U-Rohres und in dem Wasser des Waschglases setzt sich weiterer Teer in feinen Tröpfchen ab. Rotes Lackmuspapier wird in dem Wasser des Waschglases allmählich gebläut (Ammoniak). In dem Zylinder wird pneumatisch über Wasser das brennbare Steinkohlengas aufgefangen. In dem Glührückstand bleibt Koks zurück.

zum größten Teil in dem gekühlten Reagenzglas zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, dem Teer, verdichten. Teer scheidet sich außerdem noch in feinen Tröpfchen an der Glaswolle des U-Rohres und meist noch in der Waschflasche ab. Das Gas wird in mehreren bereitgestellten Standzylindern (300 cm³) pneumatisch aufgefangen.

Das rote Lackmuspapier in der Waschflasche wird gebläut. Ein Bestandteil des Gases, das Ammoniak, hat sich in Wasser zu einer basisch reagierenden Flüssigkeit gelöst. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf. Die Steinkohle ist entgast. Die Heizung wird abgestellt und die Apparatur auseinandergenommen. Der Glührückstand der entgasten Steinkohle ist eine schwarzgrau glänzende, zusammengebackene Masse aus fast reinem Kohlenstoff. Sie wird Koks genannt.

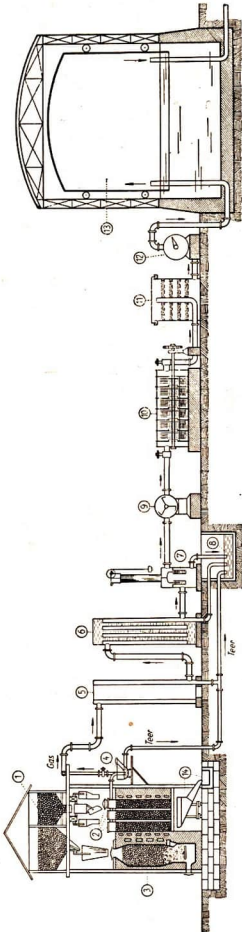


Abb. 71: Schematische Darstellung eines Gaswerkes.

Aus dem Vorratsbehälter (1) werden die Kohlen zur Entgasung in die Kammern (2) gefüllt. Diese werden mit Generatorgas (3) durch Überleiten von Luft über glühenden Koks erzeugt. Die flüchtigen Destillationsprodukte gelangen in die Vortage (4), wo sich ein großer Teil des Teers verdichtet. Das heiße Steinkohlengas durchströmt den Luftkühler (5), den Wasserkühler (6) und den Teerscheider (7). Der in (4) bis (7) abgeschiedene Teer wird in der Teegrube (8) gesammelt. Der Gassauger (9) leitet das Gas zur weiteren Reinigung in den Standardwischer (10) (Entfernung von Ammoniak) und in den Trocknungsrohr (11) (Entfernung der Schwefelverbindungen). Von da aus gelangt das Gas durch den Gasmesser (12) zum Gasometer (13). Der nach der Entgasung in den Kammern (2) zurückbleibende Koks fällt über den Trichterwagen in die Koksrinne (14).

Wir untersuchen das pneumatisch aufgefangene Gas. Es wird durch einen über die Zylinderöffnung gehaltenen brennenden Holzspan entzündet und verbrennt mit leuchtender und rußender Flamme. An der Innenwand des Zylinders entsteht ein Wasserbeschlag. Das Gas enthält Wasserstoff.

Versuch 119a

Wir verschließen den Zylinder, wenn das Gas verbrannt ist, schnell mit einer Glasplatte, geben etwa 50 cm³ Kalkwasser hinzu und schütteln. Es entsteht ein flockiger Niederschlag von Calciumcarbonat. Zum Vergleich gießen wir die gleiche Menge Kalkwasser in einen Zylinder mit unverbranntem Gas. Wir beobachten bereits eine Trübung der Calciumbase. Die Hauptmenge des flockigen Niederschlages entsteht jedoch nach dem Abbrennen des Gases beim Umschütteln.

Versuch 119b

Das aus der Steinkohle erzeugte Gas enthält etwas Kohlendioxyd. Die Hauptmenge des mit dem Kalkwasser nachgewiesenen Kohlendioxyds entsteht jedoch beim Verbrennen des Gases. Wir erkennen daraus, daß in dem Gas Kohlenstoffverbindungen enthalten sind, die bei der Verbrennung in Kohlendioxyd umgewandelt werden.

Wir bringen in einen mit dem unverbrannten Gas gefüllten Zylinder feuchtes Bleipapier [§ 7, (6)]. Dieses wird nach kurzer Zeit gebräunt und zeigt dadurch an, daß das Gas Schwefelwasserstoff enthält.

Versuch 119c

Wird Steinkohle unter Luftabschluß erhitzt, so findet eine Zersetzungsdestillation statt, die als *Entgasung* der Kohle bezeichnet wird. Die Steinkohle wird dabei in

eine dickflüssige, braunschwarze, durchdringend riechende Masse, den Steinkohlenteer, und in ein brennbares Gas, das Steinkohlengas, zerlegt; als Rückstand verbleibt fast reiner, elementarer Kohlenstoff, der Koks.

- (2) Die Entgasung der Steinkohle stellt den ersten Schritt und zugleich das älteste Verfahren zur Veredelung der Kohle dar. Die Kohleveredelung wird heute industriell in großem Umfang sowohl in den Gaswerken als auch in den Kokereien ausgeführt. Die Aufgabe der Gaswerke ist es, möglichst viel und heizkräftiges Gas aus der Steinkohle zu gewinnen. Die Kokereien stellen als Hauptprodukt Koks her, der besonders für die Eisenhütten und für andere metallherzeugende Betriebe geeignet ist. Dabei entstehen das Steinkohlengas, der Teer und eine Reihe anderer Stoffe als Nebenprodukte.

- (3) In den Gaswerken (Abb. 71) werden die in faustgroße Stücke zerkleinerten Steinkohlen und Braunkohlen entgast, indem sie in meist aufrechtstehenden

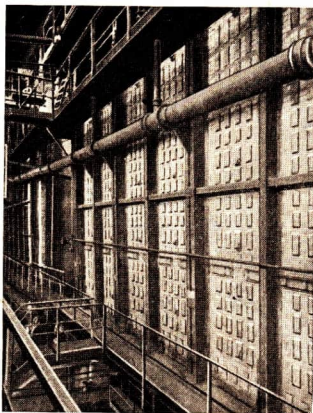
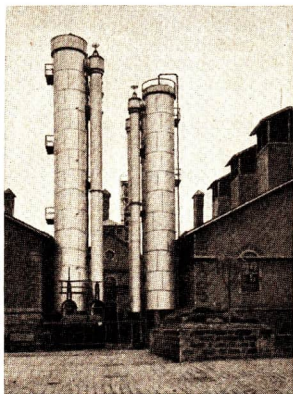


Abb. 72: Vertikalofenanlage im Gaswerk Dresden-Reich.

Kammern aus feuerfesten Steinen auf 1000 bis 1200°C erhitzt werden (Abb. 72). Die Heizung erfolgt durch Generatorgas, das durch Überleiten von Luft über glühenden Koks erzeugt wird [§ 23, (2)]. Wenn die Entgasung beendet ist, wird der Kam-

Abb. 73: Benzolgewinnungsanlage im Gaswerk Dresden-Reich.

Die Gase, die aus den Retorten entweichen, strömen zunächst durch ein 3 bis 5 m langes Steigrohr in eine Vorlage, die sich auf dem Ofen befindet. Dort werden die Gase auf etwa 300 bis 400°C abgekühlt. Dabei scheidet sich ein Teil des Teeres aus. Dann werden die Gase durch Luft- und Wasserkühlanlagen bis auf etwa 20°C gekühlt und gelangen von unten in die Waschtürme der Benzolgewinnungsanlage. Dort steigen die Gase durch durchlochte Querböden nach oben, während von oben das Washöl herabrieselt und das noch nicht verflüssigte Benzol aufnimmt. Durch Destillation wird das Benzol gewonnen. Das Washöl wird wieder in die Waschtürme geleitet.

merboden geöffnet. Der noch glühende Koks fällt in einen Trichterwagen, in dem er durch Wasser abgekühlt (*gelöscht*) wird.

Die flüchtigen Zersetzungsprodukte entweichen aus der Kammer durch ein weites Rohr in die *Vorlage*, in der sich ein großer Teil des Teers verdichtet. Durch ein Abflußrohr fließt aus der Vorlage ständig Teer in die *Sammelgrube*. Das abströmende Steinkohlengas, das *Rohgas*, wird sorgfältig gereinigt.

Zunächst wird das heiße Gas durch verschiedene Kühlanlagen bis auf 20° C gekühlt. Dabei werden weitere Mengen Teer und ammoniakhaltiges Gaswasser abgeschieden. Der Rest des Teeres, der als feiner Nebel in dem Gas zurückbleibt, wird im *Teerscheider* entfernt. Hier durchstreicht das Gas eine in Wasser hängende mehrwandige Siebglocke, in der sich die Teernebel niederschlagen und zu größeren Tropfen zusammenfließen. Das Gas wird aus den Kammern abgesaugt und durch die folgenden Apparaturen gedrückt.

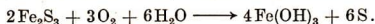
Bei der Entgasung entstehen Naphthalin und Benzol (Abb. 73), die beide aus dem Gas entfernt werden. Diese beiden Produkte sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen, von denen besonders das Benzol wichtig für die chemische Industrie ist.

Das Rohgas enthält weiterhin die gasförmigen Verbindungen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und geringe Mengen Kohlendioxyd. Das Ammoniak wird in den *Standardwäschern* an Wasser gebunden und mit einem Teil des Kohlendioxyds und einem Teil des Schwefelwasserstoffs vom Wasser aufgelöst.

Der Hauptteil des Schwefelwasserstoffs und anderer Schwefelverbindungen, die zusammen etwa 1 Vol.-% des Rohgases ausmachen, wird im *Trockenreiniger* entfernt. Dieser besteht aus großen, flachen Eisen- oder Betonkästen mit Holzhorden, in denen feinkörniges Eisen(III)hydroxyd ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) in dünnen Schichten ausgebreitet ist. Die Kästen stehen übereinander auf durchlocherten Holzhorden, durch die das Gas in vertikaler Richtung geleitet wird. Der Schwefelwasserstoff (H_2S) setzt sich mit dem Eisen(III)hydroxyd ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) zu Eisen(II)sulfid (Fe_2S_3) um:



Beim Liegen an der Luft wird das Eisensulfid durch den Sauerstoff unter Bildung von freiem Schwefel wieder in das Hydroxyd zurückverwandelt:



Auf diese Weise wird die Reinigungsmasse erneut verwendbar. Sie wird *regeneriert*. Häufig setzt man auch dem Rohgas eine entsprechende Menge Luft zu, deren Sauerstoff das Eisen(II)sulfid sofort wieder in das Hydroxyd überführt. Die Reinigungsmasse bleibt im Gebrauch, bis ihr Schwefelgehalt auf etwa 50% angestiegen ist. Sie wird dann zur Gewinnung des elementaren Schwefels oder zur Herstellung von Schwefelsäure an andere chemische Betriebe, besonders an Papierfabriken, geliefert.

Der Koks ist das technisch wichtigste Heizmaterial. Er kann vielseitig verwendet werden. (4)

Der Steinkohlenteer stellt das Ausgangsmaterial für eine weitverzweigte chemische Industrie dar. Er liefert die Rohstoffe für die Farbenfabrikation, für die Herstellung einer Reihe wichtiger Medikamente und für die Gewinnung von Motortreibstoffen. Ammoniak wird zur Herstellung von Stickstoffdüngemitteln weiterverarbeitet [§ 40, (4)] oder wird als Gaswasser, in dem es gelöst ist, un-

mittelbar für Düngezwecke verwendet. Der Schwefel kann entweder in elementarer Form verwendet werden [§ 5, (13)], oder er wird durch Rösten der Gasreinigungsmasse in Schwefeldioxyd und weiter in Schwefelsäure übergeführt [§ 10, (2) (4)].

- (5) Das gereinigte Gas, das Leuchtgas, wird in großen Gasometern (Abb. 74) über Wasser aufgefangen und gespeichert. Von hier aus wird es durch das Rohrleitungsnetz zu den Verbrauchsstellen geleitet. Es besteht durchschnittlich aus 50 % Wasserstoff, 30 bis 32 % Methan (einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung der Formel CH_4), 3 bis 4 % anderen Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen, 7 bis 9 % Kohlenmonoxyd, 1 bis 2 % Kohlendioxyd und 4 bis 6 % Stickstoff.

Häufig wird das Leuchtgas mit Wassergas, meist im Verhältnis 3:2, vermischt; die Mischung wird Stadtgas genannt. Wassergas ist ein Gemenge von gleichen Teilen Wasserstoff und Kohlenmonoxyd [§ 23, (4) (5)].

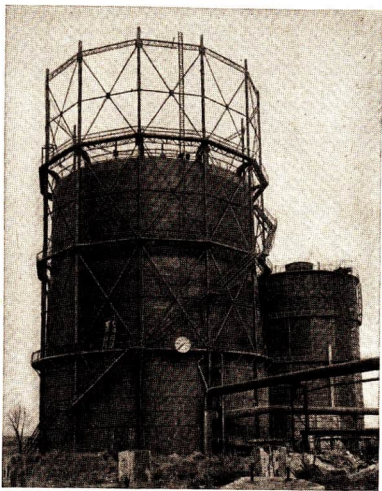


Abb. 74: Gasometer im Mineralölwerk Lützkendorf (westlich von Merseburg).

Versuch 120 Wir leiten Stadtgas aus der Gasleitung durch eine Waschflasche mit 50 cm³ Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und füllen es pneumatisch in einen Standzylinder (500 cm³). Das Kalkwasser wird nur wenig getrübt. Es zeigt dadurch an, daß im Stadtgas ein sehr geringer Anteil Kohlendioxyd enthalten ist (etwa 5%). Das pneumatisch aufgefangene Gas wird entzündet. Es verbrennt ruhig mit leuchtender Flamme. An der Innenwand des Zylinders entsteht ein Wasserbeschlag. Wir verschließen den Zylinder, wenn das Gas verbrannt ist, sofort mit einer Glasplatte, gießen ebenfalls 50 cm³ Kalkwasser hinzu und schütteln. Das Kalkwasser wird stark getrübt. Es entstehen Flocken von Calciumcarbonat. Die Verbrennungsprodukte des Stadtgases, Wasser und Kohlendioxyd, werden aus den Hauptbestandteilen des Gasmisches (Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxyd) durch folgende Umsetzungen gebildet:



Der Heizwert des Stadtgases beträgt durchschnittlich 4000 kcal/m^3 . Infolge des Gehalts an Kohlenmonoxyd (CO) ist das Leuchtgas sehr giftig. Mit Luft bildet es explosive Knallgasgemische [I; § 18, (6)].

Leuchtgas und Stadtgas werden nur noch selten zur Erzeugung von Licht verwendet. Sie bilden einen sauberen und leicht regulierbaren Brennstoff für Industriebetriebe und Haushalte.

1 t Steinkohle (gute Gaskohle) liefert im Durchschnitt 400 bis 500 m^3 Stadtgas und außerdem 650 bis 700 kg Koks, 50 kg Teer, 1 bis 1,5 kg Ammoniak, 0,7 kg Schwefel und bis 10 kg Rohbenzol.

Weitaus größere Mengen Steinkohle als in den Gaswerken werden in den Koke- (6) reien entgast (Abb. 75). Hier ist das Hauptziel die Erzeugung eines guten, das heißt dichten und festen Hüttenkokses. Außerdem werden die Nebenprodukte möglichst vollständig und hochwertig gewonnen.

Die Koksöfen bestehen aus einer großen Zahl von nebeneinanderliegenden quaderförmigen Kammern, die etwa 0,5 m breit, 2 bis 3 m hoch und 10 m tief sind; sie sind aus feuerfesten Steinen (*Silicasteinen*) erbaut und an den vertikalen Schmalseiten mit Türen verschlossen. Die Kammern, die 20 bis 30 t fassen, werden von der Decke her mit Steinkohlen gefüllt. Die Heizung erfolgt durch das im Betrieb gewonnene Steinkohlengas (Kokereigas) oder durch Generatorgas [§ 23, (2)]. Die Heizgase werden durch Kanäle unter und zwischen die Kammern geleitet und erhitzen die Kohle auf 1200 bis 1300°C . Nach beendeter Entgasung

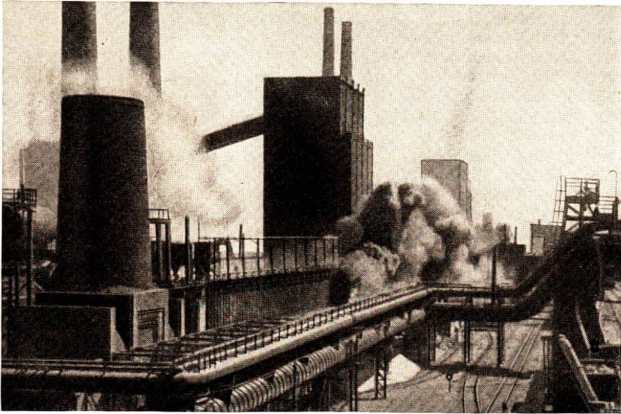


Abb. 75: Koksbatte in einem Hüttenwerk in Magnitogorsk.

In der Sowjetunion sind in der Zeit der Stalinschen Fünfjahrpläne viele große Hüttenwerke entstanden. Zu ihnen gehört das gewaltige Kombinat von Magnitogorsk. Unsere Abbildung zeigt die Kokerei des Hüttenwerkes, die während des Großen Vaterländischen Krieges in Betrieb genommen wurde.

(12 bis 24 Stunden) werden die Kammern durch besondere Ausstoßmaschinen entleert. Ein Stempel dringt von einer Seite her in die Kammer vor und schiebt den *garen Koks* durch die gegenüberliegende geöffnete Tür hinaus. Der glühende Koks fällt in bereitgestellte Wagen, die ihn zum *Löschturm* fahren, wo er mit Wasser berieselt (*gelöscht*) wird.

Die flüchtigen Zersetzungsprodukte werden durch ein weites Rohr, das oberhalb der Kammern verläuft, abgeleitet. In den Vorlagen und den Kühlern wird die Hauptmenge des Steinkohlenteers abgeschieden (Abb. 76). Die Kokereien besitzen, ähnlich den Gasanstalten, entsprechende Anlagen zur Gewinnung der Nebenprodukte: Ammoniak, Benzol und Schwefelverbindungen.

Das gereinigte Kokereigas gleicht in seiner Zusammensetzung dem Leuchtgas. Manche Betriebe beheizen

die Kammeröfen ausschließlich mit Kokereigas und verbrauchen dafür 40 bis 45% der Eigenerzeugung. Der Rest wird an Nachbarbetriebe oder an nahe gelegene Städte als *Ferngas* abgegeben.

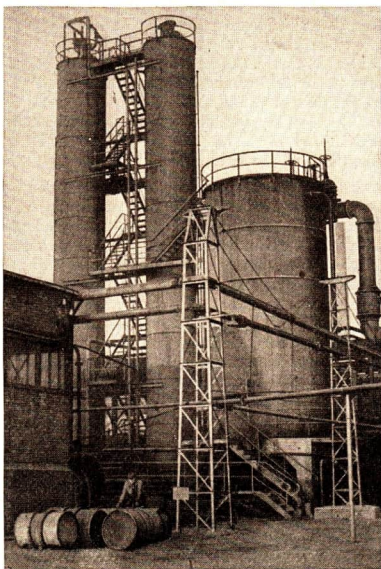


Abb. 76: Teerdestillationsanlage im Braunkohlenkombinat Göltzau-Weißand (Sachsen-Anhalt).

- (7) Auch die Braunkohle kann durch Erhitzen unter Luftabschluß entgast werden. Die Zersetzungsdestillation der Braunkohle wird bei Temperaturen um 600°C ausgeführt und als *Verschwelung* bezeichnet. Sie liefert Schwelkoks, Braunkohlenteer und Schwelgas. Der mattschwarze, poröse Schwelkoks oder Grudekoks besitzt bei einem Aschegehalt von 15 bis 25% einen Heizwert von 6000 bis 7000 kcal/kg. Er ist für den Hausbrand gut geeignet. In feingemahlenem Zustand dient er oft zur Befeuerung von Dampfkesseln (Kohlestaubbefeuerung). Braunkohlenkoks wird heute auch als Hüttenkoks für kleine Hochöfen (*Niederschachtöfen*) verwendet (Abb. 77). Der bei der Braunkohlenverschwelung gewonnene Teer ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Gewinnung von Benzinen, Ölen und von Paraffin [§ 25, (5)]. Das Schwelgas, das sorgfältig von teer- und öltartigen Bestandteilen gereinigt wird, hat eine ähnliche Zusammensetzung wie das Leucht-

gas. Es dient als Heizgas für die Schmelöfen. Nach der Entziehung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff und nach Zusatz von Wassergas [§ 23, (4) (5)] wird es auch als Stadtgas verwendet.

Die Steinkohle kann ebenfalls bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 600° C) verschwelt werden. Der dabei entstehende *Schwelkoks* ist leichter entzündlich als der *Entgasungskoks*. Er wird zur Generatorgaserzeugung [§ 23, (2) (5)] verwendet. Die Menge

des Teeres nimmt bei der Verschwelung der Steinkohle gegenüber den gasförmigen Zersetzungsstoffen zu. Der bei der niedrigen Verschwelungstemperatur entstehende *Tieftemperaturteer* (*Urteer*) hat eine andere Zusammensetzung als der bei der Entgasung abfallende *Hochtemperaturteer*. Der Urteer ist besonders wertvoll als Ausgangsstoff für die Gewinnung von Benzin und Ölen, die als flüssige Brennstoffe für den Betrieb von Motoren in großen Mengen gebraucht werden [§ 25, (5)].

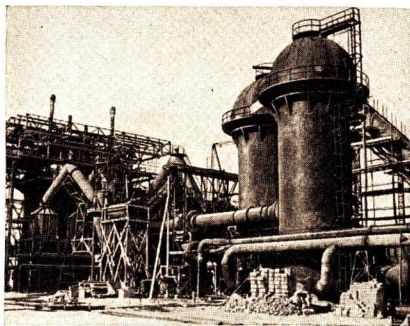


Abb. 77: Niederschachtofen im VEB Eisenwerk West in Calbe (Saale).

(8)

§ 23. Die Vergasung der Kohle; Generatorgas und Wassergas

(1) Darstellung eines brennbaren Gases aus Luft und Holzkohle — (2) Generatorgas — (3) Einwirkung von Wasserdampf auf erhitzten Kohlenstoff — (4) Wassergas — (5) Arbeitsweise einer Anlage zur Wassergaserzeugung — (6) Verwendung von Wassergas

In einem Porzellanrohr, das, wie in Versuch 87, mit einem Schutzmantel zur (1) Erzielung höherer Temperaturen umgeben ist, wird eine 10 bis 15 cm lange Schicht zerkleinerte Holzkohle oder körnige Aktivkohle stark erhitzt (Abb. 78). Durch den glühenden Kohlenstoff wird ein Luftstrom geleitet. Zu diesem Zweck ist das eine Ende des Rohres mit dem Ableitungsrohr eines Stehkolbens verbunden, durch dessen Verschlussstopfen außerdem ein mit Wasser gefüllter Tropftrichter geführt ist. Man läßt, wenn die Kohle zum Glühen erhitzt ist, das Wasser langsam aus dem Trichter fließen und drückt dadurch Luft durch das Glühröhr. Vom anderen Ende des Porzellanrohres führt eine Ableitung über eine mit wenig Kalkwasser beschickte Waschflasche in eine pneumatische Wanne unter einen mit Wasser gefüllten Standzylinder, in dem das austretende Gas aufgefangen wird. Das Kalkwasser wird von den hindurchtretenden Gasblasen getrübt. Wir nehmen den Standzylinder, wenn er mit Gas gefüllt ist, mit einer Glasplatte verschlossen aus der Wanne und geben die Öffnung an einer Flamme frei. Das Gas verbrennt mit blauer Flamme, die für Kohlenmonoxyd kennzeichnend ist.

Versuch 121

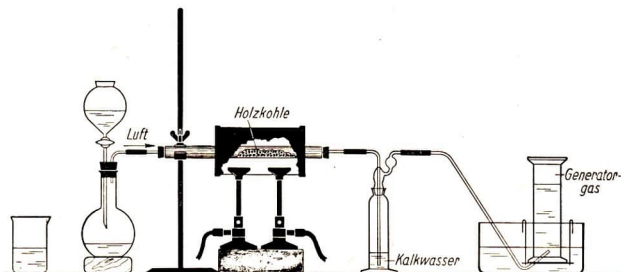


Abb. 78: Darstellung von Generatorgas (Luftgas).

In einem Porzellanrohr, das mit einem Schutzmantel (Konservenbüchse) umgeben ist, wird Holzkohle (körnige Aktivkohle) stark erhitzt. Durch die glühende Kohleschicht strömt die Luft, die aus dem Kolben durch das aus dem Tropftrichter fließende Wasser verdrängt wird. Das aus dem Porzellanrohr austretende Gas trübt Kalkwasser (Kohlendioxyd). In dem Zylinder wird ein Gas (Generatorgas) aufgefangen, das mit blauer Flamme abbrennt (Kohlenmonoxyd).

Nach dem Abbrennen des Gases gießen wir Kalkwasser in den Zylinder. Dieses wird beim Umschütteln stark getrübt. Das in dem Zylinder angesammelte Gas besteht aus einem Gemisch von Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff.

An der Stelle, wo die Luft (4 Rt Stickstoff + 1 Rt Sauerstoff) zu der glühenden Kohle tritt, verbrennt der Kohlenstoff zunächst mit dem Luftsauerstoff zu Kohlendioxyd. Dieses wird auf seinem weiteren

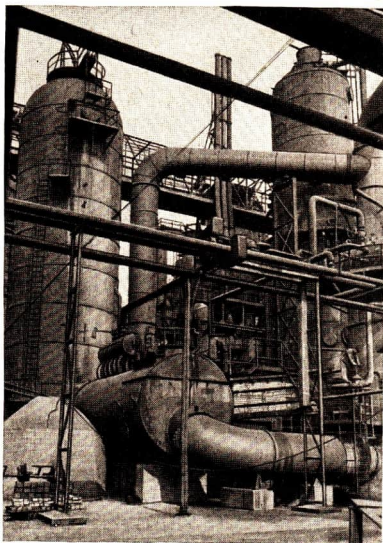
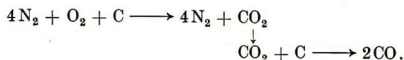


Abb. 79: Anlage zur Erzeugung von Generatorgas aus Braunkohle im Mineralölwerk Lützkendorf (westlich Merseburg).

Auf der linken Seite der Abbildung befindet sich ein Generator, in dem die Luft über eine genügend hohe Schicht von glühendem Koks geleitet wird.

Wege von dem hochoerhitzten Kohlenstoff zum großen Teil zu Kohlenmonoxyd reduziert [§ 13 (8) (9)]:



Dieser Vorgang wird in großem Maßstab technisch zur Herstellung eines Heizgases (2) ausgeführt. Man leitet Luft durch eine genügend hohe Schicht von glühendem Koks, der sich in aufrechtstehenden Schachtöfen, den *Generatoren*, befindet (Abb. 79). Dabei entsteht ein Gasmisch, das aus durchschnittlich 23 Vol.-% Kohlenmonoxyd, 62% Stickstoff und 5% Kohlendioxyd besteht und Generatorgas oder Luftgas genannt wird. Auch gasarme, zur Entgasung nicht geeignete Steinkohle kann zu Generatorgas verarbeitet und so in einen gasförmigen Brennstoff umgewandelt werden. Der Heizwert des aus Koks oder Steinkohle hergestellten Generatorgases liegt zwischen 1100 und 1500 kcal/m³. Generatorgas wird in großen Mengen als industrielles Heizgas, hauptsächlich für die Schmelzöfen der Metall- und Glasindustrie, verbraucht.

In der Praxis wird der Luft, die durch den Generator geblasen wird, meist etwas (3) Wasserdampf beigemengt. Dadurch wird der Heizwert des Luft-Wasserdampf-Gemisches bis auf 10% erhöht.

Um die Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle zu untersuchen, leiten wir in der gleichen Apparatur wie im letzten Versuch Wasserdampf über hoch-

Versuch 122

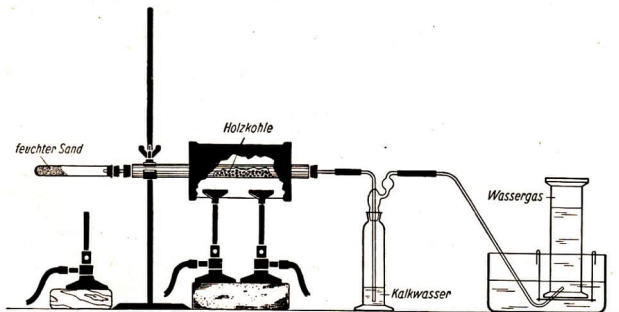
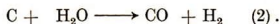
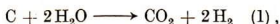


Abb. 80: Darstellung von Wassergas.

Aus dem feuchten Sand wird hochoerhitzter Wasserdampf erzeugt, der über eine Schicht glühende Holzkohle (körnige Aktivkohle) geleitet wird. Das aus dem Glührohr (Porzellanrohr mit Schutzmantel) austretende Gas trübt Kalkwasser (Kohlendioxyd). In dem Zylinder der pneumatischen Wanne wird das brennbare Wassergas (Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd) aufgefangen.

Wasser auf den Sand getropft, bis er gut durchfeuchtet ist. Wenn die Kohle auf helle Rotglut erwärmt ist, erhitzen wir den vom Sand freien Teil des Reagenzglases. Durch die strahlende Wärme der Flamme wird bereits aus dem feuchten Sand Wasserdampf entwickelt, der durch das erhitzte Reagenzglas und über die glühende Holzkohle strömt. Gleichzeitig steigen in dem Zylinder der pneumatischen Wanne Gasblasen auf. Läßt die Wasserdampfentwicklung nach, so wird der feuchte Sand zwischendurch kurz mit dem Brenner befächelt, der sonst unter dem sandfreien Teil des Glases steht. Das Kalkwasser in der Waschflasche wird langsam getrübt. Ist der Zylinder mit Gas gefüllt, so wird er verschlossen aus der Wanne genommen. Das Gas, das mit einem brennenden Span entzündet wird, verbrennt zunächst mit schwach leuchtender Flamme an der Zylinderöffnung. Dann steigt eine blaue Kohlenmonoxydflamme in das Innere des Zylinders hinab. An der Innenwand des Zylinders ist nach dem Abbrennen ein Wasserbeschlag sichtbar. Das in dem Zylinder aufgefangene Gas besteht aus einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd.

Strömt Wasserdampf über stark erhitzten Kohlenstoff, so entsteht ein aus Wasserstoff, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd zusammengesetztes Gasgemisch. Der Kohlenstoff reduziert bei hohen Temperaturen das Wasser zu Wasserstoff und verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd:



Bei niedrigen Glühtemperaturen findet hauptsächlich die in (1) dargestellte Reduktion des Wassers statt. Mit steigenden Temperaturen dagegen überwiegt die Bildung von Kohlenmonoxyd nach Gleichung (2). Dann wird zunächst das entstehende Kohlendioxyd wie bei der Generatorgasbildung durch den Kohlenstoff weiter zu Kohlenmonoxyd reduziert.

- (4) In der Industrie wird durch Einwirkung von Wasserdampf auf hochoerhitzten, weißglühenden Koks ein brennbares Gas erzeugt, das man Wassergas nennt. Bei Temperaturen um 1000°C findet praktisch nur der in Gleichung (2) wiedergegebene Oxydations-Reduktions-Vorgang statt. Man erhält ein zu gleichen Teilen aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd bestehendes Gasgemisch.
- (5) Abb. 81 zeigt den schematischen Aufbau einer technischen Anlage zur Herstellung von Wassergas. Der zylindrische Schachtofen wird von oben her durch einen Fülltrichter beschickt. Durch den doppelten Verschuß mit Deckel und kegelförmiger Glocke kann Koks nachgefüllt werden, ohne daß Gas nach oben entweicht. In der Mitte des Schachtofens befindet sich ein pyramidenförmiger drehbarer Rost, durch den von unten her Luft und Wasserdampf eingeblasen werden können. In dem Zwischenraum zwischen Rost und Schachtwand sinkt die Asche in eine wassergefüllte Ascheschüssel, die sich mit dem Rost dreht, und aus der die Schlacke laufend entfernt wird. Zunächst wird der angezündete Koks durch einen Luftstrom zu heller Weißglut auf über 1000°C erhitzt. Das dabei entstehende Generatorgas wird abgeleitet. Die Luftzufuhr wird abgestellt und die Generatorgasleitung geschlossen. Aus der Dampfleitung wird Wasserdampf durch den weißglühenden Koks gepreßt. Das gebildete Wassergas strömt durch die Wassergas-

leitung ab. Nach einigen Minuten ist der Koks so weit abgekühlt, daß eine Wassergasbildung nicht mehr erfolgt. Die Wasserdampfzuleitung und Wassergasableitung werden geschlossen, und der Koks wird durch Luft erneut *heißgeblasen*, wobei wieder Generatorgas entsteht. Auf das nur wenige Minuten dauernde *Heißblasen* folgt wieder das *Gasen* mit Wasserdampf. Heißblasen und Gasen wechseln ständig miteinander ab.

