LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR DIE OBERSCHULE

NEUNTES SCHULJAHR

03 902-5

LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR DIE OBERSCHULE

NEUNTES SCHULJAHR

Anorganische Chemie Teil I

Mit 71 Abbildungen im Text und 2 Tafeln

Ausgabe 1953

VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1958

Dieses Lehrbuch wurde verfaßt von Dr. Werner Göttel, Berlin, unter Mitwirkung von Dr. chem. Elfriede Brauer, Leipzig, Horst Hetz, Werdau, Hugo Köditz, Berlin, Prof. Dr. Werner Renneberg, Leipzig, Dr. chem. Rudolf Sauer, Berlin, Dr. Ernst Schneider, Ilmenau, Dr. Horst Wolffgramm, Berlin.

Redaktionelle Bearbeitung: Dr. Walter Wirthgen, Berlin

5., durchgesehene Auflage

Redaktionsschluß: 20. November 1958

Bestell-Nr. 03902-5 · 2,10 DM · Lizenz Nr. 203 · 1000/58 (DN)
Satz: Buchdruckerei Frankenstein, Leipzig III/18/127
Druck: Peter-Presse, Leipzig (III/18/20) A-1327-58

Inhalt

I. KAPITEL: *Allgemeine Grundlagen*

§ 1 Zusammenstellung der wichtigsten im Grundschulunterricht behandelten chemischen Begriffe, Vorgänge und Stoffgruppen 5
§ 2 Das Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse 16
§ 3 Das Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse 22
§ 4 Die Atomhypothese; Atomgewicht und Molekulargewicht 23
§ 5 Die Gasgesetze 28
§ 6 Chemische Gasreaktionen 36
§ 7 Das Molvolumen; die Bestimmung des Molekulargewichts 41
§ 8 Die Bestimmung des Atomgewichts 46
§ 9 Wertigkeit und Äquivalentgewicht 48
§ 10 Chemische Gleichungen, stöchiometrische Rechnungen 51

II. KAPITEL: *Sauerstoff und Wasserstoff*

§ 11 Die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff 54
§ 12 Die technische Gewinnung des Sauerstoffs 56
§ 13 Energieumsetzungen bei chemischen Vorgängen 61
§ 14 Oxydation und Reduktion 68
§ 15 Die industrielle Bedeutung und Gewinnung des Wasserstoffs 77
§ 16 Ozon 79
§ 17 Wasserstoffperoxyd 83
§ 18 Das chemische Gleichgewicht 86

III. KAPITEL: *Kohlenstoff und Silicium*

§ 19 Vorkommen und Formarten des Kohlenstoffs 90
§ 20 Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd 97
§ 21 Die Kohlensäure und ihre Salze 107
§ 22 Der Kalkstein 114
§ 23 Silicium 125
§ 24 Siliciumdioxyd und Kieselsäure 129
Atomgewichte 134
Tafeln zur Umrechnung eines Gasvolumens auf den Normzustand 135
Sachwörterverzeichnis 137
Abbildungsverzeichnis 139

I. KAPITEL

Allgemeine Grundlagen

§ 1. Zusammenstellung der wichtigsten im Grundschulunterricht behandelten chemischen Begriffe, Vorgänge und Stoffgruppen

Im Unterricht der Grundschule haben wir eine große Zahl von Stoffen, Erscheinungen und Vorgängen aus dem Gebiet der Chemie kennengelernt. Der Chemieunterricht auf der Oberschule soll diese Kenntnisse erweitern und vertiefen.

Bevor wir jedoch an die Lösung dieser Aufgabe gehen, wollen wir die wichtigsten grundlegenden Begriffe, Vorgänge und Stoffgruppen zusammenstellen, die im Anfangsunterricht der Grundschule behandelt worden sind. Dort sind die hier nur kurz zusammengefaßten Tatsachen ausführlich dargestellt.

1. Chemische und physikalische Vorgänge. Die Chemie ist die Lehre von den Stoffen und den Stoffumwandlungen. Sie befaßt sich mit dem Vorkommen der Stoffe, mit ihrer Gewinnung und Verwertung. Die Chemie untersucht die Eigenschaften, die Zusammensetzung und das Verhalten der einzelnen Stoffe; sie deckt ferner die Beziehungen und Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Stoffen auf und erforscht die Bedingungen und die Vorgänge, bei denen sich Umwandlungen von Stoffen vollziehen.

Die Stoffe in der belebten und in der unbelebten Natur sind ständigen Veränderungen unterworfen. Diese Veränderungen werden durch zwei Arten von Vorgängen hervorgerufen, nämlich:

1. Vorgänge, bei denen stoffliche Veränderungen eintreten, so daß Stoffe mit bestimmten Eigenschaften in andere Stoffe mit anderen Eigenschaften umgewandelt werden. Diese mit Stoffumwandlungen verbundenen Vorgänge werden als chemische Vorgänge oder chemische Reaktionen bezeichnet;
2. Vorgänge, bei denen nur die Form oder der Aggregatzustand eines Stoffes verändert wird, der Stoff selbst jedoch der gleiche bleibt. Vorgänge dieser Art nennt man physikalische Vorgänge.

Meist ist ein chemischer Vorgang mit einem physikalischen verbunden. Ein ausschließlich physikalischer Vorgang findet beispielsweise statt, wenn ein Platindraht oder ein Magnesiastäbchen durch Wärmezufuhr in der Flamme eines Brenners zum Glühen erhitzt wird. Außerhalb der Flamme kühlen sich beide schnell wieder ab. Der Draht beziehungsweise das Stäbchen ist durch die Erwärmung chemisch nicht verändert worden. Während des Erhitzens zeigt der Platindraht andere Eigenschaften als vorher. Eine Folge der veränderten physikalischen Bedingungen (hohe Temperatur) ist zum

Beispiel die Eigenschaft, Licht auszusenden. Werden die ursprünglichen Bedingungen (Abkühlung auf die Anfangstemperatur) wiederhergestellt, so besitzt der Platindraht auch wieder seine ursprünglichen Eigenschaften.

Wird dagegen ein dünner Magnesiumdraht in der gleichen Weise erhitzt, so verbrennt er mit blendend weißem Licht und geht dabei in ein weißes, leicht zu zerstäubendes Pulver über. Dieses besitzt auch nach dem Abkühlen andere Eigenschaften als der Magnesiumdraht vor dem Erhitzen. In diesem Falle ist durch die Erwärmung ein chemischer Vorgang, nämlich eine Verbrennung, ausgelöst worden; das Metall Magnesium wurde dadurch in einen anderen Stoff (Magnesiumoxyd) umgewandelt.

2. Grundstoffe. Die Untersuchung der in der Natur gefundenen und der künstlich gewonnenen Stoffe zeigt, daß der weitaus größte Teil der Stoffe in zwei oder mehr Bestandteile zerlegt und häufig aus diesen Bestandteilen wieder zusammengesetzt werden kann. Bei einer Reihe von Stoffen indessen ist es nicht möglich, mit chemischen Verfahren eine Zerlegung in einfachere Stoffe herbeizuführen. Ebensowenig ist es möglich, diese unzerlegbaren Stoffe aus anderen Stoffen, in denen sie nicht enthalten sind, zu gewinnen oder zusammenzusetzen. Diese Erfahrung führt zu der Einteilung der Gesamtheit der Stoffe in zusammengesetzte und daher chemisch zerlegbare Stoffe und in einfache, das heißt nicht zusammengesetzte und daher auch chemisch nicht zerlegbare Stoffe.

Man nennt Stoffe, die sich nicht in andere Stoffe zerlegen und sich auch nicht aus anderen Stoffen zusammensetzen lassen, chemische Grundstoffe oder Elemente.

Jedes Element besteht aus chemisch nicht weiter zerlegbaren kleinsten Teilchen, den Atomen. Zur abgekürzten Bezeichnung der Elemente dienen *Zeichen* oder *Symbole*; man verwendet hierfür den Anfangsbuchstaben, oft auch noch einen weiteren Buchstaben meist des lateinischen oder griechischen Namens der Elemente. Diese Zeichen bedeuten gleichzeitig immer auch ein Atom des betreffenden Elements.

Auf Grund ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens werden die Grundstoffe zunächst in Metalle und Nichtmetalle eingeteilt.

Die Metalle, die zugleich eine Reihe gemeinsamer physikalischer Eigenschaften (Metallglanz, elektrische Leitfähigkeit, gutes Wärmeleitvermögen) besitzen, sind, mit Ausnahme des Quecksilbers, bei gewöhnlicher Temperatur feste Stoffe. Wir haben bereits die kennzeichnenden chemischen Eigenschaften der wichtigsten Metalle untersucht und kennen einige Verfahren der technischen Gewinnung und die Verwendung der wirtschaftlich bedeutsamen Gebrauchsmetalle.

Die meisten Nichtmetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls feste Stoffe. Wir haben uns mit einigen typischen Vertretern dieser Gruppe, vor allem mit den Elementen Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor, näher beschäftigt. Die nichtmetallischen Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; ihre wichtigsten chemischen Eigenschaften sind uns bereits bekannt.

3. Chemische Verbindungen und Stoffgemische. Unter den verschiedenartigsten Bedingungen können aus zwei oder mehreren Elementen Stoffe entstehen, die chemische Verbindungen genannt werden.

Eine chemische Verbindung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie andere Eigenschaften besitzt als die Elemente, aus denen sie zusammengesetzt ist. Dadurch unterscheidet sich eine Verbindung bereits von einem Gemenge oder Gemisch der gleichen Elemente.

Werden Eisen und Schwefel in Pulverform miteinander verrieben, so entsteht zunächst ein Gemisch oder Gemenge dieser beiden Elemente. Unter dem Mikroskop sind die ungleichartigen Bestandteile, die gelben Schwefelteilchen und die grauen Eisenkörnchen, deutlich nebeneinander zu erkennen. Die in dem Gemenge enthaltenen Elemente lassen sich ohne die Anwendung chemischer Methoden wieder trennen. Man kann zum Beispiel mit einem Magneten die Eisenteilchen wieder aus dem Gemisch herausziehen. Schüttelt man das Gemenge mit Schwefelkohlenstoff, so werden die Schwefelteilchen von der Flüssigkeit aufgelöst, während die Eisenteilchen ungelöst zurückbleiben.

Wird indessen das Gemenge der beiden Elemente Eisen und Schwefel erhitzt, so geht es unter Aufglühen in die chemische Verbindung Eisensulfid (Schwefeleisen) über. (Für den Versuch ist es zweckmäßig, 7 g Eisen mit 4 g Schwefel zu mischen.) Die Verbindung stellt einen neuen Stoff dar, der andere Eigenschaften aufweist als die Elemente, aus denen er gebildet wurde. Betrachtet man die feingepulverte Verbindung unter dem Mikroskop, so ist von den ursprünglichen Bestandteilen nichts mehr zu erkennen. Auch wird die Verbindung weder von einem Magneten angezogen, noch kann der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff herausgelöst werden.

Ein Gemisch der gasförmigen Elemente Sauerstoff (1 Rt) und Wasserstoff (2 Rt) wird Knallgas genannt. Bei der Entzündung (z. B. durch einen elektrischen Funken oder durch eine Flamme) wandelt sich das Gasgemisch explosionsartig in die Verbindung Wasser um, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Auch ein Gemisch der gasförmigen Elemente Wasserstoff (1 Rt) und Chlor (1 Rt) explodiert bei Berührung mit einer Flamme oder bei Bestrahlung mit hellem Licht. Es geht dabei in die gasförmige Verbindung Chlorwasserstoff über, die sich in Wasser zu Salzsäure löst. — Auch die Luft ist ein Gasgemisch; es besteht aus etwa 20% Sauerstoff und aus etwa 80% Stickstoff.

In manchen Fällen kann eine sichere Entscheidung darüber, ob ein Stoff eine bestimmte chemische Verbindung oder ein Gemisch von Elementen oder verschiedenen Verbindungen ist, erst dadurch getroffen werden, daß man die gewichtsmäßige Zusammensetzung des Stoffes aus den Elementen ermittelt.

4. Synthese und Analyse. Wird das flüssige Metall Quecksilber an der Luft auf etwa 300° C erhitzt, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff zu Quecksilberoxyd, das weder die Eigenschaften des flüssigen Metalls Quecksilber noch die des gasförmigen Elements Sauerstoff besitzt. Das Quecksilberoxyd ist ziegelrot und fest. Wird das rote Quecksilberoxyd auf Temperaturen über 400° C erhitzt, so zerfällt die Verbindung wieder in die Elemente Quecksilber und Sauerstoff.

Vereinigen sich zwei oder mehr Elemente zu einer chemischen Verbindung, so nennt man diesen Vorgang eine Synthese. Jede Verbindung kann unter geeigneten Bedingungen wieder in ihre Elemente zerlegt werden. Den Vorgang der Zerlegung einer Verbindung in die Grundstoffe bezeichnet man als Analyse. Man hat den Begriff der Analyse verallgemeinert und versteht darunter nicht immer die vollständige Zerlegung einer Verbindung in ihre Elemente, sondern auch die Untersuchung, die zur Feststellung der

Zusammensetzung des Stoffes führt. *Einen Stoff analysieren* heißt feststellen, welche Elemente beziehungsweise Elementengruppen in ihm enthalten sind.

Beispiele für Synthesen sind die Bildung von Eisensulfid (Schwefeleisen) aus den Elementen Eisen und Schwefel, die Bildung von Wasser bei der Explosion von Knallgasgemischen und die Bildung von Chlorwasserstoff aus einem Gemisch der Elemente Wasserstoff und Chlor. Die Hitzespaltung des Quecksilberoxyds in Quecksilber und Sauerstoff stellt ein Beispiel für eine Analyse dar.

Jede chemische Verbindung besteht aus Molekülen. Damit bezeichnet man die kleinsten, untereinander gleichartigen Teilchen einer Verbindung, die noch die Eigenschaften der Verbindung besitzen. Sie sind aus den Atomen der Grundstoffe zusammengesetzt, aus denen die Verbindung aufgebaut ist. Der Vorgang der Synthese besteht darin, daß sich die Atome verschiedener Elemente zu den Molekülen einer Verbindung vereinigen. Bei einer Analyse werden die Moleküle einer chemischen Verbindung wieder in die in ihnen enthaltenen kleinsten Elementteilchen, in die Atome oder in Moleküle gleichartiger Atome (z. B. H_2, O_2), zerlegt. Erst durch Analyse und Synthese erhält man einen genauen Aufschluß über die chemische Zusammensetzung eines Stoffes.

Um die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung auszudrücken, stellt man die Symbole der in der Verbindung enthaltenen Elemente zu einer chemischen Formel zusammen. Sind mehr als ein Atom desselben Elements in einem Molekül der Verbindung enthalten, so wird die Anzahl durch eine kleine Fußziffer *(Index)* an dem Atomzeichen vermerkt. Die Formel des roten Quecksilberoxyds (HgO) besagt, daß jedes Molekül dieser Verbindung 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff enthält. Die Formel des Aluminiumoxyds (Al_2O_3) drückt aus, daß jedes Molekül dieser Aluminium-Sauerstoff-Verbindung aus 2 Aluminiumatomen und 3 Sauerstoffatomen zusammengesetzt ist.

5. Oxydation; Oxyde. Viele Metalle und Nichtmetalle verbrennen, wenn sie an der Luft bis zu ihrer Entzündungstemperatur erhitzt werden. Der chemische Vorgang der Verbrennung besteht darin, daß sich die Elemente unter Wärmeentwicklung mit dem Element Sauerstoff verbinden. Die entstehenden Verbindungen werden Oxyde genannt; den Vorgang der Bildung eines Oxyds bezeichnet man als eine Oxydation.

Metall	+ **Sauerstoff**	→	**Metalloxyd**
Magnesium	+ Sauerstoff	→	Magnesiumoxyd (MgO)
Kupfer	+ Sauerstoff	→	Kupferoxyd (CuO)
Quecksilber	+ Sauerstoff	→	Quecksilberoxyd (HgO)
Wasserstoff	+ **Sauerstoff**	→	**Wasser** (H_2O)
Nichtmetall	+ **Sauerstoff**	→	**Nichtmetalloxyd**
Schwefel	+ Sauerstoff	→	Schwefeldioxyd (SO_2)
Kohlenstoff	+ Sauerstoff	→	Kohlendioxyd (CO_2)
Phosphor	+ Sauerstoff	→	Phosphorpentoxyd (P_2O_5)

Sämtliche Metalloxyde sind feste Stoffe. Die Oxyde der Nichtmetalle sind bei Zimmertemperatur teils gasförmig (SO_2; CO_2), teils fest (P_2O_5). Das Oxyd des gasförmigen Elements Wasserstoff, das Wasser, ist bei Temperaturen zwischen 0° C *(Erstarrungspunkt)* und 100° C *(Siedepunkt)* flüssig; unterhalb 0° C tritt es in fester Form als *Eis*, oberhalb 100° C gasförmig als *Wasserdampf* auf.

Die einzelnen Elemente verbinden sich nicht unter gleichen physikalischen Begleiterscheinungen mit dem Sauerstoff, und die Verbindungen sind auch nicht in gleichem Maße chemisch beständig: Die Elemente haben verschiedene Bindungstendenz zum Sauerstoff.

Bläst man Magnesiumpulver in eine Gasflamme, so verbrennt das feinverteilte Metall unter starker Licht- und Wärmeentwicklung zu seinem Oxyd. Magnesium besitzt eine große Bindungstendenz zum Sauerstoff. Eisen- und Kohlepulver glühen weniger hell auf, wenn sie in der gleichen Flamme verbrennen; ihre Bindungstendenz zum Sauerstoff ist geringer.

Die verschieden große Bindungstendenz der Metalle und Nichtmetalle zu dem Element Sauerstoff ist oft am Verlauf des Oxydationsvorganges zu erkennen. Die Elemente mit großer Bindungstendenz gegenüber Sauerstoff verbinden sich unter gleichen Bedingungen mit größerer Geschwindigkeit und unter größerer Energieentwicklung (Wärme, Licht) mit freiem Sauerstoff als die Elemente mit geringerer Bindungstendenz. Die Metalle Silber, Platin, Gold lassen sich nicht durch Verbrennen an der Luft in Oxyde überführen. Sie werden deshalb als Edelmetalle bezeichnet. Im Gegensatz hierzu vereinigen sich die sogenannten *unedlen Metalle* (Magnesium, Aluminium, Zink, Eisen) in erhitztem Zustand in kurzer Zeit mit Sauerstoff zu sehr beständigen Verbindungen. Die unedlen Metalle werden bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam oxydiert. Meist bildet sich beim Liegen an der Luft auf der Oberfläche eine dichte zusammenhängende Oxydschicht, die das Metall vor dem Zutritt der Luft und damit vor weiterer Oxydation schützt. Ist dagegen die Oxydschicht, wie beim Eisen, porös und luftdurchlässig, so wird das Metall allmählich vollständig durch den Luftsauerstoff in das Oxyd umgewandelt.

6. Reduktion. Die Tatsache, daß die einzelnen Elemente eine verschieden große Bindungstendenz zu dem Element Sauerstoff haben, ist die Ursache für eine weitere Reihe wichtiger chemischer Umsetzungen. Wir betrachten einige Beispiele:

a) Wird ein Gemisch von pulverförmigem Eisenoxyd und feinkörnigem Aluminium stark erhitzt, so verbrennt das Aluminium unter starker Wärmeentwicklung, indem es sich mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds verbindet. Als Endprodukte der Reaktion entstehen Eisen und Aluminiumoxyd:

Eisenoxyd + Aluminium → Aluminiumoxyd + Eisen.

b) Ein angezündeter Magnesiumdraht verbrennt in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäß mit hellem Licht zu weißem Magnesiumoxyd. Das Magnesium entzieht den für die Bildung des Magnesiumoxyds notwendigen Sauerstoff dem gasförmigen Kohlendioxyd, so daß der feste Kohlenstoff übrigbleibt:

Magnesium + Kohlendioxyd → Magnesiumoxyd + Kohlenstoff

c) Leitet man Wasserdampf über erhitzte Magnesiumspäne, so wandelt sich das Metall unter Aufglühen in sein Oxyd (Magnesiumoxyd) um; gleichzeitig entsteht Wasserstoff:

Magnesium + Wasser → Magnesiumoxyd + Wasserstoff.

Wird in der gleichen Versuchsanordnung Wasserdampf über erhitzte Kupferspäne geleitet, so findet keine chemische Umsetzung statt. Das Kupfer hat eine geringere Bindungstendenz zu dem im Wasser an Wasserstoff gebundenen Sauerstoff. Es entsteht also kein Kupferoxyd.

d) Leitet man Wasserstoff über erhitztes Kupferoxyd, so wird dieses in metallisches Kupfer übergeführt, während der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Wasser verbindet:

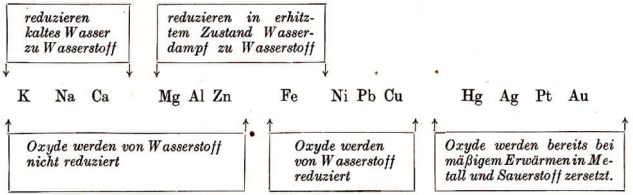
Wasserstoff + Kupferoxyd → Kupfer + Wasser.

Bei jedem der unter a) bis d) betrachteten Vorgänge findet eine Oxydation statt. Das Element, das in sein Oxyd übergeführt wird, entzieht den hierfür notwendigen Sauerstoff in jedem Fall dem Oxyd eines anderen Elements. Für dieses Element stellt der Vorgang des Sauerstoffentzugs eine Reaktion dar, die im entgegengesetzten Sinne wie eine Oxydation verläuft. Man nennt allgemein einen Vorgang, bei dem einem Oxyd Sauerstoff entzogen wird, eine Reduktion. Das Element oder der Stoff, der dem Oxyd den Sauerstoff entzieht und dabei selbst oxydiert wird, heißt das Reduktionsmittel. Das Oxyd, das reduziert wird und dabei seinen Sauerstoff ganz oder teilweise an das Reduktionsmittel abgibt, wird als Oxydationsmittel bezeichnet.

Bei a) ist das Aluminium das Reduktionsmittel, welches das Eisenoxyd zu Eisen reduziert und dadurch zu Aluminiumoxyd oxydiert wird. Bei b) und c) wird das gasförmige Kohlendioxyd beziehungsweise der Wasserdampf von dem unedlen Magnesium zu festem Kohlenstoff beziehungsweise gasförmigem Wasserstoff reduziert. Bei d) wirkt der Wasserstoff als Reduktionsmittel gegenüber Kupferoxyd, das dadurch in elementares Kupfer übergeführt wird. Dabei wird der Wasserstoff zu Wasser oxydiert; das Kupferoxyd wirkt also umgekehrt als Oxydationsmittel gegenüber dem Wasserstoff.

Ein Element kann also nur dann als Reduktionsmittel gegenüber einem Oxyd wirksam sein, wenn es eine größere Bindungstendenz zum Sauerstoff besitzt als das an Sauerstoff gebundene Element. Mit Hilfe von Oxydations-Reduktions-Reaktionen ist es möglich, den verschiedenen Grad dieser Bindungstendenz der Elemente zum Sauerstoff festzustellen. Die Oxydations-Reduktions-Prozesse gehören deshalb zu den grundlegenden chemischen Vorgängen, aus denen wichtige Schlüsse über das Verhalten der Elemente und ihrer Verbindungen gezogen werden können.

In der Übersicht sind die wichtigsten Metalle, die wir bisher im Unterricht kennengelernt haben, nach ihrer Bindungstendenz zu Sauerstoff in einer Reihe angeordnet. Auf der linken Seite stehen die sehr unedlen Metalle, die eine besonders große Bindungstendenz zu Sauerstoff haben. Am äußersten rechten Ende stehen die edelsten Metalle.



Die Bindungstendenz zu Sauerstoff nimmt ab, wenn man in der Reihe von links nach rechts fortschreitet. Ein Metalloxyd kann daher von jedem weiter links stehenden Metall reduziert werden. Aus der Übersicht ist gleichzeitig das Verhalten der Metalle gegenüber Wasser und ihrer Oxyde gegenüber Wasserstoff zu ersehen.

Von den Oxyden der metallischen und der nichtmetallischen Elemente leiten sich zwei wichtige Stoffgruppen ab, die Basen und die Säuren.

7. Nichtmetalloxyde; Säuren. Die Oxyde vieler Nichtmetalle setzen sich in Wasser chemisch um; sie sind in Wasser löslich. Dabei verbinden sich die gasförmigen oder festen Nichtmetalloxyde vollständig oder teilweise mit dem Wasser zu neuen Stoffen mit charakteristischen gleichartigen Eigenschaften. Diese Verbindungen der Nichtmetalloxyde mit Wasser besitzen in starker Verdünnung meist sauren Geschmack und werden daher Säuren genannt:

Nichtmetalloxyd + Wasser ⟶ Säure.

Die Nichtmetalloxyde, die man aus den Säuren durch Entzug des Wassers (zum Beispiel durch Erhitzen) wieder darstellen kann, werden als Säureanhydride bezeichnet.

Die Säuren wirken gleichartig auf bestimmte Farbstoffe ein und können dadurch erkannt und nachgewiesen werden. So schlägt zum Beispiel die violette Farbe des Lackmusfarbstoffs bei Gegenwart einer Säure in Rot um. Stoffe, die durch einen Farbumschlag die Anwesenheit einer Säure anzeigen, werden Indikatoren genannt.

Die Nichtmetalloxyde (Säureanhydride) und die aus ihnen durch Umsetzung mit Wasser entstandenen Säuren, die wir bisher im Unterricht kennengelernt haben, sind in der folgenden Übersicht noch einmal zusammengestellt.

Tab. 1. Säureanhydride und Säuren

Säureanhydrid (Nichtmetalloxyd)	⟶ Umsetzung mit Wasser	Säure
Schwefeldioxyd SO_2 (gasförmig)	$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$	Schweflige Säure H_2SO_3
Schwefeltrioxyd SO_3 (fest)	$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	Schwefelsäure H_2SO_4
Phosphorpentoxyd P_2O_5 (fest)	$P_2O_5 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_3PO_4$	Phosphorsäure H_3PO_4
Kohlendioxyd CO_2 (gasförmig)	$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$	Kohlensäure H_2CO_3
Stickstoffpentoxyd N_2O_5 (gasförmig)	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_3$	Salpetersäure HNO_3

Die Moleküle derjenigen Säuren, die aus der Umsetzung eines Nichtmetalloxyds mit Wasser hervorgehen, sind aus Atomen eines Nichtmetalls und aus Atomen der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt. Diese Säuren werden unter der gemeinsamen Bezeichnung Sauerstoffsäuren zusammengefaßt.

Säuren können aber auch bei der Lösung von sauerstofffreien Verbindungen in Wasser gebildet werden. Die bekannteste und wichtigste Säure dieser Art ist die Salzsäure. Sie entsteht durch die Auflösung von Chlorwasserstoffgas (HCl) in Wasser; dabei verbinden sich die Chlorwasserstoffmoleküle der Zusammensetzung HCl nicht mit den Wassermolekülen, so daß die Salzsäure ebenfalls durch die Formel HCl wiedergegeben wird. Auch aus dem unangenehm riechenden Schwefelwasserstoffgas (H_2S) entsteht

bei der Auflösung in Wasser eine schwache Säure von der gleichen Formel H_2S. Die Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure (HCl) und die wäßrige Lösung von Schwefelwasserstoff (H_2S) sind Beispiele für sauerstofffreie Säuren.

8. Metalloxyde; Metallhydroxyde (Basen). Die Oxyde einiger Metalle sind ebenfalls in Wasser löslich. Dabei setzen sich auch die Metalloxyde chemisch mit dem Wasser zu neuen Verbindungen um, deren Moleküle die aus einem Sauerstoffatom und einem Wasserstoffatom bestehende Atomgruppe-OH, die Hydroxylgruppe, enthalten. Diese Verbindungen der Metalloxyde mit Wasser werden Metallhydroxyde genannt:

Metalloxyd + Wasser → Metallhydroxyd.

Besonders deutlich tritt dieses Verhalten bei den sehr unedlen Metallen Natrium, Kalium und Calcium hervor, deren Oxyde und Hydroxyde in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind. Ihre Hydroxyde werden gemeinsam als Basen bezeichnet. Die Metalloxyde, die sich mit Wasser zu Basen verbinden, werden Basenanhydride genannt. Kalium- und Natriumhydroxyd, auch *Ätzkali* beziehungsweise *Ätznatron* genannt, sind leicht in Wasser löslich. Die Lösungen heißen Kali- beziehungsweise Natronlauge. Das Calciumhydroxyd *(Ätzkalk)* dagegen ist nur wenig in Wasser löslich und bildet eine schwache Lauge, die auch Kalkwasser genannt wird. Durch die wäßrigen Lösungen der Basen wird roter Lackmusfarbstoff blau gefärbt.

Tab. 2. Basenanhydride und Basen

Metalloxyd Basenanhydrid	——→ Umsetzung mit Wasser	Metallhydroxyd Base
Kaliumoxyd K_2O	$K_2O + H_2O \rightarrow 2\,KOH$	Kaliumhydroxyd KOH fest: Ätzkali gelöst: Kalilauge
Natriumoxyd Na_2O	$Na_2O + H_2O \rightarrow 2\,NaOH$	Natriumhydroxyd NaOH fest: Ätznatron gelöst: Natronlauge
Calciumoxyd CaO	$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$	Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$ fest: Ätzkalk gelöst: Kalkwasser

Die in der Übersicht aufgeführten Oxyde können durch Verbrennen der betreffenden Metalle dargestellt werden. Die Metalle Kalium, Natrium und Calcium besitzen jedoch eine so große Bindungstendenz zum Sauerstoff, daß sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf flüssiges Wasser einwirken und dieses zu Wasserstoff reduzieren (z. B.: Natrium + Wasser → Natriumhydroxyd + Wasserstoff). Bei der Reaktion werden zunächst die Oxyde gebildet, die sich sofort weiter mit Wasser zu den entsprechenden Hydroxyden verbinden. Diese Hydroxyde bleiben in Wasser gelöst. Die in der dritten Spalte der Übersicht angegebenen Laugen können also auch unmittelbar durch Einwirkung der unedlen Metalle (K, Na, Ca) auf Wasser gewonnen werden; die Oxyde dieser Metalle entstehen bei der Reaktion mit Wasser als nicht beobachtbare Zwischenprodukte.

Neben diesen soeben besprochenen ist noch eine andere Base von Bedeutung, die sich nicht von einem Metalloxyd herleitet, sondern vom Ammoniak. Das Ammoniak, eine gasförmige Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung der Zusammensetzung NH_3, ist leicht in Wasser löslich (bei Zimmertemperatur werden 800 Rt NH_3 von 1 Rt Wasser aufgenommen). Die Lösung reagiert basisch. Ein Teil des gelösten Ammoniaks verbindet sich mit Wasser:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH.$$

In dieser Verbindung ist die für Basen kennzeichnende OH-Gruppe nicht an ein Metallatom, sondern an eine Atomgruppe der Zusammensetzung NH_4 gebunden. Diese Atomgruppe, die auch in anderen Verbindungen an die Stelle eines Metallatoms treten kann, wird die Ammoniumgruppe genannt; die von ihr abgeleitete Base heißt Ammoniumhydroxyd.

9. Neutralisation; Salzbildung. Von den Säuren und Basen aus gelangt man zu einer weiteren Gruppe wichtiger Verbindungen, wenn man zu einer Base gerade so viel von einer Säure gibt, daß die Flüssigkeit weder basisch noch sauer reagiert. Man sagt, *die Säure ist durch die Base* (oder umgekehrt) *neutralisiert worden* und nennt den Vorgang eine Neutralisation. Wird eine neutralisierte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so entweicht im allgemeinen nur Wasserdampf; es bleiben feste Stoffe in meist pulvriger Verteilung zurück, die Salze genannt werden.

Bei der Neutralisation vereinigen sich die Hydroxylgruppen der Basen mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser. Gleichzeitig verbinden sich die übrigen Elemente eines jeden Säuremoleküls als zusammenhängende Gruppe, die man den Säurerest nennt, mit dem Metall der Base. Die dabei entstehenden neuen Verbindungen sind die Salze:

Base + Säure → Salz + Wasser

[(Metall) (OH)] + [(H) (Säurerest)] → [(Metall) (Säurerest)] + [(H) (OH)]

Beispiele:

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$
$$2\,NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$
$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O.$$

Wie die Reaktionsgleichungen zeigen, entstehen die Salze, wenn der Wasserstoff der Säure durch das Metall der Base ersetzt wird. Die Säurereste bleiben dabei als zusammenhängende Gruppen bestehen. Die Säurereste existieren nicht frei, sondern treten nur gebunden an Wasserstoff (als Säure) oder an Metall (als Salz) auf.

Ein Austausch des Wasserstoffs der Säure durch ein Metall kann außer durch eine Neutralisation noch durch andere Reaktionen herbeigeführt werden:

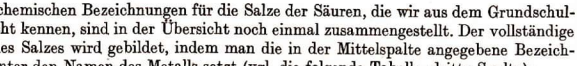
a) Übergießt man die verschiedenen Metalle mit verdünnten Säuren (z. B. Salzsäure, Schwefelsäure), so werden die unedlen Metalle unter Wasserstoffentwicklung von den Säuren aufgelöst. Das Metall verdrängt den Wasserstoff aus der Säure und verbindet sich mit dem Säurerest zu einem Salz. Die Reaktion kann durch die allgemeine Gleichung wiedergegeben werden:

(unedles) Metall + Säure → Salz + Wasserstoff

[(Metall)] + [(H) (Säurerest)] → [(Metall) (Säurerest)] + [(H)]

Wenn dagegen Säuren auf die sogenannten edlen Metalle einwirken, so findet keine Wasserstoffentwicklung statt. Das unterschiedliche Verhalten der Metalle gegenüber Säuren ermöglicht eine eindeutige Einteilung der Metalle in edle und unedle Metalle. Man bezeichnet ein Metall als unedel, wenn es von Säuren unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst wird. Wird ein Metall unter dem Einfluß einer Säure nicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst, so rechnet man es zu der Gruppe der edlen Metalle. Nach dieser Festsetzung zählen das Kupfer und das Quecksilber zu den chemisch edlen Metallen.

b) Läßt man Säuren nicht auf die Metalle selbst, sondern auf Metalloxyde einwirken, so entstehen ebenfalls Salze, und zwar sowohl von den unedlen als auch von den edlen Metallen. Der Wasserstoff der Säure verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser, während das Metall mit dem Säurerest ein Salz bildet. Die Umsetzung verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



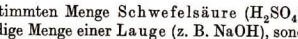
Auf diese Weise können auch edle Metalle, sofern sie Oxyde bilden, in Salze übergeführt werden.