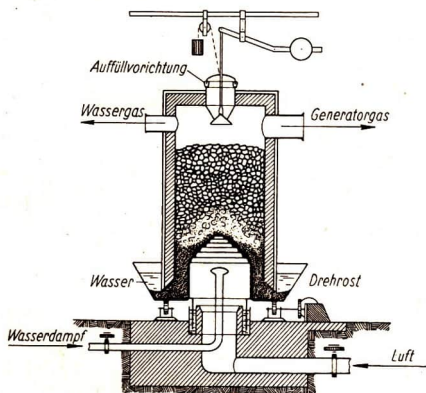


Abb. 81: *Drehrostgenerator*
(Schema einer technischen Anlage zur Erzeugung von Wassergas und Generatorgas).

Durch den drehbaren pyramidenförmigen Rost werden abwechselnd Luft und Wasserdampf durch den glühenden Koks in den Schachtofen eingeblasen; dadurch wird abwechselnd Generatorgas und Wassergas erzeugt. Der drehbare Rost befördert die Asche laufend aus dem Schacht in die mit Wasser gefüllte Schüssel, aus der sie entfernt wird.

Reines Wassergas besitzt einen Heizwert von 2600 bis 2800 kcal/m³. Es wird (6) technisch zur Erzeugung hoher Temperaturen verwendet und häufig dem Leuchtgas beigemischt [§ 22, (5)]. Große Mengen Wassergas werden für technische Synthesen zur Produktion von flüssigen Brennstoffen [§ 25, (6)] und Düngemitteln [§ 39, (1)] hergestellt.

Wird das abwechselnd mit dem Wassergas entstehende Generatorgas nicht getrennt aufgefangen, sondern mit dem Wassergas vereinigt, so erhält man ein Gasgemisch, das man als *Kraftgas* bezeichnet. Es besitzt einen Heizwert von 1200 bis 1300 kcal/m³.

Durch die Bildung von Generatorgas oder Wassergas können die festen Brennstoffe Kohle beziehungsweise Koks vollständig in gasförmige Brennstoffe übergeführt werden. Man spricht deshalb bei diesen Prozessen von einer Vergasung der Kohle, zum Unterschied zu der in den Gaswerken und Kokereien durchgeführten Entgasung, bei welcher der Koks als fester Rückstand bleibt.

Die aus der Kohle erzeugten industriell wichtigen Gase sind in Tab. 11 noch einmal zusammengestellt. In die Übersicht wurde auch das bei der Eisenverhüttung entstehende Gichtgas aufgenommen [§ 27, (4) (5)].

Tab. 11

Industriegase

Gas	Technische Gewinnung	Zusammensetzung (Hauptbestandteile)	Verwendung
Leuchtgas	<i>Rohstoff:</i> Steinkohle <i>Verfahren:</i> Entgasung der Steinkohle im Gaswerk Steinkohle wird unter Luftabschluß erhitzt Endstoffe: Steinkohlengas (Hauptprodukt) Koks und Teer (Nebenprodukte) Gereinigtes Steinkohlengas = Leuchtgas	ca. 50 % Wasserstoff (H₂) ca. 30 % Methan (CH₄) ca. 10 % Kohlenmonoxyd (CO) Heizwert: 4000 bis 5000 kcal/m³	Heizgas und Brennstoff für Industriebetriebe und für Haushalte
Kokereigas	<i>Rohstoff:</i> Steinkohle <i>Verfahren:</i> Entgasung der Steinkohle in der Kokerei Steinkohle wird unter Luftabschluß erhitzt Endstoffe: Koks (Hauptprodukt); Teer und Steinkohlengas (Nebenprodukte) Gereinigtes Steinkohlengas = Kokereigas	ca. 55 % Wasserstoff (H₂) ca. 25 % Methan (CH₄) ca. 5 % Kohlenmonoxyd (CO) ca. 10 % Stickstoff (N₂)	Heizgas für den Kokereibetrieb selbst, für Nachbaretriebe und nahe gelegene Städte (<i>Ferngas</i>)
Generatorgas oder Luftgas	<i>Rohstoffe:</i> Luft; Koks (oder gasarme Steinkohle) <i>Verfahren:</i> Luft wird durch glühenden Koks geblasen. Der Koks verbrennt zunächst zu Kohlendioxyd ($C + O_2 \rightarrow CO_2$); dieses wird von weiterem Koks reduziert ($CO_2 + C \rightarrow 2 CO$) Endstoffe: Brennbares Gasgemisch aus Kohlenmonoxyd und Luftstickstoff. Der feste Brennstoff Koks wird in einen gasförmigen Brennstoff umgewandelt (Vergasung der Kohle)	ca. 25 % Kohlenmonoxyd (CO) ca. 70 % Stickstoff (N₂) ca. 5 % Kohlendioxyd (CO₂) Heizwert: 800 bis 1000 kcal/m³	Industrielles Heizgas (Metall- und Glasindustrie) Ausgangsstoff für die technische Gewinnung von Stickstoff für die Düngemittelindustrie

Tab. 11

(Fortsetzung)

Gas	Technische Gewinnung	Zusammensetzung (Hauptbestandteile)	Verwendung
Wassergas	<i>Rohstoffe:</i> Wasser; Koks (oder gasarme Steinkohle) <i>Verfahren:</i> Wasserdampf wird durch glühenden Koks geblasen. Der Wasserdampf wird zu Wasserstoff reduziert, der Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd oxidiert ($H_2O + C \rightarrow H_2 + CO$) <i>Endstoff:</i> Brennbares Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd. Der feste Brennstoff Koks ist in einen gasförmigen Brennstoff umgewandelt worden (Vergasung der Kohle)	ca. 50 % Wasserstoff (H_2) ca. 50 % Kohlenmonoxyd (CO) Heizwert: 2600 bis 2800 kcal/m³	Heizgas für hohe Temperaturen; Zusatz zum Leuchtgas. Ausgangsstoff für die technische Gewinnung von Wasserstoff, zur Produktion von Düngemitteln und Motortreibstoffen
Kraftgas	Gemisch von Generatorgas und Wassergas	ca. 25 % bis 30 % Kohlenmonoxyd (CO) ca. 10 % bis 15 % Wasserstoff (H_2) ca. 55 % Stickstoff (N_2) Heizwert: 1200 bis 1300 kcal/m³	Industrielles Heizgas
Stadtgas	Gemisch von Leuchtgas und Wassergas	ca. 50 % Wasserstoff (H_2) ca. 20 % Methan (CH_4) ca. 16 % bis 18 % Kohlenmonoxyd (CO) ca. 10 % Stickstoff (N_2) Heizwert: 4000 kcal/m³	Heizgas für Industriebetriebe und Haushalte
Gichtgas	Nebenprodukt bei der Gewinnung des Roheisens im Hochofen	ca. 20 % bis 30 % Kohlenmonoxyd (CO) ca. 50 % bis 60 % Stickstoff (N_2) ca. 10 % bis 16 % Kohlendioxyd (CO_2) Heizwert: 800 bis 1000 kcal/m³	Heizgas innerhalb des Hüttenbetriebes und des Stahlwerkes

§ 24. Flüssige Brennstoffe; Treibstoffe

(1) *Dichte und Lösefähigkeit von Benzin und Benzol* — (2) *Flüchtigkeit der Treibstoffe* — (3) *Der Siedevorgang beim Benzol und Benzin; fraktionierte Destillation* — (4) *Die chemische Zusammensetzung der Treibstoffe*

- (1) Wir untersuchen die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der gebräuchlichen Motortreibstoffe.

Versuch 123 In drei Reagenzgläsern werden je 1 cm³ Benzol, Benzin und Gasöl mit einigen Kubikzentimetern Wasser geschüttelt. Alle drei Stoffe sind leichter als Wasser und nicht mit Wasser mischbar. Reinbenzol besitzt die Dichte 0,88 g/cm³; die Dichte des Benzins beträgt 0,65 bis 0,75 g/cm³, die des Gasöls 0,83 bis 0,90 g/cm³.

Versuch 124 Etwas Fett, das mit Benzol im Reagenzglas geschüttelt wird, löst sich auf. In gleicher Weise wird Fett oder Öl von Benzin gelöst. Wir bringen einige Tropfen der Lösungen auf ein Blatt Papier. Die Lösungsmittel verdunsten bald. Die gelösten Stoffe bleiben als Fett- beziehungsweise Ölflecke zurück. Benzol und Benzin sind gute Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze. Beide Flüssigkeiten werden zum Herauslösen von Fetten aus fetthaltigen Stoffen [*Fettextraktion*, § 45, (4)] und als chemisches Reinigungsmittel verwendet.

(2) In drei kleine Porzellanschalen werden je einige Kubikzentimeter Benzol, Benzin und Gasöl gefüllt. Wir nähern einen brennenden Holzspan langsam der Oberfläche der Flüssigkeiten, ohne sie jedoch zu berühren. Benzol und Benzin beginnen im Gegensatz zum Gasöl bereits zu brennen, wenn die Flamme noch einige Zentimeter von der Oberfläche entfernt ist. Schon bei Zimmertemperatur entwickeln diese Flüssigkeiten durch Verdunstung Dämpfe, die sich an der Flamme entzünden.

Versuch 126 Wir erwärmen die Schale mit dem Gasöl über einer kleinen Flamme und verfolgen die Temperatur des Öles mit einem Thermometer. Gleichzeitig wird ein brennender Holzspan etwa 2 cm über die Flüssigkeitsoberfläche gehalten. Erst bei Temperaturen um 80° C werden aus dem Gasöl genügend brennbare Dämpfe entwickelt, so daß Entflammung eintritt. Man sagt, der Flammpunkt des Öles liegt bei 80° C.

Versuch 127 Wir legen einen mit Benzin getränkten Wattebausch an das obere Ende einer gereinigt gelagerten Blechrinne. Dann nähern wir dem unteren Ende der Rinne eine brennende Kerze. Die schweren Benzindämpfe kriechen die Rinne hinab und entzünden sich an der Kerzenflamme. In gleicher Weise verhält sich Benzol. Die Versuche zeigen: Benzol und Benzin sind leichtflüchtige, das heißt schnell verdunstende Flüssigkeiten, während das Gasöl wesentlich weniger flüchtig ist. Die Dämpfe von Benzol und Benzin sind schwerer als Luft. In Räumen, in denen diese Flüssigkeiten gelagert werden, kann sich daher ein gefährliches, brennbares Dampf-Luft-Gemisch in der Nähe des Fußbodens ansammeln und durch Flammen oder Funken entzündet werden. Man darf solche Räume deshalb niemals mit offenem Licht betreten oder Flammen in ihnen entzünden. Flaschen, aus denen Benzin oder Benzol entnommen wird, dürfen nicht in der Nähe offener Flammen geöffnet werden. Sie sind nach Gebrauch sofort wieder dicht zu verschließen. Reinigungsarbeiten mit Benzin

(*Fleckenentfernung*) sollen aus dem gleichen Grunde nicht in Zimmern vorgenommen werden, in denen ein Ofen angeheizt ist. In jedem Falle sollen nicht-brennbare Reinigungsmittel verwandt werden.

Die Flüchtigkeit einer Flüssigkeit hängt davon ab, wie groß die Differenz zwischen dem Siedepunkt der Flüssigkeit und der Temperatur der Umgebung ist. Je geringer diese Differenz ist, desto größer ist die Flüchtigkeit. (3)

Wir bestimmen nacheinander die Siedetemperaturen von Benzol und Benzin. In zwei kleinen Destillierkolben werden je 50 cm^3 der beiden Flüssigkeiten auf dem Sandbad erhitzt (Abb. 82). Die Dämpfe werden durch einen Wasserkühler oder in einem mindestens 1 m langen luftgekühlten Glasrohr kondensiert und als Flüssigkeit (*Destillat*) in einer Vorlage aufgefangen [I; § 32]. Als Vorlagen dienen Meßgläser oder Reagenzgläser, an denen durch aufgeklebte Papierstreifen jeweils ein Volumen von 5 cm^3 markiert ist. Wir lesen die Temperatur in regelmäßigen Abständen (von 2 zu 2 Minuten) ab und tragen sie in Abhängigkeit von der Zeit in ein Diagramm ein. Jedesmal, wenn 5 cm^3 überdestilliert sind, wird die Vorlage gewechselt und verschlossen. Auf der horizontalen Achse des Diagramms werden gleichzeitig der Beginn der Destillation und die überdestillierten Mengen vermerkt.

**Versuch 128
u. 129**

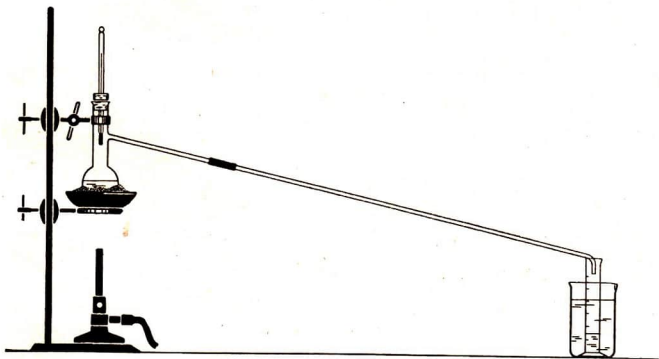


Abb. 82: *Fraktionierte Destillation von Benzin und Benzol.*

50 cm^3 Benzol bzw. Benzin werden in einem Destillierkolben auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Der Dampf wird in einem langen, luftgekühlten Rohr wieder zu einer Flüssigkeit verdichtet, die in ein wassergekühltes Meßglas (Vorlage) abtropft. Die Vorlage wird jedesmal gewechselt (fraktionierte Destillation), wenn 5 cm^3 überdestilliert sind. Die einzelnen Fraktionen werden verglichen.

Abb. 83 zeigt das Ergebnis des Versuchs mit Benzol. Die Temperatur steigt an, bis die Flüssigkeit siedet, und bleibt dann auf gleicher Höhe. Der Siedepunkt des Reibenzols liegt bei 80°C . Die getrennt aufgefangenen Destillate sind einander gleich.

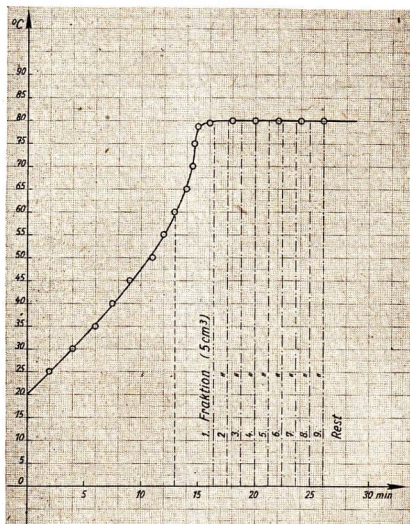


Abb. 83:
Siedekurve von Benzol.

Die Temperatur steigt, bis das Benzol zu sieden beginnt (80°) und bleibt unverändert, bis die gesamte Flüssigkeit überdestilliert ist. Die einzelnen Fraktionsstufen sind gleich.

Abb. 84 zeigt die Siedekurve des Benzins. Im Gegensatz zum Benzol besitzt das Benzin keinen bestimmten Siedepunkt. Der Siedevorgang und die Destillation setzen bei 45° C ein. Im Verlauf der Destillation steigt die Temperatur langsam an. Die bei niedrigen Temperaturen überdestillierten Anteile unterscheiden sich im Aussehen und im Geruch deutlich von den bei höheren Temperaturen übergegangenen Destillaten. Das Benzin ist im Gegensatz zum Reinbenzol kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch verschiedener Flüssigkeiten, die sich infolge ihrer verschiedenen Siedepunkte trennen lassen. Man nennt das mit dem Wechsel der Vorlage verbundene stufenweise Abdampfen eines Flüssigkeitsgemisches eine fraktionierte Destillation. Die in den verschiedenen Temperaturintervallen getrennt aufgefangenen Destillate werden als Fraktionen bezeichnet.

- (4) Wir entzünden Benzin und dann Benzol in einem Eisenlöffel. Beide Flüssigkeiten

Versuch 130 verbrennen mit rußender Flamme.

Versuch 131 Wir geben einige Tropfen Benzin in einen dickwandigen Standzylinder (300 cm³), auf dessen Boden einige zerkleinerte Porzellanscherben liegen, verschließen mit einer Glasplatte und schütteln kräftig. Der entstehende Benzindampf wird dadurch gut mit Luft vermischt. Wir halten eine Flamme über den geöffneten Zylinder.

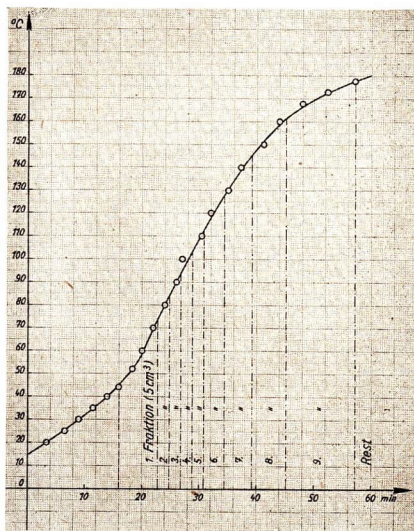


Abb. 84:
Siedekurve von Benzin.

Das Benzin beginnt bei 45°C zu siedern. Während des Siedens steigt die Temperatur weiter an. Die Fraktionen sind verschieden (Geruch; Dichte).

Das Gemisch verbrennt beziehungsweise verpufft explosionsartig. Die Wände des Zylinders bedecken sich mit einer Wasserhaut. Wir schütteln den Zylinder mit einigen Kubikzentimetern Kalkwasser. Dieses wird deutlich getrübt. Unterhalb einer bestimmten Tropfenzahl (in unseren Versuchen bei weniger als 4 Tropfen in einem Luftraum von 300 cm³) entsteht kein explosionsfähiges Gemisch. Bei zu hohem Benzingeht (mehr als 7 Tropfen) findet ebenfalls keine Explosion statt. Der Dampf brennt dann ruhig ab.

Füllt man den gleichen bei dem Versuch 131 benutzten Zylinder mit reinem Sauerstoff und gibt dann 10 Tropfen Benzin hinein, so erfolgt bei der Zündung eine Explosion mit lautem Knall. **Versuch 132**

Die rußende Flamme und die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd zeigen, daß Benzin die Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff enthält. Die quantitative Analyse ergibt, daß außer diesen beiden keine weiteren Elemente im Benzin vorhanden sind. Benzin besteht aus einem Gemisch von Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen; unter anderen sind Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C₅H₁₂ (Siedepunkt 36,1° C), C₆H₁₄ (Sp. 68,7° C), C₇H₁₆ (Sp. 98,4° C), C₈H₁₈ (Sp. 125,6° C), C₉H₂₀ (Sp. 150,7° C) festgestellt worden.

Reines Benzol ist ein Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 .

Auch die Gasöle oder Treiböle bestehen aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit höherer Kohlenstoffzahl (15 bis 20 C-Atomen, z. B. $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{16}H_{32}$, $C_{18}H_{38}$).

§ 25. Die technische Gewinnung der Motortreibstoffe

- (1) *Vorkommen des Erdöls — (2) Die Hauptfraktionen der Erdöldestillation — (3) Benzol; Destillation des Steinkohlenteers — (4) Treibstoffe aus Braunkohlenschwelter und Urteer — (5) Die Hydrierung der Kohle nach Bergius — (6) Die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch — (7) Die Bedeutung der Motortreibstoffe*
- (1) Benzine und Treiböle wurden zunächst ausschließlich aus dem in der Natur vorkommenden Erdöl gewonnen. Das Erdöl oder Rohpetroleum ist eine gelbe bis schwarze, meist unangenehm riechende Flüssigkeit, die sich unter der Erdoberfläche aus dem unter Luftabschluß faulenden Schlamm gebildet hat. Es wird durch Bohrungen in Tiefen bis zu 4000 m und mehr erschlossen und meist in den Bohrlöchern nach oben gepumpt. Bedeutende Erdölvorkommen befinden sich in der Sowjetunion (Abb. 85), in Amerika, in Venezuela, Iran, Indonesien und Rumänien. Deutschland besitzt nur kleine Erdölreviere in Niedersachsen (Hannover), im Emsland und in der Nähe von Hamburg.
- (2) Das Erdöl ist ein kompliziertes Gemisch einer großen Zahl von Kohlenwasserstoffen, deren Zusammensetzung je nach den Fundstellen verschieden ist. Durch

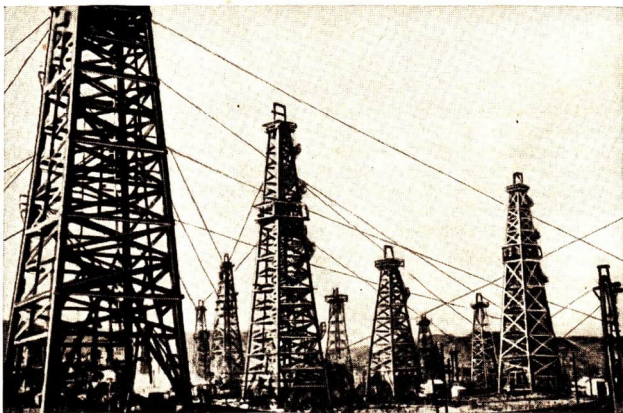


Abb. 85: Erdölbohrtürme in der Umgebung von Baku.

eine fraktionierte Destillation [§ 24, (3)] wird es im allgemeinen zunächst in vier Hauptfraktionen zerlegt, die in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind:

Tab. 12. Die Hauptfraktionen der Erdöldestillation

Siedepunkt	Fraktion	Dichte	Verwendung
bis 150°C	Rohbenzin	0,65 bis 0,78	Treibstoff für Vergasermotoren; Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze
150 bis 300°C	Petroleum	0,75 bis 0,83	Öle für Leucht- und Heizzwecke
300 bis 350°C	Gasöl (Treiböl)	0,83 bis 0,90	Treibstoff für Dieselmotoren
über 350°C	Schmieröle	0,87 bis 0,95	Schmiermittel für Verbrennungsmotoren

Als Rückstand bleiben festes Petrolpech und Asphalt. Die Anteile der einzelnen Fraktionen weichen mengenmäßig bei Erdölen verschiedener Fundstätten oft stark voneinander ab. Auch die Temperaturgrenzen schwanken bei den verschiedenen Ausgangsstoffen.

In Deutschland ist nicht das Erdöl, sondern die Kohle der Hauptaustgangsstoff (3) für die Produktion von Motortreibstoffen (Abb. 86). Bei den Entgasungsprozessen

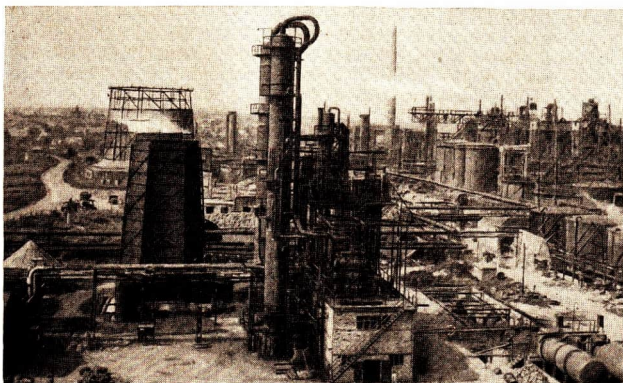


Abb. 86: Rohöldestillation und Braunkohlenvergasungsanlagen des Mineralölwerkes Lützkendorf (westlich von Merseburg).

in den Gaswerken und Kokereien wurde bereits erwähnt, daß im Steinkohlenteer und -gas Benzol enthalten ist [§ 22, (3)]. Der Steinkohlenteer wird ebenfalls fraktioniert destilliert (Abb. 87). Man trennt zunächst als Hauptstufen ab: Das Leichtöl (Sp. bis 180°C), das Mittelöl (Sp. 180 bis 230°C), das Schweröl (Sp. 230 bis 270°C) und das Anthracenöl (Sp. 270 bis 350°C). Die über 350°C siedenden Anteile bilden den festen Rückstand, das Pech. Das Leichtöl enthält Benzol, das durch weitere Fraktionierung abgetrennt wird.

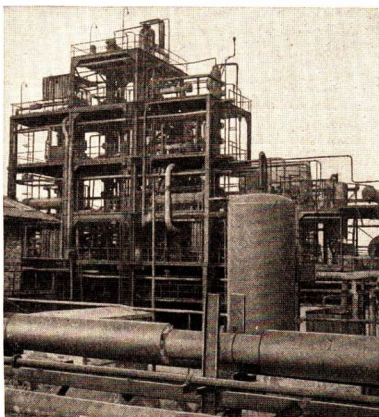


Abb. 87: Moderne Anlagen zur Selektivraffination von Schmierölen im Mineralölwerk Lützkendorf (westlich von Merseburg).

- (4) Der bei der Verschwelung der Braunkohle [§ 22, (7)] entstehende Teer und der bei der Tieftemperaturzersetzung der Steinkohle gewonnene Urteer [§ 22, (8)] enthalten Bestandteile, die denen des Erdöls gleichen. Der Braunkohlenschwelteer wird durch eine fraktionierte Destillation, deren Stufen der Erdöldestillation entsprechen, zerlegt. Man erhält dabei im Durchschnitt 2 bis 4% Benzin, 3% Leuchtöl (*Solaröl*), 50 bis 60% Treiböl und 10 bis 15% Paraffin. Paraffin ist ein Gemenge von festen Kohlenwasserstoffen und bildet im gereinigten Zustand eine weiße, durchscheinende Masse, die zur Kerzenfabrikation, zur Imprägnierung von Zündhölzern, wasserdichtem Papier und Gewebe und zur Kabelherstellung dient. Die Destillation des Urteers liefert in entsprechender Ausbeute Benzin, Treiböl und Heizöl, jedoch kein Paraffin. Schmieröle lassen sich weder aus Braunkohlenschwelteer noch aus dem Urteer gewinnen.
- (5) Die durch die Verschwelung erzeugten Mengen an Benzin und Dieselöl reichen jedoch nicht aus, um den großen und immer weiter steigenden Bedarf an Motortreibstoffen zu decken. Bei der Zersetzungsdestillation der Kohle bleibt infolge des verhältnismäßig geringen Wasserstoffgehaltes der Kohle die Hauptmenge des Kohlenstoffs als Koks zurück. Im Teer, der bei der Verschwelung rund 10% der Ausgangsmenge der Kohle ausmacht, überwiegen die wasserstoffärmeren Schweröle. Es liegt daher nahe, zu versuchen, der Kohle den fehlenden Wasserstoff während der Zersetzungsdestillation anzulagern. Nach langen, mühevollen Versuchen gelang es dem deutschen Chemiker F. Bergius, diesen Gedanken zu verwirklichen.

Das technische Verfahren gliedert sich in zwei Abschnitte. In der ersten Stufe, der *Sumpffphase*, wird zunächst trockene pulverisierte Kohle mit Schwerölen zu einem pumpfähigen

Brei verrieben. In diese Kohle-Öl-Paste, der gleichzeitig geeignete Katalysatoren beigemischt sind, wird Wasserstoff unter dem hohen Druck von 200 Atm und einer Temperatur von 450°C hineingepreßt. Die Kohle wird dadurch *hydriert*. Sie verbindet sich mit Wasserstoff vorwiegend zu Mittelölen und Schwerölen (Sp. 200 bis 350°C).

In der zweiten Stufe, der *Gasphase*, werden die in der Sumpfhase gebildeten Mittelöle verdampft und zusammen mit Wasserstoff wieder bei 450°C und 200 Atm über Katalysatoren geleitet. Dabei werden sie in Benzine umgewandelt. Als Nebenprodukte entstehen gasförmige Kohlenwasserstoffe, in der Hauptsache Propan C_3H_8 und Butan C_4H_{10} . In der Gasphase können auch Steinkohlen- und Braunkohlenschwefel in der gleichen Weise wie die Mittelöle hydriert und in Benzine übergeführt werden.

Das Bergius-Verfahren wird in der Deutschen Demokratischen Republik vor allem im Leunawerk Walter Ulbricht bei Merseburg angewandt, wo in einer Großanlage Benzin (*Leunabenzin*) produziert wird (Abb. 88). Zur Erzeugung von 1 t Benzin werden im Durchschnitt entweder 1,66 t Steinkohle oder 2,5 t trockene Braunkohle verbraucht, was etwa 3,5 bis 4,5 t Rohbraunkohle entspricht, oder 1,25 t Braunkohlenschwefel.

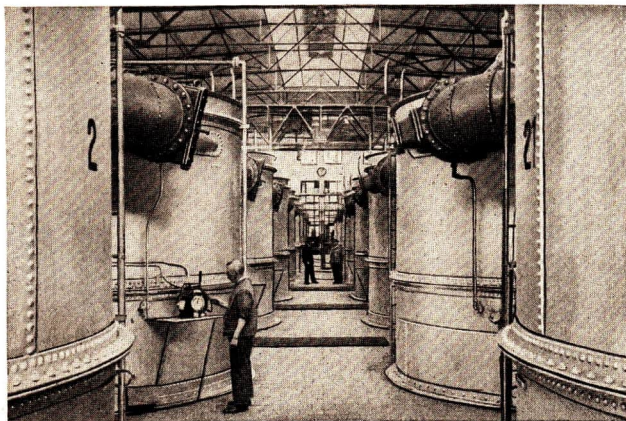


Abb. 88: Benzindstillationsanlage im Leunawerk Walter Ulbricht.

Einen grundsätzlich anderen Weg geht die Benzinsynthese nach Fischer- (6) Tropsh. Dieses Verfahren geht vom Wassergas aus, das durch Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks erzeugt wird [§ 23, (4) (5)]. Nach sorgfältiger Reinigung wird Wassergas bei etwa 200°C über geeignete Katalysatoren geleitet. Dabei setzen sich die Bestandteile des Wassergases, das Kohlenmonoxyd und der Wasserstoff, zu Benzinkohlenwasserstoffen und Treibölen um, beispielsweise

nach dem Reaktionsschema: $6\text{CO} + 13\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + 6\text{H}_2\text{O}$. Das Endprodukt besteht aus 62% Benzin, 25% Gasöl, 2% Paraffin und 10% gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Die Umwandlung der festen Brennstoffe Kohle und Koks in die flüssigen Brennstoffe Benzin und Öl wird in der Umgangssprache vielfach als *Kohleverflüssigung* bezeichnet.

- (7) Für die Industrie, die Landwirtschaft und für das Verkehrswesen haben die Treibstoffe eine große Bedeutung. Deshalb sieht der Fünfjahrplan eine beträchtliche Erhöhung der Produktion an Treibstoffen vor. Die Benzingewinnung wird bis zum Jahre 1955 auf 204%, das sind 927000 t, gesteigert und die Gewinnung von Dieseltreibstoff auf 148%, das sind 650000 t.