Die chemischen Bezeichnungen für die Salze der Säuren, die wir aus dem Grundschulunterricht kennen, sind in der Übersicht noch einmal zusammengestellt. Der vollständige Name des Salzes wird gebildet, indem man die in der Mittelspalte angegebene Bezeichnung hinter den Namen des Metalls setzt (vgl. die folgende Tabelle, dritte Spalte):

Tab. 3. Salze

Säure	Bezeichnung der Salze	Beispiele
Schwefelsäure H_2SO_4	Sulfate	Na_2SO_4 Natriumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ Aluminiumsulfat
Schweflige Säure H_2SO_3	Sulfite	Na_2SO_3 Natriumsulfit $CaSO_3$ Calciumsulfit
Kohlensäure H_2CO_3	Carbonate	K_2CO_3 Kaliumcarbonat $MgCO_3$ Magnesiumcarbonat
Phosphorsäure H_3PO_4	Phosphate	Na_3PO_4 Natriumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ Calciumphosphat
Salpetersäure HNO_3	Nitrate	$NaNO_3$ Natriumnitrat $Ca(NO_3)_2$ Calciumnitrat
Salzsäure HCl	Chloride	NaCl Natriumchlorid $BaCl_2$ Bariumchlorid
Schwefelwasserstoff H_2S	Sulfide	Na_2S Natriumsulfid PbS Bleisulfid

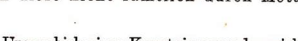
Neutralisiert man eine Ammoniumhydroxydlösung mit einer Säure, so entsteht ein Salz, bei dem der Säurerest an die Ammoniumgruppe (NH_4—) statt an ein Metall gebunden ist.



$$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$
$$2\,NH_4OH + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Diese Salze heißen Ammoniumsalze (NH_4Cl Ammoniumchlorid; $(NH_4)_2SO_4$ Ammoniumsulfat).

Gibt man zu einer bestimmten Menge Schwefelsäure (H_2SO_4) nicht die gesamte zur Neutralisation notwendige Menge einer Lauge (z. B. NaOH), sondern nur die Hälfte, so entsteht ebenfalls ein Salz, dessen Moleküle aber noch je ein Wasserstoffatom enthalten:



$$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O.$$

Das Salz $NaHSO_4$ wird als Natriumhydrogensulfat bezeichnet. Hydrogensalze entstehen aus Säuren, deren Moleküle zwei oder mehr Wasserstoffatome enthalten, wenn diese nicht sämtlich durch Metallatome ersetzt werden.

10. Zusammenfassung. Unsere bisherigen Kenntnisse von den wichtigen Stoffgruppen der Säuren, Basen und Salze lassen sich allgemein zusammenfassen:

Säuren sind Verbindungen, die Wasserstoff enthalten, der durch Metalle ersetzt werden kann; dabei entsteht aus dem Säurerest und dem Metall ein Salz. Durch Säuren wird blauer Lackmusfarbstoff rot.

Basen sind Verbindungen, welche die charakteristische Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) enthalten; durch Basen wird roter Lackmusfarbstoff blau.

Salze sind Verbindungen von Metallen mit Säurerestgruppen; sie können zum Beispiel durch Einwirkung von Säuren auf Metalle, Metalloxyde und Metallhydroxyde (Basen) entstehen.

1. Eigenschaften der Salze. Bei den bisher besprochenen Salzbildungsreaktionen entstehen zunächst Salzlösungen, aus denen man die festen Salze selbst erhält, wenn das Lösungsmittel Wasser durch Verdampfen oder langsames Eindunsten entfernt wird:

Läßt man die Lösungen langsam eindunsten, so setzen sich die Salze meist als kleine, von ebenen Flächen regelmäßig begrenzte Körper ab, die man Kristalle nennt. Die Kristalle vieler Salze enthalten Wasser, das erst beim Erhitzen entweicht. Durch den Verlust des Kristallwassers verlieren die Kristalle ihre Gestalt und zerfallen zu Pulver. Bei farbigen Kristallen, zum Beispiel beim Kupfersulfat, tritt mit der Abgabe des Kristallwassers meist zugleich eine Farbänderung ein.

Eine charakteristische Eigenschaft jedes Salzes ist seine Löslichkeit in Wasser oder anderen Lösungsmitteln. Man kennzeichnet die Löslichkeit eines Stoffes durch die Anzahl Gramm, die von 100 g Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur bis zur Sättigung gelöst werden können[1]). Gesättigt heißt eine Lösung, wenn sie von dem gelösten Stoff nichts mehr aufnimmt. Eine gesättigte Lösung liegt sicher vor, wenn von dem gelösten Stoff in der Lösung ein Bodensatz vorhanden ist.

[1]) In diesem Fall beziehen wir die Löslichkeit auf 100 g des Lösungsmittels. In manchen Lehrbüchern der Chemie wird als Löslichkeit die Menge des Stoffes in 100 g der gesättigten Lösung angegeben.

Man spricht von leichtlöslichen Salzen, wenn sich bei Zimmertemperatur 1 g Salz in 1 bis 10 g Wasser löst. Zu den leichtlöslichen Salzen gehört zum Beispiel das Natriumchlorid. Salze, von denen 1 g zur Auflösung 100 bis 1000 g Wasser benötigt, werden als schwerlöslich bezeichnet. Als Beispiel nennen wir das Calciumsulfat. Bei noch größerem Bedarf an Lösungsmitteln spricht man von sehr schwer löslichen Salzen. Zu ihnen gehört zum Beispiel das Calciumcarbonat. Vollständig unlösliche Salze gibt es nicht.

Entsteht bei einer Salzbildungsreaktion ein schwer- oder sehr schwer lösliches Salz, so fällt es als Niederschlag aus der Lösung aus, da im allgemeinen nicht genügend Lösungsmittel vorhanden ist. Neutralisiert man zum Beispiel Kohlensäure mit Calciumhydroxyd *(Kalkwasser)*, so bildet sich das sehr schwer lösliche Calciumcarbonat ($H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + 2\,H_2O$). Dieses Salz fällt aus und ruft eine Trübung der Flüssigkeit hervor. Diese Umsetzung dient als Nachweisreaktion der Kohlensäure und damit des Kohlendioxyds. In der chemischen Praxis dienen die Niederschläge schwerlöslicher Salze häufig zum analytischen Nachweis und zur Erkennung bestimmter Stoffe oder Stoffgruppen.

Wir kennen die Nachweisreaktionen für die Salze der Salzsäure (Chloride) und der Schwefelsäure (Sulfate). Setzt man zu der Lösung eines Chlorids eine Silbernitratlösung ($AgNO_3$), so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von sehr schwer löslichem Silberchlorid ($AgCl$):

$$Me^{I}Cl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + Me^{I}NO_3$$
$$Me^{I} = \text{einwertiges Metall.}$$

Gibt man zu einer Lösung, die ein Sulfat enthält, eine Lösung von Bariumchlorid ($BaCl_2$), so fällt sehr schwer lösliches Bariumsulfat ($BaSO_4$) als weißer, feinverteilter Niederschlag aus:

$$Me^{II}SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + Me^{II}Cl_2$$
$$Me^{II} = \text{zweiwertiges Metall.}$$

Damit wir genaue Aufschlüsse über den chemischen Aufbau und über den Verlauf chemischer Vorgänge erhalten, müssen die qualitativen Beobachtungen durch quantitative Messungen und Wägungen ergänzt werden. Wir haben bereits im Chemieunterricht der Grundschule verschiedentlich messende Versuche ausgeführt. Wir werden in den folgenden Abschnitten diese quantitativen Untersuchungen weiterführen, um zunächst die grundlegende Frage zu klären, wie die chemische Formel eines Stoffes ermittelt werden kann.

§ 2 Das Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse

1. Aufgabe. Einfache Beobachtungen zeigen bereits, daß zwischen den Gewichten der an einer Reaktion beteiligten Stoffe Beziehungen bestehen müssen. So verbrennen zum Beispiel in einem abgeschlossenen Luftraum nur bestimmte Mengen eines Stoffes, die von der zur Verfügung stehenden Luftmenge abhängen. Wir wollen nun einige grundlegende Gesetzmäßigkeiten über die Mengenverhältnisse der Stoffe, die sich bei einer chemischen Reaktion miteinander verbinden, kennenlernen. Dazu müssen genaue quantitative Analysen beziehungsweise Synthesen der chemischen Verbindungen durchgeführt werden.

2. Die quantitative Zersetzung des roten Quecksilberoxyds. Wird rotes Quecksilberoxyd erhitzt, so wird die Verbindung unter Sauerstoffabgabe zersetzt.

Versuch 1: Eine abgewogene Menge (etwa 1 bis 2 g) Quecksilberoxyd wird in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas erhitzt. Dann wird das Gewicht des Quecksilbers bestimmt, das nach der vollständigen Zersetzung des Oxyds zurückgeblieben ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem eingewogenen Quecksilberoxyd und dem entstandenen Quecksilber ist gleich dem Gewicht des Sauerstoffs, der in der Ausgangsmenge Quecksilberoxyd enthalten war.

Beispiel einer Messung:

Reagenzglas leer	21,16 g
Reagenzglas mit Quecksilberoxyd	22,92 g
Quecksilberoxyd	1,76 g
— Quecksilber	1,63 g
Sauerstoff	0,13 g

Reagenzglas leer	21,16 g
Reagenzglas mit Quecksilber	22,79 g
Quecksilber	1,63 g

Aus der Wägung folgt, daß in dem roten Quecksilberoxyd auf 0,13 g Sauerstoff 1,63 g Quecksilber kommen; es verhält sich also das Gewicht des Sauerstoffs zum Gewicht des Quecksilbers wie 0,13 : 1,63.

Wir wollen nun ermitteln, wieviel Gramm Quecksilber wir benötigen, um 1 g Sauerstoff restlos mit dem Quecksilber zu rotem Quecksilberoxyd zu verbinden. Die gesuchte Menge Quecksilber sei mit x g bezeichnet. Wir erhalten dann die folgende Proportion:

$$0{,}13 : 1{,}63 = 1 : x.$$

Daraus folgt:

$$x = \frac{1{,}63}{0{,}13} \approx 12{,}5.$$

Damit 1 g Sauerstoff restlos zu rotem Quecksilberoxyd verbunden wird, sind 12,5 g Quecksilber notwendig.

Wenn man aus quantitativen Versuchen eine Gesetzmäßigkeit herleiten will, so darf man sich nicht mit einer Einzelmessung begnügen, sondern muß mehrere gleichartige Versuche durchführen. Die Zahlenwerte stimmen dann in der Regel nicht genau überein, sondern weichen meist voneinander ab. Diese Abweichungen können verschiedene Ursachen haben, zum Beispiel Ungenauigkeiten bei den Wägungen und Ungenauigkeiten bei Ablesungen (Meßgefäße, Thermometer), besonders wenn Zwischenwerte geschätzt werden müssen. Je sorgfältiger die einzelnen Versuche ausgeführt werden, desto sicherer ist ihr Ergebnis, das dann mathematisch ausgewertet wird.

Die quantitative Auswertung einer im Laboratorium durchgeführten Meßreihe zu dem Versuch 1 ergibt, daß in dem roten Quecksilberoxyd die Elemente Sauerstoff und Quecksilber im Gewichtsverhältnis 1 : 12,5 enthalten sind. Man findet stets das gleiche Gewichtsverhältnis, wenn man von beliebigen Mengen des reinen Quecksilberoxyds ausgeht; das heißt, zerlegt man die doppelte, dreifache, . . ., n-fache Menge Quecksilberoxyd, so erhält man die doppelte, dreifache, . . ., n-fache Gewichtsmenge an Quecksilber und Sauerstoff. Daraus folgt:

In dem roten Quecksilberoxyd sind die Elemente Sauerstoff und Quecksilber immer in einem bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnis miteinander chemisch verbunden.

3. Die quantitative Synthese des Wassers. Wir haben in Versuch 1 die quantitative Zusammensetzung des Quecksilberoxyds mit Hilfe der Analyse ermittelt. Wir wollen nun die quantitative Zusammensetzung des Wassers feststellen, indem wir diese Verbindung synthetisch aus Gemischen der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff herstellen.

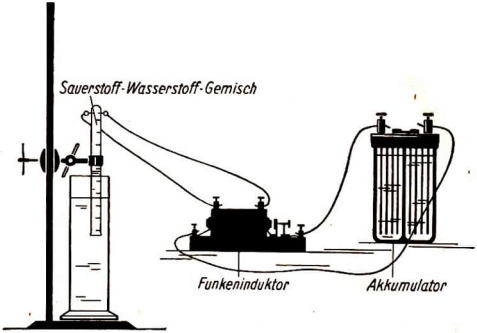


Abb. 1 *Quantitative Synthese des Wassers*

In einem Eudiometerrohr (Gasmeßrohr) werden Sauerstoff-Wasserstoff-Gemische verschiedener Zusammensetzung durch elektrische Funken gezündet. Nach der Reaktion (Knallgasexplosion) werden die Menge und die Art des Restgases festgestellt. Aus den Mengen der eingefüllten Gase und dem Volumen des Restgases ergeben sich die Raumteile Wasserstoff und Sauerstoff, die sich chemisch miteinander zu Wasser verbunden haben (vgl. Tab. 4).

Versuch 2: In ein einseitig geschlossenes starkwandiges Gasmeßrohr (Eudiometerrohr, Abb. 1) wird zuerst ein bestimmtes Volumen Sauerstoff und danach ein ebenfalls gemessenes Volumen Wasserstoff pneumatisch (durch Wasserverdrängung) eingefüllt. (Es ist zu beachten, daß bei jeder Ablesung die Wasserspiegel in beiden Gefäßen gleich hoch stehen.) Das Knallgasgemisch wird durch einen elektrischen Funken zur Explosion gebracht. Nach der Reaktion bleibt im allgemeinen eine gewisse Menge Sauerstoff oder Wasserstoff unverbunden zurück. Dieses Restvolumen wird abgelesen, wenn sich das bei der Umsetzung erwärmte Gas wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. Mit einem glimmenden Holzspan prüft man, ob Sauerstoff, mit einer Flamme prüft man, ob Wasserstoff zurückgeblieben ist.

Einige Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Quantitative Synthese des **Wassers** *(Versuchsanordnung Abb. 1)*

Versuch Nr.	Es wurden eingefüllt		Rest	Es haben sich verbunden	Volumenverhältnis der verbundenen Gasmengen Wasserstoff : Sauerstoff
	Sauerstoff	Wasserstoff		Wasserstoff Sauerstoff	
1	12,2 cm³	8,9 cm³	7,8 cm³ Sauerstoff	8,9 cm³ mit 4,4 cm³	8,9 : 4,4 ≈ 2,02 : 1
2	7,0 cm³	5,5 cm³	4,2 cm³ Sauerstoff	5,5 cm³ mit 2,8 cm³	5,5 : 2,8 ≈ 1,96 : 1
3	7,6 cm³	7,0 cm³	4,1 cm³ Sauerstoff	7,0 cm³ mit 3,5 cm³	7,0 : 3,5 = 2,00 : 1
4	3,9 cm³	14,7 cm³	7,2 cm³ Wasserstoff	7,5 cm³ mit 3,9 cm³	7,5 : 3,9 ≈ 1,92 : 1
5	3,6 cm³	12,2 cm³	4,9 cm³ Wasserstoff	7,3 cm³ mit 3,6 cm³	7,3 : 3,6 ≈ 2,03 : 1
				Mittel: $1{,}9_8 : 1 \approx 2{,}0 : 1$	

Genaue Messungen ergeben:

Unabhängig von der anteilmäßigen Zusammensetzung des Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches verbinden sich stets 2 Rt Wasserstoff mit 1 Rt Sauerstoff zu Wasser.

Dem bestimmten Volumenverhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff entspricht ein bestimmtes Gewichtsverhältnis der beiden Gase. Mit Hilfe der Litergewichte — 1 l Wasserstoff wiegt 0,0899 g, 1 l Sauerstoff 1,429 g — ergibt sich für das Gewichtsverhältnis der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in der Verbindung Wasser:

$$2 \cdot 0{,}0899\,\text{g} : 1{,}429\,\text{g} = 0{,}1798 : 1{,}429 = 1 : 7{,}94 \approx 1 : 8.$$

Das bedeutet:

1 Gew.-T. Wasserstoff verbindet sich mit rund 8 Gew.-T. Sauerstoff zu Wasser.

4. Quantitative Reduktion des schwarzen Kupferoxyds. Wir reduzieren schwarzes Kupferoxyd in der Hitze mit Hilfe von Wasserstoff zu Kupfer. Das Reduktionsmittel Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Wasser:

Kupferoxyd + Wasserstoff → Kupfer + Wasser.

Dieser Versuch gestattet, die quantitative Zusammensetzung des Wassers unabhängig von der soeben beobachteten Synthese aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff zu ermitteln.

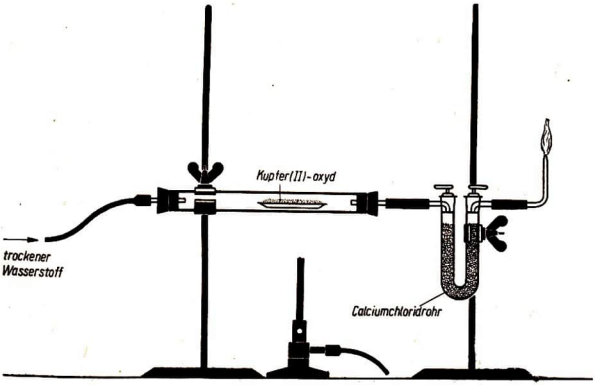


Abb. 2 *Quantitative Reduktion von schwarzem Kupferoxyd durch Wasserstoff*

Eine im Porzellanschiffchen abgewogene Menge Kupferoxyd wird im Glührohr durch trockenen Wasserstoff zu Kupfer reduziert. Aus der Gewichtsabnahme des Schiffchens ergeben sich die Mengen an Kupfer und Sauerstoff, die im Kupferoxyd miteinander verbunden sind. Das entstehende Wasser wird in dem angeschlossenen U-Rohr von entwässertem Calciumchlorid vollständig aufgenommen; seine Menge wird aus der Gewichtszunahme des Calciumchloridrohres bestimmt.

Versuch 3: Wir führen den Versuch quantitativ mit der in Abb. 2 dargestellten Anordnung aus. Durch ein schwerschmelzbares Glasrohr (Glührohr), in dem sich ein Porzellanschiffchen mit einer abgewogenen Menge (etwa 1 bis 2 g) von schwarzem Kupferoxyd befindet, wird trockener Wasserstoff geleitet.

An das Glührohr wird ein U-Rohr angeschlossen, das mit entwässertem Calciumchlorid gefüllt ist. Dieses hygroskopische Salz nimmt das bei der Reduktion entstehende Wasser auf. Das Calciumchloridrohr wird vor dem Versuch gewogen. Wenn die Luft aus der Apparatur vollständig durch Wasserstoff verdrängt ist (Knallgasprobe!), erhitzt man das Kupferoxyd kräftig. Unter Aufglühen geht es in rotes, pulverförmiges Kupfer über. Das hierbei gebildete Wasser wird von dem Wasserstoffstrom aus dem heißen Rohr als Wasserdampf weggeführt und in dem U-Rohr von dem Calciumchlorid restlos aufgenommen. Nach beendeter Reduktion läßt man das Glührohr im Wasserstoffstrom erkalten. Danach werden das Schiffchen und das U-Rohr wieder gewogen.

Aus den Ergebnissen der Wägungen läßt sich das Gewichtsverhältnis der Elemente des Wassers berechnen, unabhängig von der im Eudiometer durchgeführten Synthese. Gleichzeitig bestätigen wir mit dem Versuch die quantitative Zusammensetzung des schwarzen Kupferoxyds.

Beispiel eines Versuchs:

a) Ermittlung des Gewichtsverhältnisses der Elemente Sauerstoff und Wasserstoff im Wasser:

1. Schiffchen leer	10,125 g	1. Schiffchen leer	10,125 g
2. Schiffchen mit Kupferoxyd	11,385 g	3. Schiffchen mit Kupfer	11,130 g
Gewicht des Kupferoxyds	1,260 g	Gewicht des Kupfers	1,005 g
— Gewicht des Kupfers	1,005 g		
Gewicht des Sauerstoffs	0,255 g		

4. Gewicht des U-Rohres vor der Reduktion	39,760 g
5. Gewicht des U-Rohres nach der Reduktion	40,047 g
Gewicht des Wassers	0,287 g
— Gewicht des Sauerstoffs	0,255 g
Gewicht des Wasserstoffs	0,032 g

Hieraus ergibt sich für die Verbindung Wasser:

Gewicht des Wasserstoffs : Gewicht des Sauerstoffs $= 0{,}032 : 0{,}255 = 1 : x$,

wenn x das Gewicht des Sauerstoffs in Gramm bedeutet, das sich mit 1 g Wasserstoff verbindet.

$$x = \frac{0{,}255}{0{,}032} \approx 7{,}97.$$

b) Ermittlung des Gewichtsverhältnisses der Elemente Kupfer und Sauerstoff im schwarzen Kupferoxyd:

Für die Verbindung Kupferoxyd folgt (aus den Messungen a 1, 2, 3):
Gewicht des Sauerstoffs : Gewicht des Kupfers

$$= 0{,}255 : 1{,}005 = 1 : y,$$

wenn y das Gewicht des Kupfers in Gramm bedeutet, das sich mit 1 g Sauerstoff verbindet.

$$y = \frac{1{,}005}{0{,}255} \approx 3{,}94.$$

Weitere Messungen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Tab. 5. Quantitative Reduktion von **schwarzem Kupferoxyd** *(Versuchsanordnung Abb. 2)*

1	2	3	4	5
Versuch Nr.	Kupferoxyd g	Kupfer g	Sauerstoff g	Gewichtsverhältnis Sauerstoff : Kupfer
1	1,104	0,879	0,225	0,225 : 0,879 ≈ 1 : 3,91
2	1,243	0,985	0,258	0,258 : 0,985 ≈ 1 : 3,82
3	2,985	2,385	0,600	0,600 : 2,385 ≈ 1 : 3,98
4	2,465	1,986	0,479	0,479 : 1,986 ≈ 1 : 4,15
5	2,030	1,625	0,405	0,405 : 1,625 ≈ 1 : 4,01
				Mittel: 1 : $3{,}9_7$

Tab. 6. Gewichtsmäßige Zusammensetzung des bei der Reduktion von Kupferoxyd entstandenen **Wassers** *(Versuchsanordnung Abb. 2)*

1	2	3	4	5
Versuch Nr.	Wasser g	(Tab. 5; Sp. 4) Sauerstoff g	Wasserstoff g	Gewichtsverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff
1	0,252	0,225	0,027	0,027 : 0,225 ≈ 1 : 8,3
2	0,290	0,258	0,032	0,032 : 0,258 ≈ 1 : 8,1
3	0,678	0,600	0,078	0,078 : 0,600 ≈ 1 : 7,7
4	0,540	0,479	0,061	0,061 : 0,479 ≈ 1 : 7,9
5	0,454	0,405	0,049	0,049 : 0,405 ≈ 1 : 8,3
				Mittel: 1 : $8{,}0_6$

Aus den Werten der Tabelle 5 folgt:

In dem schwarzen Kupferoxyd stehen die Elemente Sauerstoff und Kupfer im Gewichtsverhältnis 1 : 3,97 (genauer Wert 1 : 3,98). 1 Gew.-T. Sauerstoff verbindet sich also mit rund 4 Gew.-T. Kupfer zu schwarzem Kupferoxyd.

Die Zahlen der Tabelle 6 bestätigen das bei der quantitativen Synthese des Wassers (Versuch 1) gefundene Ergebnis:

In der Verbindung Wasser beträgt das Gewichtsverhältnis der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff rund 1 : 8.

5. Das Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse. Die Ergebnisse der Versuche 1 bis 3 gelten entsprechend für alle chemischen Verbindungen und Reaktionen. Man findet bei einer jeden chemischen Verbindung für die Elemente stets ein bestimmtes, im allgemeinen nicht ganzzahliges, Gewichtsverhältnis. Es ist unabhängig davon, auf welche Art die betreffende Verbindung dargestellt wird. Diese allgemeine Gesetzmäßigkeit wird als das **Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse** *(Gesetz der konstanten Proportionen)* bezeichnet:

Die chemischen Elemente verbinden sich miteinander stets in bestimmten festen (konstanten) Gewichtsverhältnissen.

In jeder chemischen Verbindung sind infolgedessen die Elemente stets in dem gleichen Gewichtsverhältnis enthalten, das unabhängig ist von dem Verfahren, nach dem die Verbindung hergestellt wird.

Dieses Gesetz wurde 1803 zuerst von dem französischen Chemiker I. L. Proust (1754 bis 1826) ausgesprochen.

6. Die Bedeutung des Gesetzes. Das Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse ermöglicht, zwischen Stoffgemischen und chemischen Verbindungen zu unterscheiden und in Zweifelsfällen festzustellen, ob ein Stoff eine chemische Verbindung oder ein schwer trennbares Gemenge von Elementen ist. Bei Stoffgemischen kann das Mengenverhältnis beliebig gewählt und verändert werden. Eine Verbindung dagegen ist durch das konstante Gewichtsverhältnis ihrer Elemente gekennzeichnet.

§ 3 Das Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse

1. Mehrere Verbindungen zwischen den gleichen Elementen. Häufig bilden zwei Elemente nicht nur eine, sondern mehrere Verbindungen mit verschiedenen Eigenschaften miteinander. Wir haben bereits Beispiele hierfür kennengelernt. Der Schwefel bildet zwei verschiedene Sauerstoffverbindungen, das gasförmige, stechend riechende Schwefeldioxyd und das bei Zimmertemperatur feste weiße Schwefeltrioxyd. Wird Eisen an der Luft erhitzt, so wandelt es sich in ein schwarzes Eisenoxyd *(Hammerschlag)* um; daneben gibt es noch ein rotbraunes Eisenoxyd. Vom Blei kennt man ebenfalls verschiedene Sauerstoffverbindungen: die gelbe Bleiglätte, die rote Bleimennige und ein schwarzbraunes Bleioxyd, das Bleidioxyd genannt wird.

Auch das Kupfer bildet neben dem schwarzen Kupferoxyd, das beim Erhitzen des Metalls an der Luft entsteht, ein rotes Kupferoxyd. In der Natur kommt dieses Oxyd als *Rotkupfererz* vor.

2. Die quantitative Reduktion von rotem Kupferoxyd. Wir ermitteln die quantitative Zusammensetzung des roten Kupferoxyds, indem wir eine bestimmte Menge mit Wasserstoff reduzieren.

Versuch 4: Über eine abgewogene Menge (etwa 1 bis 2 g) rotes Kupferoxyd wird in der Hitze Wasserstoff geleitet (Versuchsanordnung wie in Abb. 2 ohne Calciumchloridrohr; statt Wasserstoff kann Leuchtgas, das rund 50% Wasserstoff enthält, als Reduktionsmittel verwendet werden). Das Kupferoxyd geht unter Aufglühen in metallisches Kupfer über. An dem kühleren rechten Ende des Glasrohres schlägt sich der bei der Reduktion entstandene Wasserdampf in kleinen Tröpfchen nieder.

Tab. 7. Quantitative Reduktion von **rotem Kupferoxyd**
(Versuchsanordnung Abb. 2 ohne Calciumchloridrohr)

1	2	3	4	5
Versuch Nr.	Kupferoxyd g	Kupfer g	Sauerstoff g	Gewichtsverhältnis Sauerstoff : Kupfer
1	1,20	1,07	0,13	0,13 : 1,07 ≈ 1 : 8,2
2	1,33	1,18	0,15	0,15 : 1,18 ≈ 1 : 7,9
3	1,76	1,56	0,20	0,20 : 1,56 ≈ 1 : 7,8
4	1,49	1,32	0,17	0,17 : 1,32 ≈ 1 : 7,8
5	1,44	1,28	0,16	0,16 : 1,28 ≈ 1 : 8,0
				Mittel: 1 : 7,9

Genaue Messungen ergeben den Wert 7,96. Dieses Ergebnis besagt:

In dem roten Kupferoxyd ist 1 Gew.-T. Sauerstoff mit 7,96 Gew.-T. Kupfer verbunden.

Vergleicht man die Ergebnisse der quantitativen Analysen von beiden Kupferoxyden (Tab. 5 und 7), so erkennt man:

Auf 1 Gew.-T. Sauerstoff kommen in dem schwarzen Kupferoxyd 3,98 Gew.-T. Kupfer, in dem roten Kupferoxyd 7,96 Gew.-T. Kupfer. Die Gewichtsmengen Kupfer, die sich in den beiden Oxyden mit der gleichen Gewichtsmenge Sauerstoff verbinden, verhalten sich also wie 3,98 : 7,96 = 1 : 2.

3. Zusammensetzung der Blei-Sauerstoffverbindungen. Die quantitative Analyse der Sauerstoffverbindungen des Bleis, die ebenfalls durch Reduktion mit Wasserstoff durchgeführt werden kann, liefert die folgenden Ergebnisse:

Es sind verbunden:

in dem Bleidioxyd: 1 Gew.-T. Sauerstoff mit 6.47 Gew.-T. Blei ($\approx 2 \cdot 3{,}23$ Gew.-T.),
in der Bleimennige: 1 Gew.-T. Sauerstoff mit 9,70 Gew.-T. Blei ($\approx 3 \cdot 3{,}23$ Gew.-T.),
in der Bleiglätte: 1 Gew.-T. Sauerstoff mit 12,94 Gew.-T. Blei ($\approx 4 \cdot 3{,}23$ Gew.-T.).

Die Gewichtsmengen Blei, die in den drei Verbindungen Bleidioxyd, Bleimennige und Bleiglätte mit der gleichen Gewichtsmenge Sauerstoff verbunden sind, verhalten sich wie 2 : 3 : 4.

4. Das Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse. In allen Fällen, in denen zwei Elemente mehrere verschiedene Verbindungen miteinander eingehen, haben die quantitativen Untersuchungen einfache, ganzzahlige Gewichtsverhältnisse ergeben. Diese allgemeine Gesetzmäßigkeit wird das **Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse** *(Gesetz der multiplen Proportionen)* genannt:

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

Das Gesetz wurde erstmalig 1808 von John Dalton ausgesprochen.

§ 4 Die Atomhypothese; Atomgewicht und Molekulargewicht

1. Die Atomhypothese. Das Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse wurde zu Beginn des 19. Jahrhunderts von dem englischen Naturforscher John Dalton (1766 bis 1844) gefunden (Abb. 3). Gleichzeitig versuchte Dalton dieses Gesetz einfach und anschaulich durch die Annahme von Atomen zu begründen.

Die Annahme selbst, daß die Verbindungen aus Molekülen bestehen und die Moleküle aus Atomen zusammengesetzt sind, wurde zuerst von dem bedeutenden russischen Gelehrten Michail Wassilewitsch Lomonossow ausgesprochen.

Die Daltonsche Hypothese besagt:

Jedes chemische Element besteht aus kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Massenteilchen, den Atomen. Die Atome eines Elements sind untereinander gleichartig; sie besitzen die gleiche Größe und die gleiche Masse. Die Atome verschiedener Elemente hingegen unterscheiden sich voneinander vor allem durch ihre verschiedene Masse. Es gibt demnach so viel verschiedene Atomarten, wie es chemische Elemente gibt.
Eine chemische Verbindung entsteht dadurch, daß sich die verschiedenartigen Atome von zwei oder mehr Elementen zu neuen Gebilden, den Molekülen, vereinigen. Die Moleküle sind die kleinsten Massenteilchen einer chemischen Verbindung.

Im einfachsten Fall vereinigt sich je ein Atom zweier Elemente zu zweiatomigen Molekülen. Auch drei-, vier- und mehratomige Moleküle können entstehen, wenn mehrere Atome des einen Elements sich mit je einem oder mehreren Atomen anderer Elemente zusammenschließen.

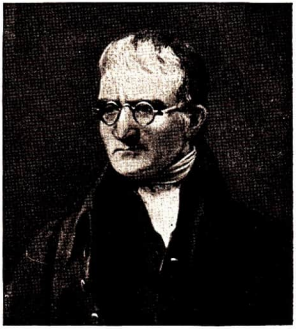


Abb. 3 John Dalton

2. Die Erklärung der Verbindungsgesetze durch die Atomhypothese. Die Gesetze von den festen und den vielfachen Gewichtsverhältnissen konnten durch die Daltonsche Atomhypothese erklärt werden. Wir betrachten als Beispiel die Moleküle einer Verbindung von zwei Elementen, die wir mit A und B bezeichnen wollen. (Dabei kann man sich zum Beispiel unter A den Wasserstoff, unter B den Sauerstoff und unter der Verbindung das Wasser vorstellen.) Wir nehmen an, daß jedes dieser Moleküle aus x Atomen des Elements A und y Atomen des Elements B zusammengesetzt sei. Also müssen sich in jedem Molekül der Verbindung die Gewichte beider Elemente zueinander verhalten wie das x-fache des Gewichts eines A-Atoms zu dem y-fachen des Gewichts eines B-Atoms (bei unserem Beispiel, dem Wasser, ist dieses Verhältnis 1 : 8). Dieses Gewichtsverhältnis bleibt das gleiche für jede beliebige Anzahl von Molekülen, das heißt, für jede beliebige Menge der Verbindung. Das aber ist das Geset von den festen Gewichtsverhältnissen.