Eisen und Stahl

§ 26. Vorkommen des Eisens; Eisenerze

(1) *Häufigkeit und Art des Vorkommens* — (2) *Oxydische Eisenerze* — (3) *Nichtoxydische Erze*

Das Eisen ist das am häufigsten vorkommende Schwermetall. Es bildet 4,7% (1) der festen Erdrinde [§ 15, (1)]. In gediegener elementarer Form kommt es sehr selten vor. Weitverbreitet dagegen sind die Verbindungen, vor allem die Oxyde des Eisens. Die rote und braune Färbung des Sandes und vieler anderer Bodenarten und Gesteine rührt meist von einem Gehalt an Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd her, der allerdings zu gering für eine wirtschaftliche Verwertung ist. Für die technische Gewinnung des Eisens, das in großen Mengen in der Industrie, in der Landwirtschaft, vom Handwerk und im Haushalt gebraucht wird, sind nur eisenreiche Mineralien geeignet.

a) Das hochwertigste Eisenerz ist das Magneteisenerz Fe_3O_4 (oder Magnet- (2) eisenstein oder Magnetit). Das grauschwarze Mineral wirkt auf die Magnetnadel ein. Es hinterläßt auf rauhem Porzellan einen schwarzen Strich [§ 6, (7)]. Die Hauptfundstätten liegen in Schweden und Norwegen, ferner im Ural und in Südungarn. Deutschland besitzt geringe Vorkommen in Sachsen (Berggießhübel). Das Magneteisenerz enthält 45 bis 70% Eisen.

b) Das Roteisenerz hat die Zusammensetzung Fe_2O_3 und erzeugt einen roten Strich. Deutschland besitzt Roteisenerzlager im Gebiet der Sieg, Lahn und Dill und im Harz. Der Eisengehalt dieses Erzes beträgt 45 bis 60%.

c) Das Brauneisenerz besteht aus Eisen(III)oxyd (Fe_2O_3) mit verschiedenem Wassergehalt (z. B. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Es ist äußerlich braun gefärbt. Es ist das verbreitetste Eisenerz und enthält bis zu 60% Eisen. Die deutschen Fundstätten liegen bei Salzgitter und Peine, am Vogelsberg, in Oberbayern, Württemberg und im Wesergebirge. Reiche Lager kommen in Lothringen und Luxemburg vor. Das hier gefundene Erz ist stark phosphorhaltig und wird *Minette* genannt.

Außer diesen oxydischen Erzen sind die folgenden Mineralien für die Eisen- (3) gewinnung von Bedeutung:

d) Der Spateisenstein (FeCO_3) (Eisencarbonat). Er wird im Siegerland und im Thüringer Wald gefunden. Das bemerkenswerteste europäische Vorkommen ist ein riesiges Spateisensteinmassiv, der Erzberg bei Eisenerz in der Obersteiermark. Das etwa 40%ige Eisen kann hier im Tagebau gefördert werden.

e) Der Eisenkies oder Pyrit (FeS_2), der ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Schwefelsäurefabrikation darstellt [§ 10]. Die nach dem Rösten zurückbleibenden Eisenoxyde, die *Kiesabbrände*, die 60 bis 65% Eisen enthalten, werden wie die oxydischen Erze weiter auf Eisen verarbeitet.

§ 27. Die Gewinnung des Roheisens im Hochofen

(1) *Form und Aufbau des Hochofens* — (2) *Die Ausgangsstoffe des Hochofenprozesses* — (3) *Die chemischen Vorgänge im Hochofen* — (4) *Endprodukte* — (5) *Gichtgas; Winderhitzer* — (6) *Die Verwendung der Hochofenschlacke*

- (1) Die Gewinnung des metallischen Eisens erfolgt in hohen Gebläseschächtföhen, den Hochöfen. Hier werden die oxydischen Erze beziehungsweise die in Eisenoxyde umgewandelten Erze mit Hilfe von Koks zu Eisen reduziert oder *verhüttet*.

Moderne Hochöfen sind 25 bis 30 m hoch und haben einen Rauminhalt von 500 bis 800 m³. In Abb. 89 sind die Form und der Aufbau eines Hochofens schematisch dargestellt. Der unterste Teil des Ofens, das Gestell, ist ein etwa 3 m hoher

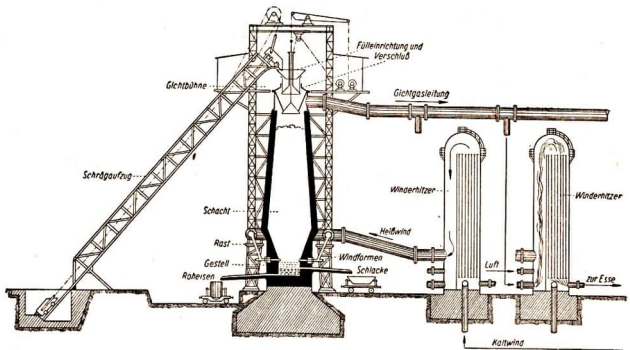


Abb. 89: Hochofenanlage mit Winderhitzer.

Der rechte Winderhitzer ist auf Heißblasen, der linke auf Kaltblasen geschaltet.

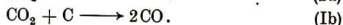
und 4 m breiter Zylinder, dessen feuerfestes Mauerwerk eine Wandstärke von 1,0 bis 1,5 m hat. Das Gestell ruht auf einer ebenfalls aus feuerfestem Material bestehenden Unterlage, dem Bodenstein. Das Gestell trägt das Gemäuer der Rast, welche die Form eines Kegelstumpfes hat. Über der größeren Grundfläche der Rast erhebt sich ein zweiter aufrecht stehender, aus dichten Schamottesteinen hergestellter Kegelstumpf, der Schacht. Der breiteste Teil des Hochofens heißt die Gicht. Unmittelbar darunter ist ein seitliches weites Gasabzugsrohr angebracht. Der Verschluss der Gicht ist so eingerichtet, daß der Hochofen während der Beschickung nicht offen steht.

- (2) Die Erze werden, bevor sie in den Hochofen kommen, zerkleinert und von größeren Gesteinsbeimengungen befreit. Die noch in dem Erz enthaltenen Gesteinsreste, die man als die *Gangart* bezeichnet, sollen den Hochofen als leichtflüssige Schlacke

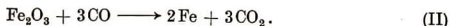
verlassen. Zu diesem Zweck versetzt man das Erz mit geeigneten Zuschlägen. Die Mischung von Eisenerz und Zuschlag wird die *Möllerung* oder der *Möller* genannt. Die Ausgangsmaterialien Koks und Eisenerz mit Zuschlägen werden in Kübeln oder Kippwagen durch einen Schrägaufzug auf die *Gichtbühne* befördert. Zuerst wird eine Koksschicht eingefüllt, danach eine Schicht Möller. In der folgenden Beschickung wechseln weitere Schichten von Koks und Möllerung.

Am unteren Rand der Rast sind in gleicher Höhe 6 bis 12 Luftzuleitungen, die (3) *Windformen*, angebracht. Durch diese wird von Gebläsmaschinen heiße Luft von 700 bis 800° C (*Heißwind*) in den Ofen gepreßt.

Die unterste Koksschicht wird entzündet. Der Kohlenstoff verbrennt durch die eingeblasene Luft zu Kohlendioxyd, das auf dem Wege durch die glühende Koksschicht zu Kohlenmonoxyd reduziert wird [§ 13, (8)]:



Das Kohlenmonoxyd wirkt bei Temperaturen von 500 bis 800° C im unteren Teil des Schachtes (*Reduktionszone*) auf die oxydischen Erze ein und reduziert das Eisenoxyd:



Die Reduktion der Erze erfolgt durch das gasförmige Kohlenmonoxyd und nicht durch den festen Koks, der die Erzstücke auch nur an der Oberfläche angreifen und umwandeln würde.

Das bei der Reduktion des Eisenoxyds gebildete Kohlendioxyd wird durch den glühenden Koks der oberen Schichten wieder teilweise in Kohlenmonoxyd umgewandelt (Gleichung Ib).

In den oberen, weniger heißen Teilen des Schachtes findet keine Reduktion von Eisenerzen statt. Das Kohlenmonoxyd-Kohlendioxyd-Gemisch wärmt hier das nachgefüllte Material vor (*Vorwärmzone*, 200 bis 400° C) und entweicht schließlich zusammen mit dem Stickstoff des eingeblasenen Windes durch das Abbleitungsrohr als *Gichtgas*.

In der Reduktionszone entsteht schwammiges,

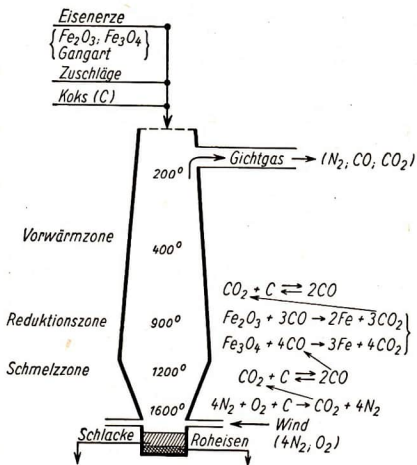


Abb. 90: Temperaturen und chemische Vorgänge im Hochofen.

aber festes Eisen. Die

Schmelztemperatur des reinen Eisens liegt bei ungefähr 1500°C . Im oberen Teil der Rast, bei Temperaturen von 800 bis 1000°C , nimmt das Eisen Kohlenstoff auf (*Kohlungszone*). Dieser Kohlenstoff stammt aus dem Kohlenmonoxyd. Dieses wird bei niedrigeren Temperaturen und bei Gegenwart von Eisen, das dabei als Katalysator wirkt, teilweise wieder in Kohlendioxyd und festen Kohlenstoff umgewandelt ($2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, Umkehrung von Gleichung Ib). Das reduzierte Eisen bildet mit dem so entstandenen feinverteilten Kohlenstoff zum Teil eine chemische Verbindung, zum Teil eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung. Durch die Aufnahme von Kohlenstoff wird der Schmelzpunkt des Eisens auf 1100 bis 1200°C erniedrigt. Diese Temperaturen herrschen im unteren Teil der Rast oberhalb der Windformen. Hier, in der *Schmelzzone*, wird das gekohlte Eisen flüssig und tropft in das Gestell. Auch die Gangart schmilzt in der Schmelzzone. Die flüssige Schlacke umgibt das herabtropfende Eisen und schützt es

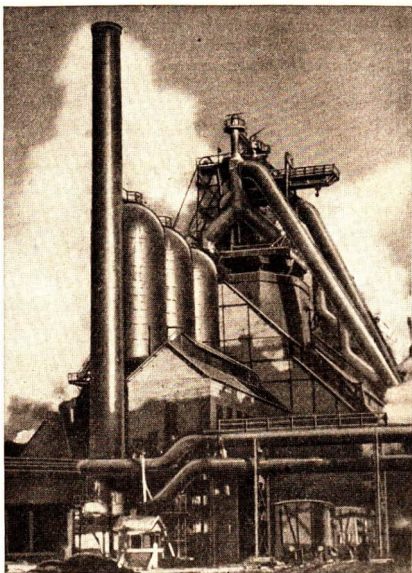


Abb. 91: Hochofen Nr. 6 in Magnitogorsk.

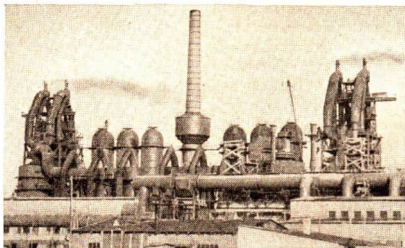


Abb. 92: Hochofen mit Winderhitzern im Eisenhüttenkombinat Ost [vgl. § 28, (8)].

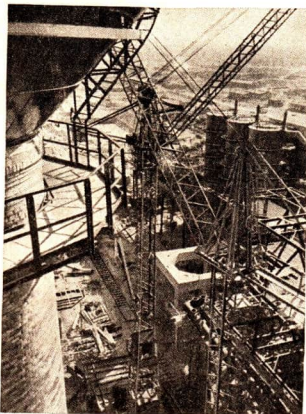


Abb. 93: Blick von einem Hochofen auf das im Bau befindliche Eisenhüttenkombinat Ost.

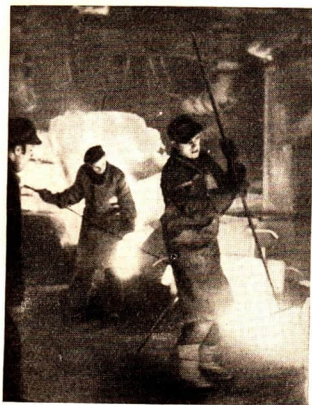


Abb. 94: Eisenabstich am Hochofen (Eisenhüttenkombinat Ost).

vor Oxydation durch die heiße eingblasene Luft. Das flüssige Eisen sammelt sich am Boden des Gestells an. Die spezifisch leichtere Schlacke, deren Menge volumenmäßig etwa das 7fache des Metalls ausmacht, schwimmt auf dem Eisen. Die Schlacke fließt durch eine seitliche Öffnung, den *Schlackenstich* (Abb. 95), der oberhalb der Oberfläche des flüssigen Eisens angebracht ist, ständig ab. Sie wird in Kübelwagen aufgefangen und abtransportiert. Auf der dem Schlackenstich entgegengesetzten Seite des Gestells befindet sich ein durch einen Lehmpropfen verschlossenes Loch, der *Eisenstich*. Dieser wird in regelmäßigen Abständen (4 bis 7 Stunden) durchstoßen (Abb. 94). Das in einem armdicken, funkensprühenden Strahl aus dem Ofen abfließende Roheisen wird in fahrbare Kübel geleitet, oder man läßt es in Rinnen, die mit Sand ausgekleidet sind, langsam erstarren.

Die Endprodukte des Hochofenprozesses sind Roheisen, Schlacke und Gichtgas. Zur Herstellung von 1 t Roheisen sind durchschnittlich 3,5 t Ausgangsmaterial nötig, nämlich 2 t Erz, 1 t Koks und $\frac{1}{2}$ t Zuschläge. Ferner sind zur Verhüttung von je 1 t Roheisen $5\frac{1}{2}$ t Luft erforderlich. Als Nebenprodukte entstehen mit jeder Tonne Roheisen 1 t Schlacke und 7 t Gichtgase. Ein moderner Hochofen liefert täglich 500 bis 1000 t Roheisen. Der Betrieb läuft ununterbrochen, bis das Mauerwerk infolge der großen Hitzebeanspruchung schadhaft wird. Die Lebensdauer eines Ofens beträgt 5 bis 10 Jahre.

Die Gichtgase sind ein Gemenge von durchschnittlich 50 bis 60% Stickstoff, 20 bis 30% Kohlenmonoxyd und 10 bis 16% Kohlen-

dioxyd neben wenig Wasserstoff, der vom Feuchtigkeitsgehalt der Gebläseluft herrührt. Das durch den Gehalt an Kohlenmonoxyd brennbare Gasgemisch besitzt einen Heizwert von 800 bis 1000 kcal/m³. Es wird innerhalb des Hüttenwerkes zum Betrieb der Gebläsemaschinen, Pumpen, Beleuchtungen, Gasreinigungs- und Transportvorrichtungen verwendet. 20 bis 25% der Gichtgase werden zur Erwärmung des in den Hochofen eingeblasenen Windes in den *Winderhitzern* verbrannt.

Zu jedem Hochofen gehören zwei bis drei Winderhitzer. Es sind dies zylindrische Türme, die aus Schamottesteinen aufgebaut und mit luftdichten Eisenmänteln umgeben sind. Das Innere eines Winderhitzers besteht aus einem glatten Verbrennungskanal und einem größeren Schacht, der mit einem röhrenförmigen Steingitter ausgemauert ist (Abb. 89). Das Gichtgas tritt aus der Gichtgasleitung von unten her in einen engeren Kanal, saugt durch eine zweite Öffnung von außen Luft ein und verbrennt mit einer hohen, in den Kanal aufsteigenden Flamme.

Die heißen Verbrennungsgase kehren an der halbkugelförmigen Haube um und ziehen von oben nach unten durch das Steingitter des zweiten Schachtes, das dadurch hoch erhitzt wird (*Heißblasen des Winderhitzers*). Die abgekühlten Verbrennungsgase entweichen durch eine Ableitung zur Esse. Ist das Steingitter genügend heiß geworden, so werden die Zuführungen für Gichtgas und Luft geschlossen, und Kaltwind wird mit dem Gebläse durch den erhitzten Schacht gedrückt (*Kaltblasen*). Wenn das Steingitter abgekühlt ist, wird der Winderhitzer wieder auf Heißblasen umgestellt. Während

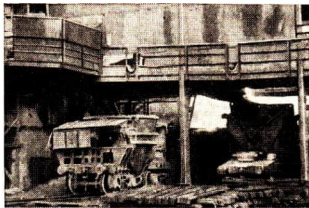


Abb. 95: Schlacken- und Eisenabstich an einem Hochofen im Eisenhüttenkombinat Ost.

Die Abbildung zeigt den unteren Teil eines Hochofens. Unter der Bühne erkennt man den fahrbaren Kübel, in den das Roheisen vom Hochofen hineinfließt. Diese Kübel werden zur Masselgießmaschine (Abb. 96) gefahren. Durch die Abflußrinne an der Bühne, unter der sich ebenfalls ein fahrbarer Kübel befindet, fließt die Schlacke ab. Sie wird zu Bauzwecken als Schlackenstein oder Eisenportlandzement verwendet.

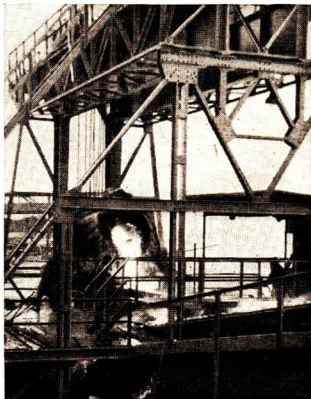


Abb. 96: Masselgießmaschine im Eisenhüttenkombinat Ost.

In Kübelwagen wird das flüssige Roheisen vom Hochofen zur Masselgießmaschine gefahren und dort, wie die Abbildung zeigt, in Formen zu den sogenannten Masseln gegossen.

dieser Zeit ist ein anderer, inzwischen heißgeblasener Turm auf Kaltblasen geschaltet.

Seit der Einführung der Winderhitzer, das heißt, seitdem der Wind vorgewärmt in den Ofen eingeblasen wird, verbraucht ein Hochofen ungefähr die gleiche Menge Koks, wie er Roheisen produziert. Vorher war die doppelte Menge Koks erforderlich.

Die gegenwärtige Entwicklung geht dahin, den Wärmehaushalt des Hochofenprozesses weiter zu verbessern. Bei Verwendung von gewöhnlicher Luft als Heißwind werden fast 40% der von dem Koks erzeugten Wärme für das zwecklose Aufheizen des Luftstickstoffes verbraucht. Wird der Hochofenbetrieb auf Sauerstoff oder auf sauerstoffangereicherten Wind umgestellt, so können erhebliche Mengen an Koks gespart werden. Dieses Verfahren wird in der Sowjetunion mit großem Erfolg angewandt.

Die Schlacke besteht aus eisenhaltigen Calcium-Aluminium-Silicaten. Sie findet je nach ihrer Zusammensetzung Verwendung beim Wegebau oder zur Herstellung von Baumaterial (*Schlackensteine* und *Eisenportlandzement*). (6)

§ 28. Die Veredlung des Roheisens; Stahl

(1) *Bestandteile des Roheisens* — (2) *Graues und weißes Roheisen* — (3) *Stahl* — (4) *Frischen* — (5) *Das Windfrischverfahren* — (6) *Bessemer- und Thomasbirne* — (7) *Das Herdfrischverfahren* — (8) *Die Bedeutung von Eisen und Stahl in unserem Fünfjahrplan*

Das Roheisen enthält im allgemeinen außer 2,5 bis 4,5% Kohlenstoff noch (1) Beimengungen von Silicium (0,5 bis 3%), Mangan (0,5 bis 6%), Phosphor (0 bis 2%) und Schwefel (0,01 bis 0,05%).

Läßt man Roheisen, das viel Silicium (2 bis 3%) und wenig Mangan (0,5 bis 1%) enthält, langsam (z. B. in Sandformen) erstarren, so scheidet sich ein großer Teil des im Hochofen aufgenommenen Kohlenstoffs als Graphit in feiner Verteilung aus. Das Metall besitzt infolgedessen eine graue Bruchfläche und wird graues Roheisen genannt. Wenn das Roheisen hingegen stärker manganhaltig (1 bis 4,5%) ist und schnell abgekühlt wird, so bleibt die Hauptmenge des Kohlenstoffs chemisch an Eisen gebunden. Man erhält ein Roheisen von hellerer Bruchfläche, das bei etwa 1100°C schmilzt und das als weißes Roheisen bezeichnet wird. Graues Roheisen wird bei 1200°C schnell dünnflüssig. Es kann unmittelbar als Gußeisen für wenig beanspruchte Maschinenteile und Geräte verwendet werden. Der größte Teil des im Hochofen produzierten Roheisens wird zur weiteren Verwendung veredelt. (2)

Roheisen ist hart und gleichzeitig spröde, daher bricht es verhältnismäßig leicht bei hohen Beanspruchungen, insbesondere durch Druck oder Schlag. Erhitzt man Roheisen, so geht es plötzlich, ohne vorher zu erweichen, aus dem festen in den flüssigen Zustand über. Diese für die technische Verwendung des Metalls nachteiligen Eigenschaften beruhen auf dem verhältnismäßig hohen Gehalt an Kohlenstoff. Beträgt der Anteil des Kohlenstoffs weniger als 1,7%, so wird das Eisen vor dem Schmelzen weich. Es kann unter dem Hammer geschmiedet und geschweißt werden. In kaltem Zustand ist es elastisch und dehnbar. Schmiedbares Eisen wird allgemein als Stahl bezeichnet. Liegt der Kohlenstoffgehalt zwischen 0,5 und 1,7%, so kann man den Stahl durch Erhitzen auf 800°C und darauffolgendes schnelles Abkühlen (*Abschrecken*) härten. Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt unter 0,5% ist nicht härtpbar und wird häufig als Schmiedeeisen bezeichnet. (3)

Die im Roheisen enthaltenen Elemente (Schwefel, Phosphor und Silicium) beeinflussen die Eigenschaften des Metalls nachteilig.

- (4) Um das Roheisen zu Stahl zu veredeln, muß der Kohlenstoffgehalt auf 0,5 bis höchstens 1,7% herabgesetzt werden. Außerdem müssen die anderen Beimengungen weitgehend entfernt werden. Die *Entkohlung* des Roheisens bis zum Kohlenstoffgehalt des Stahls bezeichnet man als Frischen. Heute sind als wichtigste

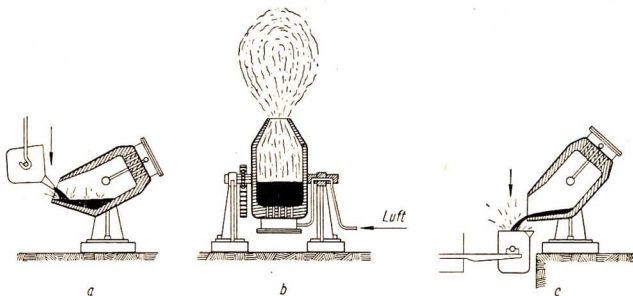


Abb. 97: Konverter (Bessemerbirne; Thomasbirne).

Das birnförmige Gefäß ist um eine horizontale Achse kippbar. Durch die Bohrungen des Bodens wird Luft durch das flüssige Roheisen geblasen. Die Beimengungen des Roheisens werden durch den Luftsauerstoff oxydiert.

a) Füllstellung, b) Blasstellung, c) Gießstellung.

Verfahren das Windfrischverfahren und das Herdfrischverfahren im Gebrauch.

- (5) Beim Windfrischverfahren wird das noch flüssige Roheisen des Hochofens verarbeitet. Meist wird es zunächst in großen, mit feuerfestem Futter ausgekleideten Eisengefäßen, den sogenannten *Roheisenmischern*, gesammelt. Das beim Hochofenabstich stoßweise anfallende Roheisen läßt sich auf diese Weise in gleichmäßiger Folge dem Frischvor-

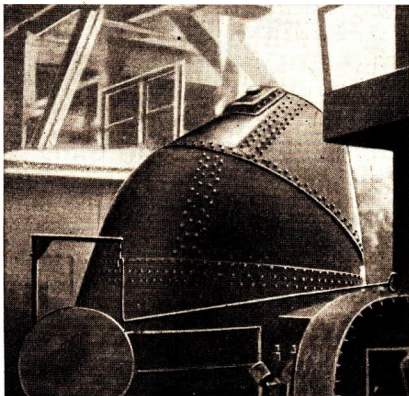


Abb. 98: Konverter in Blasstellung (Mazhütte, VEB, Untervellenborn).

gang zuführen. Vom Mischer wird das Eisen in schmiedeeiserne Gefäße gefüllt, die *Konverter* oder wegen ihrer Form auch *Birnen* genannt werden (Abb. 97a, b und c). Die Konverter sind mit feuerfestem Futter ausgekleidet. Sie haben eine Höhe von 6 bis 7 m und einen Durchmesser von 3 bis 4 m und können 15 bis 35 t Roheisen fassen. Der Boden ist mit 100 bis 150 etwa fingerstarken Bohrungen durchsetzt, durch die Luft mit 1,5 bis 2,5 atü eingeblasen wird. Der Kohlenstoff und die anderen Beimengungen werden in dem Luftstrom oxydiert und entweichen (Abb. 98). Das Eisen bleibt infolge der hohen Verbrennungswärme der Fremdstoffe flüssig. Nach 15 bis 20 Minuten ist der Frischprozeß beendet. Das Eisen ist vollständig entkohlt. Um den gewünschten Kohlenstoffgehalt des Stahls herzustellen, muß man eine entsprechende Menge kohlenstoffreiches Eisen dem entkohlten Eisen in dem Konverter zusetzen (*Rückkohlung*). Der flüssige Stahl wird zu Blöcken vergossen, die im Walzwerk oder mit der Dampfpresse weiterverarbeitet werden.

Für die feuerfeste Auskleidung des Konverters verwendet man, wenn das Roheisen (6) frei von Phosphor ist, ein quarz- und tonhaltiges Material (*Bessemerbirne*). Enthält das Roheisen Phosphor, so muß vor dem Frischen Kalk zugesetzt werden. Ferner muß der Konverter ein kalkhaltiges Futter erhalten (*Thomasbirne*). Das beim Verbrennen des Phosphors entstehende saure Oxyd $[P_2O_5; I; \S 25, (4)]$ wird von dem basischen Kalkzuschlag (CaO) zu Calciumphosphat gebunden, das in die Schlacke und in das Futter übergeht und dadurch aus dem Eisen entfernt wird. Die phosphathaltige Schlacke (*Thomasschlacke*) ist ein wertvolles Nebenprodukt. Sie wird fein gemahlen (*Thomasmehl*) und kann unmittelbar als Phosphordünger verwendet werden [$\S 40, (6)$].

Beim Herdfrischverfahren (*Siemens-Martin-Verfahren*) wird das Roheisen mit (7) Eisenabfällen (*Schrott*) oder mit oxydischem Eisenerz auf offenen trogförmigen Herden zusammen geschmolzen (Abb. 99a und b). Die Herde sind wie die Konverter feuerfest ausgekleidet und haben ein Fassungsvermögen bis zu 300 t. Zur Heizung wird Generatorgas oder Kokereigas, meist vermisch mit Gichtgas, verwendet. Die heißen, lufthaltigen Flammengase streichen über die Schmelze und bewirken zusammen mit dem im Rost des Schrottes oder im Eisenerz gebundenen Sauerstoff eine langsame Oxydation des Kohlenstoffs und der Beimengungen des Roheisens.

Beim Herdfrischverfahren geht man entweder von einem Gemenge von Roheisen (20 bis 35%) und Schrott (80 bis 65%) aus (*Schrottverfahren*) oder man schmelzt Roheisen (80%) mit Roteisenstein oder Magneteisenerz (20%) zusammen (*Roh-eisen-Erz-Verfahren*). In beiden Fällen muß bei phosphorhaltigem Roheisen eine entsprechende Menge Kalk zugesetzt werden. Der Prozeß wird so lange durchgeführt, bis der Kohlenstoffgehalt des Eisens auf den gewünschten Prozentsatz gesunken ist. Das ist nach etwa fünf Stunden der Fall. Der Vorgang im Siemens-Martin-Ofen verläuft also wesentlich langsamer als der Frischprozeß im Konverter. Dafür aber kann er besser kontrolliert werden.

Die Dauer des Frischprozesses im Siemens-Martin-Ofen kann durch Verwendung sauerstoffangereicherter Luft verkürzt werden, wodurch eine Steigerung der Produktion ermöglicht wird. Auch beim Windfrischverfahren haben Versuche mit sauerstoffangereichertem Wind günstige Produktionsergebnisse gezeigt. Dieses Verfahren wird in der Sowjetunion in großem Maße angewandt. Dort werden

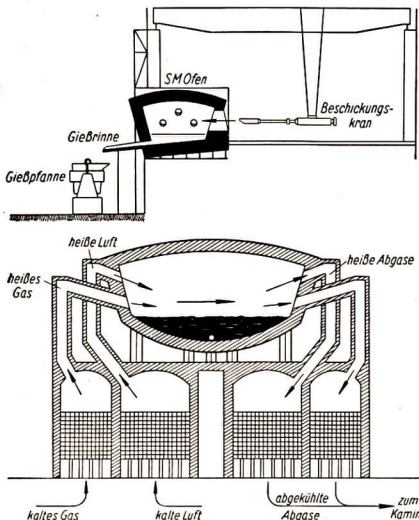


Abb. 99: Siemens-Martin-Ofen.

a) Anlage eines S-M-Stahlwerkes. Mit dem Beschiebungskran wird Schrott und Roheisen in den S-M-Ofen befördert. Der Stahl wird durch die Gießbrinne in die Gießpfanne abgelassen.

b) Regenerativfeuerung eines S-M-Ofens.

Heizgas und Verbrennungsluft durchziehen das erhitzte Mauerwerk unter dem Herd (linke Seite). Die heißen Gase erzeugen über dem Herd eine sehr heiße Flamme. Die heißen Abgase strömen durch das Mauerwerk auf der anderen Seite (rechts), erhitzen dieses und ziehen abgekühlt durch den Kamin ab. Nach einiger Zeit wird der Weg der Gase umgestellt. Die heiße Seite des Mauerwerks wird kaltgeblasen, während die abgekühlte Seite durch die Abgase wieder heißgeblasen wird.

Siemens-Martin-Öfen und Thomas-Öfen mit einem Wind betrieben, der 30 bis 40% Sauerstoff enthält.

Die im Windfrisch- oder Herdfrischverfahren gewonnenen Rohstähle können durch Umschmelzen in kleinen Graphittiegeln oder in größeren elektrischen Öfen weiter gereinigt und vergütet werden (*Tiegelstahl*, *Elektrostahl*). Durch weitere

metallische und nicht-metallische Zusätze werden hochwertige, für bestimmte technische Zwecke geeignete Stahlliegierungen hergestellt. Hierzu werden vorzugs-

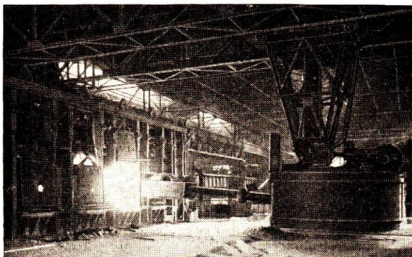


Abb. 100: Siemens-Martin-Ofen-anlage im Stahl- und Walzwerk VEB Riesa.

Die Abbildung zeigt die Ofenbühne mit dem Chargierkran.

weise die Metalle Nickel (Ni), Chrom (Cr), Wolfram (W), Molybdän (Mo), Vanadin (V) und Kobalt (Co) und das Nichtmetall Silicium (Si) verwendet.

Gewinnung und Verarbeitung von Kohle und Eisen bilden die entscheidende Grundlage für die Erfüllung unseres Fünfjahrplans. Je mehr Stahl erzeugt wird, desto mehr Eisenbahnen und Schiffe, Motoren und Maschinen, Pflüge und Traktoren können hergestellt werden. (8)

Deshalb wird in dem Gesetz über den Fünfjahrplan eine gewaltige Steigerung der Produktion in der metallurgischen Industrie festgelegt. Bis zum Jahre 1955 wird die jährliche Förderung an Eisenerzen auf 3,65 Millionen Tonnen (das heißt auf mehr als das Neunfache des Standes von 1950) erhöht. 2,0 Millionen Tonnen Roheisen, 3,1 Millionen Tonnen Rohstahl in Blöcken und 2,2 Millionen Tonnen Walzstahl werden im Jahre 1955 produziert werden.

An der Oder, in der Nähe von Fürstenberg, wurde das neue Eisenhüttenkombinat Ost errichtet. Es arbeitet zum überwiegenden Teil mit Erzen aus der Sowjetunion und mit Kohle aus der Volksrepublik Polen. Unsere Freundschaft mit der Sowjetunion und mit den Volksdemokratien und die Mitarbeit im Rat der gegenseitigen Wirtschaftshilfe sichern die Lieferung der für unsere Industrie notwendigen Rohstoffe. Die gewaltigen Anforderungen, die von Industrie und Landwirtschaft gerade an die Eisenindustrie gestellt werden, erfordern Stahlformguß vom kleinsten bis zum größten Stückgewicht, Schmiedestücke der verschiedensten Abmessungen, Feinbleche und Grobbleche.

Dazu kommt die Herstellung von Qualitätsstählen, die auf allen Arbeitsgebieten der Maschinenindustrie, der chemischen Industrie, der Energieindustrie und der Elektroindustrie eine Steigerung und Verbesserung der Produktion ermöglicht. Durch den schnellen Aufbau der Stahl- und Eisenindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik haben unsere Werktätigen gemeinsam mit den Wissenschaftlern und Technikern bedeutende Leistungen vollbracht. Während die imperialistischen Machthaber Stahl und Eisen dazu benutzen, um Waffen für einen Angriffskrieg herzustellen, dienen Stahl- und Eisenproduktion bei uns zur Entwicklung der Friedensindustrie. Unsere Schwerindustrie wird im Rahmen der Volkswirtschaftspläne dazu beitragen, den Lebensstandard unserer Werktätigen entscheidend zu verbessern.

Die wichtigsten Gebrauchsmetalle

§ 29. Allgemeine Eigenschaften und Einteilung der Metalle

(1) *Einteilung der Elemente* — (2) *Chemisches Verhalten von Metallen und Nichtmetallen* — (3) *Edle und unedle Metalle* — (4) *Natürliches Vorkommen* — (5) *Gebrauchsmetalle* — (6) *Oberflächenschutz und Wiedergewinnung der Gebrauchsmetalle*

- (1) Die chemischen Grundstoffe werden in Metalle und Nichtmetalle [I; § 12, (2)] eingeteilt.

Die Metalle besitzen eine Reihe gemeinsamer physikalischer und chemischer Eigenschaften. Ein gemeinsames äußeres Merkmal der Metalle ist der Metallglanz. Er entsteht dadurch, daß Metallstücke an glatten (polierten) Oberflächen das auffallende Licht fast restlos zurückwerfen. In sehr fein verteilter Form dagegen strahlen die Metalle meist gar kein Licht zurück und erscheinen daher schwarz. Die Metalle besitzen ein gutes elektrisches Leitvermögen und gleichzeitig eine gute Wärmeleitfähigkeit.

Die Nichtmetalle weisen keine gemeinsamen physikalischen Merkmale auf. Im allgemeinen sind sie schlechte Elektrizitäts- und Wärmeleiter. Das Nichtmetall Kohlenstoff jedoch besitzt in der Form des Graphits elektrische Leitfähigkeit und metallartigen Glanz [§ 12, (2)]. Auf Grund des äußeren Aussehens und der Leitfähigkeit ist es daher oft nicht möglich, zu entscheiden, zu welcher Klasse von Stoffen ein Element gehört.

- (2) In chemischer Hinsicht unterscheiden sich Metalle und Nichtmetalle durch das Verhalten ihrer Oxyde. Nichtmetalloxyde sind in der Regel Säureanhydride, das heißt, sie verbinden sich mit Wasser zu Säuren [I; § 25, (7)]. Metalloxyde dagegen sind basenbildende Oxyde [I; § 24, (6)].
- (3) Die Metalle sind, mit Ausnahme des flüssigen Quecksilbers, bei gewöhnlicher Temperatur feste Stoffe. Ihre Wichten schwanken in weiten Grenzen zwischen 0,54 (Lithium, ein dem Natrium ähnliches Metall) und 22,4 (Osmium und Iridium, Metalle, die dem Platin ähnlich sind). Metalle, deren Wichte kleiner als 5 sind, werden als Leichtmetalle bezeichnet. Die bekanntesten Leichtmetalle sind Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Aluminium. Metalle mit einer Wichte über 5 werden Schwermetalle genannt. Zu ihnen gehört zum Beispiel das Eisen (Wichte 7,9).

In chemischer Hinsicht unterscheiden sich die Metalle untereinander vor allem in ihrem Verhalten gegenüber Sauerstoff. Nur wenige Metalle, wie Platin, Gold, Silber, Quecksilber, reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff. Einige Metalle, wie Zink, Aluminium, Magnesium, verbinden sich bei gewöhnlicher

Temperatur mit Sauerstoff. Die Reaktion ist beendet, wenn sich die gesamte Oberfläche des Metalls mit einer zusammenhängenden Oxydschicht bedeckt hat, die den weiteren Zutritt der Luft zu dem Metall verhindert. Andere Metalle, wie zum Beispiel das Eisen, werden durch den Luftsauerstoff allmählich sichtbar stark verändert. Auf der Oberfläche des Eisens entsteht eine rissige Oxydschicht, und das Metall rostet nach einiger Zeit durch. Die Leichtmetalle Natrium und Kalium werden sehr schnell von Luftsauerstoff angegriffen. In sehr kurzer Zeit haben sich die frischen, glänzenden Oberflächen dieser Metalle mit Oxydkrusten bedeckt [I; § 22, (3) (4)]. Bei höheren Temperaturen zeigen sich ebenfalls auffällige Unterschiede in der Reaktion der einzelnen Metalle mit Sauerstoff. Einige Metalle (Eisen, Zink, Aluminium, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium) verbrennen in Luft unter großer Wärmeentwicklung vollständig zu Oxyden. Andere Metalle (Kupfer, Blei, Nickel) laufen an und überziehen sich mit Oxydschichten. Nur sehr wenige Metalle (Platin, Gold, Silber) bleiben auch bei starkem Erhitzen unverändert. Das unterschiedliche Verhalten gegenüber Sauerstoff hat zu einer Einteilung der Metalle in Edelmetalle (sehr geringe Affinität zu Sauerstoff; Platin, Gold, Silber) und unedle Metalle (große Affinität zu Sauerstoff) geführt.

Das Verhalten der Metalle gegenüber Säuren ermöglicht eine scharfe Trennung zwischen chemisch edlen und unedlen Metallen. Unedle Metalle bilden mit verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung Salze [I; § 27]. Edle Metalle reagieren nicht in dieser Weise mit Säuren. Demnach gehören das Kupfer und das Quecksilber, die von Säuren nicht unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst werden, bereits zu den Edelmetallen. Sie werden, da sie andererseits beim Erwärmen Oxyde bilden, oft auch als *Halbedelmetalle* bezeichnet.

Die chemische Reaktionsfähigkeit eines Metalles ist entscheidend dafür, wie es in der Natur vorkommt. Nur die edlen Metalle werden in gediegenem Zustand gefunden. Die übrigen Metalle kommen meistens chemisch gebunden mit anderen Elementen vor, häufig mit Sauerstoff oder Schwefel. Sie werden technisch durch Verhüttung ihrer Erze gewonnen. Dies geschieht im allgemeinen mit Hilfe von Koks oder Kohle. Einige Leichtmetalle indessen, die eine besonders große Affinität zu Sauerstoff haben, können auf diesem Wege nicht durch Reduktion ihrer oxydischen Erze erhalten werden [§ 34, (2) (5)].

Eine Reihe von Metallen wird in großen Mengen industriell hergestellt. Sie dienen als Gebrauchsmetalle zur Anfertigung von Werkzeugen und von zahlreichen Gegenständen des täglichen Gebrauchs. Sie liefern das Material zur Konstruktion technischer Apparaturen und zum Bau von Maschinen für die industriellen und landwirtschaftlichen Produktionsstätten.

Ob ein Metall als Gebrauchsmetall ausgedehnte Verwendung finden kann, hängt zunächst von seinen charakteristischen Stoffeigenschaften, wie Härte, Festigkeit, Dehnbarkeit, chemische Angreifbarkeit usw., ab. Ausschlaggebend ist neben den Eigenschaften des betreffenden Metalls die Häufigkeit seines Vorkommens. Dabei kommt es weniger auf den prozentualen Anteil des Elements am Aufbau der Erdkruste an. Entscheidend ist vielmehr, daß das Metall örtlich angereichert in abbaubarer Form vorkommt. So ist zum Beispiel der größte Teil des in der Erdkruste vorhandenen Eisens nicht nutzbar.

Das Eisen ist zum wichtigsten Gebrauchsmetall geworden. Die jährlich produzierten Mengen übertreffen bei weitem die Summe aller anderen Metalle. Man unterscheidet

deshalb im Sprachgebrauch der Technik zwischen dem Eisen und den Nichteisenmetallen. Die Nichteisen-Schwermetalle werden häufig Buntmetalle genannt, weil sie selbst farbig sind oder farbige Verbindungen bilden.

- (6) Von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist die Erhaltung und Wiedergewinnung der verarbeiteten Metalle. Rostende Metalle werden mit luftundurchlässigen Schutzanstrichen versehen oder oberflächlich mit anderen Metallen überzogen, die gegen chemische Beeinflussungen widerstandsfähiger als das reine Metall sind. Besonders wichtig ist die Verwertung von metallischem Altmaterial und von Metallabfällen, mit deren Hilfe wir die darin enthaltenen wertvollen Gebrauchsmetalle wiedergewinnen. Eine umsichtig geleitete Altmaterialerfassung ist daher ein wichtiger Beitrag zur Erhöhung des Volksvermögens.

§ 30. Kupfer

(1) *Vorkommen* — (2) *Verhüttung der Kupfererze* — (3) *Elektrolyseversuche mit einer Kupfersulfatlösung* — (4) *Technische Gewinnung von Elektrolytkupfer* — (5) *Eigenschaften und Verwendung des Kupfers* — (6) *Verbindungen des Kupfers*

- (1) Das Kupfer ist das älteste von den Menschen verwendete Gebrauchsmetall. Entsprechend seinem halbedlen Charakter kommt es teilweise in gediegenem Zustand vor (Nordamerika, Chile, Australien). Die weitaus größten Mengen des Metalls werden jedoch aus sulfidischen und oxydischen Erzen gewonnen. Die wichtigsten Kupfererze sind der Kupferglanz (Cu_2S , Kupfer(I)sulfid) und das Rotkupfererz (Cu_2O , Kupfer(I)oxyd), ferner der Kupferkies (CuFeS_2) und das Buntkupfererz (Cu_2FeS_3). Die bedeutendsten deutschen Kupfervorkommen liegen im Mansfelder Gebiet, im Harz (Goslar) und im Erzgebirge. Wichtige Fundstätten außerhalb Deutschlands gibt es in der Sowjetunion (und zwar im Gebiet der Kasachischen und der Usbekischen SSR), in Finnland und in Spanien, in Nordamerika, in Chile, in Belgisch-Kongo und in Rhodesien.
- (2) Die Gewinnung des metallischen Kupfers aus den Erzen ist verhältnismäßig einfach, wenn als Ausgangsstoffe Kupferglanz (Cu_2S) oder Rotkupfererz (Cu_2O) vorliegen. Durch Rösten, das heißt durch Erhitzen unter reichlicher Luftzufuhr [§ 10, (2)] wird das sulfidische Erz in Kupferoxyd und Schwefeldioxyd umgewandelt:



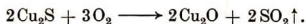
Die schwefeldioxydhaltigen Röstgase werden zu Schwefelsäure weiterverarbeitet [§ 10].

Der oxydische Rückstand kann, ebenso wie das oxydische Rotkupfererz, mit Kohle ohne weitere Zwischenprozesse zu dem Metall reduziert werden:



Langwieriger ist die Verhüttung der eisenhaltigen Kupfererze, da hierbei das Eisen vom Kupfer getrennt werden muß. In einem vorsichtigen Röstprozeß (*Vorrösten*) wird das Eisen in Eisenoxyd (Fe_2O_3) übergeführt. Das aus Kupfersulfid und Eisenoxyd bestehende Röstgut wird in Schachttöfen mit Koks und quarzhaltigen Zuschlägen verschmolzen. Hierbei bildet das Eisenoxyd mit dem Quarz eine Eisen-

silicatschlacke. Diese kann von der zurückbleibenden Masse, die hauptsächlich aus Kupfersulfid besteht und *Kupferstein* genannt wird, abgetrennt werden. Der Kupferstein wird flüssig in Konverter eingefüllt, die nach dem Verfahren der Bessemer- oder Thomasbirnen arbeiten [§ 28, (5) (6)]. Dort wird zunächst ein Teil des Kupfersulfids in Kupferoxyd umgewandelt:



Dieses Kupferoxyd setzt sich mit dem Rest des Kupfersulfids weiter um:



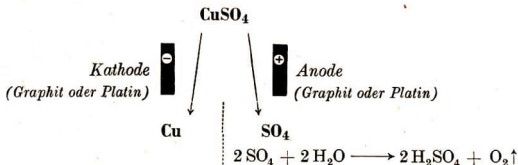
Das bei diesen Vorgängen entstehende Schwefeldioxyd wird ebenfalls zu Schwefelsäure verarbeitet [§ 10].

Das im Konverter erhaltene Metall besteht zu etwa 94 bis 98% aus Kupfer und wird *Rohkupfer* oder *Schwarzkupfer* genannt. Es wird zunächst einer Reinigungsschmelze (*Raffinationsschmelze*) unterworfen und dann durch Elektrolyse in reines Kupfer umgewandelt.

Wir beobachten die Vorgänge, die der elektrischen Reinigung des Schwarzkupfers zugrunde liegen, zunächst im Versuch. Wir schicken mit Hilfe zweier Platin- oder Graphitelektroden einen Strom durch eine Kupfersulfatlösung (CuSO_4), die in ein U-Rohr oder in ein Becherglas eingefüllt ist [§ 11]. Als Stromquelle dient ein Akkumulator von 4 bis 6 Volt oder eine Taschenlampenbatterie. Die Kathode wird bei der Elektrolyse der Kupfersalzlösung mit einer Schicht von rotem, metallischem Kupfer überzogen. An der Anode wird Sauerstoffgas entwickelt, das infolge der Reaktion der SO_4 -Gruppe mit dem Wasser entsteht:

(3) Versuch 133

Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung (Versuch 133)



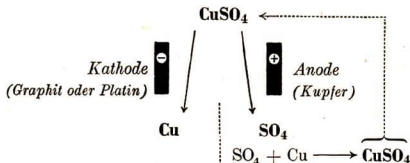
Für jedes elektrolytisch zersetzte Molekül Kupfersulfat (CuSO_4) entsteht in der Umgebung der Anode durch die Umsetzung des Säurerestes mit dem Lösungswasser ein Molekül Schwefelsäure (H_2SO_4). Der Gehalt der Lösung an Kupfersulfat nimmt daher mit fortschreitender Zeitdauer der Elektrolyse ständig ab, bis schließlich das gesamte in der Lösung enthaltene Kupfer an der Kathode niedergeschlagen ist. Im Elektrolysegefäß befindet sich dann Schwefelsäure.

Wir unterbrechen den Strom nach einigen Minuten und polen um. Die mit der Kupferschicht belegte Elektrode, die bisher Kathode war, wird jetzt mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden und wird dadurch zur Anode. Die andere, unveränderte, bisher als Anode verwendete Elektrode wird an den negativen Pol angeschlossen und wird dadurch zur Kathode. Diese neue Kathode überzieht sich

Versuch 134

nun nach dem Einschalten des Stromes mit metallischem Kupfer. An der neuen Kupferanode ist zunächst keine Sauerstoffentwicklung zu beobachten. Diese setzt erst nach einiger Zeit ein. Wir unterbrechen dann den Strom und heben die Elektroden aus der Lösung. Die zu Beginn des Versuchs mit Kupfer überzogene Anode ist jetzt wieder frei von Kupfer. Der zur Anode gehende SO_4 -Rest hat sich statt mit dem Wasser diesmal mit dem Kupfer der Anode zu Kupfersulfat verbunden, das in die Lösung geht. Erst wenn an der Anode kein Kupfer mehr vorhanden ist, setzt die Reaktion der SO_4 -Gruppe mit dem Wasser ein:

Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung (Versuch 134)



Die Übersicht zeigt, daß für jedes bei der Elektrolyse zersetzte CuSO_4 -Molekül diesmal ein neues CuSO_4 -Molekül durch die Reaktion des Säurerestes mit dem Anodenmetall entsteht und in Lösung geht. Die Konzentration der Kupfersulfatlösung wird also während der Elektrolyse nicht verändert, solange noch Kupfer an der Anode vorhanden ist. Für jedes an der Kathode aus der Lösung abgeschiedene Kupferatom geht ein anderes Atom Kupfer von der Anode mit einem CuSO_4 -Molekül in die Lösung.

- (4) Der in Versuch 134 beobachtete Vorgang wird technisch zur Gewinnung von reinem Kupfer verwendet. Man hängt Platten aus Schwarzkupfer von etwa 3 cm Dicke als Anoden in eine Kupfersulfatlösung. Als Kathoden dienen dünne Kupferbleche (Abb. 101). Meist sind in einer Wanne 24 miteinander verbundene Anoden und 25 Kathoden abwechselnd in etwa 5 cm Abstand angeordnet. Während der Elektrolyse geht Kupfer von der Schwarzkupferanode in die Lösung. An der Kathode wird die gleiche Menge des Metalls als roter, dichter Niederschlag von chemisch reinem Elektrolytkupfer abgeschieden. Die im Schwarzkupfer enthaltenen Verunreinigungen sinken zum Teil als Anodenschlamm auf den Boden der Wanne, zum Teil gehen sie in Lösung, ohne jedoch an der Kathode abgeschieden zu werden.

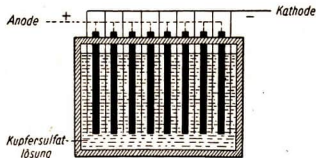


Abb. 101: Gewinnung von reinem Kupfer (Elektrolytkupfer).

Eine Kupfersulfatlösung wird zwischen dicken Schwarzkupferanoden und dünnen Kathoden aus Feinkupfer elektrolysiert. Von den Schwarzkupferanoden geht Kupfer in Lösung; die gleiche Menge Kupfer wird an den Kathoden als Elektrolytkupfer niedergeschlagen.

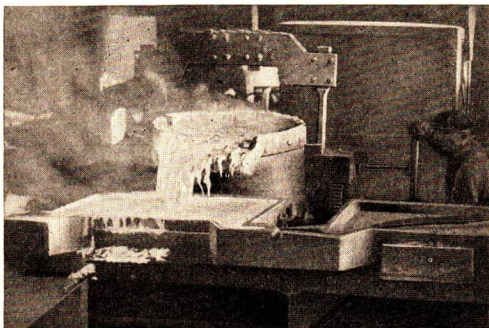


Abb. 102:
Industrielle
Kupferdarstellung.
Die Abbildung zeigt,
wie die Anodenplatte
aus Schwarzkupfer
gegossen wird.

Kupferarme oxydische oder sulfidische Erze werden neuerdings auf nassem Wege verarbeitet. Sie werden nach dem Rösten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt (*ausgelaugt*):



Aus der so hergestellten Kupfersulfatlösung kann das Kupfer elektrolytisch in reiner Form abgeschieden werden. Auch aus kupferhaltigen Abfallprodukten wird das Metall nach dem nassen Verfahren gewonnen.

Reines Kupfer ist hellrot, verhältnismäßig weich, aber zäh und dehnbar. Es läßt sich zu feinen Drähten ausziehen und zu sehr dünnen, grün durchscheinenden Blättchen auswalzen oder schlagen. Das Kupfer besitzt eine ausgezeichnete Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Große Mengen Kupfer werden als Material für elektrische Leitungen verbraucht. Wegen des guten Wärmeleitvermögens und der chemischen Widerstandsfähigkeit werden kupferne Apparaturen (Heizrohre, Kühlschlangen, Kessel, Braupfannen usw.) in vielen Zweigen der chemischen Industrie verwendet. Ein großer Teil der Kupferproduktion wird zur Herstellung von Legierungen verarbeitet, vor allem zu Bronzen (Kupfer-Zinn-Legierungen) und zu Messing (Kupfer-Zink-Legierungen). (5)

Das Kupfer bildet, da es die Wertigkeiten I und II annehmen kann, zwei Gruppen von Verbindungen, die Kupfer(I)- und die Kupfer(II)-verbindungen. In trockener Luft wird das Metall allmählich zu rotem Kupfer(I)oxyd (Cu_2O) oxydiert, das in dünner Schicht fest auf dem Kupfer haftet [§ 2, (2)]. Beim Erhitzen bildet sich das leicht abblätternde schwarze Kupfer(II)oxyd (CuO) [I; § 5, (5)]. In feuchter und kohlendioxidgehaltiger Luft bedeckt sich das Kupfer langsam mit einer grünen Schicht von kupferhydroxydhaltigem Kupfer(II)carbonat (*echte Patina*), die das Metall sehr wirksam vor weiterer chemischer Beeinflussung schützt. (6)

Das bekannteste und zugleich wichtigste Kupfersalz ist das Kupfer(II)-sulfat (Kupfervitriol). Es bildet blaue Kristalle, die 5 Moleküle Kristallwasser auf 1 Molekül Kupfersulfat enthalten, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [§ 9, (10)]. Es wird tech-

nisch aus Kupferabfällen oder Altkupfer hergestellt, das man in Türmen mit Schwefelsäure berieselt, während gleichzeitig ein Strom von erhitzter Luft und Wasserdampf eingeleitet wird. Das dabei durch Luftoxydation gebildete Kupferoxyd (CuO) wird sofort von der Schwefelsäure zu Kupfersulfat gelöst. Kupfervitriol ist das Ausgangsmaterial für die technische Darstellung von fast allen Kupferverbindungen und für die Kupferelektrolyse (galvanische Verkupferung). Auch die Teerfarbstoffindustrie und die Färbereien verwenden größere Mengen des Salzes.

§ 31. Zink

(1) *Zinkerze* — (2) *Die Verhüttung der Zinkerze; das Muffelverfahren* — (3) *Elektrolytzink* — (4) *Eigenschaften und Verwendung des Zinks* — (5) *Zinkverbindungen*

- (1) Die am häufigsten vorkommenden und technisch wichtigsten Zinkerze sind die Zinkblende (ZnS , Zinksulfid) und der Zinkspat oder der Galmei (ZnCO_3 , Zinkcarbonat). Deutschland besitzt Lager im Erzgebirge und im Harz, ferner bei Iserlohn und Aachen.
- (2) Für die technische Gewinnung des Metalls werden das Carbonat durch Brennen und das sulfidische Erz durch Rösten zunächst in Zinkoxyd übergeführt.

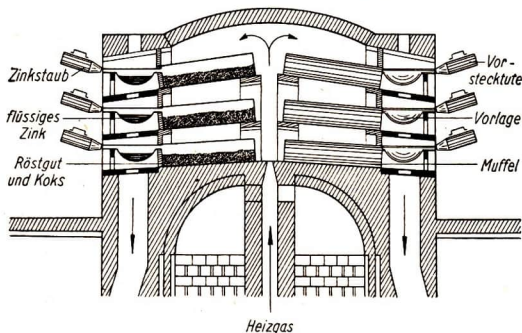
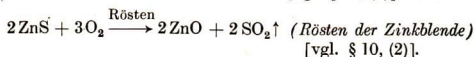
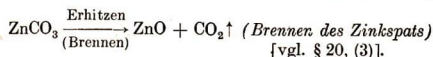


Abb. 103: Muffelofen zur Verhüttung von gerösteten Zinkerzen.

In den Muffeln wird ein Gemisch von Zinkoxyd (Röstgut oder Brenngut) und Koks durch eine Generatorgasflamme hoch erhitzt. In den Vorlagen sammelt sich flüssiges Zink an. In den Vorstecktüten wird das verdampfte Metall als Zinkstaub aufgefangen.

Die wertvollen schwefeldioxydhaltigen Röstgase werden der Schwefelsäurefabrikation zugeführt [§ 10, (4)].

Das *Brenngut* bzw. *Röstgut* (ZnO) kann mit Kohle verhüttet werden. Zu diesem Zweck wird das Zinkoxyd mit feingemahlenem Steinkohlenklein vermischt und in geschlossenen Schamottegefäßen, den *Muffeln*, mittels Generatorgas hoch erhitzt (Abb. 103). Bei Temperaturen von 1100 bis 1300° C wird das Zinkoxyd reduziert:



Da die Reduktionstemperatur höher liegt als der Siedepunkt des Zinks (907° C), verdampft das Metall und wird zum größten Teil in den Vorlagen verflüssigt. Der übrige Zinkdampf wird in Blechbehältern aufgefangen, die außerhalb des Ofens auf die Vorlagen aufgesetzt sind. Das im Muffelverfahren gewonnene *Rohzink*, das meist noch Beimengungen von Arsen, Blei und Cadmium enthält, kann durch mehrmalige Destillation weiter gereinigt werden.

Neben dem trockenen Verfahren zur Zinkgewinnung erlangt heute ein nasses, (3) elektrolytisches Verfahren steigende Bedeutung, das sich vor allem für die Verarbeitung von Erzen mit geringem Zinkgehalt eignet. Das zinkoxydhaltige Röstgut bzw. Brenngut wird mit 30%iger Schwefelsäure versetzt (*ausgelaugt*), die das Zinkoxyd in Zinksulfatlösung überführt:



Die ZnSO₄-Lösung wird sorgfältig von den Verunreinigungen durch Begleitmetalle gereinigt und mit Anoden aus Zink und Kathoden aus Aluminium elektrolysiert. Auf den Aluminiumkathoden schlägt sich das Elektrolytzink nieder. Es wird in regelmäßigen Abständen abgeschabt und durch Umschmelzen in *Feinzink* (99,95%) übergeführt.

Reines Zink ist ein bläulichweiß glänzendes Metall von nur geringer Härte und (4) Festigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde. Bei Temperaturen zwischen 100 und 140° C wird es geschmeidig und dehnbar, so daß es zu Blechen ausgewalzt und zu Drähten gezogen werden kann. An der Luft überzieht sich das Zink mit einer dünnen, zusammenhängenden Oxyd- und Carbonatschicht, die das darunterliegende Metall vor der Luft schützt. Eisengefäße (Wannen, Eimer, Kessel) können durch einen Zinküberzug luft- und wasserbeständig gemacht werden. Die Gegenstände werden, nachdem sie sorgfältig von Rost befreit worden sind, entweder in geschmolzenes Zink getaucht (*feuerverzinkte Waren*), oder sie werden elektrolytisch verzinkt (*galvanisierte Zinkwaren*), indem man sie während der Elektrolyse als Kathode in eine Zinksalzlösung hängt. Erhebliche Mengen von Zink dienen zur Herstellung von Messing.

In seinen Verbindungen ist das Zink stets zweiwertig. Zinkoxyd (ZnO) dient als (5) dauerhafte Malerfarbe (*Zinkweiß*) und zur Herstellung medizinischer Zinksalben. Auch Zinksulfid (ZnS) wird vermischt mit Bariumsulfat (BaSO₄) als Malerfarbe (*Lithopone*) verwendet. Von den Salzen wird das Zinkchlorid (ZnCl₂) wegen seiner keimtötenden und fäulnisverhindernden Wirkung zur Imprägnierung von Holz (Eisenbahnschwellen) benutzt.

§ 32. Zinn

(1) *Vorkommen des Zinns und Verhüttung des Zinnsteins* — (2) *Eigenschaften und Verwendung des Zinns*

- (1) Das einzige technisch verwendbare Zinnerz ist der meist dunkel gefärbte, glasglänzende Zinnstein (SnO_2) (*Zinndioxyd*). Er wird, zunächst durch Rösten, von Verunreinigungen (Schwefel und Arsen) befreit und dann mit Koks in Schacht- oder Flammenöfen reduziert:



Das erschmolzene *Rohzinn* wird weiteren Reinigungsprozessen unterworfen.

- (2) Zinn ist ein silberweißes Metall, das bereits bei 238°C schmilzt. An der Bruchstelle einer Zinnstange erkennen wir das grobkristalline Gefüge. Biegt man ein Stück Zinn, so reiben sich die Kristalle aneinander, und man hört ein knirschen- des Geräusch, das *Zinngeschrei*. Zinn ist weich, dehnbar und geschmeidig. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur läßt es sich zu dünnen Blättchen auswalzen (*Zinnfolien* oder *Stanniol*).

Gegenüber Luft, Wasser und schwachen organischen Säuren und Basen ist das Zinn widerstandsfähig. Man verzinnt deswegen das leicht rostende Eisenblech (*Weißblech*).

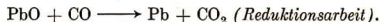
§ 33. Blei

(1) *Bleiglanz* — (2) *Die Verhüttung der Bleierze* — (3) *Eigenschaften und Verwendung des Bleis*

- (1) Das wichtigste Erz und Ausgangsmaterial für die Bleigewinnung ist der Bleiglanz (PbS), der metallisch glänzende, würfelförmige Kristalle bildet. Er ist meist silberhaltig und häufig noch mit Zink-, Eisen- und Kupferverbindungen vermengt. Die deutschen Lagerstätten befinden sich im Harz, im Erzgebirge und im Rheinland.
- (2) Der Verhüttungsprozeß des Bleiglanzes ist technologisch schwierig, da man gleichzeitig die anderen in ihm enthaltenen Metalle, vor allem das Silber, möglichst vollständig gewinnen will. Meist wird das Bleierz mit Kalkstein (CaCO_3) und Sand (SiO_2) vermischt und durch einen Luftstrom auf Rotglut geröstet, um das Bleisulfid möglichst vollständig in Bleioxyd überzuführen:



Das bei der Röstarbeit erhaltene Bleioxyd wird in Schachtöfen mit Koks reduziert. Dieser Vorgang entspricht chemisch dem Hochofenprozeß:



Das in diesem Verfahren erhaltene Blei wird *Werkblei* genannt. Es ist durch zahlreiche Beimengungen verunreinigt, die durch Schmelzen unter Luftzutritt oder auf elektrolytischem Wege abgetrennt werden.

Das Blei ist in reinem Zustand bläulichweiß. Es ist das schwerste der festen (3) Gebrauchsmetalle (Wichte 11,34; Smp. 327° C). Blei ist im Vergleich zu anderen Metallen sehr weich und dehnbar und läßt sich leicht schneiden, walzen, pressen und formen. Frische Schnittflächen sind glänzend, laufen aber an der Luft bald grau an. Das Metall überzieht sich mit einer dünnen, aber dichten Schicht von Bleioxyd und -carbonat, die das Metall vor weiteren Umsetzungen mit der Luft schützt.

Blei wird von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure nicht angegriffen, da es sich sofort mit einem Überzug von schwerlöslichem Bleisulfat (PbSO_4) bzw. von Bleichlorid (PbCl_2) bedeckt. Es wird deshalb in der chemischen Technik vielfach zur Anfertigung von Gefäßen, Siedepfannen, Röhren und zur Auskleidung von Wannen und Reaktionsräumen (*Bleikammern*) verwendet. Die Hauptmenge des Bleis wird zur Herstellung von Röhren, zur Umkleidung von elektrischen Kabeln und für die Platten von Akkumulatoren verbraucht.

Blei und seine Verbindungen sind giftig. In den Betrieben, in denen Blei verarbeitet wird, werden deshalb besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen.

§ 34. Die Leichtmetalle Aluminium und Magnesium

- (1) *Vorkommen des Aluminiums* — (2) *Die Darstellung des Metalls; Schmelzflußelektrolyse* — (3) *Eigenschaften und Verwendung des Aluminiums* — (4) *Vorkommen des Magnesiums* — (5) *Gewinnung und Eigenschaften des Magnesiums*

Von allen Metallen ist das Aluminium am weitesten verbreitet. In Form seiner Verbindungen bildet es rund 7,2% der festen Erdrinde. In gediegenem Zustand kommt Aluminium nicht in der Natur vor.

An erster Stelle unter den Aluminiumverbindungen stehen die Aluminiumsilicate, die in den meisten gesteinsbildenden Mineralien, vor allem in den Feldspäten und in den Glimmerarten, enthalten sind. Die Aluminiumsilicate bilden daher auch den wesentlichen Bestandteil der tonhaltigen Bodenarten, die durch Verwitterung der feldspathaltigen Gesteine entstanden sind [§ 16, (6)]. Der wichtigste Rohstoff für die Aluminiummetallindustrie ist der Bauxit, ein wasserhaltiges Aluminiummineral. Deutschland besitzt von diesem Aluminiumerz nur unbedeutende Vorkommen am Vogelsberg (Oberhessen). Die wichtigsten europäischen Fundstätten liegen in der Sowjetunion, in Frankreich, Ungarn, Jugoslawien und Italien. Ein weiteres für die Aluminiumerzeugung wichtiges Mineral ist der Kryolith, eine Aluminium-Natrium-Fluor-Verbindung von der Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$).