Mehrere Verbindungen zwischen zwei Elementen A und B können dadurch entstehen, daß sich beispielsweise ein Atom von A unter gewissen Bedingungen mit einem Atom von B, unter anderen Bedingungen jedoch mit zwei oder drei Atomen von B vereinigt. (Ein Beispiel hierfür bilden die beiden Kupferoxyde. Dem Element A entspricht dabei der Sauerstoff und dem Element B das Kupfer.) Die Mengen des Elements B, die in den verschiedenen Fällen mit der gleichen Menge des Elements A verbunden sind, verhalten sich dann, entsprechend der Anzahl der B-Atome, wie 1 : 2 : 3, also wie einfache, ganze Zahlen. (In unserem Beispiel verhalten sich die Mengen Kupfer wie 1 : 2.) Das ist die Aussage des Gesetzes von den vielfachen Gewichtsverhältnissen.

3. Das Gesetz von der Erhaltung der Masse. Bei den chemischen Reaktionen werden entweder die Moleküle von Verbindungen aus den Atomen verschiedener Elemente aufgebaut (Synthese), oder die Moleküle von Verbindungen werden in die Atome ihrer Elemente zerlegt (Analyse), diese können sich anschließend erneut in anderer Weise verbinden. Dabei finden entweder Vereinigungen, Trennungen oder Umgruppierungen von Atomen statt. Die Gesamtzahl und damit das Gesamtgewicht aller an einem chemischen Vorgang beteiligten Atome muß daher unverändert bleiben. Das ist das Gesetz von der Erhaltung der Masse. Dieses Gesetz ergibt sich ebenfalls aus der Annahme von der Existenz der Atome. Die Folgerungen aus der Atomhypothese werden also durch die in den chemischen Verbindungsgesetzen zusammengefaßten Erfahrungen experimentell bestätigt.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse wurde 1744 von dem russischen Gelehrten Michail Wassilewitsch Lomonossow (1711 bis 1763, Abb. 4) in der Abhandlung „*Über die Ursache der Wärme und Kälte*" erstmalig in seiner Allgemeingültigkeit erkannt und etwa 40 Jahre später von dem französischen Gelehrten A. L. Lavoisier (1743 bis 1794) erneut formuliert. Das Gesetz von der Erhaltung der Masse ist von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Naturvorgänge. Es hat wesentlich dazu beigetragen, daß sich die Chemie aus einer beschreibenden zu einer messenden Wissenschaft entwickeln konnte.

Abb. 4 Michail Wassilewitsch Lomonossow

4. Der Begriff des Atomgewichts. Die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich durch ihr Gewicht voneinander. Da die Wägung einzelner Atome nicht möglich ist, wählte Dalton als Bezugsgröße für das Atomgewicht die Masse des Wasserstoffatoms, die er gleich 1 setzte[1]). Die Gewichte aller anderen Atome wurden auf diese Einheit bezogen, sind also relative Atomgewichte.

Man bezeichnet die Zahl, die angibt, wievielmal so schwer ein Atom eines Elements wie das Wasserstoffatom ist als das (relative) Atomgewicht des betreffenden Elements.

„*Kupfer hat das Atomgewicht 64*" oder „*Sauerstoff hat das Atomgewicht 16*", besagt demnach, daß ein Kupferatom so schwer ist wie 64 Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom so schwer wie 16 Wasserstoffatome. Wenn wir im folgenden vom Atomgewicht sprechen, so meinen wir immer das relative Atomgewicht, es sei denn, wir geben ausdrücklich an, daß es sich um das *absolute*, das heißt, in Gramm ausgedrückte Atomgewicht handelt. Das (relative) Atomgewicht ist eine Verhältniszahl, das heißt eine unbenannte Größe.

5. Die Bedeutung der Elementsymbole; das Grammatom. 1813 führte der schwedische Chemiker Johann Jakob Berzelius (1779 bis 1848) die noch heute gebräuchliche chemische Schreibweise ein. Sie ermöglicht es, die mengenmäßige Zusammensetzung einer Verbindung aus den Atomen der Elemente übersichtlich anzugeben.

Jedes chemische Element erhält ein *Symbol* oder *Zeichen*. Man verwendet meist die Anfangsbuchstaben des lateinischen oder griechischen Namens des Elements [Wasserstoff (Hydrogenium) H, Sauerstoff (Oxygenium) O, Stickstoff (Nitrogenium) N, Kohlenstoff (Carboneum) C]. Um Verwechslungen bei gleichem Anfangsbuchstaben zu ver-

[1]) 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 und anderen wird mit dem Wortteil „Gewicht" eine Masse gekennzeichnet. In diesem Buch sind die in der chemischen Fachsprache üblichen Ausdrücke verwendet worden.

meiden, haben einige Elemente Symbole, die aus zwei Buchstaben bestehen, zum Beispiel Calcium Ca, Chlor Cl, Kupfer (Cuprum) Cu.

Diese Symbole sind aber nicht nur Abkürzungen für die Namen der Elemente, sondern sie drücken gleichzeitig eine bestimmte Menge des Elements aus.

Die Anzahl Gramm eines Elements, die gleich seinem Atomgewicht ist, bezeichnet man als ein Grammatom des Elements.

Jedes Atomsymbol stellt mengenmäßig ein Atom oder ein Grammatom des betreffenden Elements dar.

Das Zeichen O bedeutet demnach entweder ein Atom Sauerstoff oder ein Grammatom, das heißt 16 g Sauerstoff; entsprechend bedeutet das Symbol Cu ein Atom des Elements Kupfer oder ein Grammatom, das heißt 64 g Kupfer.

6. Chemische Formeln. Die mengenmäßige Zusammensetzung einer Verbindung wird dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole der in der Verbindung enthaltenen Elemente zu einer chemischen Formel zusammengestellt werden.

Beispiele:

Das schwarze Kupferoxyd hat die Formel CuO. Diese Formel besagt:

1. daß eine Verbindung von Kupfer und Sauerstoff vorliegt *(qualitative Aussage)*;
2. daß jedes Molekül Kupferoxyd ein Atom Kupfer und ein Atom Sauerstoff enthält *(quantitative Aussage)*;
3. daß sich 64 Gew.-T. Kupfer mit 16 Gew.-T. Sauerstoff verbunden haben [*quantitative Aussage auf Grund der Atomgewichte von Kupfer (64) und Sauerstoff (16)*.]

Ist in einem Molekül mehr als ein Atom desselben Elements enthalten, so schreibt man die Anzahl als Index (kleine Fußziffer) hinter das betreffende Symbol.

Das rote Kupferoxyd hat die Formel Cu_2O. Sie besagt, daß jedes Molekül dieser Kupfer-Sauerstoff-Verbindung aus zwei Atomen Kupfer und einem Atom Sauerstoff besteht und drückt gleichzeitig aus, daß sich $2 \cdot 64$ Gew.-T. = 128 Gew.-T. Kupfer mit 16 Gew.-T. Sauerstoff verbunden haben.

7. Molekulargewicht; Mol.

Unter dem Molekulargewicht versteht man — entsprechend dem Atomgewicht — das auf das Wasserstoffatom als Einheit bezogene (*relative*) Gewicht eines Moleküls.

Ein Molekül des schwarzen Kupferoxyds besteht aus einem Atom Kupfer und einem Atom Sauerstoff. Diese Atome sind 64- beziehungsweise 16mal so schwer wie ein Wasserstoffatom. Daraus folgt, daß ein Molekül Kupferoxyd (64 + 16) mal = 80mal so schwer wie ein Wasserstoffatom ist. Das Molekulargewicht des Kupferoxyds CuO beträgt also 80.

Allgemein gilt:

Das (relative) Molekulargewicht einer Verbindung ist gleich der Summe aus den (relativen) Atomgewichten der in den Molekülen enthaltenen Atome.

Die Anzahl Gramm eines Stoffes, die gleich dem Molekulargewicht ist, wird ein Grammolekül oder Mol genannt.

Ein Mol des schwarzen Kupferoxyds (CuO) beträgt also 80 g; ein Mol des roten Kupferoxyds (Cu_2O) beträgt $(2 \cdot 64 + 16)$ g = 144 g.

8. Vergleich der Anzahl der Atome (Moleküle) in einem Grammatom (Mol). Wir wollen nun zeigen, daß in einem Grammatom und in einem Grammolekül irgendeines Stoffes immer die gleiche Anzahl von Atomen beziehungsweise Molekülen vorhanden ist. Die Gewichte von je einem Atom Wasserstoff, Sauerstoff, Kupfer und einem Molekül Kupferoxyd verhalten sich (abgerundet) wie 1 : 16 : 64 : 80. Vervielfachen wir die Anzahl der Teilchen in demselben Verhältnis, indem wir zum Beispiel von jedem Stoff zwei oder hundert Atome nehmen, so bleibt das Verhältnis der Gewichte 1 : 16 : 64 : 80 unverändert. Wir wiegen nun Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff, Kupfer und Kupferoxyd so ab, daß sich ihre Gewichte wie 1 : 16 : 64 : 80 verhalten, also zum Beispiel 1 g Wasserstoff, 16 g Sauerstoff, 64 g Kupfer und 80 g Kupferoxyd. Dann muß in jeder dieser Mengen die gleiche Anzahl von Teilchen enthalten sein. Das bedeutet für unser Beispiel:

Die Anzahl der Wasserstoffatome in 1 g Wasserstoff (also in einem Grammatom Wasserstoff) ist gleich der Anzahl Sauerstoffatome, die in 16 g Sauerstoff (also in einem Grammatom Sauerstoff) enthalten sind, und ebenfalls gleich der Zahl der Kupferatome in 64 g Kupfer (also in einem Grammatom Kupfer) beziehungsweise der Anzahl der Kupferoxydmoleküle in 80 g Kupferoxyd (also einem Mol Kupferoxyd).

Allgemein gilt:

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.

9. Ermittlung der chemischen Formel eines Stoffes. Eine chemische Verbindung wird durch ihre Formel qualitativ und quantitativ eindeutig bestimmt.

Wie kann nun die chemische Formel eines Stoffes ermittelt werden?

Um diese grundlegende Aufgabe zu lösen, muß man den Stoff zunächst quantitativ analysieren; dadurch erhält man das Gewichtsverhältnis der in der Verbindung enthaltenen Elemente (vgl. die Versuche 1 bis 4).

Wir betrachten als Beispiel die Verbindung Wasser. Analyse und Synthese geben für die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff das Gewichtsverhältnis 1 : 7,94 oder rund 1 : 8. Wir kennen außerdem das Atomgewicht des Wasserstoffs, das nach Festsetzung rund 1 beträgt. Um die Formel des Wassers aufzustellen, muß man wissen, wieviel Wasserstoff- und Sauerstoffatome in einem Wassermolekül enthalten sind, das heißt, man muß das Atomverhältnis der Elemente in der Verbindung kennen. Die Analyse liefert indessen nur das Gewichtsverhältnis der Elemente.

Nehmen wir einmal an, daß ein Wassermolekül aus je einem Atom Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Das Wasser hätte dann die einfache Formel HO. Aus dem experimentell gefundenen Gewichtsverhältnis würde bei dieser Annahme folgen, daß ein Sauerstoffatom rund 8mal so schwer ist wie ein Wasserstoffatom. Das Atomgewicht des Sauerstoffs wäre demnach 8, und das Molekulargewicht des Wassers $1 + 8 = 9$. Die Annahme der einfachen Formel HO war jedoch willkürlich. Würden wir eine andere Formel für das Wasser annehmen, so würden wir ein anderes Atomgewicht für den Sauerstoff und damit auch ein anderes Molekulargewicht für das Wasser erhalten. Aus dem Analysenergebnis allein kann also die Formel des Wassers nicht eindeutig gefolgert werden. Man kann aber die Formel aufstellen, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs oder das Molekulargewicht des Wassers bekannt sind.

Wir erkennen: Die chemische Formel einer Verbindung kann nicht aufgestellt werden, wenn man nur das Gewichtsverhältnis ihrer Elemente kennt. Man muß entweder aus weiteren Beobachtungen unmittelbar die Anzahl der Atome je Molekül ermitteln, oder man muß außer dem Gewichtsverhältnis die Atomgewichte der Elemente und das Molekulargewicht der betreffenden Verbindung kennen. Die Ermittlung der Atom- und Molekulargewichte ist infolgedessen für die Chemie von grundlegender Bedeutung.

Bei unserem Beispiel, dem Wasser, ist uns außer dem Gewichtsverhältnis noch das Volumenverhältnis der gasförmigen Elemente bekannt. Nach Versuch 2 verhält sich das Volumen des Wasserstoffs zu dem des Sauerstoffs wie 2 zu 1. Es liegt nahe, zu versuchen, hieraus Schlüsse für die Formel des Wassers und für das Atomgewicht des Sauerstoffs zu ziehen. Tatsächlich wurden mit Hilfe dieser und weiterer chemischer Gasreaktionen die ersten sicheren Werte einiger Atom- und Molekulargewichte gefunden. Wir werden deshalb die chemischen Gasreaktionen eingehend betrachten. Bei der Untersuchung der chemischen Umsetzungen der Gase müssen gleichzeitig die physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Gase beachtet werden. Mit diesen Gesetzmäßigkeiten wollen wir uns deshalb zunächst befassen.

§ 5 Die Gasgesetze

1. Aufgabe. Bei Versuchen mit Gasen haben wir bereits mehrfach festgestellt, daß das Volumen eines Gases beträchtlich vom Druck und von der Temperatur abhängt. Ein Vergleich verschiedener Gasmengen ist deshalb nur möglich, wenn gleicher Druck und gleiche Temperatur zugrunde gelegt werden. Da diese Bedingungen beim praktischen Arbeiten nicht immer zu verwirklichen sind, wird jedes Gasvolumen auf die Temperatur 0° C und dem Druck 760 mm Quecksilbersäule = 760 Torr umgerechnet. Man sagt: Das Gasvolumen wird auf den Normzustand reduziert. Hierzu muß man die gesetzmäßige Abhängigkeit eines Gasvolumens vom Druck und von der Temperatur kennen.

Um die Abhängigkeit eines Gasvolumens V von den beiden Veränderlichen, dem Druck p und der Temperatur t zu ermitteln, untersucht man getrennt:

1. die Abhängigkeit des Volumens vom Druck allein, das heißt bei gleichbleibender (konstanter) Temperatur;
2. die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur bei konstantem Druck.

Mit Hilfe dieser beiden Teiluntersuchungen kann dann die Frage, wie ein Gasvolumen

von dem Druck und von der Temperatur abhängt, allgemein beantwortet werden.

2. Das Gesetz von Boyle-Mariotte. Wie verändert sich das Volumen V einer Gasmenge, wenn sich bei gleichbleibender Temperatur t der Druck p ändert?

Versuch 5: In eine Gasmeßbürette wird eine bestimmte Gasmenge, zum Beispiel 50 cm³ Luft, eingesaugt (Abb. 5). Der Trichterhahn wird geschlossen. Das Gas steht dann unter dem am Barometer abgelesenen Luftdruck b ($p = b$). Durch Heben des Niveaugefäßes wird das Gas auf ein kleineres Volumen zusammengedrückt. Außer dem Luftdruck b lastet jetzt noch der Druck einer Wassersäule h auf dem Gas:

$p = b + h$ (13,6 mm Wassersäule $\triangleq$ 1 mm Quecksilbersäule)

Senkt man das Niveaurohr, so steht das Gas unter einem Druck p, der gleich dem äußeren Luftdruck vermindert um den Druck einer Wassersäule h ist:

$$p = b - h.$$

Das Gasvolumen ist unter diesen Bedingungen größer als das Ausgangsvolumen.

Tabelle 8 enthält eine Meßreihe. Wir erkennen, daß die Produkte $p \cdot V$ um einen Mittelwert streuen. Die durchschnittliche Abweichung ist geringer als die mit dieser Versuchsanordnung erreichbare Meßgenauigkeit. Das Produkt $p \cdot V$ hat also einen konstanten Wert.

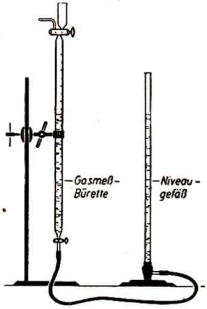


Abb. 5 *Messung der Abhängigkeit des Gasvolumens vom Druck bei gleichbleibender Temperatur (Gesetz von Boyle-Mariotte)*

Das Volumen der in die Bürette eingefüllten Gasmenge wird bei verschiedenen Drucken, die durch Heben und Senken des Niveaurohres hervorgerufen werden, beobachtet.

Tab. 8. Abhängigkeit eines Gasvolumens V vom Druck p bei konstanter Temperatur

(*Versuchsanordnung Abb. 5;* Barometerstand $b = 764{,}5$ mm Qu.-S.)

1	2			3	4
Gasvolumen (Luft) V cm³	Über-bzw. Unterdruck $\pm h$ Wassersäule cm		Quecksilbersäule mm	Gasdruck $p = b \pm h$ (mm Qu.-S.)	$p \cdot V$
41,0	+ 228	$\triangleq$	+ 167,6	932,1	38216
43,0	+ 150	$\triangleq$	+ 110,3	874,8	37616
47,0	+ 56	$\triangleq$	+ 41,2	805,7	37868
50,0	0	$\triangleq$	0	764,5	38225
51,7	— 30	$\triangleq$	— 22,1	742,4	38382
55,0	— 100	$\triangleq$	— 73,5	691,0	38005
66,0	— 257	$\triangleq$	— 189,0	575,5	37983
				Mittel:	38042

Wenn wir den Versuch 5 mit anderen Gasen (Leuchtgas, Wasserstoff, Sauerstoff) ausführen, so erhalten wir das gleiche Ergebnis:

Das Produkt $p \cdot V$ der jeweiligen Gasmenge bleibt konstant.

Allgemein gilt:

Bei gleicher Temperatur bleibt das Produkt aus Druck und Volumen einer Gasmenge unverändert *(Gesetz von Boyle-Mariotte)*:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \cdots = pV = \text{const.} \qquad \text{(I)}$$

3. Das Gesetz von Gay-Lussac. Wie ändert sich das Volumen V einer Gasmenge, wenn sich bei gleichbleibendem Druck p die Temperatur t ändert?

Versuch 6: Wir untersuchen die Abhängigkeit des Gasvolumens von der Temperatur mit dem in Abb. 6 dargestellten Gerät. In der einseitig zugeschmolzenen 1 cm³-Meßpipette wird durch einen Quecksilbertropfen eine bestimmte Luftmenge abgesperrt. Die Pipette wird in ein großes Becherglas mit heißem Wasser gestellt. Die Luft in der Pipette dehnt sich schnell aus, der Quecksilbertropfen gleitet nach oben. Das Wasser kühlt sich nun allmählich ab; der Quecksilbertropfen sinkt wieder langsam nach unten und gleitet fast reibungslos in die Pipette. Die eingeschlossene Luft steht dabei immer unter dem gleichen Druck (Luftdruck zuzüglich Druck des Quecksilbertropfens). Das Volumen (Stellung des Quecksilbertropfens) wird bei verschiedenen Temperaturen abgelesen. Eine Meßreihe ist in Tabelle 9 wiedergegeben.

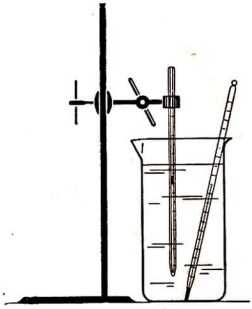


Abb. 6 *Messung der Abhängigkeit des Gasvolumens von der Temperatur bei gleichbleibendem Druck (Gesetz von Gay-Lussac)*

Ein Luftvolumen wird in eine 1 cm³-Meßpipette, deren Ausflußöffnung zugeschmolzen ist, durch einen Quecksilbertropfen abgesperrt. Die Pipette wird in ein Wasserbad gestellt und das Volumen (Stand des Quecksilbertropfens) bei verschiedenen Temperaturen abgelesen. Das Gas steht dabei immer unter dem gleichen Druck (äußerer Luftdruck + Druck des Quecksilbertropfens).

Tab. 9. Abhängigkeit des Gasvolumens von der Temperatur bei konstantem Druck

(Versuchsanordnung Abb. 6)

Temperatur in Grad Cels.	12,0	22,0	30,6	40,6	48,0	52,1	60,0	70,0	78,0
Volumen in $\frac{1}{100}$ cm³	56,0	58,0	59,8	61,7	63,0	63,9	65,5	67,5	69,0

Wir zeichnen die Volumenwerte in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Diagramm ein (Abb. 7a). Die Punkte liegen angenähert auf einer Geraden. Die Abweichungen rühren vor allem von Ablesefehlern (Schätzung von Zwischenwerten) her. Das Gasvolumen wächst also bei gleichbleibendem Druck proportional mit der Temperatur.

Verlängert man, wie in Abb. 7b gezeichnet, die erhaltene Gerade über die Volumenachse bis zum Schnitt mit der Temperaturachse, so findet man den Schnittpunkt — 273° C.

Sind V_0 und V_t die Volumina bei 0° C beziehungsweise t° C, so folgt aus der Ähnlichkeit der schraffierten Dreiecke

$$\frac{V_t - V_0}{t} = \frac{V_0}{273}. \qquad \text{(II)}$$

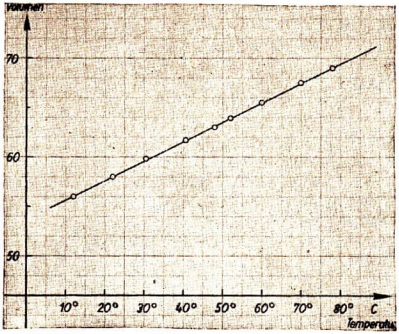


Abb. 7a *Abhängigkeit eines Gasvolumens von der Temperatur bei konstantem Druck*

Beispiel einer Messung mit der Versuchsanordnung Abb. 6. Bei gleichbleibendem Druck wächst das Volumen des Gases linear, d. h. proportional, mit der Temperatur.

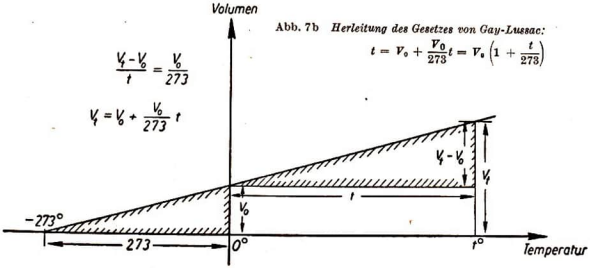


Abb. 7b *Herleitung des Gesetzes von Gay-Lussac:*

$$t = V_0 + \frac{V_0}{273} t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$V_t - V_0$ ist der Zuwachs des Gasvolumens bei der Erwärmung um $t°$; $\frac{V_t - V_0}{t}$ stellt also die Volumenzunahme für die Temperaturerhöhung von 1° dar. Sie ist nach (II) gleich dem 273. Teil des Nullvolumens V_0.

Alle Gase zeigen annähernd das gleiche Verhalten. Es gilt also allgemein:

Bleibt der Druck unverändert, so dehnt sich jedes Gas bei einer Temperaturerhöhung von 1°C um den 273. Teil des Volumens aus, das es bei 0°C einnimmt *(Gesetz von Gay-Lussac).*

Wir erhalten das Volumen V_t, indem wir die Gleichung (II) nach V_t auflösen; es ergibt sich

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right). \qquad \text{(III)}$$

4. Die Änderung eines Gasvolumens bei gleichzeitiger Änderung von Druck und Temperatur. Wir untersuchen nun, wie sich das Volumen eines Gases ändert, wenn gleichzeitig der Druck und die Temperatur verändert werden.

Wir denken uns eine Gasmenge bei der Temperatur 0° C und dem Druck $p_0 = 760$ Torr in einem Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen; ihr Volumen sei V_0 (Abb. 8). Aus diesem Anfangszustand soll das Gas in einen Endzustand übergeführt werden, bei dem die Temperatur t° C und der Druck p Torr betragen. Welches Volumen V nimmt die Gasmenge im Endzustand ein?

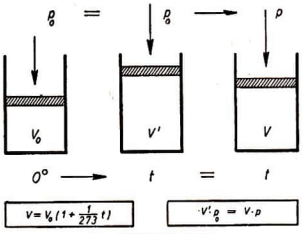


Abb. 8 *Herleitung des allgemeinen Gasgesetzes:*

$$V \cdot p = V_0 p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

Wir stellen uns vor, das Gas wird zunächst bei unverändertem Druck p_0 von 0° C auf t° C erwärmt. Es nimmt dabei ein Zwischenvolumen V' ein; dieses ist nach dem Gesetz von Gay-Lussac:

$$V' = V_0\left(1 + \frac{t}{273}\right). \tag{IIIa}$$

Jetzt denken wir uns bei gleichbleibender Temperatur t° C außerdem den Druck von p_0 auf p verändert. Das Gas nimmt dann das gesuchte Endvolumen V ein. Zwischen V und V' gilt nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte:

$$V \cdot p = V' \, p_0.$$

Wir setzen in diese Gleichung den Ausdruck für V' aus (IIIa) ein:

$$Vp = V_0 p_0\left(1 + \frac{t}{273}\right). \tag{IV}$$

Das gesuchte Endvolumen V ist:

$$V = \frac{V_0 p_0}{p}\left(1 + \frac{t}{273}\right). \tag{IVa}$$

Beispiel: Eine Gasmenge hat bei 0° C und 760 Torr *(Normzustand)* das Volumen $V_0 = 120$ cm³. Wie groß ist ihr Volumen V bei der Temperatur $t = 30$° C und dem Druck $p = 750$ Torr?

Wir setzen die Werte in (IVa) ein und erhalten:

$$V = \frac{120 \cdot 760}{750}\left(1 + \frac{30}{273}\right) = \frac{120 \cdot 760 \cdot 1{,}11}{750} \approx 135 \text{ cm}^3.$$

5. Reduziertes Gasvolumen. Mit Hilfe der Gleichung (IV) kann ein bei dem Druck p und der Temperatur t beobachtetes Gasvolumen V auf den Normzustand, das heißt auf den Druck $p_0 = 760$ Torr und die Temperatur 0° C, umgerechnet werden:

$$V_0 = \frac{V \cdot p}{p_0\left(1 + \frac{t}{273}\right)}. \tag{IVb}$$

V_0 wird das reduzierte Volumen genannt.

Damit ist die zu Beginn dieses Paragraphen gestellte Aufgabe, ein Gasvolumen auf den Normzustand umzurechnen, gelöst.

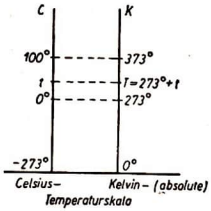


Abb. 9
Beziehung zwischen der Temperaturskala nach Celsius ($t°$) und Kelvin ($T°$); (absolute Temperatur) $T = 273 + t$ (Celsiustemperatur)

6. Die absolute Temperatur und Zustandsgleichung der Gase. Gleichung (IV) erhält eine einfachere Form, wenn man den absoluten Nullpunkt (rund — 273° C) als Nullpunkt einer neuen Temperaturskala wählt. Die von diesem Punkt aus gezählte Temperatur nennt man die absolute Temperatur oder die Kelvin-Temperatur. Sie wird mit T bezeichnet und in ° K gemessen. Zwischen der absoluten Temperatur $T°$ K und der in der Celsiusskala gemessenen Temperatur $t°$ C besteht die Beziehung $T = 273 + t$ (Abb. 9). Aus (IV) folgt:

$$V \cdot p = V_0 p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = V_0 p_0 \frac{273 + t}{273} = V_0 p_0 \frac{T}{273}$$

$$\frac{Vp}{T} = \frac{V_0 p_0}{273} = \text{const.} \qquad \textit{(Zustandsgleichung der Gase).} \qquad \text{(V)}$$

Der Ausdruck $\frac{V_0 p_0}{273}$ ist für eine bestimmte Gasmenge V_0 konstant. Gleichung (V) besagt, daß für jede Gasmenge das Produkt aus Volumen und Druck dividiert durch die absolute Temperatur stets den gleichen Wert behält, wenn Druck und Temperatur verändert werden. In dieser Form wird das aus den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac abgeleitete allgemeine Gasgesetz als die Zustandsgleichung der Gase bezeichnet.

In der Gleichung (V) bedeutet V ein Gasvolumen bei dem Druck p und der absoluten Temperatur T; V_0 ist dieses Volumen auf Normzustand reduziert ($p_0 = 760$ Torr und $0° \text{ C} = 273° \text{ K}$):

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot 273}{p_0 \cdot T} \qquad \textit{(reduziertes Gasvolumen).} \qquad \text{(Va)}$$

Wird die Temperatur einer Gasmenge verändert, während das Volumen konstant bleibt ($V = V_0$), so folgt aus Gleichung (V), wegen $V = V_0$:

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{273} = \text{const.} \qquad \text{(Vb)}$$

$$p = \text{const.}\ T.$$

Bei gleichen Volumen ist der Gasdruck proportional der absoluten Temperatur.

Wir wollen nun das reduzierte Volumen V_0 eines Gases in einem bestimmten Fall berechnen*). Wir nehmen an, daß wir durch Erhitzen von Quecksilberoxyd Sauerstoff hergestellt und das Gas in einem Standzylinder in der pneumatischen Wanne über Wasser aufgefangen haben. Wir erhalten bei der Temperatur $t = 19°$ C und bei dem Barometerstand $b = 725$ mm (Torr) ein Sauerstoffvolumen $V = 285 \text{ cm}^3$. In dem Zylinder steht noch eine Wassersäule von der Höhe $h = 68$ mm. Wie groß ist das reduzierte Volumen V_0?

Der Druck p des aufgefangenen Gases, vermehrt um den Druck der Wassersäule im

*) Auf S. 153 dieses Lehrbuches befindet sich eine Tafel zur Umrechnung eines Gasvolumens auf den Normzustand.

Zylinder, ist gleich dem äußeren Luftdruck b, der auf die Wasseroberfläche in der Wanne ausgeübt wird:

$$p + h = b,$$
$$p = b - h.$$

$b = 725$ Torr; $h = 68$ mm Wassersäule $= \frac{68}{13{,}6}$ mm Quecksilbersäule $= 5$ Torr.

$$p = (725 - 5) \text{ Torr} = 720 \text{ Torr}.$$

Wir setzen die Zahlenwerte für V, p und $T = 273 + t = 273 + 19 = 292$ in (Va) ein:

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot 273}{p_0 \cdot T} = \frac{285 \cdot 720 \cdot 273}{760 \cdot 292} \approx 252.$$

Die aufgefangene Sauerstoffmenge nimmt im Normzustand den Raum von 252 cm^3 ein[1]).

7. Grundlagen der kinetischen Gastheorie. Die Zustandsgleichung gilt angenähert für alle Gase, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung. Eine Gasmenge besitzt — im Gegensatz zu den festen Stoffen — keine eigene Gestalt. Auch bildet sie — im Gegensatz zu den festen und flüssigen Körpern — keine bestimmte Oberfläche. Gase besitzen im Vergleich zu den festen und flüssigen Stoffen eine sehr geringe Dichte. Die Abstände zwischen den Molekülen sind bei Gasen also um ein vielfaches größer als bei festen und flüssigen Körpern. Ein Gas breitet sich in dem ihm zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig aus (ausströmendes Leuchtgas ist sehr bald überall im Zimmer wahrzunehmen).

Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß sich die Gasmoleküle in dem Gasraum regellos bewegen. Aus physikalischen Beobachtungen und Messungen folgt, daß die Gasmoleküle bei 0° C und 760 Torr Durchschnittsgeschwindigkeiten von der Größenordnung einiger hundert Meter in der Sekunde besitzen. Wie sind nun die äußerlich erkennbaren und meßbaren Eigenschaften der Gase aus der Bewegung ihrer Moleküle zu erklären?

Die Gasmoleküle bewegen sich gradlinig. Ihre Bewegungsrichtung wird allerdings häufig dadurch geändert, daß Zusammenstöße zwischen den einzelnen bewegten Teilchen stattfinden. Bei dieser Bewegung stößt auch ständig eine große Zahl der in dem Gasraum vorhandenen Moleküle auf die begrenzende Gefäßwand und prallt von dort wieder zurück. Die Summe dieser überaus zahlreichen Molekülstöße verursacht den meßbaren Gasdruck. Jede Temperaturerhöhung vergrößert die Durchschnittsgeschwindigkeit der Gasmoleküle. Damit wird einmal die Energie erhöht, mit der das einzelne Molekül auf die Gefäßwand prallt, zum anderen wird die Zahl der Stöße je Sekunde größer. Die Folge davon ist, daß bei gleichbleibendem Volumen der Druck ansteigt, oder daß sich das Volumen vergrößert, falls der äußere Gegendruck auf das Volumen nicht ebenfalls erhöht wird. Wird das Gasvolumen verkleinert, ohne daß sich die Temperatur verändert, so treffen in der gleichen Zeit mehr Gasteilchen auf die Wand auf als vorher; der Gasdruck nimmt infolgedessen zu.

Wird durch Druckerhöhung und Temperaturerniedrigung der Abstand der Gasmoleküle voneinander immer mehr verkleinert, so werden die gegenseitigen Anziehungskräfte zwischen den Gasmolekülen schließlich so weit erhöht, daß das Gas verflüssigt wird. Da auch Flüssigkeiten keine eigene Form besitzen, müssen die Moleküle innerhalb der Flüssigkeit leicht beweglich sein. Durch Temperaturerhöhung kann die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmoleküle aber wieder so groß werden, daß diese trotz der

[1]) Die Reduktion des Gasvolumens kann auch mit Hilfe der Tabellen am Schluß des Lehrbuchs ausgeführt werden.

Anziehungskräfte von seiten der Nachbarmoleküle durch die Oberfläche austreten können: die Flüssigkeit verdampft, und ihre Teilchen bewegen sich als Gasmoleküle außerhalb der Flüssigkeit.