Die Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff übertrifft, wie frühere Versuche (2) zeigten [I; § 21], die des Kohlenstoffs. Aluminiumoxyd kann aus diesem Grunde nicht, wie die meisten Metalloxyde, mit Kohle oder Koks reduziert werden. Als Reduktionsmittel kämen nur Stoffe in Betracht, die ein noch größeres Bindungsbestreben zu dem Element Sauerstoff haben. Das Aluminium wird industriell durch eine Schmelzflußelektrolyse gewonnen.

Die Schmelzflußelektrolyse erfordert als Ausgangsprodukt reines Aluminiumoxyd. Für das Aluminiumoxyd ist auch der Name *Tonerde* gebräuchlich (nicht zu ver-

1) Das Fluor ist ein dem Chlor sehr ähnliches, gasförmiges Element.

wechseln mit der Bodenart Ton). Der erste Arbeitsgang der technischen Aluminiumerzeugung besteht deshalb darin, aus dem Bauxit reines Aluminiumoxyd oder reine Tonerde abzutrennen.

Salze leiten den elektrischen Strom nicht nur in wäßrigen Lösungen, sondern auch im geschmolzenen Zustand. Sie können im Schmelzfluß elektrolysiert werden. Zur Gewinnung des Aluminiums wird eine Auflösung von reinem Aluminiumoxyd in geschmolzenem Kryolith durch eine *Schmelzflußelektrolyse* zersetzt. Das Aluminiummetall wird dabei an der Kathode abgeschieden, während der Sauerstoff an der Anode frei wird.

Die Schmelzflußelektrolyse des Aluminiumoxyds wird in flachen Wannen aus Schamottesteinen oder Eisen durchgeführt. Diese sind mit einem Graphitbelag ausgekleidet, der gleichzeitig als Kathode dient. In die Wanne tauchen würfelförmige Elektroden aus asche-

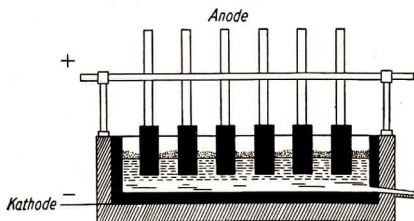


Abb. 104: Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflußelektrolyse von Tonerde.

Das reine Aluminiumoxyd wird in leicht schmelzendem Kryolith gelöst und in Wannenöfen zwischen Graphitelektroden bei hoher Stromstärke elektrolysiert. Das flüssige Rohaluminium scheidet sich an der Kathode am Boden der Wanne ab und wird in bestimmten Zeitabständen abgelassen. Der Sauerstoff geht zur Anode, wo er sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd verbindet.

förmige Elektroden aus asche-freiem Koks, die durch eine Stromschiene mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden sind (Abb. 104). Die Tonerde löst sich in dem Kryolith auf. Es kann bei Temperaturen von 900 bis 950° C elektrolysiert werden. Das an der Kathode abgeschiedene flüssige Aluminium setzt sich, da es spezifisch schwerer ist als die Tonerde-Kryolith-Schmelze, auf dem Boden der Wanne ab und wird in bestimmten Zeiträumen abgestochen. In dem Maße wie das Aluminiumoxyd im Verlauf der Elektrolyse zersetzt wird, rührt man laufend neue Tonerde in die Schmelze ein.

Das aus der Wanne abgeflossene *Rohaluminium* wird durch Umschmelzen in elektrisch geheizten Öfen von Verunreinigungen befreit. Das für die meisten technischen Zwecke benötigte Aluminium muß einen hohen Reinheitsgrad von 99,6 bis 99,9% besitzen.

- (3) Reines Aluminium ist ein silberweißes, glänzendes Metall von der Wichte 2,7. Es schmilzt bei 658° C, ist geschmeidig und dehnbar und kann zu sehr feinen Drähten gezogen, zu dünnen Blechen gewalzt und zu feinsten Folien (*Blattaluminium*) gehämmert werden.

An der Luft verliert das Aluminium seinen Glanz, da es sich mit einer dünnen, aber gleichmäßig dichten Oxydschicht überzieht, die das übrige Metall vor dem Zutritt der Luft schützt. Die Wirksamkeit des Oberflächenschutzes kann noch erhöht werden, wenn man die Oxydschicht künstlich verstärkt. Die Aluminiumgegenstände werden zu diesem Zweck entweder einige Minuten lang in heiße wäßrige Lösungen sauerstoffabgebender Salze eingetaucht, oder es wird elektro-

lytisch eine Oxydschicht von etwa 0,02 mm Dicke erzeugt (*Eloxal*-Verfahren: elektrisch oxydiertes Aluminium). Aluminium wird zur Herstellung zahlreicher Gebrauchsgegenstände (Kochtöpfe, Büchsen und Behälter) und von Gefäßen und Geräten für die chemische Industrie gebraucht. Drähte aus Reinaluminium werden als Material für elektrische Leitungen in steigendem Maße an Stelle von Kupfer verwendet. Die geringere elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums gegenüber dem Kupfer kann durch einen größeren Querschnitt ausgeglichen werden. Aluminiumpulver, das aus Aluminiumblechabfällen hergestellt wird, dient als rostschtützender Anstrich für Eisenteile. Neuerdings schützt man Eisengegenstände auch durch Aufspritzen einer Aluminiumschicht (*aluminieren*), die eine größere Haltbarkeit hat als die Zinküberzüge.

Auch die Eisen- und Stahlindustrie verbraucht nicht unbedeutende Mengen von Aluminium. Ein Zusatz von 0,01 bis 0,15% Aluminium entfernt Oxydreste aus geschmolzenem Eisen und bewirkt einen blasenfreien Guß.

Unterhalb seines Schmelzpunktes, bei 600° C, wird das Aluminium brüchig und läßt sich zu Körnern (*Aluminiumgriß*) zerstoßen. Aluminiumgriß wird in der Thermitschweißung zur Erzeugung kleiner Mengen Eisen in weißglühend flüssiger Form verwendet [I; § 21, (3) (4)].

Auch das Leichtmetall Magnesium, das etwa 2,5% der Erdrinde ausmacht, ist (4) in Form seiner Verbindungen weit verbreitet. Die Silicate des Magnesiums sind Bestandteile vieler Gesteine. Der Dolomit, ein aus Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat bestehendes Doppelsalz ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), bildet Gebirgsmassive (Eifel, Thüringen, Südtirol). Die Salze Magnesiumchlorid (MgCl_2) und Magnesiumsulfat (MgSO_4) kommen in bedeutenden Mengen in den Salzlagern vor, und zwar hauptsächlich als 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 ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [I; § 38, (5)].

Das Magnesium wird industriell, ähnlich wie das Aluminium, durch eine Schmelz- (5) flußelektrolyse gewonnen. Gereinigter und entwässerter Carnallit wird unter Zusatz von Flußspat (CaF_2) bei 700 bis 750° C mit Eisenkathoden und Kohleanoden elektrolysiert. Das Magnesium wird kathodisch in flüssiger Form, das Chlor anodisch gasförmig abgeschieden. Das erhaltene *Rohmagnesium* wird durch Umschmelzen gereinigt.

Reines Magnesium ist ein silberweißes, weiches und hämmerbares Metall. An feuchter Luft oxydiert es oberflächlich.

Die Bedeutung des Magnesiums liegt darin, daß es zur Herstellung vieler Legierungen, z. B. *Elektronmetall*, verwendbar ist, die für die verschiedensten technischen Zwecke entwickelt worden sind.

Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. Düngemittel

§ 35. Vorkommen und Eigenschaften des elementaren Stickstoffs

(1) *Darstellung von Luftstickstoff durch Verbrennung von Phosphor in Luft* — (2) *Eigenschaften des Stickstoffs* — (3) *Reinheit des Luftstickstoffs* — (4) *Vorkommen des Stickstoffs und Sauerstoffs in der unbelebten und belebten Natur*

Wir wissen, daß Stickstoff (chemisches Zeichen N) ein wichtiger Bestandteil der Luft ist [I; § 7, (5)].

- Versuch 135** (1) In einer Gasmeßglocke, die in einem Standzylinder steht, wird ein Luftvolumen von 500 cm^3 über Wasser abgesperrt. In den Verschlußstopfen, der mit einem rechtwinkligen Hahnrohr versehen ist, wird ein Verbrennungslöffel gesteckt und auf diesen ein erbsengroßes mit Filtrierpapier abgetrocknetes Stück Phosphor gelegt. Wir senken den Phosphor in den Luftraum der Glocke, entzünden ihn durch kurze Berührung mit einem heißen Draht und setzen dann den Stopfen festschließend auf. Das Hahnrohr ist dabei geschlossen (Abb. 105). Der verbrennende Phosphor verbindet sich mit dem Luftsauerstoff zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5), das zunächst als weißer Rauch in der Glocke verteilt ist, sich aber bald vollständig in dem Sperrwasser auflöst [I; § 7, (4)]. Als Restgas, rund 400 cm^3 , bleibt Luftstickstoff zurück.

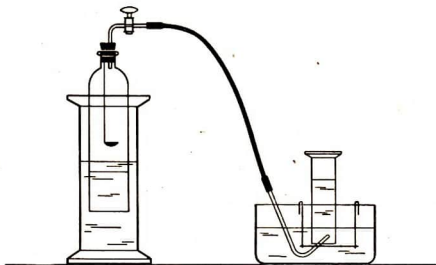


Abb. 105: *Darstellung von Luftstickstoff durch Verbrennen von Phosphor in Luft.* Auf einem Eisenlöffel wird Phosphor in einem abgeschlossenen Luftraum verbrannt. Der Luftsauerstoff verbindet sich mit dem Phosphor zu weißem Phosphorpentoxyd, das sich bald vollständig in dem Sperrwasser zu Phosphorsäure löst. Der Luftstickstoff bleibt als Restgas in der Meßglocke zurück und wird in den Zylinder, der sich in der pneumatischen Wanne befindet, gedrückt.

An das Hahnrohr wird ein Gummischlauch angeschlossen. Wir senken die Glocke (2) bei geöffnetem Hahn in den Standzylinder und drücken so den Luftstickstoff durch den Schlauch in eine pneumatische Wanne. Dort werden zwei kleine Zylinder mit dem Gas gefüllt. Davon wird einer unbedeckt mit der Öffnung nach oben beiseitegestellt. Den anderen halten wir mit der Öffnung nach unten, mit einer Glasplatte verschlossen, entfernen diese und führen eine kleine, brennende Kerze in die Öffnung ein. Die Kerze erlischt. Wir verschließen den Zylinder sofort wieder und kehren die Öffnung nach oben, gießen einige Kubikzentimeter Kalkwasser hinein und spülen den wieder verschlossenen Zylinder damit aus. Das Kalkwasser wird nicht getrübt. Versuch 136

Wir senken eine brennende Kerze in den ersten, offen beiseitegestellten Zylinder. Sie brennt weiter. Das Gefäß enthält also gewöhnliche Luft, der Stickstoff ist entwichen. Versuch 137

Die Versuche zeigen: Der Stickstoff ist weder brennbar, noch unterhält er eine Verbrennung [I; § 7]. Von Kohlendioxydgas, das weder brennbar ist noch die Verbrennung unterhält, unterscheidet sich der Stickstoff dadurch, daß er keine Trübung des Kalkwassers hervorruft und leichter als Luft ist. Ein Liter Stickstoff wiegt unter Normalbedingungen 1,25 g.

Der in Versuch 135 dargestellte Luftstickstoff ist nicht rein. Um reinen Luftstickstoff zu erhalten, entzieht man der Luft zunächst das Kohlendioxyd und die Feuchtigkeit, indem man sie durch starke Kalilauge und danach durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure leitet. Die trockene und kohlendioxydfreie Luft wird über glühendes Kupfer geführt, das den Sauerstoff zu Kupferoxyd (CuO) bindet [I; § 7, (3)]. Auch der auf diese Weise gereinigte Luftstickstoff enthält noch rund 1% fremde Gase, die keine chemischen Umsetzungen mit anderen Elementen eingehen. Diese Gase wurden erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckt. Wegen ihrer chemischen Reaktionsunfähigkeit werden sie als Edelgase bezeichnet. Die Edelgase werden als Füllgas für elektrische Glühlampen und Leuchtröhren verwendet. (3)

Stickstoff und Sauerstoff bilden die Hauptbestandteile der Luft. Während der Sauerstoff im allgemeinen sehr leicht mit anderen Elementen unter Bildung der Oxyde reagiert, bleibt der Stickstoff bei den chemischen Umsetzungen, in denen atmosphärische Luft verwendet wird (z. B. Verbrennung, Darstellung von Gase, Hochofenprozeß), unter gewöhnlichen Bedingungen unverändert in seinem elementaren Zustand. (4)

Der Sauerstoff bildet neben seinem Vorkommen in der Luft und im Wasser einen wesentlichen Bestandteil der meisten Mineralien und Gesteine. Der Stickstoff dagegen kommt in der unbelebten Natur nur in wenigen Verbindungen vor. Er ist am Aufbau der festen Erdrinde nur zu etwa 0,02% beteiligt. Um so größer ist seine Bedeutung für die belebte Natur. Alle Eiweißstoffe sind Stickstoffverbindungen. Der rote Blutfarbstoff, das Hämoglobin, und der grüne Blattfarbstoff, das Chlorophyll, sind stickstoffhaltige Verbindungen. Der Stickstoff kann von Pflanzen und Tieren nicht unmittelbar aus der Luft aufgenommen und verwendet werden. Er wird von den Pflanzen aus dem Erdboden und von den Tieren aus der Nahrung in Form von Stickstoffverbindungen dem Organismus zugeführt.

§ 36. Die Salpetersäure und ihre Salze

(1) *Vorkommen, Eigenschaften und Zusammensetzung von Natron- und Kalisalpeter* — (2) *Die Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter* — (3) *Wasserfreie und konzentrierte Salpetersäure* — (4) *Das chemische Verhalten verdünnter Salpetersäure* — (5) *Die Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Metalle* — (6) *Stickoxyd und Stickstoffdioxid* — (7) *Scheidewasser* — (8) *Königswasser* — (9) *Zusammenfassung*

- (1) Das wichtigste stickstoffhaltige Mineral ist der Salpeter, der mächtige Lager in der Hochebene Chiles bildet (Chilesalpeter oder Natronsalpeter). Auch Kalisalpeter kommt in der Natur vor, und zwar besonders in Ägypten, Ostindien und im Hochland von Tibet.

Wir untersuchen die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung von Natronsalpeter und Kalisalpeter.

Versuch 138 Beide Salze sind in Wasser leicht löslich. Wir lassen Proben der Lösungen in Uhrgläsern eindunsten und beobachten die Kristallformen. Die Kristalle des Natronsalpeters sind von rhombischen Flächen begrenzt [I; § 31, (1)]. Kalisalpeter bildet nadelförmige, prismatische Kristalle. Natronsalpeter ist im Gegensatz zum Kalisalpeter ein hygroskopisches Salz.

Versuch 139 Wir bringen von jedem Salz eine Probe mit einem ausgeglühten Platindraht oder Magnesiastäbchen in die heiße nicht leuchtende Gasflamme des Bunsenbrenners. Natronsalpeter färbt die Flamme leuchtend gelb. Er enthält also das Metall Natrium [I; § 24, (2)]. Kalisalpeter färbt die Flamme violett, ist also eine Kaliumverbindung [I; § 24, (3)].

Versuch 140 Wir erhitzen von beiden Stoffen je eine kleine Menge mit kleiner Flamme in je einem Reagenzglas. Die Salze schmelzen. Aus den Schmelzen entweichen unter Aufschäumen Gasbläschen, die einen in das Glas getauchten glimmenden Holzspan hell entflammen. Kali- und Natronsalpeter enthalten also Sauerstoff, der beim Erhitzen leicht abgegeben wird.

Versuch 141 Ein Gemenge von 1 g trockenem Kali- oder Natronsalpeter und 20 g Eisenpulver wird in ein Reagenzglas geschüttet, das durch einen Stopfen mit Gasableitungsrohr verschlossen ist. Das Gemisch wird vorsichtig erhitzt. Es entweicht ein farbloses Gas, das pneumatisch in einem kleinen Zylinder aufgefangen wird. Wir prüfen das Gas, wie im Versuch 136, mit einer brennenden Kerze und mit Kalkwasser. Die Kerze erlischt, das Kalkwasser bleibt ungetrübt. Der Versuch zeigt, daß beide Salpeter das Element Stickstoff enthalten.

Die quantitative Analyse, die wir hier nicht ausführen können, ergibt für den Natronsalpeter die Zusammensetzung NaNO_3 und für den Kalisalpeter die Formel KNO_3 . In diesen beiden Salzen ist eine Säure von der Formel HNO_3 enthalten. Sie heißt Salpetersäure, und ihre Salze werden Nitrate genannt.

- (2) Zur Darstellung der Salpetersäure wenden wir das gleiche Verfahren an, mit dem wir früher die Salzsäure erhalten haben [I; § 34]. Wir lassen konzentrierte Schwefelsäure auf ein Nitrat, zum Beispiel Kaliumnitrat, einwirken.

Versuch 142 Wir vermischen in einer Retorte gleiche Gewichtsmengen Kalisalpeter und Schwefelsäure (z. B. 100 g KNO_3 mit 50 cm³ konz. H_2SO_4) und erhitzen im

Sandbad (Abb. 106). Der Retortenhals endet in einem Kolben, der mit fließendem Wasser oder Eiswasser gekühlt wird. Die Retorte füllt sich bald mit einem gelbbraunen Gas. In die Vorlage tropft eine schwach gelb gefärbte und unangenehm durchdringende riechende Flüssigkeit. Der Kolben wird nach Beendigung des Versuchs mit einem Korkstopfen verschlossen, der in Aluminiumfolie eingewickelt ist, da der Korkstopfen sonst zerstört wird.

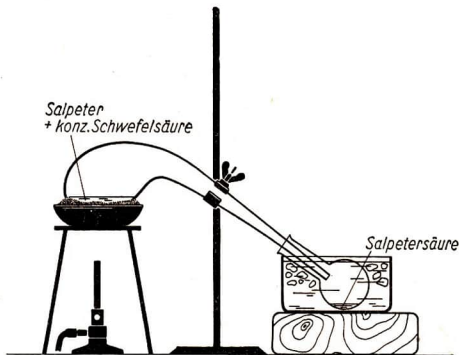


Abb. 106: Darstellung von Salpetersäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Salpeter.

In einer Retorte wird ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Kalisalpeter und konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad erhitzt. In der gut gekühlten Vorlage sammelt sich eine fast wasserfreie Salpetersäure an.

Wir verdünnen eine

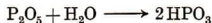
Probe der aufgefundenen Flüssigkeit mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser und prüfen mit Lackmusfarbstoff. Die Flüssigkeit reagiert stark sauer. Sie heißt Salpetersäure. Bei mäßiger Erwärmung reagiert der Kalisalpeter (KNO_3) mit der Schwefelsäure (H_2SO_4) nach der Gleichung



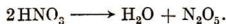
Die schwerflüchtige Schwefelsäure verdrängt die Salpetersäure aus ihrem Salz [§ 9, (7)]. Das in der Retorte zurückbleibende saure Kaliumsulfat (Kaliumhydrogensulfat KHSO_4) setzt sich bei stärkerem Erhitzen mit weiterem Salpeter um und geht in das neutrale Kaliumsulfat über:



Die Formel HNO_3 der Salpetersäure entspricht der Formel der Phosphorsäure HPO_3 , die sich von dem Anhydrid P_2O_5 (Phosphorpentoxyd) herleitet:



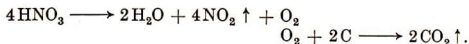
[I; § 25, (4)]. Durch stark wasserentziehende Mittel kann aus der reinen Salpetersäure HNO_3 das Anhydrid N_2O_5 (Stickstoffpentoxyd) als fester Stoff hergestellt werden:



Das Stickstoffpentoxyd ist jedoch unbeständig und zerfällt bereits bei Zimmertemperatur unter Sauerstoffabgabe.

Die Salpetersäure HNO_3 kann aus ihren Salzen, den Nitraten, durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden.

- (3) Die in Versuch 142 dargestellte Salpetersäure ist eine hochkonzentrierte, fast wasserfreie Säure. Wir geben einige Kubikzentimeter in ein Reagenzglas und werfen ein kleines Stück glimmende Holzkohle auf die Säure. Die Kohle verbrennt unter hellem Aufglühen, wobei sich aus der Säure braune Dämpfe entwickeln. Die wasserfreie Salpetersäure gibt leicht Sauerstoff ab. Dabei bildet sich ein braunes Gas der Zusammensetzung NO_2 , das Stickstoffdioxid:



Die hochkonzentrierte Salpetersäure ist wegen der leichten Sauerstoffabgabe ein feuergefährlicher Stoff. Wird sie mit leicht entflammaren Stoffen (Stroh, Holzwolle) zusammengebracht, so besteht die Gefahr der Selbstentzündung.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit mit der Wichte 1,52 und dem Siedepunkt 84°C . Sie wird unter Licht- oder Wärmeeinwirkung teilweise zersetzt. Das dabei gebildete braune Stickstoffdioxid (NO_2) bleibt in der Säure gelöst und färbt sie je nach der Konzentration gelb bis rotbraun. Diese Lösung, aus der an der Luft braune Dämpfe entweichen, heißt *rote, rauchende Salpetersäure*. Als konzentrierte Salpetersäure bezeichnet man eine etwa 69%ige Säure (Wichte 1,41; Siedepunkt 122°C). Sie ist eine stark ätzende Säure, die organische Gewebe zerstört und auf der Haut gelbe, nicht abwaschbare Flecke oder sogar Wunden erzeugt.

Diese gelben Flecke entstehen dadurch, daß die Salpetersäure auf die Eiweißstoffe einwirkt. Die Reaktion kann als Erkennungsreaktion für Eiweißstoffe dienen [§ 46, (3)].

- (4) Wir untersuchen weitere Eigenschaften der Salpetersäure. Für die folgenden Versuche wird die in Versuch 142 dargestellte konzentrierte Salpetersäure mit der 8- bis 10fachen Menge Wasser verdünnt.

Versuch 145 Wir übergießen Magnesiumspäne mit dieser stark verdünnten Säure. Das Metall wird unter Wasserstoffentwicklung zu Magnesiumnitrat aufgelöst:

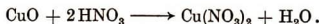


Versuch 146 Die gleiche stark verdünnte Salpetersäure wirkt, wie andere Säuren, auf blankes Kupferblech nicht ein.

Versuch 147 Wir geben zu einigen Kubikzentimetern der verdünnten Salpetersäure, die mit etwas Lackmusfarbstoff versetzt werden, tropfenweise Kalilauge bis zur Neutralisation. Aus der Flüssigkeit scheiden sich beim langsamen Eindunsten die nadelförmigen Kristalle von Kalisalpet (Kaliumnitrat) ab:



Versuch 148 Wir gießen einige Kubikzentimeter der verdünnten Salpetersäure auf schwarzes Kupferoxyd (CuO). Bei schwachem Erwärmen bildet sich eine blaue Lösung von Kupfernitrat:



(5) In einem Reagenzglas geben wir auf Magnesiumspäne und in einem anderen Glas auf ein Stück blankes Kupferblech einige Kubikzentimeter konzentrierte oder nur wenig verdünnte (z. B. 50%ige) Salpetersäure. In beiden Fällen entwickeln

sich über der Flüssigkeit braune Dämpfe von Stickstoffdioxid (NO_2), die aus dem Glas entweichen. (Vorsicht! Man vermeide, das Gas einzuatmen. Es ist ein gefährliches Lungengift!) Das blanke Kupferblech wird von der Säure zu blauem Kupfernitrat gelöst.

Vorsicht!

Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird Kupfer, das zu den edlen Metallen zählt, nicht von Säuren angegriffen. Wir wissen aber auch (vgl. Versuch 144), daß die konzentrierte Salpetersäure leicht Sauerstoff abgibt. Dabei entsteht das braune Stickstoffdioxid, das sich auch bildet, wenn wir konzentrierte Salpetersäure auf Kupfer gießen. Wir vermuten daher, daß die stark oxydierende Salpetersäure das Kupfer zunächst in Kupferoxyd überführt, das dann von weiterer Säure in das Salz umgewandelt wird. Um die Einwirkung der Salpetersäure auf Kupfer näher zu untersuchen, wiederholen wir den letzten Versuch mit der in Abb. 107 dargestellten Versuchsanordnung.

Auf Kupferblechstücke oder -späne, die in einem Kolben unter Wasser liegen, lassen wir aus einem Trichter langsam konzentrierte Salpetersäure tropfen. Der Stopfen des Kolbens ist ferner mit einem Ableitungsrohr versehen, das in eine pneumatische Wanne unter einen wassergefüllten Zylinder führt. Wenn die über dem Metall entstehende verdünnte Salpetersäure die geeignete

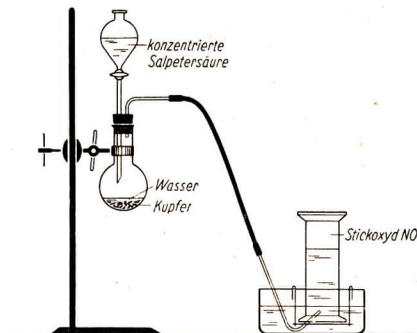
**Versuch 151**

Abb. 107: Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer.

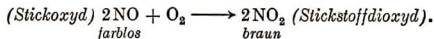
Man läßt konzentrierte Salpetersäure auf Kupferblechstücke, die unter Wasser liegen, tropfen, bis eine Reaktion einsetzt. Der Kolben füllt sich zunächst mit einem braunen Gas (Stickstoffdioxid NO_2). In dem Zylinder der pneumatischen Wanne wird farbloses Stickoxyd (NO) aufgefangen. In dem Kolben entsteht eine blaue Lösung von Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).

Konzentration erreicht hat, setzt eine Gasentwicklung ein. Der Kolben füllt sich mit braunen Dämpfen, die später nahezu farblos werden. In dem Zylinder wird von Anfang an ein farbloses Gas aufgefangen. Das Kupfer wird aufgelöst. Aus der im Gefäß zurückbleibenden blauen Lösung kristallisiert beim Eindunsten blaues Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) aus.

Wir untersuchen das pneumatisch aufgefangene farblose Gas. Dazu leiten wir (6) in einen in der Wanne stehenden Zylinder, der zur Hälfte mit dem Gas gefüllt ist, von unten her etwas Sauerstoff ein. Der Gasinhalt des Zylinders färbt sich sofort braun, wird aber nach kurzer Zeit wieder farblos, während gleichzeitig das Sperrwasser in dem Zylinder hochsteigt. Das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer entstehende farblose Gas verbindet sich mit Sauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid (NO_2). Es muß also selbst

Versuch 152

weniger Sauerstoff als das Stickstoffdioxidgas enthalten. Seine Formel ist NO und sein Name Stickoxyd:



Versuch 153 Wir nehmen einen anderen zur Hälfte mit dem farblosen Gas gefüllten Zylinder, mit einer Glasplatte verschlossen, aus der Wanne und lassen das Wasser bis auf einen geringen Rest ausfließen. Sobald Luft auf das farblose Stickoxyd einwirkt, entsteht wieder braunes Stickstoffdioxid. Wir schütteln das braune Gas kräftig mit dem im Zylinder verbliebenen Wasser. Das Gas wird schnell farblos, und wir bemerken einen starken Unterdruck im Zylinder. Wird der umgekehrt gehaltene Zylinder unter Wasser geöffnet, so stürzt dieses springbrunnenartig in das Gefäß hinein. Bei nochmaliger Sauerstoff- oder Luftzugabe färbt sich das Gas von neuem braun, löst sich in Wasser auf und wird wieder farblos. Wir nehmen den Zylinder, mit einer Glasplatte verschlossen, aus der Wanne, stellen ihn aufrecht auf den Tisch und entfernen die Platte. Der farblose Gasrest entweicht als braunes Stickstoffdioxid in die Luft. (Vorsicht, nicht einatmen!)

Versuch 154 Wir prüfen die Flüssigkeit in dem Zylinder mit violetter Lackmus. Sie reagiert stark sauer und besitzt alle Eigenschaften einer verdünnten Salpetersäure, wie durch die Einwirkung auf Metalle (Mg, Versuch 145), Metalloxyd (CuO, Versuch 148) und Basen (KOH, Versuch 147) festgestellt werden kann. Wir stellen die Ergebnisse der letzten Versuche 150 bis 154 noch einmal zusammen:

1. Während die stark verdünnte Salpetersäure Kupfer nicht angreift, oxydiert die wenig verdünnte Säure das Metall. Dabei wird die Salpetersäure selbst zu farblosem Stickoxydgas reduziert. Das als Zwischenprodukt gebildete Kupferoxyd (CuO) wird von der Säure gleichzeitig zu blauem Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) aufgelöst (Versuch 151).

2. Das farblose Stickoxydgas (NO) verbindet sich mit reinem Sauerstoff oder mit Luftsauerstoff sofort zu braunem Stickstoffdioxid (NO_2) (Versuch 152 und 153).

3. Das braune Stickstoffdioxid wird von Wasser schnell aufgelöst (Versuch 153). Dabei entsteht zum Teil wieder das farblose Stickoxyd und außerdem Salpetersäure (Versuch 154).

Die Gesamtreaktion kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:



Das hierbei entstehende farblose Stickoxyd geht, wenn Sauerstoff oder Luft hinzutritt, von neuem in braunes Stickstoffdioxid über, das sich in gleicher Weise mit Wasser zu Salpetersäure umsetzt. Damit ist die in Versuch 153 beobachtete Wiederholung des Vorgangs erklärt.

Die in den Versuchen 152 bis 154 beobachteten Reaktionen und Eigenschaften der Oxyde des Stickstoffs sind für die Stickstoffchemie von grundlegender Bedeutung:

Farbloses Stickoxyd (NO) verbindet sich mit Sauerstoff (Luft) zu braunem Stickstoffdioxid (NO_2). Das Stickstoffdioxid bildet mit Wasser Salpetersäure (HNO_3).

Stickoxydgase sind, worauf bereits hingewiesen worden ist, sehr giftig und rufen gefährliche Verätzungen in der Lunge hervor. Diese Gase dürfen nicht direkt eingeatmet werden oder in merklichen Mengen in den Arbeitsraum entweichen. (Abzug!)

In gleicher Weise wie auf das Kupfer wirkt wenig verdünnte beziehungsweise konzentrierte Salpetersäure auf die noch edleren Metalle Quecksilber und Silber ein. Die Säure oxydiert auch diese Metalle und wird dabei selbst zu Stickoxyd reduziert. Die Metalloxyde werden gleichzeitig von weiterer Säure zu Quecksilbernitrats beziehungsweise Silbernitrat aufgelöst. Das Silbernitrat (AgNO_3) ist uns als Mittel zum Nachweis für Chloride bekannt [I; § 36, (10)]. Das Edelmetall Gold wird auch von sehr konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen. Aus Gold-Silber-Legierungen kann man daher das Silber mit Salpetersäure herauslösen und von dem Gold *scheiden*. Die Salpetersäure wird deshalb auch *Scheidewasser* genannt.

Gold wird von einem Gemisch aus 1 Rt konzentrierter Salpetersäure mit 3 Rt konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Dieses Säuregemisch wird als *Königswasser* bezeichnet. Seine Wirkung beruht darauf, daß die Salpetersäure die Salzsäure oxydiert ($4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2$). Das so entstehende elementare Chlor greift auch die edelsten Metalle Gold und Platin an und führt sie in lösliche Chloride über [I; § 36 (4); II; § 11 (4)].

Wir fassen die Beobachtungen über das Verhalten der Salpetersäure gegenüber (9) Metallen zusammen:

Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt auf unedle Metalle, wie jede andere Säure, unter Wasserstoffentwicklung und Salzbildung ein (Versuch 145). Edle Metalle werden von stark verdünnter Salpetersäure nicht beeinflusst (Versuch 146). Mit steigender Säurekonzentration tritt die oxydierende Wirkung der Salpetersäure immer mehr hervor. Statt der Wasserstoffentwicklung setzt die Bildung von Stickoxyd beziehungsweise Stickstoffdioxid ein (Versuch 149). Infolge der Oxydationswirkung werden auch edle Metalle von konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von Stickoxydgas in die Nitrats übergeführt (Versuch 150, 151).