Ein Gas, für welches die physikalischen Gasgesetze (Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Zustandsgleichung) streng gelten, nennt man ideales Gas[1]). Die meisten Gase verhalten sich bei gewöhnlicher Temperatur und bei geringen Drucken praktisch wie ideale Gase. Merkbare Abweichungen von den Gasgesetzen treten indessen auf, wenn ein Gas durch Druckerhöhung und Temperaturerniedrigung in die Nähe seines Verflüssigungspunktes gebracht wird.

Bei sehr geringem Druck sind die Gasmoleküle durch sehr große Abstände voneinander getrennt. Daher bestehen zwischen den einzelnen Molekülen nur geringe gegenseitige Anziehungskräfte; jedes Gasmolekül kann sich, abgesehen von den Zusammenstößen mit anderen Gasmolekülen, unabhängig von den anderen bewegen (ideales Gas). Wird jedoch das Volumen einer Gasmenge durch Erhöhung des Druckes oder durch Erniedrigung der Temperatur verkleinert, so werden damit auch die Abstände zwischen den Molekülen verringert. Die Anziehungskräfte zwischen benachbarten Gasmolekülen werden unter diesen Bedingungen so groß, daß sich die Teilchen während der Bewegung gegenseitig beeinflussen (reales Gas).

Wir erkennen aus den Überlegungen dieses Abschnittes, daß der Druck, die Temperatur und allgemein das physikalische Verhalten der gasförmigen Stoffe in der Bewegung der Moleküle begründet sind. Das Gebiet der Physik, das sich mit der experimentellen und mathematischen Untersuchung dieser Fragen beschäftigt, wird als die *kinetische Gastheorie* bezeichnet.

8. Die Brownsche Molekularbewegung. Die grundlegende Annahme der kinetischen Gastheorie, daß die Moleküle der Gase und Flüssigkeiten in ständiger regelloser Bewegung sind, wird durch den folgenden Versuch experimentell bestätigt.

Versuch 7: Wir schütteln sehr fein gepulvertes Eisenoxyd oder Titandioxyd (Rutil) einige Minuten lang mit viel Wasser in einem Reagenzglas und betrachten einen Tropfen der Flüssigkeit bei mindestens 700facher Vergrößerung unter dem Mikroskop. Wir beobachten, daß die kleinen in der Flüssigkeit schwebenden festen Teilchen dauernd zitternde oder ruckartig fortschreitende Bewegungen und Drehungen ausführen. Die Bewegungen sind um so lebhafter, je kleiner die Teilchen sind. Die Ursache für die dauernde Bewegung der festen Teilchen sind die Stöße, die sie von den in ständiger Bewegung befindlichen Flüssigkeitsmolekülen erhalten. Diese prallen von allen Seiten auf die Eisenoxyd- oder Rutilkörnchen, die dadurch regellos hin und her geschoben und in Drehung versetzt werden.

Die in Versuch 7 geschilderte Erscheinung wurde erstmalig 1827 von dem englischen Botaniker R. Brown (1773 bis 1858) an Blütenstaub in Wasser beobachtet und wird die *Brownsche Molekularbewegung* genannt. Bei Gasen läßt sich der Vorgang bereits bei schwächerer Vergrößerung beobachten, wenn Staubteilchen, zum Beispiel Zigarettenrauch, in einer kleinen Gaskammer unter dem Mikroskop seitlich beleuchtet werden. Die Rauchteilchen bewegen sich viel schneller durch das Gesichtsfeld als die in Flüssigkeiten aufgeschlämmten leichten Teilchen. Das zeigt, daß die Gasmoleküle größere Geschwindigkeiten besitzen als die Moleküle in einer Flüssigkeit.

9. Der Satz von Avogadro. Die Gasgesetze und die Betrachtungen über die Bewegung der Gasmoleküle gelten für alle gasförmigen Stoffe unabhängig von ihrer chemischen Beschaffenheit. Für das physikalische Verhalten einer Gasmenge bei Druck- und

[1]) Lehrbuch der Physik für die Oberschule. Neuntes Schuljahr. Berlin: Volk und Wissen Volkseigener Verlag 1956. S. 151.

Temperaturveränderungen ist also offensichtlich nicht die Art, sondern nur die Anzahl der Teilchen maßgebend.

Der italienische Physiker A. Avogadro (1776 bis 1856) erklärte das gleichartige physikalische Verhalten der Gase durch die Annahme, daß die Anzahl der Teilchen in gleichen Raumteilen verschiedener Gase gleich groß ist, wenn die Gase unter den gleichen äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) stehen. Er stellte 1811 den Satz auf:

Gleiche Raumteile verschiedener Gase enthalten bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur gleich viel Teilchen. (Satz von Avogadro).

Diese Aussage konnte später auch aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet und bewiesen werden. Der Satz von Avogadro ist für die Untersuchung und Erklärung chemischer Gasreaktionen von großer Bedeutung.

§ 6 Chemische Gasreaktionen

1. Aufgabe. Als chemische Gasreaktionen bezeichnen wir Vorgänge, bei denen aus gasförmigen Ausgangsstoffen wieder gasförmige Endstoffe entstehen.

Wir kennen bereits einige Beispiele:

Ein Gemisch gleicher Raumteile Wasserstoff und Chlor geht, wenn es entzündet oder mit hellem Licht bestrahlt wird, explosionsartig in die gasförmige Verbindung Chlorwasserstoff über.

Das bei der Explosion von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemengen entstehende Wasser ist zunächst dampfförmig, ehe es sich zu Flüssigkeitströpfchen kondensiert. Liegt aber die Temperatur des Reaktionsraumes oberhalb 100° C, so bleibt das Endprodukt Wasser im gasförmigen Aggregatzustand.

Läßt man durch ein Gemisch von 3 Rt Wasserstoff und 1 Rt Stickstoff elektrische Funken schlagen, so wandelt es sich in die gasförmige Verbindung Ammoniak um; umgekehrt wird Ammoniakgas durch elektrische Funken in die Elemente Wasserstoff und Stickstoff zerlegt.

Wir untersuchen jetzt die Volumenverhältnisse der an diesen chemischen Gasreaktionen beteiligten Stoffe.

2. Die Chlorwasserstoffsynthese. Wir stellen aus einem Gemisch gleicher Raumteile von Chlor und Wasserstoff synthetisch Chlorwasserstoffgas her und bestimmen das Volumen der Verbindung.

Versuch 8: Wir füllen ein starkwandiges kugelförmig erweitertes Glasrohr, das mit Hähnen versehen ist, mit einem Gemisch von gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff. Zu diesem Zweck verbinden wir das Kugelrohr mit einem Gefäß, in dem verdünnte Salzsäure mit Graphitelektroden elektrolysiert wird (Abb. 10). Dabei entsteht an der Kathode Wasserstoff. Gleichzeitig wird an der Anode ein gleich großes Volumen Chlorgas entwickelt. Das Gasgemisch wird längere Zeit (ein bis zwei Stunden) durch das Kugelrohr geleitet. Dieses liegt währenddessen in einer Pappumhüllung, um eine vorzeitige Explosion des Chlorknallgases im Tageslicht auszuschließen. Auch das Entwicklungsgefäß wird so aufgestellt, daß es nicht dem hellen Tageslicht ausgesetzt ist. Das gefüllte und verschlossene Rohr wird ein bis zwei Tage dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt. Die beiden Gase Chlor und Wasserstoff verbinden sich dabei langsam zu Chlorwasserstoffgas. Will man die Synthese in kurzer Zeit beenden, so stellt man das Kugelrohr in einen langen, dickwandigen Standzylinder, der mit einer Holzplatte bedeckt wird, und hält ein brennendes Magnesiumband vor die Kugel. Meist zeigt ein knackendes Geräusch den Vollzug der Reaktion an. Manchmal allerdings wird das Rohr durch die Explosion zertrümmert.

Nach der Reaktion taucht man das eine Ende des Kugelrohres in ein Gefäß mit Quecksilber und öffnet den zugehörigen Hahn. Das Quecksilber dringt weder in das Rohr ein, noch entweicht Gas aus dem Rohr. Öffnet man jedoch einen Hahn unter Wasser, so dringt das Wasser schnell in das ganze Gefäß ein. Das Kugelrohr war also vollständig mit Chlorwasserstoffgas angefüllt.

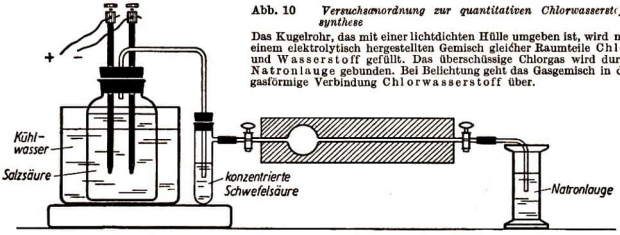


Abb. 10 *Versuchsanordnung zur quantitativen Chlorwasserstoffsynthese*

Das Kugelrohr, das mit einer lichtdichten Hülle umgeben ist, wird mit einem elektrolytisch hergestellten Gemisch gleicher Raumteile Chlor und Wasserstoff gefüllt. Das überschüssige Chlorgas wird durch Natronlauge gebunden. Bei Belichtung geht das Gasgemisch in die gasförmige Verbindung Chlorwasserstoff über.

Aus dem Versuch folgt: Das bei der Synthese gebildete Chlorwasserstoffgas nimmt den gleichen Raum ein wie vorher das aus gleichen Teilen Chlor und Wasserstoff bestehende Gemisch:

1 Rt Wasserstoff + 1 Rt Chlor → 2 Rt Chlorwasserstoff.

3. Die Wassersynthese bei Temperaturen über 100° C. Wir führen die Synthese des Wassers aus einem Knallgasgemisch (2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff) bei einer Temperatur durch, die oberhalb des Siedepunktes des Wassers liegt.

Versuch 9: Die für die Wassersynthese bei Versuch 2 verwendete Apparatur wird so abgeändert, daß das entstehende Wasser gasförmig bleibt. Das Eudiometerrohr wird zu diesem Zweck mit einem elektrisch heizbaren Mantel umgeben, der den Gasinhalt auf einer konstanten Temperatur oberhalb von 100° C hält (Abb. 11). Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Wir saugen in das Eudiometerrohr 10 bis 12 cm³ eines Gemisches von 2 Rt Wasserstoff und 1 Rt Sauerstoff ein, das vorher in einer Gasmeßbürette (Abb. 5) oder Gasmeßglocke hergestellt wurde. Die Heizung wird angestellt und das Volumen des Knallgasgemisches bei einer Temperatur von etwa 130° C abgelesen.

Wir senken das Niveaugefäß, so daß das Gasgemisch unter vermindertem Druck steht. Nun wird durch die Funkenzündung das Knallgas zur Explosion gebracht. Die vor der Explosion vorgenommene

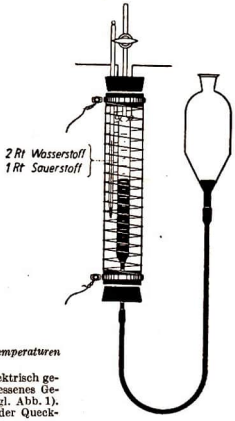


Abb. 11 *Versuchsanordnung zur quantitativen Wassersynthese bei Temperaturen über 100° C*

Das Eudiometerrohr mit Funkenstrecke befindet sich im Innern eines elektrisch geheizten Mantelrohres; als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Ein abgemessenes Gemisch von 2 Rt Wasserstoff und 1 Rt Sauerstoff wird gezündet (vgl. Abb. 1). Das Volumen des entstehenden Wasserdampfes wird bei gleicher Höhe der Quecksilberspiegel im Eudiometerrohr und Niveaugefäß gemessen.

Druckverringerung des Gasgemisches schwächt die Heftigkeit der Reaktion ab und vermeidet eine Beschädigung der Apparatur. Wir messen das Volumen des gebildeten Wasserdampfes.

Beispiel einer Messung:

Es wurden eingefüllt 11,4 cm³ Knallgas (2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff). Nach der Zündung betrug das Volumen des Wasserdampfes 7,7 cm³. Das Volumenverhältnis beträgt 11,4 : 7,7 = 1 : 0,675 = 3 : 2,025.

Der Versuch ergibt, daß der bei der Synthese entstehende Wasserdampf nur $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Knallgasvolumens einnimmt. Aus 3 Rt Knallgas (2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff) entstehen 2 Rt Wasserdampf:

2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff → 2 Rt Wasserdampf.

4. Die Ammoniakzerlegung. Wir zerlegen ein abgemessenes Volumen Ammoniakgas durch elektrische Funken in die Elemente Wasserstoff und Stickstoff und bestimmen das Endvolumen des Gasgemisches.

Versuch 10. Wir füllen in die auf Abbildung 12 dargestellte Apparatur 50 cm³ Ammoniakgas, das durch Erhitzen von konzentrierter Ammoniaklösung dargestellt und zur Trocknung durch ein mit Kaliumhydroxyd gefülltes U-Rohr geleitet wird. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Die Funkenentladung wird eingeschaltet. Das Gasvolumen nimmt zu und bleibt nach einigen Minuten unverändert. Wenn sich das Gas abgekühlt hat und gleicher Stand der Sperrflüssigkeit in beiden Schenkeln hergestellt ist, wird das Volumen abgelesen. Das Endvolumen ist rund doppelt so groß (2 Rt) wie das des eingefüllten Ammoniaks (1 Rt), (Abweichung etwa 3 bis 5%). Das Endvolumen besteht aus einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff im Verhältnis 3 : 1.

Der Versuch ergibt: Aus 1 Rt Ammoniak entstehen bei der Zerlegung durch elektrische Funkenentladung 2 Rt eines Gasgemisches, nämlich $\frac{3}{2}$ Rt Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Rt Stickstoff.

Drückt man das Ergebnis durch ganzzahlige Raumteile aus, so erhält man:

2 Rt Ammoniak → 3 Rt Wasserstoff + 1 Rt Stickstoff.

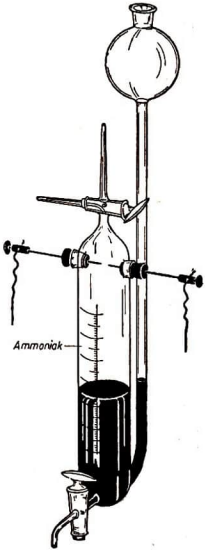


Abb. 12 *Gerät zur quantitativen Zersetzung von Ammoniakgas*
Ein abgemessenes Volumen Ammoniakgas wird über Quecksilber als Sperrflüssigkeit durch elektrische Funken thermisch in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt. Das Endvolumen der Elemente ist nahezu doppelt so groß wie das Anfangsvolumen des Ammoniakgases. Bei der Messung des Endvolumens wird so viel Quecksilber abgelassen, daß die Quecksilberspiegel im Reaktionsraum und im Kugelrohrschenkel gleich hoch stehen.

5. Das Volumgesetz von Gay-Lussac. Für die Gewichtsverhältnisse der Elemente in den hier betrachteten Verbindungen Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak gelten die folgenden Zahlen:

Gewichtsverhältnis Wasserstoff: Chlor = 1 : 35,18,
Gewichtsverhältnis Wasserstoff: Sauerstoff = 1 : 7,94,
Gewichtsverhältnis Wasserstoff: Stickstoff = 1 : 4,63.

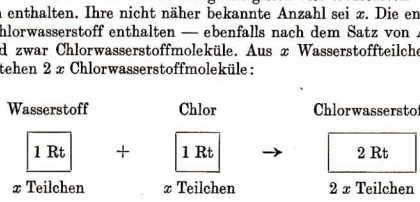
Im Gegensatz hierzu ergeben sich für die Volumenverhältnisse der gasförmigen Ausgangs- und Endstoffe einfache ganze Zahlen.

Entsprechend einfache Volumenverhältnisse, wie wir sie in den Versuchen 8 bis 10 beobachtet haben, fanden Gay-Lussac und A. von Humboldt bei allen von ihnen in den Jahren 1805 bis 1808 untersuchten Gasreaktionen.

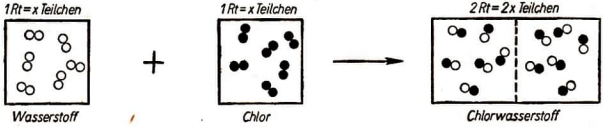
Die Raumteile gasförmiger Stoffe, die sich an einem chemischen Vorgang beteiligen, verhalten sich stets wie kleine ganze Zahlen (*Volumgesetz von Gay-Lussac*).

6. Folgerungen aus dem Volumgesetz und dem Satz von Avogadro. Aus dem Volumgesetz ergeben sich in Verbindung mit dem Satz von Avogadro eine Reihe wichtiger Folgerungen.

1. Wir betrachten die Chlorwasserstoffsynthese. In jedem der gleichen Raumteile Wasserstoff und Chlor sind nach Avogadro gleich viel Wasserstoff- beziehungsweise Chlorteilchen enthalten. Ihre nicht näher bekannte Anzahl sei x. Die entstandenen zwei Raumteile Chlorwasserstoff enthalten — ebenfalls nach dem Satz von Avogadro — $2\,x$ Teilchen, und zwar Chlorwasserstoffmoleküle. Aus x Wasserstoffteilchen und x Chlorteilchen entstehen $2\,x$ Chlorwasserstoffmoleküle:



Jedes Chlorwasserstoffmolekül enthält mindestens ein Chloratom und ein Wasserstoffatom. Die in den Ausgangsmengen vorhandenen x Wasserstoff- und x Chlorteilchen können dann nicht Wasserstoffatome beziehungsweise Chloratome sein; denn wegen der Unteilbarkeit der Atome würden aus x Wasserstoffatomen und x Chloratomen höchstens x Chlorwasserstoffmoleküle gebildet werden können. Jedes Wasserstoffteilchen und jedes Chlorteilchen muß mindestens 2 Wasserstoffatome beziehungsweise 2 Chloratome enthalten. Die Wasserstoffteilchen und die Chlorteilchen müssen also Moleküle sein, die aus Wasserstoffatomen beziehungsweise Chloratomen zusammengesetzt sind. Man kennt aber auch keine Reaktion, bei der aus einem Raumteil Wasserstoff mehr als zwei Raumteile einer gasförmigen Wasserstoffverbindung entstehen. Das gleiche gilt für das Element Chlor. Daraus folgt, daß sowohl die Moleküle des Wasserstoffs als auch die des Chlors nicht mehr als zwei Atome enthalten. Die gasförmigen Elemente Wasserstoff und Chlor bestehen demnach aus zweiatomigen Molekülen, denen die Formeln H_2 beziehungsweise Cl_2 zukommen. Die Synthese des Chlorwasserstoffs aus den Elementen wird daher durch das folgende Bild dargestellt:



Die chemische Gleichung für die Chlorwasserstoffsynthese lautet:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl.$$

2. Durch eine entsprechende Überlegung werten wir das Ergebnis der Wassersynthese (Versuch 9) aus. 2 Rt Wasserstoff (= 2 x Wasserstoffteilchen) verbinden sich mit 1 Rt Sauerstoff (= x Sauerstoffteilchen) zu 2 Rt Wasserdampf (= 2 x Wassermoleküle).

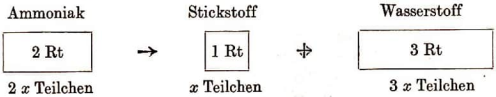
In jedem der 2 x Wassermoleküle muß mindestens ein Sauerstoffatom enthalten sein. Die x Sauerstoffteilchen können deswegen nicht einfache Sauerstoffatome sein, sondern sie müssen Sauerstoffmoleküle sein, und zwar muß jedes aus mindestens zwei Atomen bestehen. Es ist aber keine Reaktion bekannt, bei der aus 1 Rt Sauerstoff mehr als 2 Rt einer gasförmigen Sauerstoffverbindung entstehen. Daraus folgt, daß ein Sauerstoffmolekül auch nicht mehr als zwei Sauerstoffatome enthält. Das gasförmige Element Sauerstoff besteht also aus zweiatomigen Molekülen, deren Formel mithin O_2 ist. Aus 2 x Wasserstoffteilchen entstehen 2 x Wassermoleküle. Da die Anzahl der Wassermoleküle gleich ist der Anzahl der Wasserstoffteilchen, muß in jedes Wassermolekül gerade ein Wasserstoffteilchen eingetreten sein. Die Chlorwasserstoffsynthese ergab, daß die Wasserstoffteilchen zweiatomige Wasserstoffmoleküle (H_2) sind. Jedes Wassermolekül muß demnach zwei Wasserstoffatome enthalten.

Die Synthese des Wassers aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff wird durch das folgende Bild wiedergegeben:

Die zugehörige chemische Gleichung lautet:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O.$$

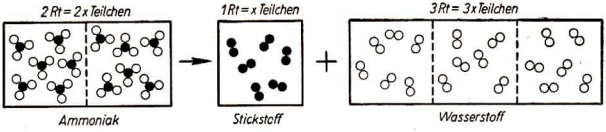
3. Wir betrachten in entsprechender Weise die Volumenverhältnisse bei der Ammoniakzerlegung und wenden den Satz von Avogadro an:



2 x Ammoniakmoleküle werden in 3 x Wasserstoffteilchen und in x Stickstoffteilchen zerlegt. Jedes Ammoniakmolekül enthält mindestens 1 Atom Stickstoff. Da die x Stickstoffteilchen aus der doppelten Teilchenzahl, nämlich aus 2 x Ammoniakmolekülen entstehen, können die Stickstoffteilchen nicht einzelne Stickstoffatome sein. Sie müssen vielmehr aus Molekülen bestehen, und jedes dieser Moleküle muß mindestens zwei Atome enthalten. Aus entsprechenden Überlegungen wie bei 1 und 2 folgt, daß die Stickstoffmoleküle auch nicht mehr als zwei Stickstoffatome enthalten. Die Moleküle des Stickstoffs haben infolgedessen die Formel N_2.

Die Wasserstoffteilchen sind zweiatomige Wasserstoffmoleküle (H_2). In unserem Beispiel verteilen sich 3 Wasserstoffmoleküle, also 6 Wasserstoffatome, auf 2 gleiche Ammoniakmoleküle. Jedes Ammoniakmolekül enthält also 3 Wasserstoffatome. Die Formel des Ammoniaks ist mithin NH_3.

Die Gesamtreaktion wird durch folgende bildliche Darstellung wiedergegeben:



Die zugehörige chemische Gleichung lautet:

$$\mathbf{2\,NH_3 \rightarrow 3\,H_2 + N_2.}$$

7. Zusammenfassung. Aus den Volumenverhältnissen bei den chemischen Gasreaktionen in Verbindung mit dem Satz von Avogadro haben wir erkannt, daß die gasförmigen Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor aus zweiatomigen Molekülen (H_2, O_2, N_2, Cl_2) bestehen. Ferner konnten für einige Verbindungen (Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak) die chemischen Formeln (HCl, H_2O, NH_3) aufgestellt werden. Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts.

§ 7 Das Molvolumen; die Bestimmung des Molekulargewichts

1. Das Atomgewicht des Sauerstoffs. Aus der Wassersynthese (Versuch 9) folgerten wir die Formel des Wassers H_2O. Jedes Wassermolekül besteht aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom. Für das Gewichtsverhältnis der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in der Verbindung Wasser hatten wir den Wert 1 : 7,94 ermittelt.

[§ 2]. Ein Sauerstoffatom wiegt folglich 7,94mal soviel wie zwei Wasserstoffatome. Wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs mit 1 festgesetzt wird, so erhält man für das (relative) Atomgewicht des Sauerstoffs $2 \cdot 7{,}94 = 15{,}88$.

2. Festsetzung der Atomgewichtseinheit. Das Atomgewicht der meisten Elemente wird aus der Zusammensetzung ihrer Sauerstoffverbindungen ermittelt. Es ist deshalb zweckmäßiger, statt des Wasserstoffs den Sauerstoff als Bezugselement für die relativen Atomgewichte zu wählen. Aus diesem Grunde wird für das Atomgewicht des Sauerstoffs der ganzzahlige Wert 16,0000 festgesetzt. Als Einheit für das (relative) Atomgewicht dient der 16. Teil des Gewichts des Sauerstoffatoms. Das Element Wasserstoff besitzt dann das Atomgewicht 1,008.

3. Das Molvolumen gasförmiger Stoffe. Da das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 ist, beträgt ein Grammatom Sauerstoff 16 g. Jedes Sauerstoffmolekül besteht aus zwei Sauerstoffatomen. Das Molekulargewicht des Sauerstoffs ist also $2 \cdot 16 = 32$, und ein Grammolekül oder ein Mol Sauerstoff wiegt 32 g. Ein Liter Sauerstoff wiegt im Normzustand 1,429 g. Ein Mol Sauerstoff oder 32 g Sauerstoff nehmen infolgedessen den Raum von $\frac{32}{1{,}429} = 22{,}393$ l ein.

Das Molekulargewicht des Wasserstoffs beträgt $2 \cdot 1{,}008 = 2{,}016$. Ein Liter Wasserstoff wiegt 0,0899 g. Ein Mol Wasserstoff (2,016 g) beansprucht folglich bei 0° C und 760 Torr den Raum von $\frac{2{,}016}{0{,}0899} = 22{,}425$ l.

Wasserstoff und Sauerstoff besitzen also das gleiche Molvolumen von rund 22,4 l.

Wir wissen, daß in jedem Mol eines Stoffes die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden ist [§ 4, (8)]. Der Satz von Avogadro [§ 5, (9)] sagt aus, daß in gleichen Raumteilen verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Moleküle enthalten sind, oder daß die gleiche Anzahl von Gasmolekülen unter den gleichen Bedingungen den gleichen Raum einnimmt. Aus diesen beiden Aussagen folgt allgemein:

Ein Mol eines gasförmigen Stoffes nimmt unter den gleichen äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) stets das gleiche Volumen ein.

Das Molvolumen eines idealen Gases beträgt bei 0° C und 760 Torr 22,415 Liter. Bei gewöhnlichem Druck weichen die Molvolumina der meisten Gase nur wenig von diesem Wert ab. In der Praxis wird für das Molvolumen der Gase der abgerundete Wert 22,4 Liter verwendet.

4. Molgewicht und Litergewicht. Aus diesen Überlegungen folgt allgemein:

Ein Mol eines jeden Stoffes (Element oder Verbindung) nimmt im Gaszustand bei 0° C und 760 Torr den Raum von 22,4 l ein. Zwischen dem Zahlenwert M seines Molekulargewichts und dem Zahlenwert L seines Litergewichts besteht mithin die Beziehung

$$M = 22{,}4 \cdot L$$

Molgewicht = 22,4 · Litergewicht.

Auf dieser Beziehung beruht ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Molekulargewichts gasförmiger Stoffe: Man ermittelt das Litergewicht des Gases und multipliziert es nach der Umrechnung auf den Normzustand mit 22,4. Der Wert des Produktes ist das gesuchte Molekulargewicht.

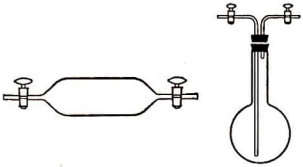


Abb. 13 *Geräte zur Messung des Litergewichts von Gasen*

5. Die Bestimmung des Litergewichts von Gasen. Wir wollen nun das Molekulargewicht eines Gases aus seinem Litergewicht ermitteln. Das Litergewicht wird mit Hilfe kugelförmiger oder zylindrischer Glasgefäße bestimmt, die mit zwei dichtschließenden Hähnen versehen sind. Es können auch einfache Glaskolben, die durch Stopfen mit Zu- und Ableitungsrohr verschlossen sind, verwendet werden (Abb. 13).

Die Messung gliedert sich in die folgenden Arbeitsgänge: 1. Zunächst wird das mit Luft gefüllte Gefäß gewogen; man findet das Gewicht G_1. 2. Darauf läßt man das zu untersuchende Gas längere Zeit durch das Gefäß strömen, bis die Luft vollständig durch das Gas verdrängt ist und wägt das gasgefüllte Gefäß; sein Gewicht sei G_2. G_2 ist größer oder kleiner als G_1, je nachdem das eingefüllte Gas schwerer oder leichter als die Luft ist. 3. Um das Volumen des Gefäßes zu bestimmen, wird es vollständig mit Wasser gefüllt und gewogen; man findet das Gewicht G_3. Aus den drei Wägungen läßt sich das Litergewicht des Gases ermitteln. Wir bezeichnen das Gewicht des luftleeren Gefäßes mit G_0, das Gewicht der in dem Gefäß enthaltenen Luft mit G_L, das Gewicht der eingefüllten Gasmenge mit G_G und das Gewicht der eingefüllten Wassermenge mit G_W. Dann gelten folgende Gleichungen:

$$G_1 = G_0 + G_L, \tag{1}$$
$$G_2 = G_0 + G_G, \tag{2}$$
$$G_3 = G_0 + G_W. \tag{3}$$

Aus (3) und (1) folgt:

$$G_3 - G_1 = G_0 + G_W - G_0 - G_L = G_W - G_L. \tag{4}$$

Da die Wichte der Luft nur etwa den 1000. Teil der Wichte des Wassers beträgt, kann bei der praktischen Durchführung des Versuchs G_L gegenüber G_W vernachlässigt werden. Wir können (4) in der Form schreiben:

$$G_3 - G_1 = Gw.$$

Wir wollen diese Überlegungen an einem Beispiel praktisch durchführen:

Bestimmung des Litergewichts und Molekulargewichts von Chlorwasserstoffgas.

Für die Messung wurde ein großer trockener Stehkolben verwendet. Gewicht des Kolbens mit Luft $G_1 = 260{,}30$ g.

Nach der Füllung mit Chlorwasserstoff betrug das Gewicht des Kolbens $G_2 = 260{,}67$ g.

Der vollständig mit Wasser gefüllte Kolben wog $G_3 = 1302{,}8$ g.

Das Gewicht des Wassers ist nach Gleichung (4) $G_W = G_3 - G_1 = 1302{,}8\text{ g} - 260{,}3\text{ g} = 1042{,}5$ g.

Da wir hierbei das Gewicht der Luft in dem Kolben vernachlässigt haben (rund 1 g), ist die Stelle hinter dem Komma für unsere Rechnung ohne Bedeutung.

Nun muß aus dem Gewicht G_W der eingefüllten Wassermenge das Volumen V des Gefäßes ermittelt werden:

Die Grammzahl von G_W ist gleich der Kubikzentimeterzahl des gesuchten Volumens V. Dieses Volumen V muß auf Normzustand reduziert werden.

In unserem Beispiel betragen das Volumen V des Kolbens 1042 cm³, die Temperatur $t = 18{,}5°C$ (oder $T = 291{,}5°$ K) und der Barometerstand $b = 764$ mm. Das reduzierte Volumen V_0 wird nach der Gleichung (Va) [§ 5] berechnet:

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot 273}{T \cdot 760} = \frac{1042 \cdot 764 \cdot 273}{291{,}5 \cdot 760} \approx 981.$$

Das reduzierte Volumen beträgt 981 cm³.

Nunmehr ermitteln wir das Litergewicht: Ein Liter Luft von 0° C und 760 Torr wiegt 1,293 g. Die in dem Gefäß enthaltene Luft wiegt also $G_L = V_0 \cdot 1{,}293$ g. Das Gewicht des luftleeren Gefäßes G_0 ist dann nach (1) $G_0 = G_1 - G_L$. Daraus ergibt sich das Gewicht der eingefüllten Gasmenge $G_G = G_2 - G_0$. Aus der Messung erfahren wir also, daß V_0 cm³ des untersuchten Gases G_G g wiegen. Daraus ergibt sich das Gewicht eines Liters des Gases bei 0° C und 760 Torr.

Für unser Beispiel gilt: 981 cm³ Luft wiegen bei 0° C und 760 Torr
$G_L = 1{,}293 \cdot 0{,}981$ g $= 1{,}27$ g. Das Gewicht des luftleeren Kolbens ist demnach
$G_0 = G_1 - G_2 = 260{,}30$ g $- 1{,}27$ g $= 259{,}03$ g.
Das Gewicht des eingefüllten Chlorwasserstoffs beträgt
$G_{HCl} = G_2 - G_0 = 260{,}67$ g $- 259{,}03$ g $= 1{,}64$ g.
981 cm³ Chlorwasserstoff wiegen im Normzustand 1,64 g. Dann wiegt 1 Liter

$$\frac{1{,}64 \cdot 1000}{981} \text{ g} \approx 1{,}67 \text{ g}.$$

Für das Molekulargewicht ergibt sich daraus der Wert $1{,}67 \cdot 22{,}4 = 37{,}3$; der genaue Wert ist 36,46.

Da das Chlorwasserstoffmolekül 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor enthält, folgt aus dem Molekulargewicht der Verbindung HCl und dem bekannten Atomgewicht des Wasserstoffs das Atomgewicht des Chlors, zu

$$36{,}46 - 1{,}008 = 35{,}45.$$

6. Die Bestimmung des Molekulargewichts leicht verdampfbarer Flüssigkeiten. Die Aufgabe, das Molekulargewicht zu bestimmen, ist für gasförmige Stoffe gelöst. Das hierbei benutzte Verfahren kann auch auf niedrig siedende Flüssigkeiten, die bereits bei Zimmertemperatur in den gasförmigen Zustand übergehen, angewendet werden: Man läßt eine abgewogene Menge der Flüssigkeit verdampfen und mißt das Dampfvolumen. Dadurch kennt man das Gewicht eines bestimmten Gasvolumens und kann daraus das Gewicht eines Liters oder sofort das Gewicht von 22,4 Litern, das Molgewicht, berechnen.

Wir führen das Verfahren praktisch mit Schwefelkohlenstoff durch, der uns als leichtflüchtige Flüssigkeit bekannt ist.

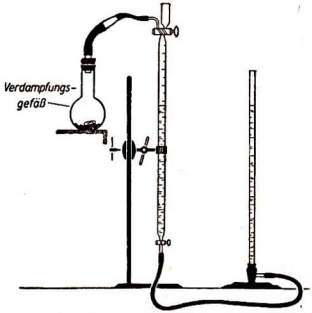


Abb. 14 *Bestimmung des Molekulargewichts eines leichtflüchtigen Stoffes*

Eine bestimmte Menge der leichtflüchtigen Flüssigkeit wird in ein kurzes Glasröhrchen eingewogen. Dieses wird in das Verdampfungsgefäß geworfen, wo die Flüssigkeit über Glaskugeln ausfließt und schnell verdampft. Der entstehende Dampf verdrängt aus dem Kolben ein gleich großes Luftvolumen, das in der Bürette gemessen wird.

Versuch 11: Bestimmung des Molekulargewichts von Schwefelkohlenstoff. Wir bringen in ein abgewogenes, einseitig offenes Glasröhrchen einen Tropfen Schwefel-

kohlenstoff (etwa 0,1 g) und verschließen mit einem Stopfen. Das Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit wird auf 1 mg genau festgestellt. Als Verdampfungsgefäß dient ein größerer Kolben (250 bis 1000 cm³), dessen Boden mit Glasperlen oder -splittern bedeckt ist. Der Kolben wird durch einen Gummischlauch mit einer Gasmeßbürette verbunden (Abb. 14). Das Röhrchen mit der eingewogenen Flüssigkeit wird im Anfang des Verbindungsschlauches festgehalten und erst losgelassen, wenn Kolben und Bürette miteinander verbunden sind. Die Flüssigkeit fließt aus dem herabfallenden Röhrchen zum größten Teil von selbst aus und verdampft in kurzer Zeit. Der Dampf drängt ein gleich großes Volumen Luft aus dem Kolben in die Gasbürette. Dieses Volumen wird gemessen und auf Normzustand reduziert.

Beispiel: Es werden 0,097 g Schwefelkohlenstoff eingewogen. In der Gasbürette wird das Volumen $V = 29{,}1$ cm³ gemessen bei der Temperatur $t = 19°$ C und dem Barometerstand $b = 774$ Torr. Das reduzierte Volumen beträgt [§ 5. Gleichung Va]:

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot 273}{T \cdot 760}\ \text{cm}^3 = \frac{29{,}1 \cdot 774 \cdot 273}{292 \cdot 760}\ \text{cm}^3 \approx 27{,}7\ \text{cm}^3.$$

27,7 cm³ Schwefelkohlenstoff wiegen 0,097 g; 22400 cm³ (d. h. 1 Mol) wiegen

$$\frac{0{,}097 \cdot 22400}{27{,}7}\ \text{g} = 78{,}4\ \text{g}.$$

Die Messung ergibt für Schwefelkohlenstoff das Molekulargewicht 78,4; der genaue Wert ist 76.

7. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Victor Meyer. Das in Versuch 11 beschriebene Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung kann auch auf flüssige und feste Stoffe ausgedehnt werden, die sich erst durch Erwärmen verdampfen lassen. Man verwendet im Laboratorium meist die von dem deutschen Chemiker Victor Meyer in der Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelte Apparatur.

Die Anordnung besteht aus einem langen, unten erweiterten Verdampfungsrohr, das sich in einem Heizgefäß befindet (Abb. 15). In diesem wird eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt höher liegt als der Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz, zum Sieden erhitzt und verdampft. Das Verdampfungsrohr wird in dem Dampfmantel auf konstanter Temperatur gehalten. Die Substanz wird in einem kleinen Fläschchen eingewogen und von oben in das Verdampfungsrohr eingeführt. Durch einen mit einem Gummischlauch befestigten Glasstab wird das Fläschchen zunächst noch im oberen Teil des Rohres festgehalten. Unterhalb dieser Auslösevorrichtung führt ein Ableitungsrohr vom Verdampfungsgefäß in eine pneumatische Wanne. Man wartet zunächst, bis aus dem vom Heizdampf umgebenen Verdampfungsrohr keine Luftblasen mehr in der pneumatischen Wanne aufsteigen. Ist das Verdampfungsrohr auf die konstante Temperatur des Heizdampfes erwärmt, so wird das Ableitungsrohr in der pneumatischen Wanne unter ein wassergefülltes Gasmeßrohr geführt und der Glasstab der Auslösevorrichtung zurückgezogen. Das

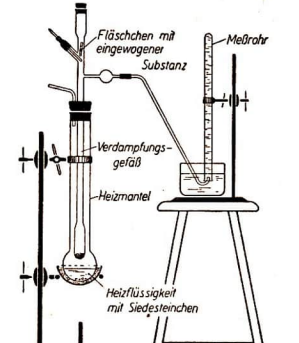


Abb. 15 *Bestimmung des Molekulargewichts nach Victor Meyer*
Das Verdampfungsgefäß innerhalb des Heizmantels wird durch den Dampf der Heizflüssigkeit auf deren Siedetemperatur erhitzt. Man läßt das Fläschchen mit der eingewogenen Substanz auf den Boden des Verdampfungsgefäßes fallen, wo die Flüssigkeit schnell verdampft. Der entstehende Dampf drängt Luft in das Meßrohr; ihr Volumen entspricht dem Volumen des Dampfes bei Zimmertemperatur.

Substanzfläschchen fällt auf den Boden des Verdampfungsrohres, der mit Glaswolle oder Asbest gepolstert ist. Sofort setzt die Verdampfung der Substanz ein. Der entstehende Dampf verdrängt aus dem oberen Teil des Verdampfungsrohres eine entsprechende Luftmenge in das Meßrohr der pneumatischen Wanne. Dabei wird die Luft abgekühlt. Nach einigen Minuten ist die Verdampfung beendet. Das in dem Meßrohr aufgefangene Luftvolumen entspricht dem Volumen, das die feste oder flüssige Substanz im Dampfzustand bei Zimmertemperatur einnehmen würde, falls sie bei dieser Temperatur verdampfbar wäre. Das Dampfvolumen wird also durch die Apparatur bereits auf Zimmertemperatur reduziert. In die Gleichung für die Reduktion des Dampfvolumens auf Normzustand [§ 5, (6), Gleichung (Va)] ist für T deshalb nicht die Siedetemperatur der Heizflüssigkeit, sondern die Zimmertemperatur einzusetzen. Der Druck des im Meßrohr aufgefangenen Luftvolumens, den man in die Reduktionsgleichung (Va) einsetzen muß, ist gleich dem Barometerstand b vermindert um den Druck der im Meßrohr verbliebenen Wassersäule.

Durch verschiedene Heizflüssigkeiten (z. B. Toluol, Sp. 110°, Xylol, Sp. 140°, oder Anilin, Sp. 184°) können Verdampfungen auch bei höheren Temperaturen vorgenommen werden. Die Methode ist natürlich nicht anwendbar, wenn der zu untersuchende Stoff bei diesen Temperaturen chemisch zersetzt wird.

Beispiel einer Messung: Molekulargewicht von Schwefelkohlenstoff. Es wurden 0,068 g Schwefelkohlenstoff eingewogen. In dem Meßrohr wurden $V = 22{,}0$ cm³ Luft bei der Zimmertemperatur $t = 18°$ C und dem Barometerstand $b = 756$ Torr aufgefangen. Die Höhe der Wassersäule im Meßrohr betrug $h = 16{,}3$ cm.

Das von dem Schwefelkohlenstoffdampf aus dem Verdampfungsrohr verdrängte Luftvolumen V beträgt 22,0 cm³. Für den Druck p des im Meßrohr befindlichen Luftvolumens gilt $p = b - h$. Der Wassersäule $h = 163$ mm entspricht eine Quecksilbersäule von $163 : 13{,}6 = 12$ mm Länge. Daraus folgt $p = b - h = (756 - 12)$ mm $= 744$ mm. Für das reduzierte Luftvolumen erhält man den Wert

$$V_0 = \frac{22{,}0 \cdot 744 \cdot 273}{291 \cdot 760} \text{ cm}^3 \approx 20{,}2 \text{ cm}^3.$$

20,2 cm³ Schwefelkohlenstoff wiegen 0,068 g. Das Gewicht eines Moles (d. h. 22400 cm³) Schwefelkohlenstoff ist dann

$$\frac{0{,}068 \cdot 22400}{20{,}2} \text{ g} \approx 75{,}5 \text{ g}.$$

Die Messung ergibt für das Molekulargewicht des Schwefelkohlenstoffs den Wert 75,5; der genaue Wert ist 76.

§ 8 Bestimmung des Atomgewichts

1. Die Atomgewichte einiger gasförmiger Elemente. Wir haben gesehen, wie man grundsätzlich das Molekulargewicht gasförmiger und anderer unzersetzt verdampfbarer Stoffe feststellen kann. Mit Hilfe dieser Kenntnisse ist es auch möglich, die Atomgewichte der Elemente zu bestimmen.

Für eine Reihe gasförmiger Elemente kann das Atomgewicht ohne weitere Messungen aus dem Molekulargewicht gefolgert werden. Aus den Volumenverhältnissen bei chemischen Gasreaktionen hatten wir erkannt, daß die gasförmigen Elemente Wasserstoff Sauerstoff, Stickstoff und Chlor aus zweiatomigen Molekülen bestehen. Die Molekulargewichte dieser Elemente ergeben sich aus den Litergewichten und dem bekannten Molvolumen von 22,4 Liter [§ 7]. Man findet also die zugehörigen Atomgewichte, indem man die Molekulargewichte durch die Anzahl der Atome je Molekül, also durch 2 dividiert.

2. Die praktische Bestimmung des Atomgewichts. Wir wollen uns nun überlegen, welche Arbeiten notwendig sind, um allgemein das Atomgewicht eines Elements zu finden. Zu diesem Zweck untersucht man möglichst viele verschiedenartige Verbindungen des betreffenden Elements und bestimmt die Molekulargewichte dieser Verbindungen.

Man ermittelt ferner durch genaue quantitative Analysen die Gewichtsverhältnisse der Elemente in diesen Verbindungen. Aus beiden Messungen berechnet man, wieviel Gramm von jedem Element in einem Mol dieser Verbindungen enthalten sind. Diejenigen Verbindungen, in denen das untersuchte Element mit der kleinsten Grammzahl je Mol auftritt, enthalten wahrscheinlich in jedem ihrer Moleküle gerade nur ein Atom des betreffenden Elements. Jene kleinste Grammzahl ist gleich dem Atomgewicht des Elements.

Das Atomgewicht eines Elements ist gleich der kleinsten Gewichtsmenge dieses Elements, die man bei der Untersuchung sämtlicher Verbindungen in den Molen dieser Verbindungen findet.

3. Erläuterung des Verfahrens am Beispiel des Kohlenstoffs. Wir wollen das eben gekennzeichnete Verfahren am Beispiel des Elements Kohlenstoff erläutern.

Wir untersuchen zunächst die Verbindung Schwefelkohlenstoff. Ihr Molekulargewicht ist 76 [§ 7, (6) (7)]. Die Analyse ergibt das Gewichtsverhältnis Kohlenstoff: Schwefel = 1 : 5,33. In einem Mol Schwefelkohlenstoff (d. h. in 76 g) sind x Gramm Kohlenstoff und demnach 5,33 x Gramm Schwefel enthalten. Für die Unbekannte x gilt die Gleichung $x + 5{,}33\,x = 76$. Daraus folgt $6{,}33\,x = 76$; $x \doteq \frac{76}{6{,}33} \approx 12{,}00$. Ein Mol Schwefelkohlenstoff enthält 12,00 g Kohlenstoff und 64,00 g Schwefel.

Tab. 10. Molekulargewicht und Gewicht der Elemente in einem Mol verschiedener Kohlenstoffverbindungen

Verbindung	Molekulargew.	Gewichtsverhältnis der Elemente	1 Mol der Verbindung enthält[1]				Molekülformel
			Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Schwefel	
Schwefelkohlenstoff	76	C : S = 1 : 5,33	12 g	—	—	64 g	CS_2
Kohlendioxyd	44	C : O = 1 : 2,67	12 g	—	32 g	—	CO_2
Kohlenmonoxyd	28	C : O = 1 : 1,33	12 g	—	16 g	—	CO
Methan	16	C : H = 1 : 0,33	12 g	4 g	—	—	CH_4
Äthan	30	C : H = 1 : 0,25	24 g	6 g	—	—	C_2H_6
Benzol	78	C : H = 1 : 0,083	72 g	6 g	—	—	C_6H_6

In der Tabelle 10 sind von einigen Kohlenstoffverbindungen (Spalte 1) die Molekulargewichte (Spalte 2) und die Gewichtsverhältnisse der Elemente (Spalte 3) angeführt. Aus diesen Angaben sind die Grammzahlen der Elemente je Mol der betreffenden Verbindung berechnet, wie es am Beispiel des Schwefelkohlenstoffs durchgeführt wurde. Die Ergebnisse (auf ganze Zahlen abgerundet) sind in den Spalten 4 bis 7 eingetragen.

In keiner der hier angeführten und in keiner der übrigen Kohlenstoffverbindungen sind weniger als 12 g Kohlenstoff je Mol gefunden worden, wohl aber ganzzahlige Vielfache von 12 g. Die Moleküle derjenigen Verbindungen, in denen 12 g Kohlenstoff je Mol

[1]) Auf ganze Zahlen abgerundet.

vorkommen, enthalten je ein Atom Kohlenstoff. Das Atomgewicht des Kohlenstoffs beträgt 12. Diejenigen Verbindungen, bei denen ein ganzzahliges Vielfaches von 12 g Kohlenstoff je Mol vorkommt, enthalten eine entsprechende Anzahl von Kohlenstoffatomen je Molekül (z. B. Äthan, Benzol).

Das Entsprechende gilt von den anderen Elementen (Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel), die in den Verbindungen der Tabelle 10 vorkommen. In einem Mol Kohlendioxyd zum Beispiel findet man 32 g, das heißt 2 Grammatome Sauerstoff; ein Molekül dieser Verbindung enthält infolgedessen 2 Atome Sauerstoff. Aus diesen Überlegungen ergeben sich die in Spalte 8 eingetragenen chemischen Formeln der Verbindungen.

§ 9 Wertigkeit und Äquivalentgewicht

1. Begriff der Wertigkeit. Aus den Ergebnissen der chemischen Gasreaktionen [§ 6] wurden die Formeln für die Verbindungen Chlorwasserstoff (HCl), Wasser (H_2O) und Ammoniak (NH_3) abgeleitet. Aus diesen Formeln geht hervor, daß sich ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff, ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff und ein Atom Stickstoff mit drei Atomen Wasserstoff verbinden.

Man bezeichnet die Zahl, die angibt, mit wieviel Atomen Wasserstoff sich ein Atom eines Elements verbinden kann, als dessen Wertigkeit.

Das Chlor ist in der Verbindung Chlorwasserstoff einwertig, der Sauerstoff ist zweiwertig und der Stickstoff ist im Ammoniak dreiwertig.

2. Messung des von Metallen aus Säuren verdrängten Wasserstoffs. In den obengenannten Verbindungen kann der Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden. Leitet man zum Beispiel Wasserdampf über erhitzte Metalle (Magnesium, Zink, Eisen), so entstehen die Metalloxyde und Wasserstoff. Wir wollen nun feststellen, wieviel Wasserstoff von den verschiedenen Metallen ersetzt wird. Dazu lassen wir abgewogene Mengen der Metalle auf Wasserstoffverbindungen, zum Beispiel auf Chlorwasserstoff (HCl) oder auf Wasser (H_2O) einwirken. Wir führen die Versuche mit den Metallen Natrium, Magnesium und Aluminium aus.

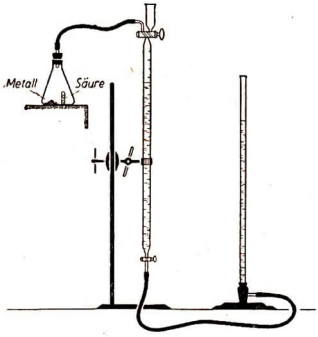


Abb. 16 *Messung des Wasserstoffvolumens, das von einer bestimmten Menge eines Metalls aus einer Säure entwickelt wird*

Eine abgewogene Menge des Metalls wird durch Kippen des Kolbens mit überschüssiger Säure versetzt. Das Volumen des entwickelten Wasserstoffs wird in der Gasmeßbürette abgelesen.

Versuch 12: Wir schütten je eine abgewogene Menge der Metalle Magnesium und Aluminium in einen trokkenen Erlenmeyerkolben und stellen ein kleines Glas mit verdünnter Salzsäure in den Kolben dazu (Abb. 16). Der Kolben wird verschlossen und mit einer Gasmeßbürette verbunden. Dann lassen wir die Säure ausfließen, indem wir den Kolben kippen. Das Volumen

des Wasserstoffs, den das Metall aus der Säure verdrängt, wird in der Bürette gemessen.

Bei dem Versuch mit Natrium wird ein linsengroßes Stück des Metalls unter reinem Paraffinöl oder Petroleum in einem Gläschen gewogen. Das Gläschen wird in den Kolben gestellt, dessen Boden etwa 1 cm hoch mit einem Gemisch gleicher Teile Wasser und Alkohol (Brennspiritus) bedeckt ist.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

In der ersten und zweiten Zeile sind für jedes Metall die eingewogene Menge und das gemessene Wasserstoffvolumen angegeben. Das Gasvolumen wird auf den Normzustand reduziert (Zeile 3 und 4). Wir berechnen dann diejenigen Mengen Wasserstoff, die jeweils durch 1 Grammatom der untersuchten Metalle aus der Wasserstoffverbindung (Salzsäure bzw. Wasser) verdrängt werden. Diese Zahlen sind in den letzten beiden Zeilen eingetragen.

Tab. 11. Bestimmung des Wasserstoffvolumens, das durch eine bestimmte Metallmenge aus Säuren beziehungsweise Wasser entwickelt wird *(Versuchsanordnung Abb. 16)*

	Na	Mg	Al
Eingewogene Menge	0,062 g	0,071 g	0,047 g
Gemessenes Wasserstoffvolumen	31,9 cm^3	69,0 cm^3	62,2 cm^3
Versuchsbedingungen	$t = 17°$ $b = 764$ Torr	$t = 15°$ $b = 764$ Torr	$t = 17°$ $b = 761$ Torr
Reduziertes Wasserstoffvolumen	29,8 cm^3	65,8 cm^3	58,6 cm^3
Von 1 Grammatom des Metalls entwickelte Wasserstoffmenge	23,00 g Na entwickeln 11,20 Liter	24,32 g Mg entwickeln 22,54 Liter	26,97 g Al entwickeln 33,64 Liter

Genaue Messungen ergeben, daß 1 Grammatom Natrium (23,00 g) 11,2 Liter Wasserstoff, das heißt ein halbes Mol oder 1 Grammatom Wasserstoff, aus einer Säure entwickelt. 1 Grammatom Magnesium (24,3 g) verdrängt 1 Mol oder 2 Grammatome Wasserstoff, und 1 Grammatom Aluminium (27 g) ersetzt $\frac{3}{2}$ Mol oder 3 Grammatome Wasserstoff. Da in jedem Grammatom verschiedener Elemente die gleiche Anzahl von Atomen vorhanden ist [§ 4, (8)], so bedeutet das Ergebnis, daß 1 Natriumatom genau 1 Wasserstoffatom, 1 Magnesiumatom dagegen 2 Wasserstoffatome und 1 Aluminiumatom sogar 3 Wasserstoffatome ersetzen. Natrium wird deshalb als ein einwertiges, Magnesium als ein zweiwertiges und Aluminium als ein dreiwertiges Element bezeichnet.

3. Definition der Wertigkeit. Wir definieren allgemein:

Die Wertigkeit (oder Valenz) eines Elements ist die Zahl, welche angibt, wieviel Atome Wasserstoff ein Atom dieses Elements zu binden oder in anderen Verbindungen zu ersetzen vermag.

4. Grammäquivalent und Äquivalentgewicht. Soll 1 Grammatom Wasserstoff aus einer Säure entwickelt werden, so ist von dem einwertigen Element Natrium 1 Grammatom, von dem zweiwertigen Metall Magnesium nur $\frac{1}{2}$ Grammatom und von dem dreiwertigen Element Aluminium nur $\frac{1}{3}$ Grammatom erforderlich. Die Gewichtsmengen

23 g Natrium, $\frac{24,3}{2}$ g Magnesium und $\frac{27}{3}$ g Aluminium werden deshalb als gleichwertig oder äquivalent bezeichnet.

Diejenige Menge eines Elements, die ein Grammatom Wasserstoff in einer Verbindung ersetzen oder selbst binden kann, wird ein Grammäquivalent oder 1 Val genannt.

Zwischen dem Grammatom und dem Grammäquivalent eines Elements besteht die Beziehung:

$$\textbf{Grammäquivalent} = \frac{\textbf{Grammatom}}{\textbf{Wertigkeit}}.$$

Ein Grammäquivalent des zweiwertigen Elements Sauerstoff ist $\frac{16}{2}$ g = 8 g Sauerstoff, ein Grammäquivalent des dreiwertigen Metalls Aluminium ist $\frac{27}{3}$ g = 9 g Aluminium. Bei allen einwertigen Elementen ist ein Grammäquivalent gleich einem Grammatom.

Der Quotient $\frac{\textbf{Atomgewicht}}{\textbf{Wertigkeit}}$ wird als Äquivalentgewicht bezeichnet.

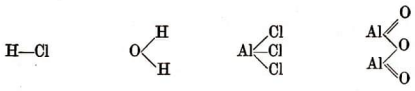
5. Atomzahl und Wertigkeit der Elemente in chemischen Verbindungen. 16 g (also 1 Grammatom) Sauerstoff sind in einem Mol Wasser mit 2,016 g (also 2 Grammatomen) Wasserstoff verbunden. Diese Menge Wasserstoff kann durch die ihr äquivalente Menge Magnesium, nämlich 24,32 g (1 Grammatom) Magnesium, ersetzt werden.

Dabei verbinden sich 16 g (1 Grammatom) Sauerstoff mit 24,32 g (1 Grammatom) Magnesium. Das bedeutet für die Atome, daß sich ein Atom des zweiwertigen Elements Magnesium mit einem Atom des ebenfalls zweiwertigen Elements Sauerstoff verbindet. Die Formel des Magnesiumoxyds ist also MgO.

Allgemein werden bei chemischen Reaktionen immer äquivalente Gewichtsmengen gegeneinander ausgetauscht. Das bedeutet, daß sich ein Atom eines einwertigen Elements mit einem Atom eines anderen einwertigen Elements verbindet. Ein Atom eines zweiwertigen Elements vereinigt sich mit einem Atom eines ebenfalls zweiwertigen Elements oder mit zwei Atomen eines einwertigen Elements. Ein Atom eines dreiwertigen Elements tritt mit einem Atom eines anderen dreiwertigen Elements oder mit drei Atomen eines einwertigen Elements zusammen. Zwei Atome eines dreiwertigen Elements verbinden sich mit drei Atomen eines zweiwertigen Elements. Allgemein gilt: In einer aus zwei Elementen zusammengesetzten Verbindung ist das Produkt aus der Anzahl der Atome und der Wertigkeit des einen Elements gleich dem Produkt aus der Anzahl der Atome und der Wertigkeit des anderen Elements.

6. Aufstellung der Formel bei Kenntnis der Wertigkeit. Sind die Wertigkeiten zweier Elemente bekannt, so kann die Formel ihrer chemischen Verbindung ohne Schwierigkeit aufgestellt werden. Häufig werden die Wertigkeiten zur Veranschaulichung der Bindung durch eine entsprechende Zahl von Strichen *(Valenzstriche)* an den Elementssymbolen markiert.

Beispiele:



HCl H_2O $AlCl_3$ Al_2O_3

Die chemischen Formeln, die unter Verwendung von Valenzstrichen geschrieben werden, nennt man *Bauformeln* oder *Strukturformeln*. Sie vermitteln ein erstes Bild von der Bindung der Atome im Molekül. Sie geben jedoch keinen Aufschluß über die Art der chemischen Bindung und über die gegenseitige räumliche Lagerung der Atome in den Molekülen.

7. Mehrfache Wertigkeiten, Bezeichnung. Das Element Wasserstoff ist immer einwertig, und der Sauerstoff ist stets zweiwertig. Viele Elemente jedoch besitzen mehrere verschiedene Wertigkeiten. So ist zum Beispiel das Kupfer im schwarzen Kupferoxyd zweiwertig, im roten Kupferoxyd aber einwertig. Die Formeln der beiden Kupferoxyde lauten CuO beziehungsweise Cu_2O. Die Wertigkeitsstufe wird dadurch gekennzeichnet, daß man entsprechende, in Klammern gesetzte römische Ziffern an den Namen des Elements anfügt:

CuO heißt Kupfer(II)-oxyd (gesprochen Kupferzweioxyd);
Cu_2O heißt Kupfer(I)-oxyd (gesprochen Kupfereinsoxyd).

Das Eisen hat die Wertigkeiten II und III. Man kennt ein schwarzes Eisenoxyd FeO, Eisen(II)-oxyd, und ein braunes Oxyd Fe_2O_3, Eisen(III)-oxyd. Das blauschwarze Eisenoxyd, das beim Erhitzen des Eisens an der Luft entsteht und *Hammerschlag* genannt wird, hat die Zusammensetzung Fe_3O_4. Von den drei Eisenatomen dieser Verbindung sind zwei dreiwertige und eins zweiwertig. Der chemische Name dieses Eisenoxyds ist Eisen(II, III)-oxyd.

§ 10 Chemische Gleichungen, stöchiometrische Rechnungen

1. Die qualitativen und quantitativen Aussagen einer chemischen Gleichung. Auf Grund der Volumenverhältnisse bei den chemischen Gasreaktionen konnten nicht nur die Formeln der reagierenden Stoffe, sondern auch die chemischen Gleichungen für die Umsetzungen aufgestellt werden [§ 6]. Wir betrachten als Beispiel die Gleichung für die Wassersynthese:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O.$$

Die Gleichung drückt qualitativ aus, daß sich die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff chemisch zu Wasser verbinden. Die Gleichung besagt weiterhin quantitativ: Zwei Moleküle Wasserstoff reagieren mit einem Molekül Sauerstoff; jedes der Gasmoleküle besteht aus zwei Atomen desselben Elements. Es entstehen zwei Moleküle Wasser, von denen jedes zwei Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom enthält. Wir entnehmen ferner aus der Gleichung: 2 Mol Wasserstoff, das heißt $2 \cdot 2{,}016$ g oder $2 \cdot 22{,}4$ Liter (0° C; 760 Torr), und 1 Mol Sauerstoff, das heißt 32 g oder 22,4 Liter ergeben 2 Mol Wasser, das heißt $2 \cdot 18{,}016$ g.

Diese letzte Aussage ermöglicht, aus der chemischen Gleichung die Gewichtsmengen der Stoffe und bei Gasen auch die Raumteile zu berechnen, die bei der Reaktion verbraucht oder gebildet werden. Diese chemischen Rechnungen werden *stöchiometrische Rechnungen* genannt.

2. Beispiele für die Aufstellung und Auswertung von chemischen Gleichungen. Wir betrachten einige Beispiele für die Aufstellung und die rechnerische Auswertung von chemischen Gleichungen. Für die meisten Rechnungen sind die auf ganze Zahlen oder auf eine Dezimale abgerundeten Atomgewichte (Tab. 21) ausreichend.

1. *Wieviel Gramm Wasser werden durch Verbrennen von 3,0 g Wasserstoff erhalten?*

$$\begin{array}{lcll} 2\,H_2 & + O_2 & \longrightarrow & 2\,H_2O \\ 2 \cdot 2{,}0\,g & 32\,g & & 2 \cdot 18{,}0\,g \\ 3{,}0\,g & & & x\,g. \end{array}$$

Aus 4,0 g Wasserstoff entstehen 36,0 g Wasser;
Aus 3,0 g Wasserstoff entstehen x g Wasser.
Für die Unbekannte x gilt die Verhältnisgleichung

$$\frac{x}{3} = \frac{36}{4} \qquad x = \frac{36 \cdot 3}{4} = 27.$$

Beim Verbrennen von 3 g Wasserstoff erhält man 27 g Wasser. Dabei wird vorausgesetzt, daß das Verbrennungsprodukt vollständig aufgefangen wird.

2. *Wieviel Liter Sauerstoff braucht man, um 5 g Phosphor vollständig zu verbrennen?*

Wir stellen die Reaktionsgleichung dieses Vorgangs auf. Dazu benötigen wir die Formeln der Ausgangs- und Endstoffe. Ausgangsstoffe sind in diesem Fall Phosphor (P) und Sauerstoff (O_2). Das Endprodukt, das Oxyd des Phosphors, hat, da der Phosphor fünfwertig ist, die Formel P_2O_5. Wir nehmen an, daß sich x Atome Phosphor mit y Atomen molekularem Sauerstoff zu z Atomen Phosphorpentoxyd verbinden. Die Gleichung lautet dann: $x \cdot P + y \cdot O_2 \longrightarrow z \cdot P_2O_5$.

Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Masse muß jedes Element auf beiden Seiten der Gleichung mit der gleichen Anzahl von Atomen auftreten. Die einzelnen Glieder der Gleichung müssen deshalb mit entsprechenden Koeffizienten versehen werden. Diese können durch eine meist einfache Überlegung gefunden werden. In unserem Beispiel verbinden sich 2 Atome Phosphor mit 5 Atomen Sauerstoff. Der Sauerstoff besteht jedoch aus zweiatomigen Molekülen. 5 Sauerstoffmoleküle, das heißt 10 Sauerstoffatome, stellen das kleinste Vielfache der notwendigen Anzahl Sauerstoffatome dar. Für 10 Sauerstoffatome werden 4 Phosphoratome benötigt. Aus 4 Phosphoratomen und 10 Sauerstoffatomen entstehen 2 Moleküle Phosphorpentoxyd. Aus diesen Überlegungen folgen für x, y und z die Werte 4, 5 und 2. Die Gleichung heißt also:

$$\begin{array}{lcll} 4\,P & + 5\,O_2 & \longrightarrow & 2\,P_2O_5 \\ 4 \cdot 31{,}0\,g & 5 \cdot 22{,}4\,l & & 2 \cdot (31{,}0 \cdot 2 + 16 \cdot 5)\,g \\ 5\,g & x\,l & & \end{array}$$

Wenn x l die gesuchte Menge Sauerstoff bedeutet, dann gilt die Verhältnisgleichung:

$$\frac{x}{5} = \frac{112{,}0}{124{,}0} \qquad x = \frac{112{,}0 \cdot 5}{124{,}0} \approx 4{,}52.$$

Zur vollständigen Verbrennung von 5 g Phosphor sind 4,52 Liter Sauerstoff (bei 0° C und 760 Torr) notwendig.

3. Energieumsatz bei chemischen Vorgängen. Ein wichtiger Tatbestand kommt allerdings bei den hier betrachteten Beispielen nicht zum Ausdruck, nämlich daß bei diesen Reaktionen in allen Fällen Wärme entwickelt wird. Bei jeder chemischen Stoffumsetzung wird gleichzeitig ein bestimmter Betrag an Energie abgegeben oder aufgenommen. Die chemischen Gleichungen werden erst vollständig, wenn noch der Energieumsatz angegeben wird, der mit der Stoffumwandlung verknüpft ist. Mit dieser wichtigen Ergänzung werden wir uns in einem der nächsten Abschnitte befassen [§ 13].

II. KAPITEL

Sauerstoff und Wasserstoff

§ 11 Die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff

1. Vorkommen des Sauerstoffs. Der Sauerstoff bildet im freien, das heißt elementaren Zustand einen der Hauptbestandteile der atmosphärischen Luft. Trockene Luft enthält 20,9 Vol.-% oder 23,2 Gew.-% Sauerstoff. In gebundenem Zustand kommt der Sauerstoff im Wasser vor, das zu 88,8 Gew.-% aus Sauerstoff besteht. Außerdem enthält die bisher erforschte, etwa 16 km dicke Schale der festen Erdrinde 47,3 Gew.-% Sauerstoff in Form von Oxyden und Salzen von Sauerstoffsäuren. Der Gesamtgehalt an Sauerstoff der Erdrinde, des Meeres und der Luft beträgt rund 50 Gew.-%. Der Sauerstoff ist also am Aufbau der Erdrinde einschließlich Luft- und Wasserhülle gewichtsmäßig so stark beteiligt wie alle übrigen Elemente zusammen; er ist somit das am häufigsten vorkommende Element.

2. Physikalische Eigenschaften des Sauerstoffs. Der Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Es besteht aus zweiatomigen Molekülen O_2 [§ 6, (6)]. Das Atomgewicht des Sauerstoffs beträgt 16.0000, das Molekulargewicht infolgedessen 32,0000. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0° C und 760 Torr 1,429 g. Sauerstoff ist also etwas schwerer als Luft, deren Litergewicht unter den gleichen Bedingungen 1,293 g beträgt.

Sauerstoff ist in Wasser merklich löslich. In 100 Rt Wasser lösen sich bei 0° C und 760 Torr 4,9 Rt, bei 20° C 3,1 Rt Sauerstoff. Diese Tatsache ist biologisch von wesentlicher Bedeutung für die im Wasser lebenden Tiere, die den gelösten Sauerstoff aufnehmen.

3. Chemische Eigenschaften und Darstellung. Der Sauerstoff ist chemisch dadurch gekennzeichnet, daß er sich mit den meisten Elementen und mit zahlreichen anderen Stoffen unter Licht- und Wärmeentwicklung verbindet. Auf dieser chemischen Umsetzung, die als Oxydation bezeichnet wird, beruht die Verbrennung von Stoffen in Luft. Die Verbrennungsprodukte der Elemente, das heißt ihre Verbindungen mit Sauerstoff, heißen Oxyde.

Um eine Verbrennung einzuleiten, muß man die Stoffe auf eine bestimmte Temperatur, die Entzündungstemperatur, erhitzen. In reinem Sauerstoff erfolgen die Verbrennungen sehr viel lebhafter als in der Luft. Ein an der Luft nur schwach glimmender Holzspan verbrennt in reinem Sauerstoff mit heller Flamme. Diese Erscheinung wird zum Nachweis von Sauerstoff benutzt. Man bezeichnet sie auch als *Spanprobe*.