§ 37. Ammoniak

(1) Die Darstellung von Ammoniakgas aus Salmiakgeist; Löslichkeit in Wasser — (2) Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des Ammoniaks durch Analyse und Synthese — (3) Die chemischen Gleichungen der Versuche

Bei der Destillation der Steinkohle in den Gaswerken und Kokereien wird als wichtiges Nebenprodukt das Ammoniakwasser gewonnen [§ 22, (3)]. Das Ammoniakwasser ist unter dem Namen *Salmiakgeist* bekannt. Der scharfe, zu Tränen reizende Geruch dieser Flüssigkeit zeigt an, daß ständig ein Gas aus ihr entweicht. Dieses Gas heißt Ammoniak.

Um das Ammoniakgas zu untersuchen, erhitzen wir einige Kubikzentimeter konzentrierten Salmiakgeist vorsichtig mit kleiner Flamme in einem Kolben, der

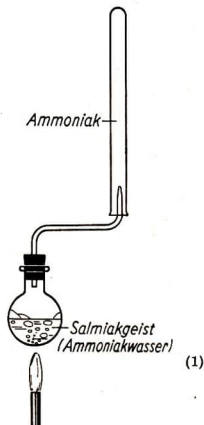


Abb. 108: Entwicklung von Ammoniak aus Salmiakgeist. Erhitzt man Salmiakgeist, so entweicht Ammoniakgas, das in einem Glasrohr durch Luftverdrängung aufgefangen wird. Ammoniak ist leichter als Luft.

Versuch 155

durch einen Stopfen mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen Ableitungsrohr verschlossen ist. Dieses wird von unten her in ein längeres, umgekehrt gehaltenes, einseitig geschlossenes Glasrohr (oder Reagenzglas) geführt (Abb. 108). Aus der erhitzten Flüssigkeit entweicht das scharf riechende Gas und sammelt sich, da es leichter als Luft ist, in dem Rohr an. Nach einiger Zeit verschließen wir das Rohr mit dem Daumen und halten die Mündung in eine Schale mit Wasser, das mit Phenolphthalein versetzt ist [I; § 26, (1)]. Gibt man die Öffnung unter Wasser frei, so dringen zunächst langsam einige Kubikzentimeter Wasser ein, die sich intensiv rot färben. Wir verschließen das Rohr wieder, schütteln kurz um und öffnen erneut unter Wasser. Jetzt stürzt weiteres Wasser springbrunnenartig in das Rohr und füllt es fast vollständig. Beim Schütteln hat sich das Ammoniakgas bereits zum größten Teil in dem eingedrungenen Wasser gelöst. Dadurch entsteht ein beträchtlicher Unterdruck, der weiteres Wasser in das Rohr saugt. Wir erhalten als erstes Ergebnis:

Das stechend riechende Ammoniakgas löst sich leicht in Wasser. 1 Rt Wasser von 20° C kann rund 700 Rt Ammoniakgas aufnehmen. Die Lösung des Ammoniaks in Wasser reagiert basisch. 1 Liter Ammoniakgas wiegt 0,77 g (bei 0° C und 760 mm Qu.-S.).

- (2) Wir untersuchen die chemische Zusammensetzung des Ammoniaks. Zu diesem Zweck halten wir zunächst über das Ableitungsrohr des Ammoniakentwicklungsgefäßes (Abb. 108) eine Flamme. Die Flamme entzündet das Ammoniakgas. Es erlischt aber sofort wieder, wenn die Zündflamme entfernt wird.

Versuch 157 Wir füllen einen mit der Öffnung nach unten gehaltenen Standzylinder durch Luftverdrängung mit Ammoniakgas und verschließen ihn mit einer Glasplatte. Auf diesen Zylinder wird ein gleichgroßer mit Sauerstoff gefüllter Zylinder gesetzt. Die Verschlussplatten werden entfernt und die beiden Gase durch mehrmaliges Umschwenken gut vermischt. Wir halten über die Öffnung eines mit dem Ammoniak-Sauerstoff-Gemisch gefüllten Zylinders eine Flamme. Das Gemisch brennt schnell mit gelblicher Flamme ab. Die Innenwand des Zylinders überzieht sich mit einer Wasserhaut. Diese Beobachtung zeigt: Ammoniak ist eine wasserstoffhaltige Verbindung.

Versuch 158 Um die anderen Bestandteile der Verbindung Ammoniak zu ermitteln, versuchen wir, den Wasserstoff des Ammoniaks an Sauerstoff zu binden. Wir trocknen das durch Erhitzen von Salmiakgeist dargestellte Ammoniakgas, indem wir es durch ein mit Natronkalk beschicktes U-Rohr strömen lassen. Dann leiten wir es durch ein schwerschmelzbares Glasrohr über erhitztes Kupferoxyd (CuO) (Abb. 109). Von dem Rohr führt eine Ableitung in eine pneumatische Wanne unter einen wassergefüllten Zylinder. Das schwarze Kupferoxyd wird zu rotem, metallischem Kupfer reduziert. Hinter dem Kupfer setzen sich Wassertropfen in dem Rohr ab. In dem Zylinder sammelt sich ein farbloses Gas an, das wir nach der Prüfung mit einer brennenden Kerze und Kalkwasser (Versuch 136) als Stickstoff erkennen. Der Versuch zeigt, daß im Ammoniak die Elemente Wasserstoff und Stickstoff enthalten sind.

Versuch 159 Um zu entscheiden, ob das Ammoniak nur die beiden Elemente Stickstoff und Wasserstoff enthält, versuchen wir, das Gas synthetisch aus diesen beiden Elementen

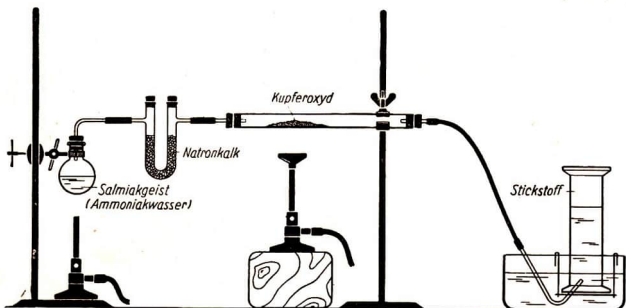


Abb. 109: Zersetzung von Ammoniak durch Kupferoxyd.

Ammoniakgas, das aus erwärmtem Salmiakgeist entweicht, wird mit Natronkalk getrocknet und über erhitztes Kupferoxyd geleitet. Der Wasserstoff des Ammoniaks verbindet sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Wasser. In dem Zylinder der pneumatischen Wanne wird Stickstoff aufgefangen. (Reaktionsgleichung: $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} \rightarrow 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$).

ten herzustellen. Wir füllen pneumatisch einige Kubikzentimeter Stickstoff in ein einseitig geschlossenes Glasrohr mit eingeschmolzenen Platinelektroden (wie es bei der quantitativen Synthese des Wassers benutzt wurde, Versuch 3, Abb. 2). Wir verwenden hierzu den in Versuch 135 durch Verbrennung von Phosphor in einem abgeschlossenen Luftvolumen erhaltenen Luftstickstoff. Als Sperrflüssigkeit dient Wasser, das mit etwas Phenolphthalein versetzt ist. Danach leiten wir ebenfalls durch Wasserverdrängung die dreifache Raummengung Wasserstoff in das Rohr und erzeugen mit Hilfe eines Induktionsapparates elektrische Funken zwischen den eingeschmolzenen Platindrähten. Nach einigen Minuten ist an der Oberfläche des Sperrwassers eine Rotfärbung zu beobachten, welche die Bildung von Ammoniak anzeigt.

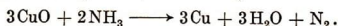
Aus der Analyse (Versuch 158) und der Synthese (Versuch 159) folgt: Ammoniak ist eine Verbindung der Elemente Stickstoff und Wasserstoff.

Die quantitative Analyse, die wir erst später durchführen können, ergibt für das Ammoniak die Formel NH_3 .

Wir können nun die chemischen Gleichungen für die in den letzten Versuchen (3) beobachteten Umsetzungen aufstellen. Wird ein Gemisch von Ammoniakgas mit Sauerstoff entzündet, so verbrennt es zu Wasser und Stickstoff (Versuch 157):



Ammoniakgas reduziert erhitztes Kupferoxyd zu Kupfer und wird dabei selbst zu Wasser und Stickstoff oxydiert (Versuch 158):



Die Synthese des Ammoniaks (Versuch 159) verläuft nach der Gleichung



§ 33. Ammoniumverbindungen

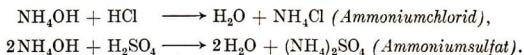
(1) *Die Ammoniumbase* — (2) *Die Neutralisation der Ammoniumbase; Ammoniumsalze* — (3) *Salmiak* — (4) *Die Hitzespaltung einiger Ammoniumsalze* — (5) *Die Einwirkung starker Basen auf Ammoniumverbindungen*

- Versuch 160** (1) Wir halten feuchtes rotes Lackmuspapier über eine offene Flasche mit Ammoniakwasser. Der Lackmusfarbstoff wird blau gefärbt. Das aus der Lösung entweichende Ammoniakgas löst sich in dem feuchten Papier zu einer Base. Auch der Versuch 155 zeigte, daß bei der Auflösung von Ammoniakgas in Wasser eine Base entsteht. Allen Basen ist die Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) gemeinsam, welche die basische Reaktion (Blaufärbung von Lackmus, Rötung von Phenolphthalein) bewirkt [I; § 23, (5) (6); § 24, (6)]. Wenn sich Ammoniak in Wasser auflöst, so müssen sich also beide Stoffe miteinander chemisch umsetzen. Dabei entsteht eine Verbindung, welche die für eine Base kennzeichnende Hydroxylgruppe enthält:



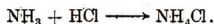
In der Ammoniakbase ist die OH-Gruppe nicht wie in den bisher bekannten Basen (NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [I; §§ 23, 24]) an ein Metallatom, sondern an die Atomgruppe NH_4 gebunden. Diese Atomgruppe existiert nicht für sich allein, sondern nur in Verbindungen und verhält sich dabei wie ein einwertiges Metallatom. Die NH_4 -Gruppe wird Ammonium-Gruppe genannt. Die Base NH_4OH heißt Ammoniumhydroxyd (Ammoniumbase).

- Versuch 161** (2) Wir geben zu je einigen Kubikzentimetern verdünnter Ammoniumbase, die mit einem Indikator (Lackmus) versetzt ist, tropfenweise Salzsäure und in einem zweiten Versuch Schwefelsäure bis zur Neutralisation. Beim Eindunsten kristallisieren aus den neutralen Lösungen Salze aus:



Die Zusammensetzung der Salze zeigt, daß die Ammoniumgruppe an Stelle von Metallen mit Säureresten Salze bilden kann. Die durch Neutralisation des Ammoniumhydroxyds entstehenden Salze heißen Ammoniumsalze (Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; Ammoniumchlorid NH_4Cl). Ammoniumchlorid wird auch Salmiak genannt (nicht zu verwechseln mit *Salmiakgeist*, der Handelsbezeichnung für die wäßrige Lösung des Ammoniakgases).

- Versuch 162** (3) Wir füllen einen Standzylinder durch Luftverdrängung mit Ammoniakgas (nach Versuch 155, Abb. 108) und verschließen ihn mit einer Glasplatte. In einen gleichgroßen, aufrechtstehenden Zylinder wird Chlorwasserstoffgas eingeleitet, das man durch vorsichtiges Erhitzen von konzentrierter Salzsäure erhält [I; § 34, (3) (4)]. Dieser ebenfalls mit einer Glasplatte bedeckte Zylinder wird auf den mit Ammoniak gefüllten Zylinder gesetzt (Mündung auf Mündung). Dann werden die Verschußplatten weggezogen. In dem Doppelzylinder entsteht ein dichter, weißer Rauch, der sich nach einiger Zeit an der Wandung als weißer Beschlag absetzt. Die beiden Gase haben sich zu festem Ammoniumchlorid verbunden:



Die Zylinder haften fest aneinander, da durch die Vereinigung der beiden gasförmigen Stoffe zu dem festen Salz ein Unterdruck entsteht. Der Versuch zeigt: Das Salz Ammoniumchlorid (*Salmiak*) kann unmittelbar aus Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas (*Salzsäuregas*) gebildet werden.

Der weiße Salmiakrauch, der beim Zusammentreffen von gasförmigem Ammoniak und Chlorwasserstoff entsteht, wird oft benutzt, um das eine Gas mit Hilfe des anderen zu erkennen und nachzuweisen. Hält man beispielsweise einen mit konzentrierter Salzsäure benetzten Glasstab über eine offene Flasche mit Ammoniakwasser, so entsteht an dem Glasstab weißer Salmiakrauch. Das gleiche beobachtet man, wenn umgekehrt ein mit Ammoniakwasser befeuchteter Glasstab über ein offenes Gefäß mit Salzsäure gehalten wird.

Versuch 163

In einem Reagenzglas, an dessen Innenwand ein langer angefeuchteter Streifen von rotem Lackmuspapier haftet und dessen Mündung lose mit einem Wattebausch verstopft ist, werden einige Körnchen Ammoniumchlorid (*Salmiak*) mit kleiner Flamme erhitzt. Das Salz sublimiert, das heißt, es verdampft, ohne vorher zu schmelzen. Der Dampf setzt sich an den kühleren Teilen des Glases als weiße Kruste wieder ab. Gleichzeitig färbt sich das rote Lackmuspapier zunächst blau. Wir halten einen in konzentrierte Salzsäure getauchten Glasstab vor den Wattebausch und beobachten die Bildung von weißem Salmiakrauch. Wenn wir weiter erhitzen, so färbt sich der gebläute Lackmusstreifen vom Boden des Glases her wieder rot. Das beim Erwärmen sublimierende Ammoniumchlorid wird zum Teil chemisch in Ammoniak- und Salzsäuregas zersetzt:

(4)

Versuch 164



Das leichter flüchtige Ammoniak strömt zuerst zur Mündung des Glases, färbt dabei das feuchte Lackmuspapier blau und läßt sich außerhalb des Glases mit Salzsäure als Salmiakrauch nachweisen. Das schwerer flüchtige Chlorwasserstoffgas steigt erst bei stärkerem Erwärmen nach oben und bewirkt die von unten her einsetzende Rotfärbung des Lackmuspapiers.

Der *Lötstein*, mit dem der kupferne LötKolben beim Löten gereinigt wird, besteht aus Ammoniumchlorid. Wir erhitzen einen kupfernen LötKolben oder einen dicken Kupferdraht in der Flamme zum Glühen. Das Kupfer überzieht sich dabei mit einer Schicht von schwarzem Kupferoxyd (CuO). Wird das heiße Metall auf einem Salmiakbrocken gerieben, so erhält es wieder die blanke Farbe des Kupfers. Der Salmiak wird bei der Berührung mit dem heißen Metall in Ammoniak- und Salzsäuregas zersetzt. Die oberflächliche Kupferoxydschicht wird von dem Salzsäuregas in Kupferchlorid übergeführt:

Versuch 165



Das Kupferchlorid verdampft in der Hitze. Das blanke, reine Kupfer wird sichtbar.

Wir richten, wie im Versuch 164, ein Reagenzglas her und erhitzen eine kleine Menge Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zunächst mit kleiner Flamme. Das Salz *zerknistert* und schmilzt danach. Gleichzeitig wird das rote Lackmuspapier blau gefärbt. In der Nähe der Mündung setzen sich Wassertropfen ab. Erhitzt man die

Versuch 166

Schmelze weiter, so wird das blaugefärbte Papier wieder gerötet. Auch das Ammoniumsulfat wird in der Hitze chemisch zersetzt:



Das leichter flüchtige Ammoniak färbt zunächst das feuchte Lackmuspapier blau, während das nachströmende Schwefeltrioxyd das Lackmuspapier wieder rötet, weil sich Schwefelsäure gebildet hat.

Versuch 167 Während das Ammoniumchlorid und das Ammoniumsulfat geruchlose Salze sind, riecht das Ammoniumcarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ deutlich nach Ammoniak. Wir erhitzen etwas Ammoniumcarbonat in einem horizontal gehaltenen Reagenzglas. In der Nähe der Mündung setzen sich Wassertröpfchen ab. An einem in konzentrierte Salzsäure getauchten Glasstab, der vor die Öffnung des Glases gehalten wird, bildet sich dichter Salmiakrauch (Nachweis von Ammoniak). Vor die Mündung des Reagenzglases halten wir ein Becherglas mit einigen Kubikzentimetern Kalkwasser und schwenken es einige Male um. Das Kalkwasser wird getrübt (Nachweis von Kohlendioxyd). Das feste Ammoniumcarbonat wird beim Erhitzen vollständig in gasförmige Zersetzungsprodukte umgewandelt:



Ammoniumcarbonat wird als Zusatz zu Backpulver verwendet.

Die Versuche 165 bis 167 zeigen:

Die Ammoniumsalze der Salzsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure werden beim Erhitzen in Ammoniakgas und in die betreffende Säure gespalten.

Versuch 168 (5) Wir versetzen in verschiedenen Prüfgläsern je einige Kubikzentimeter verschiedener Ammoniumsalzlösungen mit starker Natronlauge und erwärmen. Aus allen Ammoniumsalzlösungen entweicht Ammoniakgas. Es ist durch den Geruch oder durch den Salmiakrauch erkennbar, der sich an einem mit Salzsäure benetzten Glasstab bildet, den wir über die Lösungen halten.



Versuch 169 Wir verreiben Proben verschiedener Ammoniumsalze einzeln in der Reibschale mit festem Calciumhydroxyd (Ätzkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Bei allen Ammoniumverbindungen macht sich ein scharfer Ammoniakgeruch bemerkbar.



Wir erkennen aus den Versuchen 168 und 169:

Schwerflüchtige Basen (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) verdrängen die leichtflüchtige Ammoniumbase aus ihren Salzen.

Diese Umsetzungen mit starken Basen dienen zum analytischen Nachweis von Ammoniumverbindungen. Die Einwirkung der schwerflüchtigen Basen auf die leichtflüchtige Ammoniumbase entspricht dem Verhalten von schwerflüchtigen Säuren (z. B. H_2SO_4), die leichter flüchtige Säuren (z. B. HCl , HNO_3 , H_2CO_3) aus ihren Salzen verdrängen [I; § 37, (2); II; § 36, (2); § 14, (4)].

§ 39. Die technische Darstellung und Verwendung des Ammoniaks

(1) Die technische Darstellung der Ausgangsstoffe für die Ammoniaksynthese aus den Rohstoffen Luft und Wasser — (2) Die Hochdrucksynthese des Ammoniaks nach Haber-Bosch — (3) Ammoniak aus Gaswasser — (4) Die Verarbeitung des Ammoniaks zu Ammoniumsulfat — (5) Die katalytische Oxydation des Ammoniaks — (6) Die technische Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniak

Ammoniak wird in der chemischen Großindustrie in großen Mengen erzeugt. Es wird hauptsächlich zur Produktion von Düngemitteln und zur Herstellung von Salpetersäure verwendet.

In der modernen Stickstoffindustrie wird Ammoniak synthetisch aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff unter Anwendung hoher Drücke und bei Gegenwart von Katalysatoren hergestellt. Als Rohstoffe für die Elemente Stickstoff und Wasserstoff stehen die Luft und das Wasser in unbeschränktem Umfang zur Verfügung. (1)

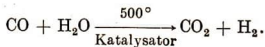
Die Darstellung der reinen Ausgangsstoffe Stickstoff und Wasserstoff nimmt einen breiten Raum des gesamten Verfahrens ein. Zunächst wird die Luft mit glühendem Koks zu Generatorgas umgesetzt [§ 23, (1) (2)]:



Gleichzeitig leitet man Wasserdampf über hochoerhitzten Koks und erzeugt Wassergas [§ 23, (3) (4) (5)]:

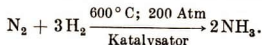


Generatorgas und Wassergas werden in einem bestimmten Verhältnis miteinander gemischt und zunächst sorgfältig von Schwefelwasserstoff, der aus dem Schwefelgehalt der Kohle stammt, befreit. Das aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxyd bestehende Mischgas wird unter gleichzeitiger Zufuhr von Wasserdampf bei 500° C über eisenoxydhaltige Katalysatoren geleitet. Dabei setzt sich das Kohlenmonoxyd mit dem Wasserdampf um. Es entstehen Kohlendioxyd und weiterer Wasserstoff:



Um aus dem Gasmisch, das jetzt aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd besteht, das Kohlendioxyd zu entfernen, muß man das Gemisch unter einem Druck von 25 Atm durch Wasser pressen. Dabei wird das Kohlendioxyd von dem Wasser gelöst, und das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch ist für die Synthese vorbereitet.

Die eigentliche Ammoniaksynthese wird in starkwandigen Stahlzylindern von etwa 12 m Länge und 1 m Durchmesser, den *Kontaktöfen*, vorgenommen. In ihnen wird das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch unter dem hohen Druck von 200 Atm und bei einer Temperatur von 600° C über geeignete Katalysatoren geleitet (Abb. 110). Dabei werden etwa 8% des Gasmisches zu Ammoniak verbunden:



Das gebildete Ammoniakgas wird aus dem Gemisch durch Wasser herausgelöst. Der Rest des unverbundenen Stickstoffs und Wasserstoffs strömt zusammen mit frischen Gasen erneut durch die Kontaktöfen über den Katalysator.

Die Hochdrucksynthese des Ammoniaks, die an Rohstoffen außer Luft und Wasser noch Kohle erfordert, wurde von den deutschen Chemikern und Ingenieuren Haber und Bosch zu Beginn dieses Jahrhunderts entwickelt. Das Verfahren wird vor allem in dem Leunawerk Walter Ulbricht in Leuna bei Merseburg angewandt.

- (3) Bedeutende Mengen von Ammoniak werden ferner aus dem Gaswasser (Ammoniakwasser) der Gaswerke und Kokereien technisch gewonnen [§ 22, (3)]. Erhitzt man dieses Gaswasser mit einer Aufschlämmung von Ätzkalk in Wasser (*Kalkmilch*, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), so entweicht das gelöste beziehungsweise gebundene Ammoniak als Gas [§ 38, (5)].

Das Ammoniak wird in Stahlflaschen transportiert, in denen es unter Druck verflüssigt ist, oder in Form einer 25- bis 35%igen wäßrigen Lösung, die als *konzentriertes Ammoniak* bezeichnet wird.

- (4) Der größte Teil des synthetisch erzeugten und des bei der Entgasung der Kohle gewonnenen Ammoniaks wird zu Stickstoffdüngemitteln weiterverarbeitet, von denen das Ammoniumsulfat $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ das wichtigste ist. Ammoniumsulfat kann durch Neutralisation der Ammoniumbase NH_4OH (Ammoniakwasser) mit Schwefelsäure hergestellt werden. Dieses Verfahren würde große Mengen von Schwefelsäure erfordern, die für sich besonders produziert werden müssen [§ 10]. In diesem Fall aber soll nur der Säurerest der Schwefelsäure, die SO_4 -Gruppe, an die Ammoniumgruppe gebunden werden. Man verwendet daher als Ausgangsstoff für die SO_4 -Gruppe nicht die Schwefelsäure selbst, sondern das Calciumsulfat, das in der Natur als Gips oder Anhydrit vorkommt und in großen Mengen verfügbar ist [§ 9, (11)].

Zur Herstellung von Ammoniumsulfat wird feingemahlener Gips mit Wasser zu einem Brei angerührt. In Druckkesseln werden in den Gipsbrei Kohlendioxyd-

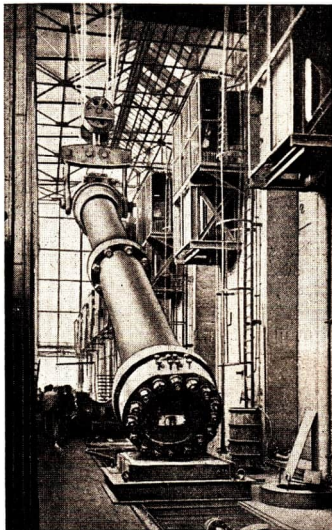
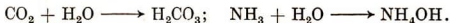


Abb. 110: Ammoniaksynthesefofen aus dem Leunawerk Walter Ulbricht.

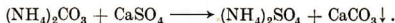
und Ammoniakgas eingeleitet. Diese beiden Gase bilden mit Wasser zunächst Kohlensäure und Ammoniumbase:



Aus Kohlensäure und Ammoniumbase bildet sich das Salz Ammoniumcarbonat:



Das in der Lösung befindliche Ammoniumcarbonat setzt sich mit dem wenig-löslichen Calciumsulfat um:



Dabei fällt das sehr schwer lösliche Calciumcarbonat aus, während das Ammoniumsulfat in der Lösung bleibt. Der Calciumcarbonatniederschlag wird durch Filtrieren von der Lösung abgetrennt, die dann eingedampft wird.

Wir stellen ein Gemisch von Luft und Ammoniakgas her, indem wir einen Luftstrom durch ein mit Ammoniakwasser gefülltes Reagenzglas saugen (Abb. 111). Die mit Ammoniakgas beladene Luft wird durch ein schwerschmelzbares Glasrohr über einen Bausch Platinasbest, der als Katalysator dient, geleitet. Wir erhitzen (5) **Versuch 170**

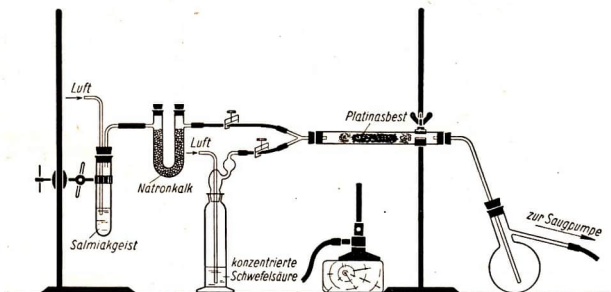
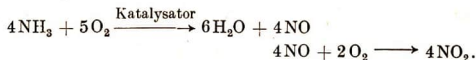


Abb. 111: Katalytische Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyd (Ammoniakverbrennung).

Ein Gemisch der beiden Gase Ammoniak und Luft, die durch Natronkalk bzw. konzentrierte Schwefelsäure getrocknet werden, wird über erhitzten Platinasbest gesaugt. Das Ammoniak verbrennt an dem Katalysator zu Stickoxyd (NO). Dieses verbindet sich mit weiterem Luftsauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid (NO₂), das in dem Kolben hinter dem Katalysatorrohr beobachtet wird.

den Platinasbest, bis er hell aufglüht. Der Katalysator glüht dann in dem Gasstrom weiter, auch wenn er nicht von außen erhitzt wird. Es muß also eine chemische Reaktion in dem Katalysator stattfinden, bei der Wärme frei wird. In dem Kolben hinter dem Platinasbestrohr sammelt sich ein braunes Gas an, das wir an der Farbe und am Geruch als Stickstoffdioxid (NO₂) erkennen. Gleichzeitig scheiden sich Flüssigkeitströpfchen in dem Kolben ab. An dem erhitzten Katalysator setzt sich das Ammoniakgas mit dem Luftsauerstoff

zu Wasser und Stickoxyd um, das sich mit weiterem Sauerstoff zu braunem Stickstoffdioxyd verbindet:



Wir spülen den mit Stickstoffdioxyd angefüllten Kolben mit wenig Wasser aus. Die Flüssigkeit reagiert stark sauer und besitzt den eigenartigen Geruch der Salpetersäure. Das durch die Verbrennung von Ammoniakgas entstehende Stickstoffdioxyd verbindet sich mit Wasser zu Salpetersäure [§ 36, (6)].

- (6) Die in Versuch 170 beobachtete katalytische Oxydation des Ammoniaks wird zur technischen Herstellung reiner Salpetersäure verwendet. Ein Gemisch von 1 Rt Ammoniak mit 10 bis 13 Rt Luft wird über feine Netze aus Platin geleitet. An dem auf 600° C erhitzten Katalysator verbrennt das Ammoniak in kurzer Zeit praktisch vollständig zu Stickoxyd, das weiter zu Stickstoffdioxyd oxydiert wird und mit Wasser Salpetersäure bildet. An Stelle des Platinkatalysators wird auch ein Gemisch aus Eisenoxyd mit einem Zusatz an Wismutoxyd verwendet. Konzentrierte Salpetersäure wird vor allem zur Darstellung von Arzneimitteln und Zwischenprodukten der Farbstoffindustrie verwendet. Die weniger konzentrierte und verdünnte Säure dient zur Herstellung von Nitrat-Düngemitteln und von Sicherheitssprengstoffen, die vor allem im Bergbau gebraucht werden.

§ 40. Die Ernährung der Pflanze; Düngung und Düngemittel

(1) *Problemstellung* — (2) *Die Aufbauelemente der Pflanze* — (3) *Notwendigkeit der Mineraldüngung* — (4) *Stickstoffdüngemittel* — (5) *Kalidüngemittel* — (6) *Phosphordüngemittel* — (7) *Die Mineraldüngerproduktion im Fünfjahrplan*

- (1) Wir wissen, daß die Pflanzen für ein gutes Wachstum bestimmte Stoffe benötigen, die sie aus ihrer Umgebung nehmen und in ihrem Organismus chemisch umsetzen. Es ist, besonders für die Ertragssteigerungen unserer Landwirtschaft, wichtig, diese chemischen Umsetzungen genau zu kennen. An der Erforschung dieser Probleme waren zahlreiche Wissenschaftler, darunter auch viele Chemiker, beteiligt. Einer der ersten war Justus von Liebig (1803 bis 1873).
- (2) Durch zahlreiche Analysen veraschter Pflanzen ermittelte er zunächst die Art und Menge der chemischen Grundstoffe, aus denen der Pflanzenkörper aufgebaut ist. Er fand im wesentlichen die folgenden 10 Grundstoffe: Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Kalium, Magnesium, Calcium und Eisen als unentbehrlich für das Gedeihen des pflanzlichen Organismus. Bereits Liebig hatte erkannt, daß der Kohlenstoff der zahlreichen vom Pflanzenorganismus aufgebauten Kohlenstoffverbindungen (Stärke, Zucker, Eiweiß, Fette) rein mengenmäßig nicht aus den Humusstoffen des Bodens stammen kann. Die Pflanze nimmt den Kohlenstoff aus der Luft in Form von Kohlendioxyd (CO_2) auf, das zu 0,03 bis 0,04% in der Luft enthalten ist [§ 13, (5)]. Mit Hilfe des grünen Blattfarbstoffes, des Chlorophylls, baut die Pflanze unter der Einwirkung des Sonnenlichts aus dem Kohlendioxyd der Luft und dem aus dem Boden aufgenommenen Wasser Verbindungen auf, die als Kohlenhydrate bezeichnet werden. Diese Stoffe enthalten außer Kohlenstoff die Elemente Wasser-

stoff und Sauerstoff, und zwar kommen, wie beim Wasser, auf je ein Atom Sauerstoff immer zwei Atome Wasserstoff [§ 41, (3)]. Den Stickstoff benötigt die Pflanze zum Aufbau der Eiweißstoffe [§ 46, (2)]. Schwefel und Phosphor sind ebenfalls in den meisten Eiweißstoffen enthalten, jedoch in viel geringerer Menge als der Stickstoff. Vor allem enthalten die Samen Verbindungen von hohem Phosphorgehalt. Das Magnesium ist ein wesentlicher Bestandteil des Chlorophylls.

Die Elemente Kalium, Calcium und Eisen sind für die Entwicklung des pflanzlichen Organismus unentbehrlich. Sie werden beim Aufbau und bei der chemischen Umwandlung der verschiedenen Verbindungen in der Pflanze benötigt.

Mit Ausnahme des Kohlenstoffs, der von der Pflanze als Kohlendioxyd aus der Luft aufgenommen wird, werden alle diese Grundstoffe mit den Wurzeln dem Erdboden entnommen. Der Acker muß, wenn die Pflanze gedeihen soll, genügend lösliche Verbindungen dieser Elemente enthalten. Die Elemente Schwefel, Eisen und oft auch Magnesium sind meist in ausreichendem Maße im Boden vorhanden. Wenn wir die Ernteerträge erhöhen wollen, so müssen wir insbesondere Stickstoff, Phosphor, Kalium und Calcium dem Boden wieder zuführen. Der Stallung allein reicht dazu nicht aus. Er wird durch Mineraldünger ergänzt. (3)

Stickstoffdüngemittel werden in Form von Ammoniumsalzen oder Nitraten gestreut. Das wichtigste zur Düngung verwendete Ammoniumsalz ist das Ammoniumsulfat. Seine industrielle Gewinnung ist bereits besprochen worden [§ 39, (4)]. (4)

Die aus dem synthetischen Ammoniak erzeugte Salpetersäure [§ 39, (6)] wird zum großen Teil zu Nitratdünger verarbeitet. Durch Umsetzung mit Natronlauge erhält man den Luftstickstoff-Natronsalpeter (NaNO_3) mit rund 15% Stickstoff. Er ist dem natürlichen Natronsalpeter (*Chilesalpeter*) gleichwertig. Wird die Salpetersäure an Kalk gebunden, so entsteht der Kalksalpeter ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) mit 12 bis 13% Stickstoff. Ein besonders wirksamer Stickstoffdünger ist der Ammonsalpeter (NH_4NO_3). Dieses Salz wird jedoch wegen seiner großen Zerfließlichkeit nicht allein, sondern gemischt mit Kalk, Kalisalzen oder Ammoniumsulfat verwendet (*Ammonsalpetermischdünger*).