Im Laboratorium werden kleinere Mengen Sauerstoff meist durch Erhitzen sauerstoffreicher Salze hergestellt. Geeignet sind das aus kleinen violetten Kristallen bestehende Salz Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) und das farblose Kaliumchlorat ($KClO_3$), das zur Sauerstoffherstellung mit einem Katalysator (Braunstein, MnO_2) vermischt wird. Für die großtechnische Gewinnung des Sauerstoffs dient in der Hauptsache die Luft als Ausgangsstoff.

4. Geschichtliches zum Sauerstoff. Carl Wilhelm Scheele (1742 bis 1786) stellte als erster den Sauerstoff aus verschiedenen Salzen und Oxyden dar (1769 bis 1773). Er hatte auch erkannt, daß die Luft aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt ist, von denen nur der eine die Atmung und die Verbrennung unterhält. Allerdings veröffentlichte Scheele seine Ergebnisse erst 1777. Drei Jahre vorher stellte der englische Gelehrte Joseph Priestley (1733 bis 1804) unabhängig von Scheele den Sauerstoff durch Erhitzen von Quecksilberoxyd dar. Der französische Chemiker Lavoisier gab auf Grund dieser Arbeiten und eigener Versuche die richtige Erklärung für den Verbrennungsvorgang. Er nannte das Gas Oxygenium oder Sauerstoff, da er irrtümlich annahm, daß der Sauerstoff ein notwendiger Bestandteil aller Säuren sei. Es gibt jedoch, wie wir wissen, auch Säuren, die keinen Sauerstoff enthalten, zum Beispiel die Salzsäure (HCl). Trotzdem ist der Name Sauerstoff beibehalten worden.

5. Vorkommen des Wasserstoffs. Wasserstoff kommt im elementaren Zustand nur selten vor. In gebundenem Zustand ist er als Bestandteil des Wassers und in anderen Verbindungen mit 0,87 Gew.-% am Aufbau der Erdrinde (einschließlich Wasser- und Lufthülle) beteiligt. Darüber hinaus finden wir den Wasserstoff in fast allen organischen Verbindungen.

6. Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs. Reiner Wasserstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Es besteht aus zweiatomigen Molekülen H_2 [§ 6, (6)]. Wasserstoff ist das leichteste von allen Elementen. Sein Molekulargewicht ist 2,016, sein Atomgewicht 1,008. Ein Liter Wasserstoff wiegt bei 0° C und 760 Torr 0,0899 g. Die Luft besitzt also ein rund 14,4mal so großes Litergewicht wie der Wasserstoff.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser ist geringer als die des Sauerstoffs. Bei 18° C und gewöhnlichem Druck werden etwa 2 Rt Wasserstoff in 100 Rt Wasser gelöst.

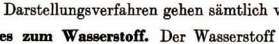
7. Chemische Eigenschaften und Darstellung des Wasserstoffs. Die kennzeichnende chemische Eigenschaft des Wasserstoffs ist seine Brennbarkeit. In der Luft verbrennt Wasserstoff (Entzündungstemperatur 500 bis 600° C) mit bläulicher, kaum sichtbarer, aber sehr heißer Flamme. Er verbindet sich dabei mit Sauerstoff zu Wasser. Gemische von Wasserstoff mit Luft oder reinem Sauerstoff setzen sich oberhalb der Entzündungstemperatur explosionsartig um.

Wasserstoff reagiert jedoch nicht nur mit freiem Sauerstoff, sondern er kann auch vielen Sauerstoffverbindungen den gebundenen Sauerstoff, vor allem bei höheren Temperaturen, unter Bildung von Wasser entziehen. Man bezeichnet diesen Vorgang, bei dem infolge des Entzugs von Sauerstoff sauerstoffärmere oder sauerstofffreie Verbindungen entstehen, als eine Reduktion.

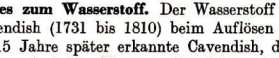
Wasserstoff bildet außer mit dem Sauerstoff auch mit zahlreichen anderen Elementen Verbindungen, die Hydride genannt werden. Man bezeichnet allgemein die chemische

Vereinigung eines Stoffes mit Wasserstoff als Hydrierung. In der chemischen Industrie werden Hydrierungen von organisch-chemischen Stoffen in großem Maßstab durchgeführt, zum Beispiel bei der Gewinnung von Benzin aus Kohle, Koks, Erdöl oder Teer und bei der Umwandlung von flüssigen Fetten in feste Fette (Fetthärtung).

Im Laboratorium wird Wasserstoff meist durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Zink im Kippschen Apparat dargestellt:



$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$



$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow .$$

Die technischen Darstellungsverfahren gehen sämtlich vom Wasser aus [§ 15].

8. Geschichtliches zum Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde 1766 von dem Engländer Henry Cavendish (1731 bis 1810) beim Auflösen von Metallen in verdünnten Säuren entdeckt. 15 Jahre später erkannte Cavendish, daß Wasser das Ergebnis der chemischen Umsetzung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist.

§ 12 Die technische Gewinnung des Sauerstoffs

1. Prinzip der technischen Sauerstoffgewinnung. Als Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung des Sauerstoffs dient heute fast ausschließlich die Luft, die verflüssigt wird. Die Bestandteile der verflüssigten Luft werden dann infolge ihrer verschiedenen Siedepunkte durch Destillation voneinander getrennt.

2. Kritische Temperatur. Manche Gase (Schwefeldioxyd, Chlor, Kohlendioxyd, Ammoniak) können bei gewöhnlicher Temperatur durch Druckerhöhung verflüssigt werden. Gleichzeitige Abkühlung begünstigt die Verflüssigung. Bei einigen Gasen, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und infolgedessen auch bei dem Gasgemisch Luft, gelang die Verflüssigung jedoch zunächst nicht. Man bezeichnete diese Gase deshalb als *permanente Gase.*

Bei Versuchen mit Kohlendioxyd erkannte man, daß es für jedes Gas eine bestimmte Temperatur gibt, oberhalb der es nicht verflüssigt werden kann, selbst wenn beliebig hohe Drucke angewendet werden. Diese charakteristische Temperaturgrenze wird die kritische Temperatur des Gases genannt. Für die Bestandteile der Luft liegen die kritischen Temperaturen sehr tief. Sie betragen für Sauerstoff — 119° C und für Stickstoff — 147° C. Wie kann die Luft auf so tiefe Temperaturen abgekühlt werden?

3. Der Grundgedanke der technischen Luftverflüssigung. Wird eine Gasmenge durch Druckerhöhung zusammengepreßt *(komprimiert)*, so erwärmt sie sich *(Kompressionswärme)*. Dehnt sich ein Gas, das unter erhöhtem Druck steht, plötzlich aus, so kühlt es sich merklich ab. Die beiden englischen Physiker Joule und Thomson fanden 1852, daß der Temperaturabfall proportional dem Druckunterschied wächst und daß er mit sinkender Temperatur immer größer wird. Für die Luft beträgt die Abkühlung bei der Entspannung rund $\frac{1}{4}$° C je Atmosphäre Druckunterschied.

40 Jahre später wurde dieser Abkühlungseffekt von dem deutschen Ingenieur Karl Linde durch eine geschickte Verbindung mit einem Gegenstromverfahren technisch ausgewertet. Er vervielfältigte die Temperaturerniedrigungen einer Reihe aufeinanderfolgender Entspannungen dadurch, daß jede Abkühlung zur Vorkühlung der nach-

folgenden Luft vor der nächsten Entspannung ausgenutzt wird. Auf diese Weise kann die Temperatur stufenweise gesenkt werden, bis die kritische Temperatur unterschritten ist und die Verflüssigung einsetzt.

4. Die Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren. Die Arbeitsweise einer Lindeschen Luftverflüssigungsanlage ist in Abb. 17 schematisch dargestellt. Die Luft wird in einem Kompressor zunächst auf etwa 200 Atm zusammengedrückt und dann durch einen Wasserkühler geleitet, der die Kompressionswärme aufnimmt. Der Luft werden ferner Feuchtigkeit (Wasserdampf) und Kohlendioxyd (0,03 bis 0,04%) entzogen. Die verdichtete Luft, die nun ungefähr die Temperatur des Kühlwassers (≈ 15° C) hat, wird durch ein Drosselventil auf ihren ursprünglichen Druck entspannt, dabei tritt eine Abkühlung um etwa 45° C ein. Diese so auf nahezu — 30° C abgekühlte Luft strömt im Gegenstromwärmeaustauscher der nachfolgenden verdichteten Luft entgegen und kühlt sie vor, so daß ihre Entspannung bei tieferer Temperatur als 15° C einsetzt. Bei den weiteren Entspannungen sinkt die Temperatur der ständig tiefer vorgekühlten Luft so weit, daß die kritische

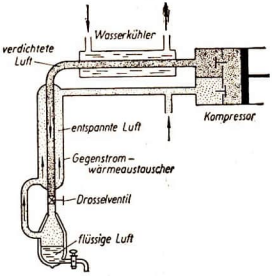


Abb. 17 *Arbeitsweise einer Luftverflüssigungsmaschine nach Linde (schematische Darstellung)*

Der komprimierten Luft wird die Kompressionswärme im Wasserkühler entzogen. Sie wird dann durch ein Drosselventil auf ihren ursprünglichen Druck entspannt und dabei stark abgekühlt. Im Gegenstromwärmeaustauscher kühlt die entspannte Luft die komprimierte Luft vor, so daß ihre Entspannung bei tieferer Temperatur erfolgt. Die Luft wird so stufenweise bis unter ihre kritische Temperatur abgekühlt und zur Flüssigkeit verdichtet.

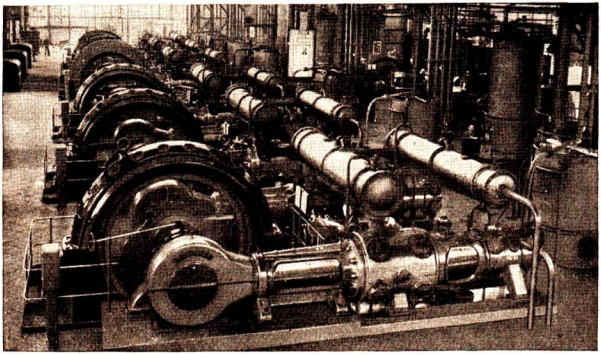


Abb. 18 Blick in den Kompressorenraum der Luftverflüssigungsanlage in einem großen chemischen Werk unserer Deutschen Demokratischen Republik

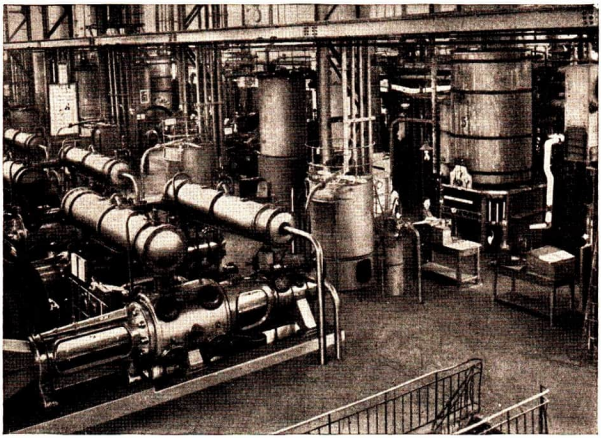


Abb. 19 Ausschnitt aus dem Kompressorenraum einer Linde-Luftverflüssigungsanlage mit den Sammelbehältern für flüssige Luft

Temperatur unterschritten wird, und die Verflüssigung beginnt. Die Abbildungen 18 bis 20 geben einen Einblick in die industrielle Herstellung flüssiger Luft nach dem Linde-Verfahren.

5. Die Gewinnung des Sauerstoffs aus der flüssigen Luft. Die flüssige Luft ist eine wasserhelle, bläuliche, leicht bewegliche Flüssigkeit. Sie wird in doppelwandigen Gefäßen mit luftleer gepumpten Zwischenräumen aufbewahrt *(Weinhold-* oder *Dewargefäße)*. Die Wände der Dewargefäße sind mit einem Silber- oder Kupferspiegel belegt, wodurch die Wärmestrahlung verhindert wird. Das flüssige Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch verdampft langsam. Die Öffnung des Gefäßes darf deshalb nicht fest verschlossen werden (Explosionsgefahr!).

Da der Stickstoff einen tieferen Siedepunkt (— 195,7° C) hat als der Sauerstoff (— 183,0° C), enthält der Dampf mehr Stickstoff als Sauerstoff. Mit der fortschreitenden Verdampfung des Stickstoffs wird die in dem Gefäß zurückbleibende Flüssigkeit immer stärker mit Sauerstoff angereichert, so daß sie schließlich fast nur aus reinem Sauerstoff besteht.

In der Industrie werden die beiden Hauptbestandteile der Luft durch eine wiederholte Destillation der flüssigen Luft *(Rektifikation der Luft)* voneinander getrennt. Man verwendet Trennungssäulen, deren Arbeitsweise in Abb. 21 schematisch dargestellt ist.

Die Luft tritt verdichtet in eine Rohrschlange, die im Fuß der Säule in verdampfender flüssiger Luft liegt. Infolge der starken Abkühlung wird die Luft in der Schlange verflüssigt. Im Rumpf der Säule sind eine Reihe von Schalen stufenförmig übereinander angeordnet. Die flüssige Luft wird auf die oberste Schale gedrückt. Von dort aus fließt sie über die darunterliegenden Schalen in den Fuß der Säule, wobei der Stickstoff langsam verdampft. Die nach unten abtropfende Flüssigkeit wird von Schale zu Schale sauerstoffreicher. Der aufsteigende Dampf wird nach oben fortschreitend immer mehr mit Stickstoff angereichert. Auf dem Boden der Säule sammelt sich flüssiger Sauerstoff an. Aus der oberen Öffnung entweicht ein für technische Zwecke genügend reiner Stickstoff.

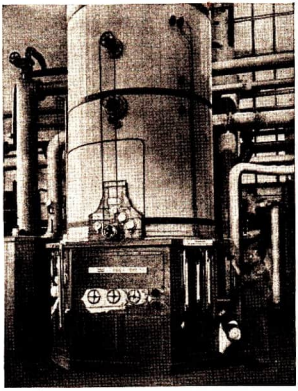


Abb. 20 Sammelbehälter für flüssige Luft

Die getrennten Gase werden in wassergekühlten Kompressoren auf 150 bis 200 Atm verdichtet und in Stahlflaschen abgefüllt (Abb. 23). Sauerstoffflaschen sind durch einen blauen, Stickstoffflaschen durch einen grünen Farbanstrich am Flaschenhals oder an der Schutzkappe gekennzeichnet. Die Gase werden mit Hilfe von Druckminderungsventilen *(Reduzierventile)* aus den Flaschen entnommen. Die Arbeitsweise eines Druckminderungsventils ist auf Abb. 22a dargestellt. Abb. 22b zeigt die Ansicht eines Reduzierventils.

Die Ventile der Sauerstoffflaschen müssen frei von Fett, Öl und Glycerin gehalten werden. Diese Stoffe können durch verdichteten Sauerstoff entzündet werden und gefährliche Explosionen hervorrufen. Zur Abdichtung dürfen aus dem gleichen Grunde weder Leder noch Hartgummi, sondern nur Vulkanfiber verwendet werden.

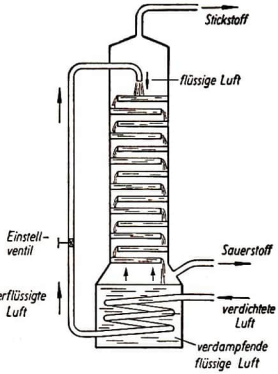


Abb. 21 *Arbeitsweise einer Trennungssäule zur Zerlegung der verflüssigten Luft in Stickstoff und Sauerstoff (schematische Darstellung)*

Verdichtete Luft wird in einer durch verdampfende flüssige Luft gekühlten Rohrschlange verflüssigt und in den oberen Teil der Säule gedrückt. Sie rieselt in der Trennungssäule von Schale zu Schale. Dabei dampft der Stickstoff allmählich vollständig nach oben hin ab, während sich der flüssige Sauerstoff im Fuß der Säule ansammelt.

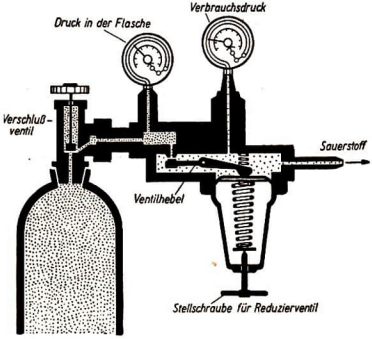


Abb. 22a *Schnitt durch ein Reduzierventil*
Der aus der Flasche ausströmende Sauerstoff biegt die Membrane, die vor der Stellschraubenfeder sitzt, durch. Der Ventilhebel drosselt je nach der Durchbiegung der Membrane den Sauerstoffstrom. Durch den Federdruck auf der Unterseite der Membrane, der mit der Stellschraube eingestellt werden kann, wird die Stellung des Ventilhebels und damit der aus der Ventilkammer austretende Sauerstoffstrom geregelt.

Die Luftverflüssigung wird in den chemischen Betrieben unserer Deutschen Demokratischen Republik im großen Maßstab zur Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff durchgeführt. Beide Elemente sind wichtige Rohstoffe für unsere chemische Industrie. Der Stickstoff wird hauptsächlich weiter zu Mineraldünger verarbeitet. Auch der Sauerstoff wird vielseitig verwendet.

6. Die industrielle Verwendung des Sauerstoffs. Beträchtliche Mengen von Sauerstoff werden beim autogenen Schweißen und Schneiden mit Acetylen oder Wasserstoff verbraucht. Die Brandkommandos der Feuerwehr, die Rettungsabteilungen in den Bergwerken und Flieger in großen Höhen und die Taucher bei Arbeiten unter Wasser verwenden besondere Sauerstoffgeräte (Abb. 24a und 24b). In diesen Geräten wird der Sauerstoff ständig der Atemluft beigemengt. Dadurch wird der bei der Atmung verbrauchte Sauerstoff immer wieder ergänzt.

Abb. 22b Reduzierventil

Wird pulverisierte Kohle in flüssigen Sauerstoff getaucht, so saugt sie von der Flüssigkeit das 5- bis 6fache ihres Eigengewichtes auf. Die mit flüssigem Sauerstoff getränkte Kohle explodiert heftig, wenn sie elektrisch oder mit einer Zündschnur gezündet wird. Die Masse wird in Steinbrüchen und Bergwerken als Sprengstoff verwendet. Dabei schiebt das bei der schnellen Verbrennung des Kohlenstoffs entstehende Kohlendioxyd die Gesteinsmasse auseinander, ohne sie zu kleinen Stücken zu zertrümmern.

Sehr große Mengen Sauerstoff werden zur Gewinnung von Wassergas verbraucht. Die Fabrikation von Salpetersäure durch Verbrennung von Ammoniak wird vielfach mit sauerstoffangereicherter Luft durchgeführt. In der modernen Verhüttungstechnik, besonders in den großen Hüttenkombinaten der Sowjetunion, wird die Gebläseluft der Hochöfen mit Sauerstoff angereichert.

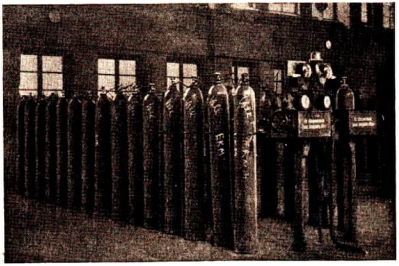


Abb. 23 Abfüllstelle für Stickstoff

§ 13 Energieumsetzungen bei chemischen Vorgängen

1. Aufgabe. Die Gleichung für die Verbrennung von Wasserstoff in Luft oder in Sauerstoff lautet [§ 6, (6)]:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O.$$

Abb. 24a Schweres Atemschutzgerät (Sauerstoffgerät unserer Feuerwehr

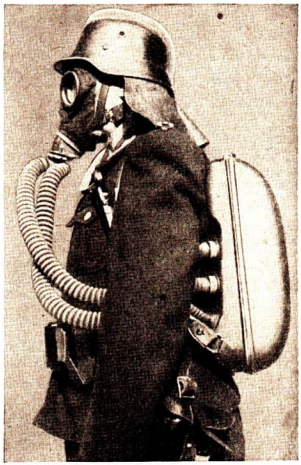


Abb. 24b Feuerwehrmann mit aufgesetztem schwerem Atemschutzgerät

Die Gleichung besagt, daß sich zwei Mol Wasserstoff (d. h. 2 · 2,0 g oder 2 · 22,4 Liter Wasserstoff) mit einem Mol Sauerstoff (d. h. 32 g oder 22,4 Liter Sauerstoff) zu zwei Molen Wasser (d. h. 2 · 18,0 g) vereinigen. In der Gleichung kommt nicht zum Ausdruck, daß bei der Bildung von Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff gleichzeitig eine gewisse Wärmemenge frei wird.

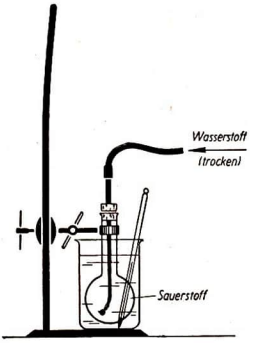


Abb. 25 *Versuchsanordnung zur Messung der Bildungswärme des Wassers*

In den mit Sauerstoff gefüllten, tarierten Rundkolben, der in einem Wasserkalorimeter steht, wird eine Wasserstoffflamme, die aus einem Lötrohr brennt, getaucht. Der Wasserstoff brennt, bis der Sauerstoff verbraucht ist. Das gebildete Wasser setzt sich im Kolben als Flüssigkeit ab und wird durch die Gewichtszunahme des Kolbens bestimmt. Die entwickelte Wärmemenge ergibt sich aus der Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers und dem Wasserwert des Gerätes.

Wir wollen jetzt die chemischen Gleichungen dadurch vervollständigen, daß wir gleichzeitig die Wärmemenge angeben, die bei der dargestellten Reaktion entwickelt oder verbraucht wird. Wir wollen uns deshalb zunächst allgemein mit der Aufgabe befassen, die bei chemischen Umsetzungen frei werdende oder verbrauchte Wärmemenge festzustellen.

Als Einheit für die Messung von Wärmemengen dient diejenige Wärmemenge, die notwendig ist, um 1 kg Wasser um 1° C zu erwärmen; sie wird 1 Kilogrammkalorie (= 1 kcal) genannt. Die Geräte, mit denen Wärmemengen experimentell bestimmt werden, heißen Kalorimeter.

2. Messung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs. Wir wollen nun die Wärmemenge messen, die frei wird, wenn eine bestimmte Menge Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff entsteht (Versuchsanordnung Abb. 25). Wir bezeichnen diese Wärmemenge mit Q.

Versuch 13: Wir verschließen einen trockenen, langhalsigen Rundkolben (etwa 500 cm³) mit einem einfach durchbohrten Stopfen, durch den ein Lötrohr geführt ist. Das Gefäß mit Stopfen wird auf einer Waage (Empfindlichkeit 10 mg) tariert. Der offene Kolben wird in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, das als Kalorimeter dient, gesenkt und durch Luftverdrängung mit Sauerstoff gefüllt.

Das Wasser wird bereits einige Stunden vor der Ausführung des Versuchs in das Kalorimeter gegossen, damit es die Zimmertemperatur annimmt. Die Temperatur des Wassers wird auf Zehntelgrade an einem Thermometer abgelesen. Das Lötrohr des Verschlußstopfens wird mit einer Wasserstoffquelle verbunden. Der vorher getrocknete Wasserstoff wird, wenn die Knallgasprobe ausgeführt worden ist, entzündet.

Der Wasserstoffstrom wird so eingestellt, daß die Flamme etwa 1 cm lang ist. Wir führen die Wasserstoffflamme in den mit Sauerstoff gefüllten Kolben, der mit dem Stopfen lose verschlossen wird. Der Wasserstoff verbrennt mit sichtbarer Flamme zu Wasser, das sich an der Innenwand des Kolbens kondensiert.

Das Wasser im Kalorimeter wird währenddessen dauernd umgerührt. Wenn der Sauerstoff verbraucht ist, erlischt die Flamme. Die Wasserstoffzuleitung wird dann sofort abgeschaltet. Wir stellen die Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers fest. Der Kolben wird dann aus dem Kalorimeter genommen, außen abgetrocknet und wieder auf die Waage gestellt. Die Gewichtszunahme ergibt die Menge des Wassers, das bei der Verbrennung des Wasserstoffs entstanden ist. Die bei der Reaktion erzeugte Wärmemenge wird aus der

Masse des Kalorimeterwassers, einschließlich des Kalorimeters, und der Temperaturerhöhung berechnet.

Beispiel einer Messung:

Anfangstemperatur des Kalorimeters	$t_1 = 20{,}4°$ C
Endtemperatur des Kalorimeterwassers	$t_2 = 23{,}4°$ C
Temperaturerhöhung:	$t_2 - t_1 = 3{,}0°$ C
Masse des Kalorimeterwassers	$M = 1{,}000$ kg

Der Wärmeverbrauch des Kalorimeters (Becherglas, Kolben, Thermometer) wurde zu 0,130 kcal je Grad Temperaturerhöhung festgestellt. Die Apparatur verbraucht also die gleiche Wärmemenge wie eine Wassermenge von 0,130 kg, wenn ihre Temperatur um 1° erwärmt wird. Man nennt diese Zahl den Wasserwert W des Kalorimeters: $W = 0{,}130$ kcal/grad. Die gesamte von dem Kalorimeterwasser und dem Gerät aufgenommene Wärmemege betrug also:

$$(M + W) \cdot (t_2 - t_1) = 1{,}130 \cdot 3{,}0 \text{ kcal} = 3{,}390 \text{ kcal}.$$

In dem Kolben waren 0,89 g Wasser kondensiert (Gewichtszunahme des Kolbens). Bei der Bildung von 0,89 g Wasser entsteht die Wärmemenge 3,390 kcal. Bei der Bildung von 1 Mol = 18,0 g Wasser entstehen also

$$Q = \frac{3{,}390 \cdot 18{,}0}{0{,}89} \text{ kcal} = 68{,}6 \text{ kcal}.$$

Durch genaue Messungen wird der Wert von 68,3 kcal erhalten.

Bei der Bildung von einem Mol Wasser in flüssigem Zustand aus den gasförmigen Elementen Wasserstoff und Sauerstoff wird die Wärmemenge 68,3 kcal frei. Man bezeichnet diese Wärmemenge als die Bildungswärme des Wassers.

Wir vervollständigen die Gleichung für die Bildung des Wassers durch Verbrennung von Wasserstoff, indem wir auf der rechten Seite die Wärmemenge Q hinzufügen. Wir erhalten:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow \underset{\text{(flüssig)}}{2\,H_2O}; \quad Q = +\,2 \cdot 68{,}3 \text{ kcal}.$$

Durch das positive Vorzeichen der Wärmemenge Q wird ausgedrückt, daß mit dem bei der Umsetzung gebildeten Wasser gleichzeitig die Wärmemenge Q entwickelt, daß heißt an die Umgebung abgegeben wird.

3. Der Begriff der Bildungswärme. Da alle chemischen Verbindungen unter Wärmeentwicklung beziehungsweise unter Wärmeverbrauch entstehen, spricht man allgemein von der Bildungswärme einer Verbindung und setzt fest:

Die (molare) Bildungswärme einer Verbindung ist die Wärmemenge, die bei der Bildung eines Mols dieser Verbindung aus den Elementen entsteht oder verbraucht wird.

Wir bezeichnen die Bildungswärme als positiv, wenn die Verbindung aus den Elementen unter Wärmeentwicklung entsteht. Muß zur Darstellung einer Verbindung aus ihren Elementen Wärme aufgewendet werden, so sprechen wir von einer negativen Bildungswärme.

Die Wärme ist eine Form der Energie. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie entsteht ein Energiebetrag nicht von selbst und geht auch nicht verloren. Daraus folgt, daß bei einer Verbindung mit positiver Bildungswärme ein der Bildungswärme gleicher Betrag an Wärmeenergie aufgewendet werden muß, wenn ein Mol der

Verbindung wieder in die Elemente aufgespaltet wird. Bei einer negativen Bildungswärme wird der entsprechende Energiebetrag bei der Zersetzung der Verbindung frei.

4. Die Hitzespaltung des Wassers. Um ein Mol flüssiges Wasser (d. h. 18 g) in seine gasförmigen Grundstoffe Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, muß man die gleiche Wärmemenge von 68,3 kcal zuführen, die bei der Synthese des Wassers unter den gleichen physikalischen Bedingungen frei wird. Wir schreiben die Gleichung für die thermische Zersetzung des Wassers wie folgt:

$$\underset{\text{(flüssig)}}{2\,H_2O} \longrightarrow 2\,H_2 + O_2; \quad Q = -2 \cdot 68{,}3 \text{ kcal}$$

Das negative Vorzeichen der Wärmemenge Q zeigt an, daß bei der Bildung der Endstoffe Wasserstoff und Sauerstoff die Wärmemenge Q verbraucht wird.

Wegen der großen positiven Bildungswärme des Wassers sind sehr hohe Temperaturen notwendig, um das Wasser in seine Elemente zu zerlegen. Diese Tatsache ist aus dem folgenden Versuch zu erkennen.

Versuch 14: In einem Kolben wird Wasser zum Sieden erhitzt (Abb. 26). Wenn die Luft aus dem Gefäß durch den Wasserdampf verdrängt ist, wird die im Kolbenhals angebrachte Platindrahtschleife auf helle Weißglut erhitzt. Nach 10 Minuten haben sich in dem Reagenzglas der pneumatischen Wanne einige Kubikzentimeter Knallgas (2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff) angesammelt.

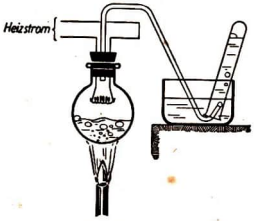


Abb. 26 *Hitzespaltung des Wassers*
Der Wasserdampf wird an der elektrisch geheizten, weißglühenden Platinwendel thermisch in die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, die in dem Reagenzglas als Knallgas (2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff) aufgefangen werden.

Tab. 12. Hitzespaltung des Wassers

Temperatur	Von 100 Rt Wasserdampf sind in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt
1104° C	0,0078 Rt
1207° C	0,018 Rt
1882° C	1,18 Rt
2000° C	1,8 Rt
2500° C	7,5 Rt
2700° C	11,0 Rt

Tabelle 12 zeigt, daß eine merkliche Hitzespaltung des Wassers erst bei Temperaturen um 2000° C einsetzt. Wird eine bestimmte Menge Wasserdampf auf 2000° C erhitzt, so werden 1,8% des Dampfvolumens in ein Gemisch der Elemente (2 Rt Wasserstoff + 1 Rt Sauerstoff) zerlegt. Erhitzt man umgekehrt ein Gemisch von 2 Rt Wasserstoff und 1 Rt Sauerstoff auf 2000° C, so wandelt sich das Knallgasgemisch nicht restlos in Wasserdampf um, sondern 1,8% der Ausgangsstoffe bleiben unverbunden.

Die Bildungsgleichung und die Zersetzungsgleichung des Wassers können zusammengefaßt werden:

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O; \quad Q = \pm\, 2 \cdot 68{,}3 \text{ kcal}.$$

Der Doppelpfeil gibt an, daß der Vorgang nach beiden Richtungen verlaufen kann, daß es sich also um eine umkehrbare Reaktion handelt. Deshalb müssen wir auch

die Wärmemenge mit + bezeichnen. Von links nach rechts gelesen besagt die Gleichung, daß aus 2 Molen Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff 2 Mole Wasser entstehen; dabei werden 2 · 68,3 kcal Wärme entwickelt. Von rechts nach links gelesen drückt die Gleichung aus, daß 2 Mole flüssiges Wasser in 2 Mol Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff zerlegt werden; dazu muß eine Wärmemenge von 2 · 68,3 kcal aufgewendet werden.

5. Messung der Verbrennungswärme fester und gasförmiger Stoffe. Die bei der Verbrennung fester Stoffe entwickelte Wärme kann mit einer dem Versuch 13 entsprechenden Versuchsanordnung bestimmt werden (Abb. 27).

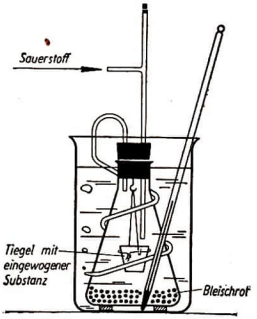


Abb. 27 *Versuchsanordnung zur Messung der Verbrennungswärme fester Stoffe*

Als Verbrennungsraum dient ein mit Bleischrot beschwerter und mit Sauerstoff gefüllter Kolben, der in einem Wasserkalorimeter steht. Die in dem Porzellantiegel abgewogene Substanz wird mit einem kleinen glühenden Kohlesplitter, der durch das T-Rohr eingeworfen wird, entzündet und verbrennt im Sauerstoffstrom. Die entwickelte Wärmemenge wird aus der Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers und dem Wasserwert des Gerätes ermittelt.

Versuch 15: Von dem festen Stoff wird eine bestimmte Menge in einem kleinen Porzellantiegel abgewogen, dessen Boden mit einer Schicht Asbestfasern bedeckt ist. Der Tiegel wird in einen weithalsigen Kolben gehängt, der als Verbrennungsraum dient. Der Kolben ist mit Bleischrot beschwert, so daß er in dem Kalorimeter, einem mit Wasser gefüllten Becherglas, stehenbleibt. Durch den Verbrennungsraum wird ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet. Der überschüssige Sauerstoff zieht durch ein um den Kolben geführtes Rohr ab und entweicht durch das Kalorimeterwasser. Entstehen bei der Reaktion gasförmige Verbrennungsprodukte, so werden diese auf dem gleichen Wege aus dem Verbrennungsraum abgeführt. Die Zündung erfolgt durch einen kleinen glühenden Holzkohlesplitter, der durch das T-Rohr in den Tiegel geworfen wird. Die Temperatur des Kalorimeterwassers wird während des Versuchs bis zur Beendigung der Verbrennung beobachtet.