Als Rohstoffe für Kalidüngemittel dienen die Kalisalze, die in den Salzlagern meist über dem Steinsalz (NaCl) liegen [I; § 38, (5)]. Die wichtigsten Kalisalze sind der Sylvin (KCl), der Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$) und der Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4$). Sie können, insbesondere für leichte Böden, ohne weitere Behandlung als Düngesalz verwendet werden. Für weite Transporte und für den Export werden die Kalisalze aufbereitet und konzentriert. (5)

Als Rohstoffe für Phosphordüngemittel dienen die Mineralien Phosphorit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) und Apatit, ein chlor- und fluorhaltiges Calciumphosphat. Von beiden Mineralien besitzt Deutschland nur kleine Lagerstätten (Lahntal). Das in den Rohstoffen enthaltene Calciumphosphat ist sehr schwer wasserlöslich. Es kann deshalb von den Pflanzen nicht unmittelbar aufgenommen werden. Durch Einwirkung von Schwefelsäure kann das schwerlösliche neutrale Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in das leichter lösliche saure Calciumphosphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ übergeführt werden: (6)



Dieser Vorgang wird industriell ausgeführt. Das Gemisch aus saurem Calciumphosphat und Calciumsulfat wird Superphosphat genannt. Seine Herstellung erfordert große Mengen an Schwefelsäure.

Als Glüh- oder Thermophosphate bezeichnet man die löslichen Phosphorverbindungen, die durch Glühen oder Schmelzen von Phosphormineralien mit verschiedenen Zuschlägen, vor allem mit Natrium- und Kalisalzen, industriell hergestellt werden. Unter ihnen ist das Natrium-Calciumphosphat besonders wichtig. Durch Forschungsarbeiten, die im Rahmen des Fünfjahrplans durchgeführt werden, gelang es, Phosphormineralien bereits bei tieferen Temperaturen als bisher mit Abfallsalzen der Kaliindustrie aufzuschließen. Dadurch kann die Schwefelsäure, die für die Herstellung von Superphosphat notwendig ist, zu anderen Zwecken verwendet werden. Je Tonne Phosphorsäure werden durch dieses Verfahren zwei Tonnen Schwefelkies, der zum großen Teil importiert werden muß, eingespart. Gleichzeitig werden je Tonne Phosphorsäure 2,8 Tonnen Kaliumsulfat oder 2,3 Tonnen Natriumsulfat für die Verwendung in der Landwirtschaft, in der Industrie oder für den Export zur Verfügung gestellt. Das Verfahren liefert Magnesiumphosphate mit 19 bis 22% Phosphorsäure. Das neue Düngemittel fällt als körnige, granuliert Masse ab und wird in dieser Form auf den Acker gestreut. Die Düngewirkung ist gegenüber dem pulverförmig verabfolgten Mineräldünger wesentlich verbessert. Der körnige Magnesiumphosphatdünger ist besonders günstig für Böden mit Magnesiummangel.

- (7) Die Produktion von Mineräldüngern, die eine wichtige Voraussetzung für die Erreichung hoher Hektarerträge ist, wird im Rahmen des Fünfjahrplans bedeutend gesteigert. Die Düngemittelversorgung für unsere Landwirtschaft wird 1955 bei Stickstoffdünger 124% des Standes von 1950 und bei Phosphordünger 163% des Standes von 1950 betragen.

Stoffe des Pflanzen- und Tierkörpers

§41. Zucker

(1) *Rohrzucker und Rübenzucker* — (2) *Technische Gewinnung des Zuckers* — (3) *Chemische Zusammensetzung des Rohrzuckers* — (4) *Weitere Zuckerarten* — (5) *Einfach- und Zweifachzucker* — (6) *Erkennungsreaktion der Einfachzucker* — (7) *Aufspaltung des Rohrzuckers in Traubenzucker und Fruchtzucker*

Der als Nahrungs- und Genußmittel verbrauchte Zucker heißt auch Rohr- (1) zucker. Er wurde ursprünglich nur aus dem Zuckerrohr, einer in den Tropen wachsenden Pflanze, hergestellt. Bei uns wird dieser Zucker aus der Zuckerrübe gewonnen, die etwa 12 bis 18% Zucker enthält. Rübenzucker und Rohrzucker sind chemisch die gleichen Stoffe.

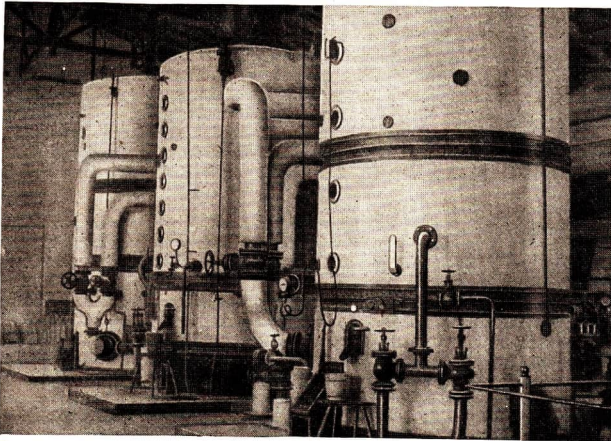


Abb. 112: Zweite Kochanlage der volkseigenen Zuckerfabrik Thoringswerder bei Wriezen.
In dieser Kochanlage wird der Dicksaft bis zur Kristallisation gekocht.

- (2) In den Zuckerfabriken werden die Zuckerrüben nach dem Waschen fein geschnitzelt und mit warmem Wasser ausgelaugt. Der so gewonnene *Dünnsaft* enthält außer Zucker noch Farbstoffe, Salze und organische Säuren. Diese Beimenungen werden durch Zusatz von 2 bis 3% gelöschtem Kalk zum größten Teil als unlösliche Calciumverbindungen abgeschieden. Der überschüssige Kalk wird durch Einleiten von Kohlendioxyd als Calciumcarbonat wieder ausgefällt. Der gereinigte Dünnsaft wird zum *Dicksaft* eingedampft. Dies geschieht in großen geschlossenen Behältern unter vermindertem Druck. Dadurch wird die Siedetemperatur niedrig gehalten. Der Dicksaft wird so lange verkocht, bis beim Erkalten Zucker auskristallisiert (Abb. 112), der in Zentrifugen von der Flüssigkeit (*Mutterlauge*) abgeschleudert wird. Der so erhaltene Zucker ist durch anhaftenden Sirup noch braun gefärbt. Er wird durch Abspülen mit reiner Zuckerlösung oder durch nochmaliges Lösen und Kristallisieren gereinigt (*raffiniert*). Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Eindampfen eine zweite Kristallisation von weniger reinem Zucker. Der flüssige Rückstand, die *Melasse*, die noch Zucker und andere organische Verbindungen enthält, wird, meist gemengt mit Rübenschnitzeln, als wertvolles Viehfutter verwendet oder nach einem modernen Verfahren zu Alkohol vergoren. Die Zuckerindustrie gehört zu unseren wichtigsten Industrien. Der Gesamtertrag an Zuckerrüben wird bis 1955 gegenüber dem Ertrag von 1950 um 19,5% auf 119,5% gesteigert werden. Dadurch kann die Produktion an Zucker wesentlich erhöht werden.

Versuch 171a (3) Wir erhitzen einige Gramm Rohrzucker in einem Reagenzglas vorsichtig mit kleiner Flamme. Bei 160° C entsteht eine zunächst hellgelbe Schmelze, die sich allmählich gelbbraun färbt und *Karamelzucker* genannt wird (200° C). Gleichzeitig setzen sich Wassertropfen im oberen Teil des Glases ab. Bei weiterem stärkerem Erhitzen wird die Masse dunkel- und schließlich schwarzbraun. Es setzt eine Zersetzungsdestillation des Zuckers ein. Aus dem Glase entweichen brenzlig riechende Gase und Dämpfe, die sich entzünden lassen und mit leuchtender Flamme verbrennen. In einem darübergehaltenen trockenen Becherglas erkennen wir einen Wasserbeschlag. Als Glührückstand bleibt Kohlenstoff (*Zuckerkohle*) zurück. Der Versuch zeigt, daß in dem Rohrzucker die Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, und das Element Kohlenstoff enthalten sind.

Versuch 171b Wir übergießen in einer Porzellanschale einige Gramm Zucker mit konzentrierter Schwefelsäure. Der Zucker quillt auf und wird schwarz. Die Masse wird nach einiger Zeit mehrmals mit Wasser durchgespült. Der Rückstand wird getrocknet. Man erhält sehr reinen schwarzen Kohlenstoff. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse des letzten Versuchs, daß die Zuckermoleküle aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut sind. Die konzentrierte Schwefelsäure, die uns als stark hygroskopische Flüssigkeit bekannt ist (§ 9, (2)), zerstört Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, indem sie diese Elemente in Form von Wasser bindet. Die quantitative Analyse ergibt für den Rohrzucker die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. In den Zuckermolekülen sind außer Kohlenstoff nur die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar in dem gleichen Verhältnis wie in den Molekülen des Wassers, enthalten (2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff). Der Zucker ist also ein Kohlenhydrat.

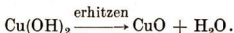
Neben dem Rohrzucker kennt man noch eine Reihe anderer Zuckerarten. In (4)
vielen süßen Früchten und im Honig kommen der Traubenzucker und der
Fruchtzucker vor. Die Moleküle dieser beiden Zucker, deren Geschmack weniger
süß ist als der des Rohrzuckers, haben die gleiche Summenformel $C_6H_{12}O_6$. In
der Milch der Säugetiere ist der Milchzucker enthalten. Seine Summenformel ist
gleich der des Rohrzuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Traubenzucker und Fruchtzucker haben die Summenformel $C_6H_{12}O_6$. Rohrzucker (5)
und Milchzucker haben die Summenformel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Anzahl der Atome in
den Molekülen des Rohrzuckers und des Milchzuckers ist gleich der Summe der
Atome von zwei Molekülen Traubenzucker oder Fruchtzucker abzüglich eines
Moleküls Wasser (H_2O). Man bezeichnet deshalb den Traubenzucker und den
Fruchtzucker als Einfachzucker, Rohrzucker und Milchzucker als Zweifach-
zucker.

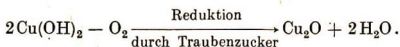
Wir geben zu 3 bis 5 cm³ verdünnter Natronlauge einige Tropfen Kupfer- (6)
sulfatlösung. Es entsteht ein hellblauer, gallertartiger Niederschlag von Kupfer- Versuch 172
hydroxyd:



Beim Erhitzen wird das blaue Kupferhydroxyd in schwarzes Kupferoxyd um-
gewandelt:



Wir geben wieder zu 3 bis 5 cm³ Natronlauge einige Tropfen Kupfersulfat- Versuch 173
lösung und setzen ferner 2 bis 3 cm³ einer 10%igen Traubenzuckerlösung
hinzu. Beim Erwärmen färbt sich der blaue Niederschlag von Kupferhydroxyd
zunächst gelb und geht dann bei weiterem Erhitzen in rotes Kupfer(I)oxyd (Cu_2O)
über [§ 2, (2)]. Bei Gegenwart von Traubenzucker entsteht aus dem Kupfer-
hydroxyd ($Cu(OH)_2$) nicht wie im Versuch 172 das schwarze Kupfer(II)oxyd (CuO),
sondern das Oxyd des einwertigen Kupfers, das rote Kupfer(I)oxyd Cu_2O . Trau-
benzucker wirkt in der Hitze reduzierend auf das Kupferhydroxyd
ein:

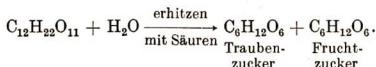


Auch der in den Früchten außer dem Traubenzucker enthaltene Fruchtzucker
wirkt reduzierend auf Kupfer(II)hydroxyd. Die Reduktion von Kupfer-
hydroxyd zu rotem Kupfer(I)oxyd dient als Erkennungs- und Nach-
weisreaktion für Einfachzucker.

In dem Versuch 173 wurde die Zuckerlösung zu ausgefälltem Kupferhydroxyd
gegeben. In dieser Form wird die Reaktion als *Trommersche Probe* bezeichnet.
Läßt man eine Kupfersulfatlösung in ein Gemisch von Natronlauge mit der
Lösung eines Salzes der Weinsäure eintropfen, so wird das Kupferhydroxyd nicht
ausgefällt. Es bleibt gelöst. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine tiefblaue Farbe an.
Erwärmt man diese Lösung mit der Lösung eines Einfachzuckers, so wird rotes
Kupfer(I)oxyd ausgefällt. Diese besonders empfindliche Ausführung wird in der
Praxis häufig verwendet und als die *Fehlingsche Probe* bezeichnet.

Für den Gebrauch im Laboratorium stellt man sich eine Kupfersulfatlösung (7 g
kristallisiertes $CuSO_4$ auf 100 g H_2O) und eine Lösung von 20 g Ätznatron ($Na(OH)$)

- Versuch 174** mit 30 g Seignettesalz (weinsaures Kalium-Natrium) in 100 g Wasser her. Beide Lösungen werden getrennt aufbewahrt. Man gibt in ein Reagenzglas von beiden Lösungen gleiche Teile (2 bis 4 cm³) zusammen. Das dabei zunächst entstehende hellblaue Kupferhydroxyd wird beim Umschütteln sofort zu einer tiefblauen Flüssigkeit aufgelöst. Zu dieser *Fehlingschen Lösung* gibt man die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit und erwärmt. Bei Anwesenheit von Trauben- oder Fruchtzucker fällt rotes Kupfer(I)oxyd aus.
- Versuch 175** Dasselbe Ergebnis erhalten wir, wenn wir statt der Traubenzuckerlösung einen wäßrigen Auszug getrockneter Früchte verwenden.
- Versuch 176** Wir gießen 1 bis 2 cm³ einer 10%igen Rohrzuckerlösung in *Fehlingsche Lösung* und erwärmen. Die tiefblaue Flüssigkeit bleibt unverändert. Ein Niederschlag von rotem Kupfer(I)oxyd ist nicht zu beobachten. Rohrzucker reduziert Fehlingsche Lösung nicht.
- Versuch 177** Wir geben zu 5 cm³ einer 10%igen Rohrzuckerlösung einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure und erhitzen die Flüssigkeit einige Minuten lang im Reagenzglas zum Sieden. Die saure Lösung wird danach mit Natronlauge versetzt, bis sie alkalisch reagiert. Wir gießen nun eine Probe (2 bis 3 cm³) dieser Flüssigkeit in *Fehlingsche Lösung* (8 bis 10 cm³) und erwärmen. Es tritt eine Ausfällung von rotem Kupfer(I)oxyd ein.
Der Rohrzucker (Zweifachzucker) wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in Einfachzucker aufgespalten, welche die Fehlingsche Lösung reduzieren. Die quantitative Untersuchung ergibt, daß ein Molekül Rohrzucker unter Wasseraufnahme in je ein Molekül Traubenzucker und Fruchtzucker zerlegt wird:



Die Säuren wirken bei diesem Abbauprozess des Rohrzuckers als Katalysatoren.

§42. Stärke

(1) *Vorkommen, Gewinnung und Verwertung der Stärke* — (2) *Nachweis der Stärke* — (3) *Zusammensetzung und Formel* — (4) *Katalytische Aufspaltung der Stärke in Zucker* — (5) *Assimilation; Aufbau und Abbau der Stärke im Pflanzen- und Tierkörper*

- Versuch 178** (1) Wir schneiden von einer frisch durchschnittenen Kartoffel mit einer Rasierklinge senkrecht zur Schale eine kleine, mög-

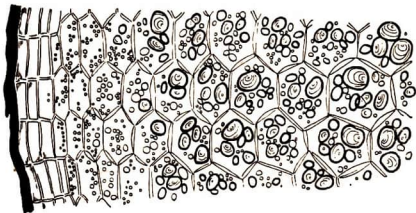


Abb.113: Kartoffelzellen mit Stärkekörnern (Dünnschnitt in 200facher Vergrößerung).

Auf die Schale folgen die stärkearmen Zellen an der Schale und schließlich die stärkereichen Zellen.

lichst dünne Scheibe ab und betrachten sie unter dem Mikroskop (Abb. 113). In den einzelnen Zellen sind durchscheinende, meist eiförmige und muschelartig gezeichnete Körperchen eingelagert. Diese Gebilde sind die Stärkekörner der Kartoffel.

Wir legen einige Weizen-, Gersten- und Maiskörner, ferner eine Bohne einige Stunden lang in Wasser und stellen von den erweichten Samen Dünnschnitte mit einer Rasierklinge her, die wir, mit Glycerin benetzt, unter dem Mikroskop betrachten. Wir erkennen bei allen Präparaten in den Zellen Stärkekörner, die sich durch ihre verschiedene Form und Zeichnung unterscheiden. Jede Pflanzenart erzeugt ihre eigene Stärkeart. **Versuch 179**

Will man die in den Zellen eingeschlossenen Stärkekörner für sich allein erhalten, so muß man die Zellwände zerreißen. Preßt man zerriebene Kartoffeln durch ein Tuch aus, so scheidet sich in der durchgelaufenen trüben Flüssigkeit die Stärke als Bodensatz ab. Industriell wird die Kartoffelstärke gewonnen, indem man einen Brei von rohen Kartoffeln mit Wasser auswäscht und die Flüssigkeit, die *Stärkemilch*, durch Siebe ablaufen läßt. Beim Mahlen der Getreidekörner werden die Zellwände ebenfalls mechanisch zerstört. Auch durch Kochen (Kartoffeln, Hülsenfrüchte) werden die Zellwände gesprengt, so daß die darin eingeschlossenen Stärkekörner frei werden. Im Haushalt werden vor allem Kartoffelstärke (zum Dicken von Soßen und Speisen), Weizenstärke (zum Stärken der Wäsche) und Maisstärke (*Maizena*) verwendet. **Versuch 180**

Wir bringen einen Tropfen verdünnte Jodtinktur auf die frische Schnittfläche (2) einer rohen Kartoffel. An den benetzten Stellen tritt sofort eine Blaufärbung auf¹⁾. Alle Stärkearten werden durch Jod blau gefärbt. Jod dient deswegen als Erkennungsmittel für Stärke. **Versuch 181**

Wir schütteln etwas Kartoffelstärke (etwa 1 g) im Reagenzglas mit Wasser. Die Stärke löst sich nicht auf. Gießt man die Aufschlämmung in 100 cm³ siedendes Wasser, so bildet sich ein Kleister. Die Stärkekörner quellen in heißem Wasser infolge Wasseraufnahme. Der abgekühlte Stärkekleister wird durch Zugabe einiger Tropfen Jodtinktur gebläut. Beim Erwärmen wird die Masse farblos. Nach dem Abkühlen jedoch tritt die Blaufärbung wieder hervor. **Versuch 182**

Wir erhitzen etwas trockene Stärke im Reagenzglas. Die Stärke verkohlt. An der Wand des Glases entsteht ein Wasserbeschlag. Der Versuch zeigt, daß die Stärke die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält. **Versuch 183**

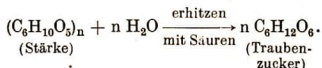
Die quantitative Untersuchung, die wir hier nicht ausführen können, ergibt für die Stärke die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Diese Formel besagt, daß die Moleküle der Stärke aus einer gewissen meist sehr großen Zahl (n) von Teilmolekülen aufgebaut sind, deren jedes die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ hat. Die Größe der einzelnen Stärkemoleküle ist nicht einheitlich. **Versuch 184**

Wir erhitzen einige Gramm Stärke in einer Porzellanschale vorsichtig mit kleiner Flamme. Die Stärke wandelt sich in eine gelbe, klebrige Masse um, die wasser- **Versuch 185**

1) Jod ist in seinem Verhalten ein dem Chlor ähnliches Element. Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur glänzende, schwarzgraue Schuppen, die in Alkohol mit brauner Farbe löslich sind. Die alkoholische Jodlösung wird Jodtinktur genannt.

löslich ist und Dextrin genannt wird. Dextrin ist einer der Hauptbestandteile der Brotrinde.

Versuch 186 Wir schlämmen 5 g Kartoffelstärke in wenig Wasser auf und gießen sie in ein Becherglas mit 50 cm³ siedendem Wasser. Den dabei entstehenden dicken Kleister versetzen wir mit 3 bis 5 cm³ verdünnter Salzsäure und erhitzen weiter unter ständigem Umrühren. Nach kurzer Zeit wird der Kleister dünnflüssig. Die Flüssigkeit wird etwa eine halbe Stunde lang siedend gehalten. Wir prüfen die abgekühlte Lösung mit Jodtinktur; es tritt keine Blaufärbung ein. Die Stärke hat sich also durch Kochen mit Säure chemisch verändert. Wir neutralisieren einige Kubikzentimeter der Flüssigkeit mit Natronlauge und führen damit die *Fehlingsche* oder *Trommersche Probe* aus [§ 41, (6)]. Es fällt rotes Kupfer(I)oxyd aus. Die Stärkemoleküle werden durch längeres Erhitzen mit verdünnten Säuren, die hierbei als Katalysator wirken, unter Wasseraufnahme in Traubenzuckermoleküle zerlegt:



In der Industrie wird Stärke in Druckkesseln mit stark verdünnter Salzsäure gekocht. Man erhält auf diese Weise den *Stärkezucker*.

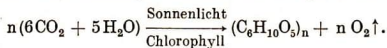
Versuch 187 Brot, das längere Zeit im Munde gekaut und gut eingespeichelt wird, schmeckt süß. Wir versetzen Stärkekleister mit Speichel und erwärmen ihn dann 15 Minuten im Wasserbad auf etwa 40° C. Der Kleister wird dünnflüssig. Wir geben dazu 2 bis 3 cm³ Fehlingsche Lösung. Beim Erwärmen wird rotes Kupfer(I)oxyd abgeschieden. Die Stärke ist durch den Speichel katalytisch in Zucker umgewandelt worden:

Die beiden letzten Versuche zeigen:

Die unlösliche Stärke kann durch Katalysatoren zu löslichem Traubenzucker abgebaut werden. Als Katalysatoren wirken verdünnte Säuren und gewisse Stoffe des pflanzlichen und tierischen Organismus, die als Fermente oder Enzyme bezeichnet werden.

Das im Mundspeichel wirksame stärkeespaltende Ferment heißt Ptyalin.

- (5) Die grünen Pflanzenteile bauen unter der Einwirkung von Sonnenlicht aus Kohlendioxyd und Wasser das Kohlenhydrat Stärke auf und geben dabei Sauerstoff ab:



Dieser Vorgang wird als Kohlensäureassimilation bezeichnet.

Die in den grünen Blättern gebildete Stärke wird von der Pflanze in die Wurzeln, Knollen und Samen befördert, wo sie in Form von Stärkekörnern gespeichert wird. Für den Transport muß die unlösliche Stärke, die in diesem Zustand die Zellwände nicht durchdringen kann, vorübergehend durch Fermente des Pflanzenkörpers in lösliche Zucker umgewandelt werden. Die Pflanzenstärke gelangt mit der Nahrung in den Tierkörper. Auch dieser kann die Stoffe nur in gelöster Form verwerten und transportieren. Der tierische Organismus baut die aufgenommene Stärke, ebenfalls katalytisch mit Hilfe von Fermenten, zu löslichem, transportfähigem Zucker ab.

§ 43. Zellulose

(1) *Vorkommen der Zellulose* — (2) *Die Herstellung des reinen Zellstoffs* — (3) *Die chemische Zusammensetzung der Zellulose* — (4) *Holzverzuckerung* — (5) *Papierfabrikation* — (6) *Kunstseide und Zellwolle*

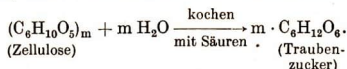
Die Wände der Pflanzenzellen bestehen in der Hauptsache aus einem festen, (1)
elastischen Stoff, der Zellstoff oder Zellulose genannt wird. Verholzte Pflanzenteile enthalten bis zu 50% Zellstoff. Baumwolle, Leinen, Holunder- und Sonnenblumenmark sind fast reine Zellulose.

Für die Herstellung von reinem Zellstoff dient vor allem das Holz als Ausgangsmaterial. (2)
Das Stammholz wird zunächst sorgfältig geschält und in feine Späne zerhackt. Diese werden in großen Kesseln (bis zu 300 m³) mit einer wäßrigen Lösung von Calciumhydrogensulfid (Ca(HSO₃)₂) unter geringem Druck (2 bis 4 Atm) 16 bis 24 Stunden gekocht. Dabei werden aus dem Holz alle Stoffe herausgelöst mit Ausnahme der Zellulose, die als lockere Faser zurückbleibt.

Watte und Filtrierpapier sind praktisch reiner Zellstoff. Wir legen ein ausgebreitetes Blatt Filtrierpapier sehr kurze Zeit (5 bis 10 Sekunden) in eine Schale mit (3)
konzentrierter Schwefelsäure und spülen dann das Papier in einer anderen Schale mehrmals mit Wasser aus. Das lockere Filtrierpapier ist durch diese Behandlung zu festem *Pergamentpapier* geworden, das in trockenem Zustand schwer zerreibbar und fettundurchlässig ist. Das so künstlich hergestellte Pergamentpapier wird von Jodtinktur blau gefärbt. Das ursprüngliche Filtrierpapier gibt die Jodreaktion nicht. Diese Beobachtung weist darauf hin, daß Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Zellulose und der Stärke bestehen. **Versuch 188**

Wir lassen in einer Reibschale mehrere Minuten lang auf Filtrierpapierschnitzel (4)
einige Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure einwirken und zerreiben sie dann. Die braun gewordene Masse wird mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt, etwa 15 Minuten gekocht und dann mit Natronlauge neutralisiert. Wir geben 2 bis 3 cm³ der Flüssigkeit zu Fehlingscher Lösung. Beim Erwärmen wird rotes Kupfer(I)oxyd abgeschieden. Die Lösung enthält Traubenzucker. Diese Beobachtung weist auf einen engen Zusammenhang der Zellulose mit den Zuckern hin. **Versuch 189**

Die quantitative Analyse ergibt, daß die Zellulose ein Kohlenhydrat von der Formel (C₆H₁₀O₅)_m ist. m ist eine Zahl von der Größenordnung 2000 bis 3000. Die Moleküle der Zellulose werden durch Kochen mit verdünnten Säuren, die als Katalysator wirken, unter Wasseraufnahme zu Traubenzucker aufgespalten:



Auf diese Weise kann der Zellstoff des Holzes verzuckert werden. Wir verrühren (4)
in einer Reibschale 2 g Sägespäne mit 8 cm³ Wasser und verreiben den Brei mit 8 cm³ konzentrierter Schwefelsäure. Die Masse wird in ein Becherglas gespült, mit 120 cm³ Wasser verdünnt und 5 bis 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Danach wird die Säure mit Natronlauge neutralisiert. Wir erwärmen 2 bis 3 cm³ **Versuch 190**

der Flüssigkeit mit Fehlingscher Lösung. Ein Niederschlag von rotem Kupfer(I)-oxyd läßt auf die Bildung von Zucker schließen.

- (5) Der Zellstoff bildet das Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Papier, Kunstseide und Zellwolle.
Die Hauptmenge der Rohzellulose, die man durch die Einwirkung von Calciumhydrogensulfid auf Holz herstellt, wird in den Papierfabriken weiterverarbeitet. Hier wird der Zellstoff in besonderen Maschinen, den sogenannten *Holländern*, mit Wasser zu einem feinen Faserbrei verrührt. Dieser gelangt auf ein über zwei Walzen laufendes, äußerst feinmaschiges Bronzedrahtgewebe, durch welches das Wasser abläuft. Die Faserschicht wird anschließend zwischen Walzen getrocknet und gepreßt. Das so hergestellte Papier ist porös und nicht tintenfest. Für die meisten Verwendungszwecke wird das Papier geleimt, wodurch die einzelnen Fasern zusammengeklebt werden.
- (6) Die verschiedenen Verfahren, Zellstoff zu Kunstseide und Zellwolle zu verarbeiten, beruhen auf der Löslichkeit der Zellulose in bestimmten Flüssigkeiten. Die in Lösung gebrachte Zellulose wird aus äußerst feinen Düsen in Fällbäder eingespritzt, die das Lösungsmittel unwirksam machen, so daß die Zellulose wieder ausfällt. Dabei entstehen lange Zellulosefädenbündel, die gewaschen und getrocknet und dann aufgespult werden können. Aus diesen seidenartigen, glänzenden Fäden wird die Kunstseide hergestellt. Werden die Fäden nicht aufgespult, sondern in kürzere Stücke zerschnitten, so erhält man ein lockeres Fasergewirr, die Zellwolle. Diese kann wie Wolle oder Baumwolle zu Fäden und Zwirnen verarbeitet werden.

In unserem Fünfjahrplan wird auch die Produktion an Zellstoff und Papier sowie an Kunstseide und Kunstfaser bedeutend gesteigert. Wenn man die Produktion im Jahre 1950 mit 100% bezeichnet, so wird sie 1955 für Zellstoff und Papier 157,3%, für Kunstfaser 148,5% und für Kunstseide 367% betragen. Das bedeutet, daß 1955 insgesamt 126800 t Kunstfaser und 34500 t Kunstseide hergestellt werden.

§ 44. Alkohol

(1) *Gärung von Zuckerlösungen* — (2) *Zusammensetzung und Formel des Alkohols* — (3) *Eigenschaften* — (4) *Technische Gewinnung des Alkohols; Brennerei* — (5) *Weinbereitung* — (6) *Bierbrauerei*

- (1) Eingezuckertes oder eingemachtes Obst und süße Fruchtsäfte beginnen zu gären, wenn man sie längere Zeit an der Luft stehenläßt. Man erkennt das Einsetzen der Gärung an dem charakteristischen Geruch und an der Schaumbildung, die von einer Gasentwicklung herrührt.

Versuch 191 Der Gärungsvorgang kann durch Zusatz von Hefe herbeigeführt werden. Zu einer Lösung von 30 g Traubenzucker in 200 cm³ Brunnenwasser setzen wir 1 g frische Bäckerhefe, die mit wenig Wasser angerührt ist. Die Flüssigkeit wird in einem verschlossenen Kolben bei einer Temperatur von 20 bis 25° C aufbewahrt. Durch den Verschlußstopfen führt ein Gasableitungsrohr in ein Becherglas mit Kalkwasser (Abb. 114). Nach einiger Zeit setzt eine Gasentwicklung ein, und das Kalkwasser wird getrübt. Aus der Flüssigkeit entweicht Kohlendioxyd. Nach 3 bis 5 Tagen ist die Gasentwicklung beendet. Wir filtrieren den Kolbeninhalt.

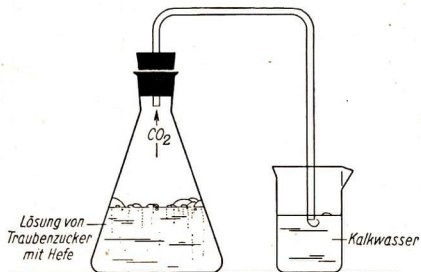


Abb. 114: Alkoholische Gärung einer Zuckerlösung.

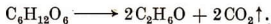
Die mit Hefe versetzte Traubenzuckerlösung gärt. Aus der Flüssigkeit entweicht Kohlendioxyd (CO_2), welches das Kalkwasser in dem Becherglas trübt. Die Lösung, die den süßen Geschmack allmählich verliert, enthält Alkohol, der mit der Versuchsanordnung Abb. 82 abdestilliert werden kann.

Sie wird bereits durch einen darübergehaltenen brennenden Holzspan entzündet und verbrennt mit schwachblauer Flamme. Wir setzen den Tiegel mit dem brennenden Alkohol in einen Standzylinder. An der Innenwand entsteht ein Wasserbeschlag. Wir spülen den Zylinder, wenn der Alkohol verbrannt ist, mit Kalkwasser aus und beobachten eine starke Trübung.