Beispiel eines Versuchs: **Verbrennung von Kohlenstoff und Messung der Bildungswärme von Kohlendioxyd:**

$$C + O_2 \rightarrow CO_2; \quad Q = + x \text{ kcal.}$$

Es wurden 0,78 g Kohlenstoff (pulverisierte Holzkohle) verbrannt. Die Temperaturerhöhung betrug 5,4°. In dem Kalorimeter befand sich 1,00 kg Wasser. Der Wasserwert der Apparatur betrug 0,16 kcal/grad. Daraus ergibt sich die aufgenommene Wärmemenge:

$$(1{,}16 \cdot 5{,}4) \text{ kcal} = 6{,}264 \text{ kcal.}$$

Da 0,78 g Kohlenstoff 6,264 kcal entwickeln, liefert 1 g Kohlenstoff 6,264 : 0,78 kcal = 8,03 kcal. Bei der Verbrennung von 1 Grammatom, das heißt 12 g, Kohlenstoff entstehen demnach 8,03 · 12 kcal = 96,36 kcal.

Der genaue Wert der Verbrennungswärme eines Grammatoms reinen Kohlenstoffs beträgt 94 kcal.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2; \quad Q = + 94 \text{ kcal.}$$

6. Die kalorimetrische Bombe. Genaue Messungen von Verbrennungswärmen fester und flüssiger Stoffe werden nicht im Sauerstoffstrom ausgeführt, sondern in druckfesten Gefäßen, die kalorimetrische Bomben genannt werden (Abb. 28, 29a bis 29c).

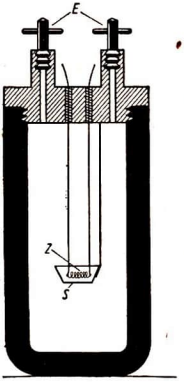


Abb. 28 *Schnitt durch eine kalorimetrische Bombe (schematische Darstellung)*

S = Schälchen aus Quarz oder Platin zur Aufnahme der abgewogenen Substanz;
Z = elektrisch geheizter Zünddraht;
E = verschraubbare Zuleitungen für Sauerstoff.

Diese Geräte bestehen aus dickwandigen Stahlzylindern, die mit einem Schraubdeckel verschlossen sind. Durch den Deckel führen zwei Bohrungen zum Einfüllen des Sauerstoffs und die Zuleitungen für die Zündvorrichtung. An dem Verschluß ist ferner ein Schälchen aus Platin oder Quarz befestigt. In dieses wird eine genau abgewogene Menge des festen oder flüssigen Stoffes gebracht, so daß sie von dem Zünddraht berührt wird. Die Bombe wird mit reinem Sauerstoff bis zu einem Druck von 20 bis 40 Atmosphären gefüllt und in ein Flüssigkeitskalorimeter versenkt. Die Zündung erfolgt durch einen kurzen Stromstoß, der den Zünddraht zum Aufglühen bringt.

Die Verbrennungswärme von Gasen kann ebenfalls in der kalorimetrischen Bombe gemessen werden. Das Stahlgefäß wird mit dem Gas und der zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge unter einem Druck von 25 Atm gefüllt. Ein elektrischer Funke leitet die explosionsartige Verbrennung ein. Durch die Druckfüllung kann eine genügend große Gasmenge in dem kleinen Raum der Bombe untergebracht werden, und außerdem ist die vollständige Verbrennung gewährleistet.

Die ganzzahlig abgerundeten Bildungswärmen einiger Oxyde sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

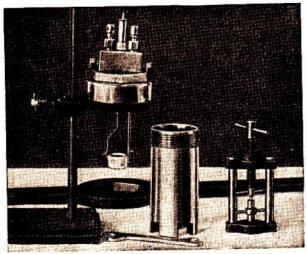


Abb. 29a Einzelteile einer kalorimetrischen Bombe. (Die Aufnahmen zu den Abbildungen 29a, b und c wurden im Institut für technische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, hergestellt.)

Tab. 13.
Bildungswärmen einiger Oxyde[1])

Verbindung	Bildungswärme
Magnesiumoxyd MgO	144 kcal/Mol
Aluminiumoxyd Al_2O_3	403 kcal/Mol
Eisen(III)-oxyd Fe_2O_3	196 kcal/Mol
Eisen(II,III)-oxyd Fe_3O_4	267 kcal/Mol
Kupfer(II)-oxyd CuO	38 kcal/Mol
Kupfer(I)-oxyd Cu_2O	41 kcal/Mol
Kohlendioxyd CO_2	94 kcal/Mol

7. Schnelle und langsame Oxydationen. Die Bildungswärme eines Oxyds ist unabhängig davon, ob

[1]) Die Werte wurden dem Physikalisch-Chemischen Taschenbuch von H. Staude (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig KG. 1949) entnommen.

das Element in reinem Sauerstoff oder in der Luft verbrennt. Bei einer Verbrennung in reinem Sauerstoff erreicht die Reaktionstemperatur höhere Werte als bei einer Verbrennung in Luft, weil bei der Verbrennung in Luft der Luftstickstoff außerdem mit erwärmt wird. Die erhöhte Reaktionstemperatur bei einer Verbrennung in reinem Sauerstoff hat eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Die Wärme wird innerhalb eines kürzeren Zeitabschnittes frei und führt dadurch einen weiteren Anstieg der Temperatur herbei. Die erhöhte Reaktionstemperatur ist auch die Ursache für eine stärkere Lichtentwicklung.

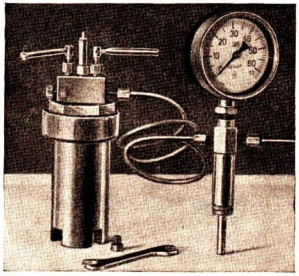


Abb. 29b Kalorimetrische Bombe beim Füllen mit Sauerstoff

Neben der mit deutlich beobachtbarer Licht- und Wärmeentwicklung stattfindenden Verbrennung gibt es zahlreiche Oxydationsvorgänge, die mit Luftsauerstoff erfolgen und sehr langsam verlaufen. Auch bei diesen Prozessen wird die gesamte Bildungswärme der entstehenden Oxydationsprodukte erzeugt. Infolge der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge so gering, daß die Temperatur der Umgebung nicht spürbar verändert wird. Diese langsamen Oxydationsvorgänge werden stille Verbrennungen oder Autoxydationen genannt. Beispiele hierfür sind das Rosten und das Anlaufen der Metalle, das Vermodern von Holz, die Verwesungsvorgänge und vor allem die Atmung. Die in den Nahrungsmitteln enthaltenen Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff werden im Organismus der Tiere und Menschen mit dem eingeatmeten Luftsauerstoff zu Kohlendioxyd und Wasser umgesetzt, die wieder ausgeatmet beziehungsweise ausgeschieden werden. Die bei dieser Oxydation langsam frei werdende Verbrennungswärme hält die Körpertemperatur aufrecht und liefert die Energie für die Lebensvorgänge.

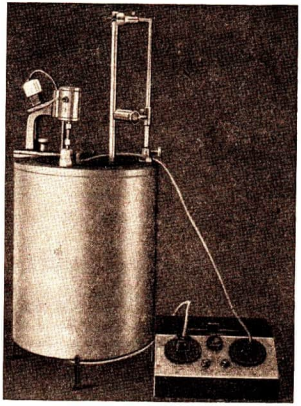


Abb. 29c Kalorimeter in Betrieb

§ 14 Oxydation und Reduktion

1. Aufgabe. Wird eine Sauerstoffverbindung reduziert, so verbindet sich das Reduktionsmittel im allgemeinen mit dem Sauerstoff, der dem reduzierten Stoff entzogen wird. Im Endergebnis entstehen ein sauerstoffärmerer Stoff und ein neues Oxyd. Ein Reduktionsvorgang ist also stets mit einem Oxydationsprozeß verbunden.

Wir stellen uns jetzt, da wir die Bildungswärme der Oxyde kennen, die Aufgabe, die Wärmebilanz einiger Oxydations-Reduktions-Reaktionen zu untersuchen.

2. Reduktion des Kupfer(II)-oxyds durch Wasserstoff. Wir betrachten zunächst die im Versuch 2 [§ 3] beobachtete Reduktion des Kupfer(II)-oxyds mit Wasserstoff:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O.$$

Bei der Bildung von einem Mol Kupfer(II)-oxyd (CuO) entsteht die Bildungswärme von $Q_1 = 38{,}0$ kcal; es muß also die gleiche Wärmemenge auch für die Zerlegung des Kupfer(II)-oxyds bei der Reduktion aufgewendet werden. Bei der gleichzeitigen Bildung von einem Mol Wasser werden $Q_2 = 68{,}3$ kcal frei. Wir vervollständigen die Reaktionsgleichung, indem wir auf beiden Seiten die Beträge für die frei werdende Wärme hinzufügen.

$$\begin{array}{lr} & CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O \\ Q_1 = +38{,}0 \text{ kcal} & Q_2 = +68{,}3 \text{ kcal} \\ & -Q_1 = -38{,}0 \text{ kcal} \\ \hline & Q = Q_2 - Q_1 = +30{,}3 \text{ kcal.} \end{array} \qquad (1)$$

Da das reduzierte Oxyd (CuO) eine geringere Bildungswärme hat als das entstehende Oxyd (H_2O), wird bei der Stoffumsetzung gleichzeitig eine Wärmemenge Q erzeugt, die gleich der Differenz beider Bildungswärmen ist ($Q = Q_2 - Q_1$).

Die endgültige Gleichung lautet also:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O; \quad Q = +30{,}3 \text{ kcal.} \qquad (2)$$

3. Die Wärmetönung bei exothermen und endothermen Vorgängen.

Die Differenz aus den Bildungswärmen der Endstoffe und der Ausgangsstoffe einer chemischen Umsetzung wird als die Wärmetönung dieser Reaktion bezeichnet.

Ist die Bildungswärme der Endstoffe größer als die der Ausgangsstoffe, so ist die Wärmetönung positiv. Chemische Reaktionen mit positiver Wärmetönung heißen exotherme Reaktionen.

Ist die Wärmetönung negativ, das heißt, verläuft der Vorgang unter Wärmeverbrauch, so spricht man von einer endothermen Reaktion.

Die Reduktion des Kupfer(II)-oxyds durch Wasserstoff ist ein Beispiel für einen exothermen Vorgang.

4. Reduktion von Metalloxyden durch Metalle. In § 1 (6) sind die uns bisher bekannten Metalle in einer Reihe angeordnet: Das Oxyd eines Metalls kann unter bestimmten Bedingungen von jedem in der Reihe weiter links stehenden Metall reduziert werden. Wir beobachten nun einige Beispiele für die Reduktion eines Metalloxyds durch ein anderes Metall, und zwar zunächst die Einwirkung von Eisen auf das Kupfer(II)-oxyd.

Versuch 16: Wir füllen ein Gemisch von 2 Gew.-T. trockenem, pulverförmigem Kupfer-(II)-oxyd und 1 Gew.-T. trockenem Eisenpulver in ein Reagenzglas oder in einen Porzellantiegel. Das Gemenge wird an einer Stelle kräftig mit dem Brenner erhitzt, bis ein Aufglühen den Beginn einer Reaktion anzeigt. Diese schreitet dann langsam durch die ganze Masse fort. Nach dem Abkühlen finden wir in dem Reaktionsgemisch rotes metallisches Kupfer (Cu) und schwarzes Eisenoxyd (Fe_3O_4).

Kupfer(II)-oxyd wird von Eisen zu Kupfer reduziert.

Wir stellen die Umsetzungsgleichung auf. Wir vermerken wieder auf der linken Seite der Gleichung die Wärmemenge Q_1 und geben auf der rechten Seite die bei der Bildung des Eisenoxyds entwickelte Wärmemenge Q_2. Die Bildungswärmen von Kupfer(II)-oxyd und Eisen(II,III)-oxyd werden aus Tabelle 13 entnommen. Die Gleichung für die in Versuch 16 beobachtete Reduktion lautet dann:

$$4\,CuO + 3\,Fe \longrightarrow 4\,Cu + Fe_3O_4$$

$$Q_1 = +\,4 \cdot 38{,}0\ \text{kcal} \qquad Q_2 = +\,267\ \text{kcal}$$

$$-\,Q_1 = -\,152\ \text{kcal}$$

$$Q = Q_2 - Q_1 = +\,115\ \text{kcal}.$$

Die Reduktion des Kupfer(II)-oxyds durch Eisen ist ein exothermer Vorgang:

$$4\,CuO + 3\,Fe \longrightarrow 4\,Cu + Fe_3O_4;$$
$$Q = +\,115\ \text{kcal}.$$

Wir reduzieren das Oxyd des unedlen Metalles Eisen durch das in der Metallreihe noch weiter links stehende Metall Aluminium.

Versuch 17: Ein Thermitgemisch aus trockenem Eisen(II,III)-oxyd (Fe_3O_4) (3 Gew.-T.) und Aluminiumgrieß (1 Gew.-T.) wird in einen Tontiegel gefüllt und mit Hilfe eines Magnesiumbandes und einer Zündmischung (Abb. 30) entzündet. Das Reaktionsgemisch brennt, wenn es so an einer Stelle auf die zur Einleitung der Reaktion notwendige hohe Temperatur erhitzt worden ist, unter großer Wärmeentwicklung und unter Funkensprühen ab. (Vorsicht! Der Versuch wird zweckmäßig im Freien ausgeführt und darf nur aus einer Entfernung von einigen Metern beobachtet werden!)
Das Eisen(II,III)-oxyd wird von dem Aluminium zu metallischem Eisen reduziert. Das gebildete Eisen schmilzt in der weißglühenden Masse zu einer Kugel zusammen, die man am Boden des Tiegels, umgeben von grauem, sehr hartem Aluminiumoxyd, findet.

Abb. 30 *Reduktion von Eisenoxyd durch Aluminium*
Das Reaktionsgemisch (3 Gew.-T. Eisen(II,III)-oxyd (Fe_3O_4) und 1 Gew.-T. Aluminiumgrieß) wird in einen Tontiegel eingefüllt und um ein in die Mitte des Tiegels gestelltes Reagenzglas festgedrückt. Der frei gebliebene Innenraum wird mit der Zündmischung (Gemenge von Bariumperoxyd [BaO_2] und Magnesiumpulver) ausgefüllt, die durch ein Magnesiumband gezündet wird. Der Tiegel wird für den Versuch in einen größeren Behälter (Eimer) gestellt und in trockenen Sand eingebettet.

Wir berechnen die Wärmetönung des Vorganges, indem wir die Bildungswärmen von Eisen(II,III)-oxyd und Aluminiumoxyd in die Reaktionsgleichung einsetzen (vgl. Tab. 13):

$$3\,Fe_3O_4 + 8\,Al \longrightarrow 9\,Fe + 4\,Al_2O_3$$

$$Q_1 = +3 \cdot 267 \text{ kcal} \qquad Q_2 = +4 \cdot 403 \text{ kcal} = +1612 \text{ kcal}$$

$$-Q_1 = -3 \cdot 267 \text{ kcal} = -\ 801 \text{ kcal}$$

$$Q = Q_2 - Q_1 = +\ 811 \text{ kcal.}$$

Die Reduktion des Eisen(II, III)-oxyds durch Aluminium ist eine stark exotherme Reaktion. Es entstehen dabei je Mol Aluminiumoxyd (Al_2O_3) rund 200 kcal.

5. Reduktion von Kupfer(II)-oxyd durch Kohlenstoff. Für die technische Gewinnung von Metallen aus oxydischen Erzen in großem Maßstab dienen das Element Kohlenstoff beziehungsweise das Kohlenmonoxyd (CO) als Reduktionsmittel.

Wir beobachten die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs auf das Kupfer(II)-oxyd.

Versuch 18: In einem trockenen Reagenzglas wird ein Gemenge von Kupfer(II)-oxyd und pulverisierter Holzkohle erhitzt. Von dem Reagenzglas führt ein Ableitungsrohr in ein zweites Reagenzglas mit Kalkwasser (Abb. 31). Aus dem erhitzten Gemisch entweicht Kohlendioxyd, welches das Kalkwasser trübt. Das Kupfer(II)-oxyd wird zu metallischem Kupfer reduziert.

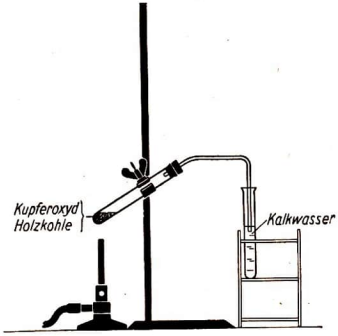


Abb. 31 *Reduktion von Kupferoxyd durch Kohlenstoff*
Ein Gemisch von Kupfer(II)-oxyd (in Pulver- oder Drahtform) und gepulverter Holzkohle wird in einem trockenen Reagenzglas erhitzt. Das Kupferoxyd wird zu rotem, metallischem Kupfer reduziert, das zwischen dem Kohlepulver eingelagert ist. Der Kohlenstoff wird dabei zu Kohlendioxyd oxydiert, das an der Trübung des Kalkwassers erkannt wird.

Wir ermitteln die Wärmetönung der Reaktion auf Grund der Bildungswärme des Kupfer(II)-oxyds (38 kcal) und des Kohlendioxyds (94 kcal):

$$2\,CuO + C \longrightarrow 2\,Cu + CO_2$$

$$Q_1 = +2 \cdot 38 \text{ kcal} \qquad Q_2 = +94 \text{ kcal}$$

$$-Q_1 = -76 \text{ kcal}$$

$$Q = Q_2 - Q_1 = +18 \text{ kcal.}$$

Die Reduktion des Kupfer(II)-oxyds mit Kohlenstoff erfolgt mit positiver Wärmetönung. Der Vorgang ist exotherm.

$$2\,CuO + C \longrightarrow 2\,Cu + CO_2; \quad Q = +18 \text{ kcal.}$$

6. Reduktion von Kohlendioxyd durch Magnesium. Nun gibt es aber auch Metalle, die eine größere Bindungstendenz zu Sauerstoff besitzen als der Kohlenstoff. Ihre Oxyde können nicht mit Kohlenstoff reduziert werden. Umgekehrt können aber diese Metalle das Kohlendioxyd reduzieren.

Wir beobachten als Beispiel die Einwirkung von Magnesium auf Kohlendioxyd.

Versuch 19: Wir senken ein brennendes Magnesiumband oder Magnesiumpulver, das auf einem Eisenlöffel entzündet wird, in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Standzylinder oder Stehkolben. Das Magnesium brennt in dem zugedeckten Gefäß weiter. Bei dem Vorgang entsteht ein weißer Rauch von Magnesiumoxyd und Kohleteilchen beziehungsweise Kohlepulver, die von weißem Magnesiumoxyd überzogen sind.

Wir stellen die Gleichung und die Wärmebilanz der Umsetzung auf:

$$CO_2 + 2\,Mg \longrightarrow C + 2\,MgO$$

$$Q_1 = +\,94\ \text{kcal} \qquad Q_2 = +\,2 \cdot 144\ \text{kcal} = +\,288\ \text{kcal}$$

$$-Q_1 = \qquad\qquad = -\ \ 94\ \text{kcal}$$

$$Q = Q_2 - Q_1 \qquad = +\,194\ \text{kcal.}$$

Das gasförmige Kohlendioxyd wird von dem brennenden Magnesium mit stark positiver Wärmetönung zu festem Kohlenstoff reduziert.

7. Die Reduktion von Kohlendioxyd durch Kohlenstoff. Die Versuche 17 und 19 haben gezeigt, daß die unedlen Metalle Magnesium und Aluminium sehr energische Reduktionsmittel sind. Wir untersuchen jetzt, ob auch das weniger stark reduzierend wirkende Nichtmetall Kohlenstoff auf das Oxyd des gleichen Elements, auf Kohlendioxyd, einwirkt.

Versuch 20: In einem Porzellanrohr wird eine mindestens 10 cm lange Schicht Holzkohle (körnige Aktivkohle) kräftig erhitzt. Um hohe Glühtemperaturen zu erhalten, umhüllt man das Rohr mit einem Wärmeschutzmantel (Abb. 32). Wir leiten einen langsamen Strom von Kohlendioxyd durch die glühende Kohle. Das aus dem Rohr austretende Gas strömt durch ein mit Natronkalk beschicktes U-Rohr und wird dann in einem Standzylinder aufgefangen. Wir nehmen den gasgefüllten Zylinder mit einer Glasplatte verschlossen aus der Wanne und halten eine Flamme über den offenen Zylinder. Das Gas verbrennt mit blauer Flamme. Wir schütteln den Zylinder, wenn das Gas verbrannt ist, mit Kalkwasser ($Ca(OH_2)$). Die Calciumbase wird getrübt; bei der Verbrennung des aufgefangenen Gases ist Kohlendioxyd entstanden.

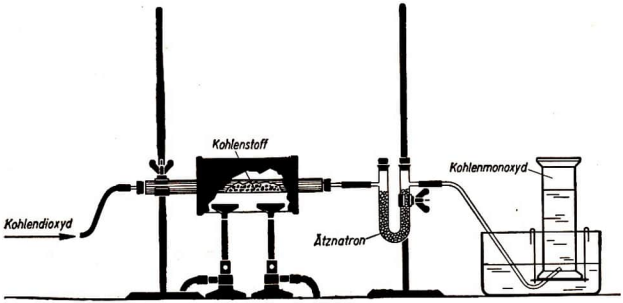


Abb. 32 *Reduktion von Kohlendioxyd durch Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd*
Kohlendioxyd wird über hocherhitzte Holzkohle geleitet, wobei es zu Kohlenmonoxyd reduziert wird; das Reduktionsmittel Kohlenstoff wird zu Kohlenmonoxyd oxydiert. Das Kohlenmonoxyd wird pneumatisch über Wasser aufgefangen; nichtreduziertes Kohlendioxyd wird in dem mit Ätznatron beschickten U-Rohr gebunden.

Leitet man Kohlendioxyd über hocherhitzten Kohlenstoff, so erhält man ein brennbares Gas, aus dem beim Verbrennen Kohlendioxyd entsteht. Es muß sich also eine gasförmige Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs gebildet haben, die weniger Sauerstoff enthält als das Kohlendioxyd. Für das Litergewicht dieses Gases ergibt die Messung den Wert 1,25 g. Daraus berechnet sich sein Molekulargewicht zu $1{,}25 \cdot 22{,}4 = 28$ [§ 7,(4)]. Der Zahlenwert 28 des Molekulargewichts ist gleich der Summe der Atomgewichte der Elemente Kohlenstoff (12) und Sauerstoff (16). Die chemische Formel des brennbaren Gases ist folglich CO; es heißt Kohlenmonoxyd:

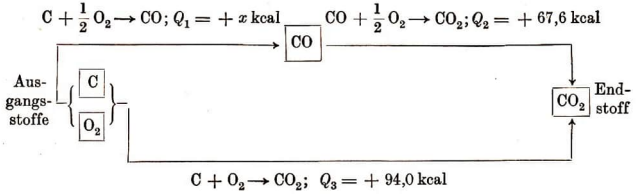
$$\textit{(Kohlendioxyd)}\ CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO\ \textit{(Kohlenmonoxyd)}.$$

Kohlendioxyd wird von hocherhitztem Kohlenstoff zu gasförmigem Kohlenmonoxyd reduziert. Kennzeichnend für das Kohlenmonoxyd ist seine blaue Flamme, mit der es zu Kohlendioxyd verbrennt.

8. Die Bildungswärme des Kohlenmonoxyds. Um die Wärmetönung zu berechnen, die bei der Reduktion des Kohlendioxyds durch Kohlenstoff frei wird, muß man die Bildungswärme des Kohlenmonoxyds kennen. Diese kann jedoch nicht unmittelbar gemessen werden, da die Verbrennung des Kohlenstoffs nicht so geleitet werden kann, daß dabei reines Kohlenmonoxyd entsteht. Aus den Ergebnissen zahlreicher Messungen an verschiedenen Stoffen hat sich folgende Erkenntnis ergeben:

Die bei einer chemischen Reaktion entwickelte oder verbrauchte Wärme hängt nicht davon ab, ob die Ausgangsstoffe unmittelbar in die Endstoffe umgewandelt werden oder ob die Umsetzung über einen Zwischenstoff verläuft.

Die bei der Verbrennung von Kohlenstoff entwickelte Wärmemenge ist demnach unabhängig davon, ob der Kohlenstoff unmittelbar zu Kohlendioxyd oxydiert wird, oder ob man den Kohlenstoff zunächst in den Zwischenstoff Kohlenmonoxyd überführt und dieses dann zu Kohlendioxyd verbrennt.



Die Bildungswärme des Kohlendioxyds aus den Elementen Kohlenstoff (C) und Sauerstoff (O_2) beträgt 94,0 kcal [§ 13 (5)]. Bei der Bildung von 1 Mol Kohlenmonoxyd (CO) aus 1 Grammatom Kohlenstoff (C) und $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff $\left(\frac{1}{2} O_2\right)$ entsteht die nicht unmittelbar meßbare Wärmemenge $Q_1 = x$ kcal. Um 1 Mol Kohlenmonoxyd (CO) zu einem Mol Kohlendioxyd (CO_2) zu oxydieren, braucht man ein weiteres halbes Mol Sauerstoff $\left(\frac{1}{2} O_2\right)$. Bei der Verbrennung von 1 Mol Kohlenmonoxyd (CO) wird die Wärme-

menge $Q_2 = +67{,}6$ kcal gemessen $\left(CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2;\ Q_2 = +67{,}6 \text{ kcal}\right)$. Wird der Kohlenstoff unmittelbar zu Kohlendioxyd verbrannt, so entsteht eine bestimmte Wärmemenge, nämlich $Q_3 = +94{,}0$ kcal. Die Wärmemenge Q_3 ist genauso groß wie die Summe der Wärmemengen Q_1 und Q_2, die bei der Umwandlung des Kohlenstoffs in Kohlenmonoxyd und der Verbrennung des Kohlenmonoxyds zu Kohlendioxyd entstehen ($Q_3 = Q_1 + Q_2$). Für die nicht direkt meßbare Bildungswärme x des Kohlenmonoxyds gilt infolgedessen die Gleichung:

$$x + 67{,}6 \text{ kcal} = 94{,}0 \text{ kcal},$$
$$x = 94{,}0 \text{ kcal} - 67{,}6 \text{ kcal} = 26{,}4 \text{ kcal}.$$

Die Bildungswärme des Kohlenmonoxyds beträgt $Q_1 = 26{,}4$ kcal.

Wir bestimmen jetzt die Wärmetönung der in Versuch 20 beobachteten Reduktion des Kohlendioxyds durch hocherhitzten Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd. Zu diesem Zweck setzen wir die Bildungswärmen der beiden Oxyde des Kohlenstoffs in die Reaktionsgleichung ein:

$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO$$

$$\begin{aligned} Q_3 = 94{,}0 \text{ kcal} \qquad & 2\,Q_1 = +52{,}8 \text{ kcal} \\ & -Q_3 = -94{,}0 \text{ kcal} \\ \hline & Q = 2\,Q_1 - Q_3 = -41{,}2 \text{ kcal}. \end{aligned}$$

Da die Bildungswärme des entstehenden Kohlenmonoxyds geringer ist als die des reduzierten Kohlendioxyds, ist die Wärmetönung dieser Reaktion negativ. Die Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenmonoxyd ist ein wärmeverbrauchender oder endothermer Vorgang. Die während des Prozesses verbrauchte Wärme muß durch Heizung von außen zugeführt werden.

9. Generatorgas. Wir ändern die letzten Versuche ab, indem wir jetzt Luft statt Kohlendioxyd über die erhitzte Holzkohle leiten (Abb. 33). Dieser Vorgang besitzt industrielle Bedeutung zur Herstellung eines viel verwendeten Heizgases.

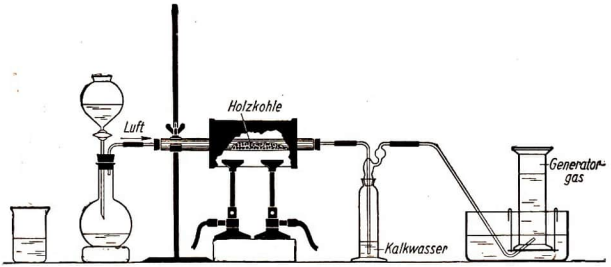


Abb. 33 *Darstellung von Generatorgas (Luftgas)*

In einem Porzellanrohr wird Kohle (körnige Aktivkohle) stark erhitzt. Durch die glühende Kohleschicht strömt die Luft, die aus dem Kolben durch das eintropfende Wasser verdrängt wird. Das aus dem Porzellanrohr austretende Gas trübt Kalkwasser (Kohlendioxyd). In dem Zylinder wird pneumatisch ein Gas (Generatorgas) aufgefangen, das mit blauer Flamme brennt (Kohlenmonoxyd).

Versuch 21: Zur Durchführung des Versuchs wird das linke Ende des Glührohres (Versuch 20) mit einem Stehkolben verbunden (Abb. 33). Aus diesem Kolben wird die Luft durch Wasser, das aus dem Tropftrichter ausfließt, verdrängt und durch die Kohlenschicht gedrückt. Das austretende Gas wird durch eine Waschflasche mit wenig Kalkwasser geleitet und in einem Zylinder aufgefangen. Das Kalkwasser wird getrübt. Wir nehmen den mit Gas gefüllten Standzylinder mit einer Glasplatte verschlossen aus der Wanne und halten eine Flamme über den offenen Zylinder. Das Gas verbrennt mit der das Kohlenmonoxyd kennzeichnenden blauen Flamme. Wir spülen den Zylinder nach dem Abbrennen des Gases mit Kalkwasser aus und beobachten eine starke Trübung. Das aufgefangene Gas besteht aus einem Gemisch von Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff.

Der erhitzte Kohlenstoff verbrennt unter dem Zutritt von Luft zunächst zu Kohlendioxyd. Dieses wird beim Durchgang durch die glühende Kohlenschicht zum größten Teil zu Kohlenmonoxyd reduziert:

$$\underbrace{4\,N_2 + O_2}_{\text{Luft}} + C \longrightarrow 4\,N_2 + CO_2; \quad Q_1 = +\,94{,}0 \text{ kcal}$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO; \quad Q_2 = -\,41{,}2 \text{ kcal}$$

Gesamtvorgang: $4\,N_2 + O_2 + 2\,C \longrightarrow 4\,N_2 + 2\,CO; \quad Q = +\,52{,}8$ kcal.

Man erhält die Gleichung für die gesamte Umsetzung, indem man beide Seiten der Gleichungen für die Teilprozesse addiert. Die im ersten Teil des Vorganges frei werdende Bildungswärme des Kohlendioxyds deckt reichlich den Wärmebedarf der sich anschließenden endothermen Reduktion, so daß der Gesamtvorgang exotherm verläuft. Die Gleichung für den Gesamtvorgang sagt aus, daß der Kohlenstoff im Endergebnis zu Kohlenmonoxyd verbrennt und daß dabei 26,4 kcal je Mol Kohlenmonoxyd frei werden. Der Stickstoff ist an der chemischen Umsetzung nicht beteiligt.

Dieser Oxydations-Reduktions-Prozeß wird industriell in großem Maßstab durchgeführt. In Schachtöfen *(Generatoröfen)*, die mit feuerfesten Steinen ausgemauert sind, wird Luft durch glühenden Koks oder hocherhitzte Steinkohlen geblasen. Das entstehende Gasgemisch, das aus rund 2 Rt Kohlenmonoxyd und 4 Rt Stickstoff zusammengesetzt ist, wird Generatorgas oder Luftgas genannt. Es wird als technisches Heizgas verwendet und dient ferner als Zwischenprodukt für die Stickstoffgewinnung, vor allem bei der Produktion von Stickstoffdüngemitteln.

10. Wassergas. Ein weiterer technisch wichtiger Oxydations-Reduktions-Vorgang vollzieht sich bei der Einwirkung von Wasserdampf auf hocherhitzten Kohlenstoff. Wir ändern den letzten Versuch dahin ab, daß wir statt Luft Wasserdampf von hoher Temperatur über glühende Holzkohle leiten.

Versuch 22: In einem Porzellanrohr wird eine mindestens 15 cm lange Schicht von Holzkohle (gekörnte Aktivkohle) stark erhitzt. An das eine Ende des Glührohres ist ein Reagenzglas horizontal angesetzt, das zu etwa einem Drittel mit feuchtem Sand gefüllt ist (Abb. 34). Der von dem Sand freie Teil des Glases wird mit einem Brenner kräftig erhitzt. Dadurch verdampft bereits ein Teil des von dem Sand aufgenommenen Wassers. Der in dem Glas weiter erhitzte Wasserdampf strömt durch die glühende Kohleschicht. Gleichzeitig entweicht auf der entgegengesetzten Seite aus dem Porzellanrohr ein Gas. Es tritt durch die mit wenig Kalkwasser beschickte Waschflasche und steigt in dem mit Wasser gefüllten Zylinder in der pneumatischen Wanne auf. Das Kalkwasser wird von den Gasblasen langsam getrübt (Kohlendioxyd). Wir nehmen den mit Gas gefüllten Zylinder mit einer Glasplatte verschlossen aus der Wanne und halten eine Flamme über den offenen Zylinder. Das Gas verbrennt zunächst mit schwach leuchtender Flamme an der Öffnung. Dann steigt eine blaue Kohlenmonoxydflamme in das Innere des Zylinders. An der

Innenwand ist nach dem Abbrennen ein Wasserbeschlag sichtbar. Spült man den Zylinder mit Kalkwasser aus, so wird dieses stark getrübt. Das in dem Zylinder aufgefangene Gas besteht aus einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd.