Alkohol verbrennt zu Wasser und Kohlendioxyd. Die quantitative Analyse ergibt, daß der Alkohol außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthält und die Formel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ hat. Die chemische Gleichung für die Verbrennung des Alkohols lautet dann:



Der Gärungsvorgang besteht in einem Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd:



Die Hefe, die aus einzelnen rundlichen Zellen besteht, vermehrt sich in der Zuckerlösung durch Sprossung und Abschnürung. In den Hefezellen ist eine Enzymgruppe, die Zymase, enthalten, die den Zucker katalytisch in Alkohol und Kohlendioxyd zerlegt.

Reiner Alkohol, der auch Weingeist oder Spiritus genannt wird, ist eine (3) farblose, leichtbewegliche und flüchtige Flüssigkeit (Sp. 78°C) von aromatischem Geruch und scharfem Geschmack. Alkohol ist mit Wasser mischbar und stark hygroskopisch. Deshalb ist absoluter, das heißt 100%iger, wasserfreier Alkohol nur sehr schwer herzustellen. Er nimmt sofort Wasserdampf aus der Luft auf. Der handelsübliche Alkohol ist 94 bis 96%ig. Er findet technische und medizinische Verwendung als Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe. Alkohol ist ein Gift. Bereits geringe Mengen wirken betäubend und setzen die körperliche und geistige Leistungsfähigkeit herab. Für den jugendlichen, im Wachstum befind-

Das Filtrat riecht nach Alkohol und schmeckt nicht mehr süß. Wir destillieren aus der Flüssigkeit mit der in Abb. 82 dargestellten Versuchsanordnung etwa 10 cm^3 ab, die zwischen 80 bis 90°C übergehen. Das Destillat, das aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser besteht, riecht angenehm aromatisch und schmeckt scharf und brennend.

Wir gießen 2 bis 3 cm^3 (2) des abdestillierten Alkohols in einen kleinen Porzellantiegel. Die Flüssigkeit ist leicht flüchtig.

Versuch 192

lichen Organismus ist Alkohol in jeder Form schädlich, da er das Nervensystem und die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen Krankheiten nachteilig beeinflusst.

- (4) Technisch wird Alkohol in den Spiritusbrennereien produziert. Als Ausgangsstoff wird hierbei nicht Zucker, sondern die Stärke von Kartoffeln oder Getreide verwendet. Die Stärke muß dann zunächst zu Zucker abgebaut werden (§ 42, (4)). Dies geschieht durch eine Enzymgruppe, die in der keimenden Gerste, dem Malz, enthalten ist und die als Diastase bezeichnet wird. Die Kartoffeln werden gedämpft und zerstampft und dann mit Malz bei 55 bis 60° C vermischt. Verwendet man Getreide, so wird dieses zu einem Schrotbrei zermahlen und dann mit Malz versetzt. Die Kartoffel- beziehungsweise Getreidestärke wird durch die Diastase katalytisch in Zucker umgewandelt. Diese wird dann bei 20 bis 30° C mit Hefe vergoren. Aus der dabei entstehenden verdünnten Alkohollösung wird der Spiritus abdestilliert. Man erhält einen 90- bis 95%igen Alkohol.
- (5) Die alkoholischen Getränke, Weine und Biere, werden ebenfalls durch Vergärung zuckerhaltiger beziehungsweise stärkehaltiger Stoffe hergestellt. Weine entstehen aus den Säften von Trauben oder anderen Früchten. Durch Hefesporen, die sich immer auf den Schalen und in der Luft befinden, geraten die Säfte bald in Gärung. Der in den Früchten enthaltene Zucker wird dadurch fast vollständig in Alkohol (*Weingeist*) umgewandelt.
- (6) Die Rohstoffe der Bierbrauerei sind Gerstenmalz, Hopfen und Wasser. Das grobgeschrotete Malz wird zunächst mit Wasser von 50 bis 65° C angesetzt. Dabei wird die noch in der Gerste enthaltene Stärke von der Diastase fast vollständig verzuckert. Die entstehende Lösung, die *Würze*, wird mit Hopfen aufgekocht und dann nach Zusatz von Hefe bei niederen Temperaturen (5 bis 8° C) vergoren. Das so erhaltene *Jungbier* wird einer Nachgärung unterworfen und ist dann als *Lagerbier* versandfähig.

§ 45. Fette

(1) *Vorkommen der Fette* — (2) *Arten der Fette* — (3) *Löslichkeit* — (4) *Gewinnung der Fette* — (5) *Zusammensetzung der Fette* — (6) *Zersetzung der Fette*

- (1) Die Fette sind wichtige Bestandteile des Pflanzen- und Tierkörpers. In den Pflanzen werden sie vorzugsweise in den Früchten und Samen abgelagert. Die Mehrzahl der fettliefernden Pflanzen ist in warmen Ländern heimisch (Kokospalme, Ölpalme, Olive, Erdnuß). In unserem Klima werden zur Gewinnung von Pflanzenfetten Lein, Raps, Mohn und Sonnenblumen angebaut (*Ölsaaten*). In der Milch ist Fett, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, in Form von kleinen Tröpfchen verteilt.
- (2) Je nach ihrer äußeren Beschaffenheit unterscheidet man feste, halbfeste und flüssige Fette. Von den Tierfetten ist der Talg fest. Schweinefett, Butter und Gänsefett sind halbfest. Flüssige Tierfette sind zum Beispiel der Leber- und der Fischtran und das Knochenöl. Zu den festen Pflanzenfetten gehören das Palm- und das Kokosfett. Flüssige Pflanzenfette sind das Olivenöl, das Erdnußöl, das Leinöl, das Rapsöl, das Sonnenblumenöl und das Mohnöl. Die flüssigen Fette werden allgemein als Öle bezeichnet. Zum Unterschied von den *Mineralölen* (Treiböl, Schmieröl [§ 25]) werden sie auch *fette Öle* genannt.

Wir schütteln in verschiedenen Reagenzgläsern sehr kleine Mengen eines Fettes (z. B. Schmalz, Leinöl) mit folgenden Lösungsmitteln: 1. Wasser, 2. Alkohol, 3. Benzin, 4. Benzol, 5. Schwefelkohlenstoff, 6. Tetrachlorkohlenstoff. (3) **Versuch 193**

Fette sind in Wasser und in Alkohol unlöslich. Sie lösen sich dagegen in den anderen angewandten Flüssigkeiten (3 bis 6).

(Vorsicht beim Umgang mit den feuergefährlichen Flüssigkeiten Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff! Die Flaschen dürfen nicht in der Nähe offener Flammen geöffnet und müssen sofort wieder dicht verschlossen werden. Tetrachlorkohlenstoff ist nicht brennbar und daher ungefährlich.)

Wir zerstoßen 1 bis 2 g Rapskörner in der Reibschale, schütteln sie dann mit 5 cm³ Benzin im Reagenzglas und filtrieren. Läßt man die Flüssigkeit auf einem Uhrglas eindunsten, so bleibt das Rapsöl zurück. **Versuch 194**

Zur Gewinnung der festen Tierfette werden die fetthaltigen Gewebe meist erhitzt, wobei die Fette ausschmelzen. Als Rückstand erhält man die noch fetthaltigen Grieben. Auch durch Lösungsmittel können die Fette herausgezogen (*extrahiert*) werden. Auf diesem Wege können in der Industrie Knochen entfettet werden. Die Pflanzenfette gewinnt man durch Auspressen der zerkleinerten Samen oder Früchte. Die Preßrückstände, die *Ölkuchen*, werden wegen ihres Eiweiß- und Fettgehalts als hochwertiges Viehfutter verwendet. Durch Lösungsmittel können die fetten Öle ausgezogen herausgezogen werden. (4)

Wir verbrennen etwas Fett in einem langstieligen Löffel in einem Standzylinder. An der Wand entsteht ein Wasserbeschlag. Der Zylinder wird mit Kalkwasser ausgespült. Die Trübung zeigt an, daß bei der Verbrennung Kohlendioxyd gebildet wird. (5) **Versuch 195**

Die Fette sind aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut. Jedes Fett besteht aus einem Gemisch mehrerer einander ähnlicher Verbindungen. Die Fette haben daher keinen festen Schmelz- und Siedepunkt.

Werden Fette an der Luft erhitzt, so zersetzen sie sich, im Gegensatz zu den Mineralölen, oberhalb 200° C und verbreiten einen beißenden Geruch. Erhitzt man Fette in verschlossenen Kesseln mit Wasser unter erhöhtem Druck, so werden sie in flüssiges Glycerin und in verschiedene Fettsäuren zerlegt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen sich die Fette allmählich an der Luft. Sie werden *ranzig*. Der dabei auftretende üble Geruch rührt von gewissen Fettsäuren und ihren Umwandlungsprodukten her. Durch Erhitzen kann man ranziges Fett, falls der Vorgang noch nicht zu weit fortgeschritten ist, wieder genießbar machen, da hierbei diese Fettsäuren verflüchtigt werden. (6)

§ 46. Eiweißstoffe

(1) *Vorkommen* — (2) *Zusammensetzung der Eiweißstoffe* — (3) *Farb- und Fällungsreaktionen* — (4) *Aufbau und Abbau von Eiweiß*

Die Bezeichnung Eiweißstoffe leitet sich ursprünglich von der äußeren flüssigen Schicht des Hühnereies ab, dessen wesentlichen Bestandteil man *Eiweiß* nannte. Der Name wurde dann auf zahlreiche, chemisch ähnliche Stoffe übertragen, die im pflanzlichen und tierischen Organismus weit verbreitet sind. (1)

- (2) Wir erhitzen etwas getrocknetes Hühnereiweiß im Reagenzglas. Es verkohlt, wobei sich brenzlige Dämpfe bilden. An den kühleren Teilen der Glaswand entsteht gleichzeitig ein Wasserbeschlag (Nachweis von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff).
- Versuch 196**
- Versuch 197** Wir erwärmen etwas Hühnereiweiß mit Kalilauge im Reagenzglas und halten über die Öffnung feuchtes rotes Lackmuspapier und einen mit konzentrierter Salzsäure benetzten Glasstab. Die Blaufärbung des Lackmusfarbstoffs und die Bildung von Salmiakrauch zeigen an, daß Ammoniak entweicht [§ 39, (3)] (Nachweis von Stickstoff).
- Versuch 198** Wir erwärmen im Reagenzglas etwas getrocknetes Eiweiß mit konzentrierter Natronlauge. Das Eiweiß löst sich zu einer gelben Flüssigkeit auf. Wir bringen einen Tropfen der Lösung auf ein Silberblech oder eine Silbermünze; es entsteht ein braunschwarzer Fleck von Silbersulfid (Ag_2S) [§ 6, (5)] (Nachweis von Schwefel).
- Die Versuche zeigen: Eiweiß enthält die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und manchmal auch Schwefel. In manchen Eiweißarten kommt ferner das Element Phosphor vor.
- Die chemische Zusammensetzung der Eiweißstoffe ist außerordentlich kompliziert und für viele Eiweiße nicht restlos geklärt. Es handelt sich dabei um sehr große Moleküle, deren Molekulargewicht zwischen 16000 und 2000000 liegt.
- (3) Wir geben auf Hühnereiweiß im Reagenzglas einige Tropfen starke Salpetersäure. Das Eiweiß wird gelb gefärbt. Die Gelbfärbung durch Salpetersäure ist kennzeichnend für Eiweißstoffe und kann als Nachweis- und Erkennungsreaktion dienen.
- Versuch 199**
- Versuch 200** Wir tropfen Salpetersäure auf Haare, Wolle (Schafwolle), Horn- und Hautstücke. In allen Fällen zeigt die Gelbfärbung die Anwesenheit von Eiweißstoffen an. Gelangt starke Salpetersäure an die Hände, so entstehen gelbe, nicht abwaschbare Flecke, die von der Umsetzung der Eiweißstoffe der Haut mit der Säure herühren [§ 36, (3)].
- Versuch 201** Wir schütteln im Reagenzglas frisches Hühnereiweiß mit etwa der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser und filtrieren. Das Filtrat wird erhitzt. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, der von Salpetersäure gelb gefärbt wird. Ein Teil der Eiweißstoffe löst sich in Wasser. Beim Erhitzen auf über 70°C gerinnt das in Lösung gegangene Eiweiß und fällt in flockiger Form aus.
- Versuch 202** Die feinen Fetttropfen der Milch sind von einer dünnen Haut von Kasein umgeben. Wir verdünnen einige Kubikzentimeter Magermilch mit der doppelten Menge Wasser und fügen tropfenweise Essigsäure hinzu. Das Kasein gerinnt. Wir filtrieren und versetzen die im Filter zurückbleibenden Flocken mit Salpetersäure. Das Kasein wird gelb gefärbt und erweist sich dadurch als eine Eiweißart. Wir erhitzen das Filtrat, die *Molke*. Es entsteht eine Trübung. Die Flüssigkeit enthält Eiweiß gelöst, das in der Hitze gerinnt und ausfällt.
- Versuch 203** Wir rühren eine zerriebene Kartoffel mit Wasser zu einem Brei an und filtrieren. Beim Erhitzen des Filtrats entsteht eine flockige Ausfällung. Wir filtrieren erneut und prüfen den Rückstand im Filter mit Salpetersäure. Die Gelbfärbung zeigt an, daß die Flocken aus geronnenem Eiweiß bestehen.

Die Versuche 200 bis 203 geben einige Beispiele für die Verbreitung der Eiweißstoffe in pflanzlichen und tierischen Produkten. Es kann darin mit Hilfe der Fällungs- und Farbreaktionen nachgewiesen werden.

Nur die Pflanzen sind imstande, aus nichtorganischen stickstoffhaltigen Verbindungen (Stickstoffdüngemitteln) Eiweiß aufzubauen.

Kohlenhydrate, Fette und Eiweißstoffe werden unter der Bezeichnung organische Nährstoffe zusammengefaßt. Sie bilden die Hauptstoffgruppen der Nahrungsmittel, die der Mensch dem Tier- und Pflanzenreich entnimmt.

Wir haben gesehen, welche großen Aufgaben die Nahrungsmittelchemiker zu lösen haben. Sie erforschen nicht nur die chemische Zusammensetzung unserer Nahrungs- und Genußmittel, sondern sie schaffen auch neue Möglichkeiten, die Produktion zu steigern. Wenn im Jahre 1955 unsere Lebensmittelindustrie ihren Gesamtumfang gegenüber 1950 fast verdoppelt, so gehört dazu auch die Arbeit unserer Nahrungsmittelchemiker. Sie werden dazu beitragen, die industriellen Anlagen auf den höchstmöglichen technischen Stand zu bringen.

Atomgewichte*)

Name	Symbol	Atom- gewicht	Name	Symbol	Atom- gewicht
Aluminium	Al	26,97	Molybdän	Mo	95,95
Arsen	As	74,91	Natrium	Na	22,997
Barium	Ba	137,36	Nickel	Ni	58,69
Blei	Pb	207,21	Phosphor	P	30,98
Brom	Br	79,916	Platin	Pt	195,23
Calcium	Ca	40,08	Quecksilber	Hg	200,61
Chlor	Cl	35,457	Sauerstoff	O	16,000
Chrom	Cr	52,01	Schwefel	S	32,07
Eisen	Fe	55,85	Silber	Ag	107,880
Fluor	F	19,00	Silicium	Si	28,06
Gold	Au	197,2	Stickstoff	N	14,008
Jod	J	126,92	Vanadin	V	50,95
Kalium	K	39,096	Wasserstoff	H	1,008
Kobalt	Co	58,94	Wolfram	W	183,92
Kohlenstoff	C	12,010	Zink	Zn	65,38
Magnesium	Mg	24,32	Zinn	Sn	118,70
Mangan	Mn	54,93			

*) Die Zusammenstellung enthält nur die Elemente, die in den Lehrbüchern für das 7. und 8. Schuljahr erwähnt sind.

Sachwörterverzeichnis

- abbinden 39
 Abfuhrmittel 38
 Abgüsse 38
 Adsorption 54
 Aktivkohle 54–56
 Alabaster 37
 Alaun 38
 Alkohol 172–174
 Altkupfer 140
 aluminieren 145
 Aluminium 134, 143–145
 Aluminiumgrieß 145
 Aluminiumoxyd 143
 Aluminiumsilicat 74, 80, 143
 Aluminiumsulfat 38
 Amethyst 69
 Ammoniak 103–104, 153 bis 162
 Ammoniaksyntheseofen 160
 Ammoniakwasser 153
 Ammoniumcarbonat 158
 Ammoniumchlorid 156, 157
 Ammoniumhydroxyd 156 bis 158, 160
 Ammoniumsulfat 41, 42, 154
 Ammoniumverbindungen 156–158
 Ammonsalpeter 163
 Analyse 5
 Anhydride 31, 37, 38
 Anthracenöl 120
 Apatit 163
 Arsen 40
 Asphalt 119
 Assimilation 170
 Atom 12
 Atomgewicht 13, 14
 Ätzkalk 89, 158
 Ätznatron 51

 Bänke 72
 Bariumsulfat 35, 38

 Bauxit 143
 Beize (Färberei) 38
 Beizen (Getreide) 38
 Benzin 114–118, 121–122, 175
 Benzol 55–56, 103, 114–118, 175
 Bergiusverfahren 120–121
 Bergkristall 69
 Bessemerbirne 130
 Beton 91–92
 Blattaluminium 144
 Blei 142–143
 Bleichen (Schwefel) 29
 Bleiglanz 24, 25, 142
 Bleiglätte 10, 11, 79
 Bleikammern 143
 Bleioxyd 10, 11, 81
 Bleipapier 26
 Bleistifte 52
 Bleisulfid 24, 29
 Blenden 24
 Bohrtürme 118
 Bosch 160
 Brauneisenerz 123
 Braunkohle 93, 95–99
 Braunstein 76
 Brausepulver 66
 Briquets 96–97, 99
 Brom 55
 Bronze 139
 Buntkupfererz 136
 Buntmetall 136

 Calciumcarbonat 66–67, 84 bis 88
 Calciumhydrogencarbonat 66, 67, 85
 Calciumhydroxyd 158
 Calciumoxyd 88–89
 Calciumseife 87
 Calciumphosphate 163

 Calciumsulfat 37, 38, 41
 Carnallit 145, 163
 Chemische Gleichungen 15
 Chemische Zeichen 14
 Chilesalpeter 163
 Chlorophyll 147, 162, 163
 Chlorwasserstoff 17, 156

 Desinfektionsmittel 38
 Dextrin 169–170
 Diamant 52
 Diastase 174
 Diatomeen 70
 Dicksaft 166
 Dolomit 145
 Druckschwärze 53
 Düngemittel 38, 162–164
 Dünnsaft 166
 Duwanow 81

 Edelgase 147
 Edelmetalle 135
 Einfachzucker (Nachweis) 167
 Eisen 123–133, 134
 Eisenchlorid 23
 Eisendisulfid 25
 Eisenhydroxyd 103
 Eisenkies 24, 25, 39, 41, 123
 Eisenoxyd 10, 39
 Eisenportlandzement 123
 Eisenstich 127
 Eisensulfat 38
 Eisensulfide 23, 103
 Eisenvitriol 38
 Eiweißstoffe 147, 163, 175 bis 177
 Elektroden 8, 45, 48
 Elektrolyse 48–51, 137–139
 Elektrolytkupfer 138
 Elektronmetall 145
 Elektrostahl 132

- Eloxalverfahren 145
 Entgasung der Steinkohle 100-107
 Enzyme 173
 Erdkruste 68
 Erdöl 118-119
 Ergußgesteine 71
 Eruptivgesteine 71
 Eudiometerrohr 8, 9

 Fehlingsche Probe 167-168
 Feinzink 141
 Feldspat 71-72, 83
 Fermente 170, 174
 Fette 174-175
 fette Öle 174
 Fettsäuren 175
 feuerfeste Stoffe 81
 Feuerstein 70
 feuerverzinkt 141
 Filterpresse 82
 Filtrierpapier 171
 Fischer-Tropsch 121
 Fluor 143
 flüssige Brennstoffe 114-122
 fraktionierte Destillation 115 bis 116
 Frischverfahren 130-132
 Fruchtzucker 167
 Fünfjahrplan 41, 51, 64, 81, 92, 97, 122, 133, 164, 166, 172, 177
 Funkeninduktor 8

 Galmei 140
 galvanische Verkupferung 140
 galvanische Verzinkung 141
 Galvanotechnik 38, 50
 Gasöl 114-118, 119
 Gaswerk 101-105
 Gebrauchsmetalle 135-136
 Gemisch 10
 Generatorfeuerung 101-102
 Generatorgas 107-109, 112, 159
 Gesetze:
 feste Gewichtsverhältnisse 5-10, 12
 vielfache Gewichtsverhältnisse 10-12
 Gesteinsbohrer 52
 Gewicht und Masse 6

 Gichtgas 113, 124
 Gips 37, 38
 Glanze 24
 Glas 38, 75-80
 Glasschneider 52
 Glasuren 81-82
 Glaswolle 79-80
 Glaubersalz 38
 Glimmer 71
 Glühphosphate 164
 Glycerin 175
 Gneis 73
 Gold 134, 153
 Grammatom 14
 Grammolekül 14
 Granit 71
 Graphit 52, 134
 Grudekoks 106
 Gußeisen 129

 Haber 160
 Hammerschlag 10
 Hämoglobin 63, 147
 Häutekonservierung 38
 Hefe 172-173
 Heißblasen 111, 128
 Hitzespaltung 5
 Hochofen 124-128
 Hofmannscher Apparat 45
 Holz 93
 Holzimprägnierung 38, 76
 Holzkohle 53-54, 61-62
 Humusboden 94
 Hüttenkombinat Ost 133
 hygroskopisch 33

 Influenzmaschine 8
 Inkohlung 94-95
 Iridium 134
 Isolatoren 83

 Jenaer Glas 79
 Jod 169
 Jodstärkereaktion 169

 Kainit 145, 163
 Kalisalpeter 148, 150
 Kalium 135
 Kaliumcarbonat 64, 65
 Kaliumnitrat 150
 Kaliumsulfat 38
 Kalk 76, 88-92
 Kalkbrennen 89-90

 Kalkmilch 160
 Kalkstein 65, 84-88
 Kalkwasser 58, 89
 Kaltblasen 128
 Kaolin 80, 83
 Karamelzucker 160
 Kartoffelstärke 169, 170
 Kasein 176
 Katalysatoren 31, 32, 159, 161, 170
 Kautschuk 22
 Keramik 80-84
 Kerzen 120
 Kesselstein 86-87
 Kiese 24
 Kieselalgen 70
 Kieselgur 70
 Kieselsäure 68-70
 Kieserit 38, 145
 Kippischer Apparat 65
 Klinker 92
 Knallgasprobe 7
 Knochenkohle 54
 Kohlen 92-99
 Kohlendioxyd 56-63, 103
 Kohlenhydrate 162-163
 Kohlenmonoxyd 61-63
 Kohlensäure 56, 64-67
 Kohlenstoff 52-56
 Kohlestaubfeuerung 106
 Kohleveredlung 99
 Kohlungszone 126
 Kokereien 102, 105-106, 112
 Königswasser 153
 Kontaktgift 40
 Kontaktstoffe 32
 Kontaktverfahren 39
 Konverter 130
 Korallen 85-86
 Kraftgas 111, 113
 Kreidefelsen 86
 Kristallglas 79
 Kryolith 143
 Kunstseide 172
 Kupfer 7, 136-140
 Kupferchlorid 48, 157
 Kupferglanz 136
 Kupferkalkbrühe 38
 Kupferkies 24, 25, 136
 Kupfernitrat 150-151
 Kupferoxyde 7, 8, 10, 11, 12, 13, 59, 60, 157
 Kupferstein 136-137

- Kupfersulfat 35-37, 38, 49, 139-140
 Kupfersulfid 23, 24, 29, 137 bis 139
 Kupfervitriol 38

 Lehm 74
 Leichtmetalle 134
 Leuchtöl 120
 Leitungswasser 88
 Leuchtgas 7, 104, 112
 Leuchtöl 120
 Liebig 162
 Lithium 134
 Lötstein 157
 Luft 58

 Magnesium 60, 134, 145, 163
 Magnesiumcarbonat 67
 Magnesiumchlorid 145
 Magnesiumnitrat 150
 Magnesiumphosphat 164
 Magnesiumsulfat 38, 42, 145
 Magnetit 123
 Maisstärke 169
 Marienglas 37
 Marmor 65, 88-89
 Masse (und Gewicht) 6
 Melasse 166
 Mennige 10, 11
 Mergel 74
 Messing 139
 Metalle 134, 135
 Milchzucker 137
 Mineralien 70
 Mineralöle 174
 Mittelöl 120
 Mol 14
 Molekül 12
 Molekulargewicht 13
 Molke 176
 Möller 125
 monoklin 20
 Mörtel 89-91
 Muffelofen 140-141
 Muschelkalk 85
 Mutterlauge 166

 Naphthalin 103
 Natrium 135
 Natriumcarbonat 64
 Natriumhydrogencarbonat 66
 Natriumhydroxyd 64
 Natriumsulfat 38, 49
 Natriumsulfid 34
 Natronlauge 64
 Natronsalpeter 148, 163
 Nichtmetalle 134
 Nitrate 148-149

 Oktaeder 52
 Öle 174
 Ölkuchen 175
 Ölsaaten 174
 organische Nährstoffe 177
 Osmium 134

 Papier 172
 Papierindustrie 38
 Paraffin 120
 Patina (echte) 139
 Pech 119, 120
 Pergamentpapier 171
 Permanentweiß 38
 Petroleum 119
 Pflanzenkörper 162
 Pflanzenkrankheiten 22
 Phenolphthalein 50
 Phosphor 146
 Phosphorit 163
 Phosphorpentoxyd 146
 Platin 134
 Platinasbest 40, 153
 Portlandzement 91-92
 Porzellan 83-84
 Porzellanerde 72
 Pottasche 64, 65
 Ptyalin 170
 Pyrit 24, 41, 123

 Qualitative Analyse 5
 Quantitative Analyse 5
 Quarz 68-69, 83
 Quarzglas 75
 Quarzlampen 75
 Quecksilber 5, 134
 Quecksilbernitrat 153
 Quecksilberoxyd 5

 Raffinationsschmelze 137
 raffinieren 166
 ranzig 175
 Rast 124
 Rauchquarz 69
 Reduktionsarbeit (Blei) 142

 Regenerativfeuerung 132
 regenerieren (Reinigungsmasse) 103
 Rhombenzwölfflächner 52
 rhombisch 20
 Roheisen 129
 Roheisenerzverfahren 131
 Roheisenmischer 130
 Rohrzucker 165
 Röstarbeit (Blei) 142
 rösten 10, 136
 Roteisenerz 123
 Rotkupfererz 136
 Rübenzucker 165
 Rüböl 175
 Rückkohlung 131
 Ruß 53

 Salmiakgeist 153-154
 Salpeter 148
 Salpetersäure 148-153, 162, 176
 Salzsäure 16, 51, 157
 Sand 76
 Sandstein 74
 Sauerstoff 147
 Schacht 124
 Schachtelhalm (fossil) 94
 Schädlingsbekämpfung 38
 Schamottesteine 81
 Scheidewasser 153
 Schlacke 129
 Schlackenstich 127
 Schmelzflußelektroden 144
 Schmelzzone 126
 Schmiedeeisen 129
 Schmieröl 119
 Schnellbrennen (Duwanow) 81
 Schrämmaschine (sowjetische) 98
 Schrottverfahren 131
 Schwarzkupfer 137, 138
 Schwefel 18-22
 Schwefelblume 18, 19, 22
 Schwefeldioxyd 10, 21, 29, 31
 Schwefeleisen 23
 Schwefelkohlenstoff 175
 Schwefelkupfer 23
 Schwefelsäure 30, 33-43, 51, 166
 Schwefeltrioxyd 10, 29, 39

- Schwefelwasserstoff 25, 103
 Schwefelwasserstoffwasser 28, 29
 Schweflige Säure 21, 29, 34
 Schmelgas 106
 Schmelzkoks 106
 Schwermetall 134
 Schweröl 120
 Schwespat 38
 schwinden 80
 Sedimentgesteine 74
 Seignettesalz 168
 Selterswasser 59
 Siegelbaum 94
 Siemens-Martin-Verfahren 131
 Silber 134
 Silbernitrat 153
 Silicate 68-70
 Silicatesteine 105
 Silicium 68-70
 Siliciumdioxid 68-70
 sintern 80
 Soda 64-66, 76, 88
 Spateisenstein 123
 Speichel 170
 Spiritus 173
 Stadtgas 104-105, 113
 Stahl 123-133
 Stahllegierungen 132-133
 Standardwäscher 103
 Stangenschwefel 18, 22
 Stanniol 142
 Stärke 168-170
 Steingut 82
 Steinkohle 22, 96-99
 Steinzeug 82-83
 Stickoxyd 152, 153
 Stickstoff 146-162
 Stickstoffdioxid 151-152, 161
 Stickstoffpentoxid 149
 Stöchiometrische Rechnungen 15, 16
 Strich 24
 Stuck 38
 Stuckgips 39
 Sublimation 19
 Sulfate 35, 38
 Sulfide 29
 Sulfidminerale 24
 Superphosphat 41, 164
 Sylvit 169
 Synthese 5, 8, 26
 Teer 101, 103
 Tetrakohlenstoff 175
 Textilindustrie 38
 Thermophosphate 164
 Thomasbirne 130, 131
 Thomasschlacke (-mehl) 131, 164
 Tiefengesteine 71
 Tiegelstahl 132
 Tierkohle 54
 Tinte 38
 Ton 74
 Tonerde 143
 Tonwaren 80-84
 Töpferwaren 81
 Torf 93, 95
 totgebrannter Gips 39
 Traubenzucker 167, 171
 Treiböl 120
 Treibstoffe 114-122
 Trockenreiniger 103
 Trommersche Probe 167
 Tropfstein 86
 Tusche 53
 umkehrbare Reaktion 28
 unedle Metalle 135
 Unkrautbekämpfung 38
 unterchlorige Säure 50
 Urteer 107
 Verbindung 10
 Verdichtung 19
 verkupfern 50
 vermodern 94
 vernickeln 50
 Verschmelzung 106-107
 versilbern 50
 verwesen 94
 Verwitterung 71-73
 Vorwärmszone 125
 vulkanisieren 22
 Wasser 35, 87
 Wassergas 104, 109-111, 159
 Wasserglas 69-70, 75, 113
 Wasserstoff 7, 10
 Watte 171
 Weißgerberei 38
 Weingeist 173
 Weinsäure 66
 Weizenstärke 169
 Werkblei 142
 Winderhitzer 128, 129
 Wirtschaftshilfe (gegenseitige) 133
 Woulffsche Flasche 77
 Zellulose 171
 Zellwolle 172
 Zement 91
 Zementmörtel 92
 Zersetzungsarten 5
 Ziegeleiwaren 81
 Zink 16, 60-61, 134, 140-141
 Zinkbaum 49
 Zinkblende 24, 140
 Zinkchlorid 16, 49, 141
 Zinkspat 140
 Zinksulfat 38, 49
 Zinksulfid 23
 Zinkweiß 141
 Zinn 142
 Zinnober 24, 25
 Zinnstein 142
 Zucker 165-168
 Zuckerkohle 166
 Zündhölzer (imprägnieren) 120
 Zweiatomige Gasmoleküle 12
 Zymase 173

ABBILDUNGEN

Zeichnungen: Bernhard Nowak, Berlin. Weitere Abbildungen: Zentrale Bildstelle G.m.b.H., Berlin (Abb. 35, 44, 54, 55, 65, 74, 75, 76, 77, 79, 85, 86, 87, 91, 102, 112); Eisenhüttenkombinat Ost (Abb. 92, 94, 95, 96); Glashütte Torgau (Abb. 40, 41); Herbert Hensky, Berlin (Abb. 93); VEB Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (Abb. 39); Landesamt für Volkskunde und Denkmalpflege Abt. Landesfotothek, Dresden (Abb. 30, 31, 33, 45, 46, 47, 48, 50, 59, 60, 72, 73, 100); Braunkohlenverwaltung Lauchhammer im VVB der Kohlenindustrie Lauchhammer (Abb. 58); Leuna-Werk Walter Ulbricht (Abb. 88, 110); Maxhütte, VEB, Unterwellenborn/Thür. (Abb. 98); M. Nowak, Dresden (Abb. 32, 34, 49, 51, 52, 56); Steinkohlenverwaltung Zwickau, VVB der Kohlenindustrie (Abb. 57, 61, 62, 63, 64, 66, 67, 68, 69); Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin/Bildstelle (Abb. 4a, 4b, 14, 53); VVB Westglas, Ilmenau/Thür. (Abb. 36, 37, 38, 42, 43).