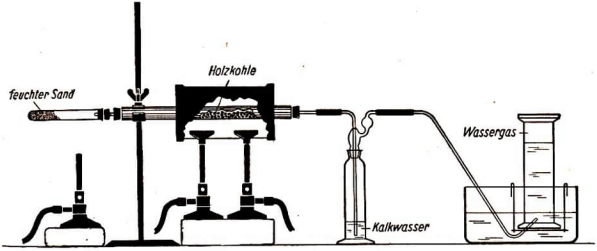


Abb. 34 *Darstellung von Wassergas*
Aus dem feuchten Sand wird hocherhitzter Wasserdampf erzeugt, der durch eine Schicht glühender Kohle (körnige Aktivkohle) geleitet wird. Das aus dem Porzellanrohr austretende Gas trübt Kalkwasser (Kohlendioxyd). In dem Zylinder wird das brennbare Wassergas (Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd) pneumatisch aufgefangen.

Wasserdampf wird von Kohlenstoff bei genügend hoher Temperatur zu Wasserstoff reduziert, wobei der Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd oxydiert wird:

$$H_2O + C \longrightarrow H_2 + CO.$$

Das aus gleichen Raumteilen Wasserstoff und Kohlenmonoxyd bestehende Gasgemisch wird Wassergas genannt. Es wird in der Industrie durch Einwirkung von Wasserdampf auf hocherhitzten, weißglühenden Koks hergestellt. Wassergas wird als energiereiches Heizgas verwendet, dient zur Gewinnung von Wasserstoff und wird außerdem für viele Synthesen (z. B. zur Herstellung von Ammoniak) in der chemischen Großindustrie [§ 15] benötigt.

Für die industrielle Wassergasgewinnung ist die Kenntnis der Wärmebilanz des Vorganges notwendig. Auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung muß die Bildungswärme des Kohlenmonoxyds (26,4 kcal), auf der linken die des Wasserdampfes eingesetzt werden. Die Bildungswärme des flüssigen Wassers (25° C) beträgt 68,3 kcal/Mol [§ 13]. In diesem Betrag ist jedoch die Wärmemenge enthalten, die frei wird, wenn der Wasserdampf zu Wasser von 100° C kondensiert. Die Kondensationswärme des Wassers beträgt 0,54 kcal/g oder 9,72 kcal/Mol. Für die Bildungswärme des Wasserdampfes ergibt sich demnach der Wert (68,3 — 9,7) kcal/Mol = 58,6 kcal/Mol. Die vollständige Reaktionsgleichung der Reduktion des Wasserdampfes durch Kohlenstoff lautet:

$$H_2O\ (\text{Dampf}) + C \longrightarrow H_2 + CO$$

$$Q_1 = +58{,}6\ \text{kcal} \qquad Q_2 = +26{,}4\ \text{kcal}$$

$$-Q_1 = -58{,}6\ \text{kcal}$$

$$Q = Q_2 - Q_1 = -32{,}2\ \text{kcal}$$

Die Bildung von Wassergas ist ein endothermer Vorgang:

$$H_2O\ (\text{Dampf}) + C \longrightarrow H_2 + CO; \quad Q = -32{,}2\ \text{kcal}.$$

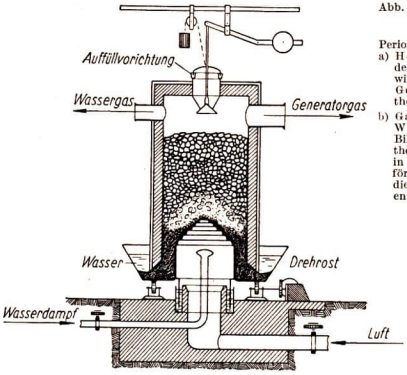


Abb. 35 *Gewinnung von Wassergas im Kokschachtofen (Drehrostgenerator) (schematische Darstellung)*

Periodisches Verfahren:

a) Heißblasen: Durch den drehbaren, pyramidenförmigen Rost wird Luft geblasen; dadurch wird der glühende Koks unter Bildung von Generatorgas zu heller Gelbglut erhitzt (exotherme Reaktion).

b) Gasen: Durch den hocherhitzten Koks wird Wasserdampf geblasen. Der Koks wird unter Bildung von Wassergas abgekühlt (endotherme Reaktion). Heißblasen und Gasen folgen in ständigem Wechsel. Der drehbare Rost befördert die Asche laufend aus dem Schacht in die mit Wasser gefüllte Schüssel, aus der sie entfernt wird.

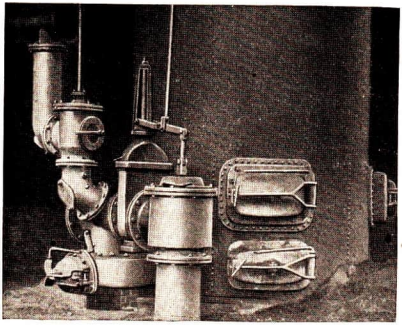


Abb. 36 Wassergasanlage aus einem Gaswerk

Technisch wird Wassergas in Schachtöfen erzeugt, in denen Wasserdampf durch eine Schicht von weißglühendem Koks geblasen wird. Infolge des Wärmeverbrauches ist jedoch die Temperatur der Kohle nach wenigen Minuten so weit gesunken, daß der Wasserdampf nicht mehr reduziert wird. Die für die endotherme Umsetzung notwendige Wärme kann der Generatorkammer durch Beheizung von außen zugeführt werden. Meist jedoch wird sie im Innern des Ofens erzeugt. Man unterbricht die Wasserdampfzufuhr in bestimmten Abständen und bläst Luft durch den Ofen. Dadurch wird Luftgas erzeugt. Infolge der positiven Wärmetönung dieser Umsetzung steigt die Temperatur im Generator. Auf das *Heißblasen* mit Luft folgt wieder das *Gasen* mit Wasserdampf *(periodisches Verfahren)* (Abb. 35 und 36).

Die Wassergasdarstellung kann auch kontinuierlich, das heißt ohne Unterbrechung, erfolgen, indem man die Kohle statt abwechselnd mit Luft und Wasserdampf mit einem Gemisch von reinem Sauerstoff und Wasserdampf vergast (Abb. 37). Auf diese Weise kann sogar trockene Braunkohle im kontinuierlichen Verfahren restlos vergast und in

ein hochwertiges Wassergas umgewandelt werden. Dieses Wassergas ist als Heizgas und als Ausgangsprodukt für viele chemische Prozesse von großer Bedeutung (z. B. Herstellung von Wasserstoff zur Ammoniaksynthese).

§ 15 Die industrielle Bedeutung und Gewinnung des Wasserstoffs

1. Die Verwendung von Wasserstoff in der Industrie. Der Wasserstoff gehört zu den wichtigsten Ausgangsstoffen der chemischen Industrie. Vor einigen Jahrzehnten wurde reines Wasserstoffgas in der Hauptsache zur Füllung von Lenk- und Freiballonen und zum autogenen Schweißen und Schneiden von Stahl benutzt. In der modernen chemischen Industrie sind die Bedeutung und damit der Umfang der Wasserstoffproduktion stark angestiegen. Bedeutende Mengen des Wasserstoffs werden für die Synthese des Ammoniaks verbraucht, das hauptsächlich zu Stickstoffdüngemitteln und zu Salpetersäure weiterverarbeitet wird. Wasserstoffgas wird in großer Menge zur Hydrierung von Kohle und Ölen verwendet. Flüssige Fette können durch katalytische Anlagerung von Wasserstoff in feste Fette übergeführt werden. Wasserstoff wird ferner zur Salzsäure- und Methanolsynthese und zu anderen industriellen Synthesen gebraucht. Auch für die Schweißtechnik ist das Wasserstoffgas heute noch von Bedeutung.

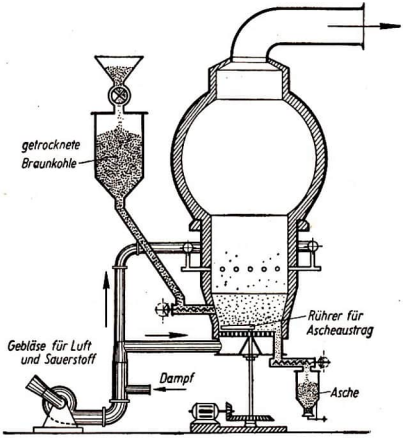


Abb. 37 *Herstellung von Wassergas im kontinuierlichen Verfahren (Winkler-Generator)*
Getrocknete, gekörnte Braunkohle wird entzündet. Von unten her wird ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserdampf eingeblasen. Die Vergasung erfolgt bei Temperaturen von etwa 1000° C. Mitgerissene Kohleteilchen werden im oberen Teil des Generators durch das dort eingeführte Vergasungsmittel nachvergast.

2. Die Konvertierung des Wassergases und Abtrennung des Wasserstoffs. Die chemischen Rohstoffe für die industrielle Gewinnung des Wasserstoffes sind das Wasser und die Kohle, aus denen zunächst Wassergas [§ 14, (10)] hergestellt wird.

Der Wasserstoff kann aus dem Wassergas auf verschiedene Weise abgetrennt werden. Die Verfahren richten sich nach der weiteren industriellen Verwendung des Wasserstoffs.

In dem für die chemische Großtechnik wichtigsten Verfahren wird Wassergas zusammen mit Wasserdampf über eisenoxyd- und kobaltoxydhaltige Katalysatoren ge-

leitet. Dabei findet bei Temperaturen zwischen 400 und 500° C die folgende Umsetzung statt:

$$\underset{\text{Wassergas}}{H_2O + (CO + H_2)} \xrightarrow[\text{Katalysator}]{} H_2 + CO_2 + H_2; \quad Q = +10 \text{ kcal}.$$

Das Kohlenmonoxyd des Wassergases reduziert Wasserdampf bei Gegenwart geeigneter Kontaktstoffe, wobei Kohlendioxyd und Wasserstoff entstehen. Dieser Prozeß wird als Konvertierung (Umwandlung) des Wassergases bezeichnet. Das ursprüngliche Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd wird durch die Konvertierung in ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlendioxyd umgewandelt. Preßt man das Kohlendioxyd-Wasserstoff-Gemisch unter einem Druck von 25 Atm durch Wasser, so wird das Kohlendioxyd von dem Wasser gelöst, es wird *herausgewaschen*. Die Konvertierung wird in Großanlagen durchgeführt, die den so erzeugten Wasserstoff hauptsächlich für die Ammoniaksynthese und für die Kohlehydrierung verwenden.

Soll der Wasserstoff für die Öl- und Fetthärtung verwendet werden, so reduziert man zunächst Wasserdampf durch glühendes Eisen bei etwa 800° C:

$$4\,H_2O + 3\,Fe \xrightarrow{800°\,C} Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Über das dabei entstandene Eisenoxyd wird Wassergas geleitet. Das Kohlenmonoxyd des Wassergases reduziert das Eisenoxyd wieder zu Eisen und geht dadurch selbst in Kohlendioxyd über:

$$Fe_3O_4 + (CO + H_2) \rightarrow 3\,Fe + 4\,CO_2 + 4\,H_2.$$

Man erhält die Gleichung für den Gesamtvorgang, indem man die Gleichungen der beiden Teilprozesse addiert:

$$4\,H_2O + 4\,(CO + H_2) \rightarrow 4\,H_2 + 4\,CO_2 + 4\,H_2$$

oder vereinfacht:

$$H_2O + (CO + H_2) \rightarrow 2\,H_2 + CO_2.$$

Das Eisen spielt im Gesamtprozeß die Rolle eines Kontaktstoffes. Das Endprodukt ist wie bei der Konvertierung ein Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff, aus dem das Kohlendioxyd durch Wasser herausgewaschen wird.

3. Wasserstoff aus Kokereigas. Neben Wassergas ist das Kokereigas als Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Wasserstoff von Bedeutung.

Wird Steinkohle unter Luftabschluß auf Temperaturen von 1000 bis 1200° C erhitzt, so findet eine *Zersetzungsdestillation* statt. Als Hauptprodukte entstehen dabei Koks, Teer und Steinkohlengas. Dieser Vorgang, den man als *Entgasung der Kohle* bezeichnet, wird in den Gaswerken und in noch größerem Umfang in den Kokereien ausgeführt.

Das Kokereigas besteht zu 50 bis 60% aus elementarem Wasserstoff. Neben diesem Hauptbestandteil enthält es noch wechselnde Mengen an Methan (CH_4) und anderen Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd undflüchtige Schwefelverbindungen. Da der Siedepunkt des Wasserstoffs viel tiefer liegt als die Siedepunkte aller übrigen Bestandteile des Kokereigases, kann der Wasserstoff durch eine Tiefkühlung aus dem Gemisch entfernt werden.

Dem entschwefelten Kokereigas wird das Kohlendioxyd durch Auswaschen mit Wasser entzogen. Die übrigen Gase werden der Reihe nach durch stufenweise Abkühlung kondensiert und dadurch aus dem Gemisch abgeschieden. Der gasförmig zurückbleibende Wasserstoff wird von den letzten Verunreinigungen durch Waschen mit abgekühltem flüssigem Stickstoff befreit.

Der aus dem Kokereigas gewonnene Wasserstoff wird hauptsächlich für die Ammoniaksynthese verwendet.

4. Wasserstoffdarstellung mittels der Elektrolyse. Steht elektrische Energie in ausreichendem Maße zur Verfügung, so kann Wasserstoff durch Elektrolyse wäßriger Lösungen von Säuren (z. B. Schwefelsäure) oder Basen (z. B. Kalilauge) dargestellt werden. Dabei werden die Bestandteile des Wassers an den Elektroden abgeschieden, während die Menge der zugesetzten Schwefelsäure beziehungsweise Kalilauge unverändert bleibt. Der Sauerstoff wird an der Anode, der Wasserstoff an der Kathode entwickelt. Die so gewonnenen Gase sind sehr rein. Der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff wird für besondere Hydrierungen (Fetthydrierung) verwendet.

§ 16 Ozon

1. Darstellung und Nachweis des Ozons; Ozonisator. In einem Raum, in dem eine Höhensonne brennt, ist nach kurzer Zeit ein eigentümlicher, durchdringender Geruch wahrnehmbar. Den gleichen stechenden Geruch stellt man in der Nähe eines Funkeninduktors oder einer Influenzmaschine fest, wenn elektrische Funken die Luft durchschlagen. Besonders auffällig ist die Erscheinung, wenn eine sogenannte *stille elektrische Entladung* in Luft oder in reinem Sauerstoff stattfindet. Unter stillen elektrischen Entladungen versteht man Entladungen, die sich in Gasen unterhalb der für die Funkenentladung erforderlichen Spannung vollziehen.

Wir wollen das Gas, das die Ursache für den eigentümlichen Geruch ist, untersuchen. Dazu wird nach der auf Abbildung 38 dargestellten Versuchsanordnung reiner Sauerstoff einer stillen elektrischen Entladung ausgesetzt:

Versuch 23: Wir umwickeln eine Waschflasche mit einer Zinn- oder Aluminiumfolie *(Stanniolpapier)* und führen durch das Zuleitungsrohr einen biegsamen Kupferdraht. Die äußere Metallbelegung der Flasche wird mit dem einen, der in das Innere der Flasche geführte Draht mit dem anderen Pol eines Funkeninduktors verbunden. Aus einer Stahlflasche wird Sauerstoff durch das Gefäß geleitet. (Wenn der Sauerstoff aus Kaliumchlorat entwickelt wird, muß er vorher getrocknet werden.) Der Funkeninduktor wird eingeschaltet. Der aus der Waschflasche ausströmende Sauerstoff besitzt, wenn der Funkeninduktor in Betrieb ist, den charakteristischen durchdringenden Geruch.

Außer durch den eigentümlichen Geruch kann das Gas an seinen chemischen Wirkungen erkannt werden.

Versuch 24: Ein Silberblech, das mit Schmirgelpapier abgerieben wurde, wird kurze Zeit in der Gasflamme erwärmt. Wir halten das heiße Blech vor die Austrittsöffnung der Waschflasche. Das Silber wird, wenn der einer stillen elektrischen Entladung unterworfene Sauerstoff dagegenströmt, mit einer schwarzbraunen Schicht überzogen.

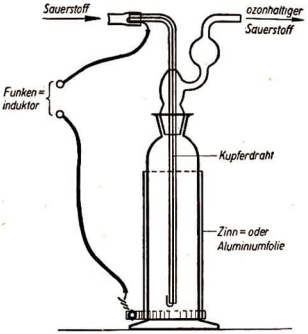


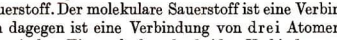
Abb. 38 *Erzeugung von Ozon durch stille Entladung im Ozonisator*

Die äußere Metallbelegung und der durch das Zuleitungsrohr der Waschflasche eingeführte Draht werden mit den Polen eines Funkeninduktors verbunden. Der durchströmende Sauerstoff wird durch die stille Entladung ozonhaltig.

Hält man das geschwärzte Blech wieder in die heiße Gasflamme, so wird das Oxyd schnell durch Hitzespaltung zersetzt, und das Silber erhält sein ursprüngliches Aussehen zurück. Läßt man den Sauerstoff unmittelbar aus der Stahlflasche gegen ein heißes Silberblech strömen, so tritt die Schwärzung nicht ein. Silber wird von gewöhnlichem, reinem Sauerstoff nicht oxydiert.

Versuch 24 zeigt: Der Sauerstoff, der durch die Entladung den durchdringenden Geruch erlangt hat, enthält einen stark oxydierend wirkenden Bestandteil. Dieser Bestandteil führt das Edelmetall Silber in braunschwarzes Silberperoxyd über.

Genaue Messungen ergeben, daß ein Teil des Sauerstoffs, welcher der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt war, das Litergewicht 2,143 g (bei 0° C und 760 Torr) hat. Sein Molekulargewicht beträgt folglich $2{,}143 \cdot 22{,}4 = 48{,}00$ [§ 7]. Das ist gerade das Dreifache von dem Atomgewicht des Sauerstoffs. Dieser Anteil des Sauerstoffs besteht also aus dreiatomigen Sauerstoffmolekülen von der Formel O_3. Er wird Ozon genannt. Die Schwärzung eines erwärmten Silberbleches infolge der Bildung von Silberperoxyd ist neben dem auffallenden Geruch ein charakteristisches Erkennungsmittel für Ozon:



$$2\,Ag + 2\,O_3 \longrightarrow Ag_2O_2 + 2\,O_2.$$

Ein Gerät, mit dem man Ozon aus Sauerstoff oder Luft durch stille elektrische Entladung darstellen kann, wird als Ozonisator bezeichnet.

Die beiden Verbindungen molekularer Sauerstoff und Ozon bestehen chemisch aus dem Element Sauerstoff. Der molekulare Sauerstoff ist eine Verbindung von zwei Atomen Sauerstoff; Ozon dagegen ist eine Verbindung von drei Atomen Sauerstoff. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungen sind stark voneinander verschieden, obwohl der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung nur darin besteht, daß in der einen Verbindung zwei, in der anderen Verbindung drei Atome desselben Elements Sauerstoff enthalten sind. Wir erkennen in dieser Tatsache einen Grundsatz der Natur, nach dem quantitative Veränderungen plötzlich, sprunghaft unter bestimmten Bedingungen in einen qualitativ anderen Zustand übergehen können.

2. Ozon als starkes Oxydationsmittel.

Versuch 25: An das Austrittsrohr einer als Ozonisator hergerichteten Waschflasche wird mit Hilfe eines durchbohrten Korkstopfens ein gebogenes Ableitungsrohr angesetzt (Abb. 39). Wir leiten zunächst reinen Sauerstoff (der Funkeninduktor ist nicht eingeschaltet) in eine verdünnte Lösung von Kaliumjodid (KJ) (0,5 g KJ auf 100 g Wasser). Die Lösung verändert sich nicht.

Der Induktor wird nun eingeschaltet. Die Jodkaliumlösung wird braun gefärbt. Wir tauchen rotes Lackmuspapier in die Lösung; es wird blau gefärbt. Die gebräunte Lösung reagiert basisch, die vorher farblose Lösung reagierte neutral. Wir versetzen eine Probe der braunen Lösung mit einer Stärkelösung. Die Stärke wird sofort intensiv blau gefärbt (Bildung von blauer Jodstärke).

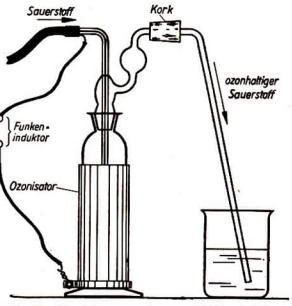
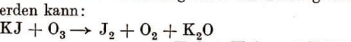


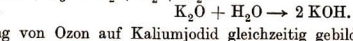
Abb. 39 *Einwirkung von Ozon auf Kaliumjodidlösung*

Ozonhaltiger Sauerstoff oxydiert Kaliumjodid zu elementarem Jod, das durch einen Zusatz von Stärkelösung an der Bildung von blauer Jodstärke erkannt wird.

Eine wäßrige Lösung von Kaliumjodid, die von gewöhnlichem, das heißt molekularem Sauerstoff nicht verändert wird, wird von Ozon schnell oxydiert; dabei entsteht freies Jod, das mit Hilfe einer Stärkelösung durch die Bildung von blauer Jodstärke nachgewiesen werden kann:



$$2\,KJ + O_3 \longrightarrow J_2 + O_2 + K_2O$$



$$K_2O + H_2O \longrightarrow 2\,KOH.$$

Das bei der Einwirkung von Ozon auf Kaliumjodid gleichzeitig gebildete Kaliumhydroxyd bewirkt eine basische Reaktion der Flüssigkeit (Blaufärbung von rotem Lackmuspapier).

Versuch 26: Mit der gleichen Versuchsanordnung leiten wir ozonhaltigen Sauerstoff durch eine Lackmuslösung. Der Farbstoff ist nach kurzer Zeit entfärbt *(Oxydationsbleiche)*.

Versuch 27: Ozonhaltiger Sauerstoff wird durch fauliges Wasser (z. B. abgestandenes Wasser aus Blumenvasen) geleitet. Der unangenehme Geruch der Flüssigkeit ist nach kurzer Zeit beseitigt, da die Fäulnisbakterien durch das Ozon schnell abgetötet werden.

Versuch 28: Wir befestigen an einem Ozonisator mit einem durchbohrten Korken ein kurzes, rechtwinklig nach oben gebogenes Glasrohr. Auf dieses wird ein alter, aber noch dichter Gummischlauch oder ein Schlauchstück mit einem Glasrohr aufgesetzt, dessen freies Ende in ein Becherglas mit Wasser taucht (Abb. 40). Wir leiten den ozonosierten Sauerstoff durch den Gummischlauch. Nach einigen Minuten steigen in dem Wasser keine Gasblasen mehr auf. Der Gummi ist durch die Einwirkung des Ozons brüchig und gasdurchlässig geworden.

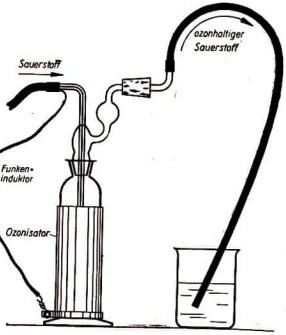


Abb. 40 *Einwirkung von Ozon auf Gummi*
Gummi wird unter der Einwirkung von ozonisiertem Sauerstoff brüchig und gasdurchlässig. In dem Wasser sind nach kurzer Zeit keine Gasblasen mehr zu beobachten.

Die in den Versuchen 25 bis 28 beobachteten Vorgänge zeigen die stark oxydierende Wirkung des Ozons. Viele organische Farbstoffe werden infolge Oxydation gebleicht. Mikroorganismen, zum Beispiel Fäulnisbakterien, werden abgetötet.

3. Zersetzung des Ozons.

Versuch 29: Wir schließen an den Ozonisator ein etwa 20 cm langes horizontal gelagertes Glasrohr an und leiten ozonhaltigen Sauerstoff hindurch. Vor das freie Ende des Rohres halten wir einen mit Jodkaliumstärkelösung getränkten Filtrierpapierstreifen. Das Papier wird blau gefärbt. Wir erhitzen die Mitte des Rohres und halten wieder einen frischen Streifen Jodkaliumstärkepapier vor das Rohrende. Die Blaufärbung bleibt jetzt aus. Die Flamme wird entfernt. Nach kurzer Zeit wird das Papier blau gefärbt.

Ozon (O_3) wird beim Erhitzen in Sauerstoff (O_2) umgewandelt.

Versuch 30: In das beim letzten Versuch benutzte Glasrohr bringen wir eine etwa 10 cm lange Schicht von pulverisiertem Braunstein (MnO_2), der zwischen Glaswolle locker verteilt ist, oder eine gleich lange Schicht von körniger Aktivkohle. Wir leiten ozonhaltigen Sauerstoff durch das Rohr. Das austretende Gas riecht nicht mehr nach Ozon und färbt Jodkaliumstärkepapier nicht.

Gewisse Stoffe, wie zum Beispiel Braunstein und Aktivkohle, zersetzen Ozon katalytisch bereits bei gewöhnlicher Temperatur:

$$(\text{Ozon})\ 2\,O_3 \xrightarrow[\text{Katalysator}]{\text{erhitzen oder}} 3\,O_2\ (\text{Sauerstoff}).$$

4. Die Entstehung der Ozonmoleküle, Bildungswärme. Damit aus gewöhnlichem, molekularem Sauerstoff (O_2), wie er in der Luft oder in der Stahlflasche enthalten ist, Ozon entsteht, muß zunächst ein Teil der Sauerstoffmoleküle in Sauerstoffatome aufgespalten werden. Hierzu ist Energie notwendig:

$$O_2 \rightarrow 2\,O$$
$$Q_1 = +\,117{,}2\ \text{kcal}.$$

Wenn sich dann die Sauerstoffatome mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon verbinden, so wird zwar Wärme entwickelt, nämlich

$$2\,O + 2\,O_2 \rightarrow 2\,O_3;\quad Q_2 = +\,2 \cdot 24{,}7\ \text{kcal}.$$

Die für die Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle notwendige Energie ist jedoch größer als die Energie, die bei der Bildung des Ozons frei wird. Die Gleichung für den Gesamtvorgang ergibt sich aus den beiden obigen Gleichungen; sie lautet:

$$O_2 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,O_3$$
$$Q_1 = +\,117{,}2\ \text{kcal} \qquad Q_2 = +\,2 \cdot 24{,}7\ \text{kcal} = +\ 49{,}4\ \text{kcal}$$
$$-Q_1 = -\,117{,}2\ \text{kcal} = -\,117{,}2\ \text{kcal}$$
$$Q = Q_2 - Q_1 = -\ 67{,}8\ \text{kcal}$$

Gesamtvorgang: $3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3;\quad Q = -\,67{,}8\ \text{kcal}.$

Die Bildung des Ozons aus gewöhnlichem molekularem Sauerstoff ist eine endotherme oder energieverbrauchende Reaktion. Die Bildungswärme des Ozons beträgt — 33,9 kcal/Mol. Die notwendige Energie wird dem Sauerstoff im Ozonisator bei der stillen Entladung in Form von elektrischer Energie zugeführt.

5. Physikalische Eigenschaften, Vorkommen und Verwendung des Ozons. In den Ozonisatoren werden unter günstigen Bedingungen bis zu 15% des durchgeleiteten Sauerstoffs in Ozon umgewandelt. Wird das Gemenge von Sauerstoff und Ozon durch ein U-Rohr geleitet, das in flüssige Luft eintaucht, so wird das Ozon verflüssigt, da sein Siedepunkt bei — 111,5° C liegt. Es kann dadurch von dem übrigen Sauerstoff, der erst bei — 183° C flüssig wird, abgetrennt werden. Flüssiges Ozon ist undurchsichtig schwarzblau; reines gasförmiges Ozon ist hellblau. Es zerfällt unter Explosion. Der in der letzten Gleichung wiedergegebene Gesamtvorgang ist umkehrbar:

$$3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3.$$

Ozon übt bereits in geringer Konzentration eine starke Reizwirkung auf die Schleimhäute aus. Ein Teil Ozon ist durch seinen Geruch noch in 500000 Teilen Luft wahrnehmbar. In den höheren Schichten der Atmosphäre ist die Luft durch die Einwirkung der ultravioletten Sonnenstrahlung auf den Sauerstoff etwas ozonhaltig (0,13 mg/m³ in 12 km Höhe). Der Höchstwert des Ozongehaltes in der Luft liegt in einer Höhe von

40 bis 50 km über dem Erdboden, in der Ozonosphäre. Dort enthält 1 cm³ Luft 0,2 bis 0,3 mg Ozon.

Ozon wird in der Hauptsache zur Desinfektion und zur Luftverbesserung in großen Räumen (Krankenhäuser, Schlachthäuser, Kühlräume) verwendet. Durch Zusatz von Ozon zu der „schlechten" (d. h. sauerstoffarmen) Luft wird der Gehalt an Sauerstoff erhöht.

§ 17 Wasserstoffperoxyd

1. Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd. Neben dem Wasser (H_2O) gibt es noch ein weiteres, sauerstoffreicheres Oxyd des Wasserstoffs. Es hat die Zusammensetzung H_2O_2 und wird Wasserstoffperoxyd, häufig auch Wasserstoffsuperoxyd genannt.

Wir verwenden zu unseren Versuchen eine 3%ige Lösung in Wasser, wie sie vielfach in der medizinischen Praxis als Desinfektionsmittel und zur Wundbehandlung verwendet wird. Die Lösung ist nur eine begrenzte Zeit haltbar.

Versuch 31: Wir versetzen 25 cm³ einer Wasserstoffperoxydlösung in einem größeren Reagenzglas (100 cm³) mit etwas Braunstein (MnO_2). Unter Aufschäumen und schwacher Erwärmung entweicht Sauerstoff. Der Braunstein wird dabei nicht chemisch verändert.

Wasserstoffperoxydlösungen werden durch Braunstein katalytisch schnell in Wasser und Sauerstoff zersetzt:

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow[\text{Katalysator}]{} 2\,H_2O + O_2; \qquad Q = +2 \cdot 22{,}5 \text{ kcal.}$$

Auch andere Stoffe, zum Beispiel Aktivkohle, pulverisierte Metalle, geronnenes und frisches Blut, Speichel, beschleunigen als Katalysatoren den Zerfall des Wasserstoffperoxyds. Unter dem Einfluß des Lichtes wird die Verbindung allmählich unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Wasserstoffperoxydlösungen werden deshalb in braunen Flaschen aufbewahrt.

Die Wirkung der Zersetzungskatalysatoren kann durch bestimmte andere Stoffe, zum Beispiel durch Phosphorsäure oder Harnsäure, aufgehoben werden. Diese Stoffe wirken als Antikatalysatoren. Durch einen Zusatz von Harnsäure oder Phosphorsäure kann die Haltbarkeit von Wasserstoffperoxydlösungen erhöht werden. Man sagt, *die Lösungen werden stabilisiert*, und man bezeichnet die Zusätze als *Stabilisatoren*.

2. Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel. Wir untersuchen die chemischen Eigenschaften des Wasserstoffperoxyds.

Versuch 32: Zu einigen Kubikzentimetern Jodkaliumstärkelösung geben wir tropfenweise Wasserstoffperoxydlösung. Die Stärkelösung wird intensiv blau gefärbt.

Kaliumjodid wird von Wasserstoffperoxyd schnell oxydiert. Dabei entsteht freies Jod, das an der Bildung von blauer Jodstärke erkannt werden kann.

Versuch 33: Wir übergießen Rotkohlblätter mit Wasserstoffperoxydlösung und erhitzen. Der Rotkohlfarbstoff ist nach kurzer Zeit ausgebleicht *(Oxydationsbleiche)*.

Versuch 34: Wir versetzen eine Lösung des blauen Indigofarbstoffes mit Wasserstoffperoxydlösung. Die blaue Lösung wird langsam entfärbt.

Wir geben in einem Parallelversuch einen Kristall von Eisen(II)-sulfat als Katalysator in die Flüssigkeit. Die Entfärbung der Indigolösung, die auf einer Oxydation des Farbstoffes beruht, vollzieht sich jetzt in wesentlich kürzerer Zeit.

Versuch 35: Dunkle entfettete Haare werden von einer Wasserstoffperoxydlösung gebleicht.

Zahlreiche organische Farbstoffe werden von Wasserstoffperoxyd oxydiert und dadurch entfärbt.

Die in den Versuchen 32 bis 35 beobachteten Reaktionen sind Beispiele dafür, daß Wasserstoffperoxyd ein kräftiges Oxydationsmittel ist. Diese Eigenschaft beruht darauf, daß bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds zunächst atomarer Sauerstoff entsteht. Dieser wirkt wesentlich stärker oxydierend als der gewöhnliche molekulare Sauerstoff.

Die Einwirkung auf Jodkaliumstärke- oder Indigolösung kann als Erkennungszeichen für Wasserstoffperoxyd dienen. Diese Reaktionen werden jedoch auch noch von anderen Oxydationsmitteln hervorgerufen [vgl. § 16, (2)].

3. Darstellung von Wasserstoffperoxyd aus Bariumperoxyd. Zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd kann Bariumperoxyd verwendet werden. Bariumperoxyd hat die chemische Zusammensetzung BaO_2. Es entsteht, wenn Luft mit einem Druck von 2 Atm über Bariumoxyd (BaO) geleitet wird, das auf etwa 500 bis 600° C erhitzt ist.

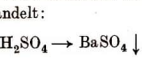
Versuch 36: Wir stellen ein Becherglas, in dem sich 30 cm³ einer 20%igen Schwefelsäure befinden, in eine Schüssel mit Eiswasser und geben einige Eisstücke in die Säure. Wir setzen unter Umrühren so lange kleine Mengen Bariumperoxyd hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert. Es entsteht ein weißer Niederschlag von schwerlöslichem Bariumsulfat ($BaSO_4$).

Wir filtrieren und untersuchen das Filtrat. Es färbt Jodkaliumstärkepapier blau. Bei Zugabe von Braunstein entweicht aus der Flüssigkeit ein Gas, das mit der *Spanprobe* als Sauerstoff erkannt wird.

Bariumperoxyd wird von Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoffperoxyd in Bariumsulfat umgewandelt:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2.$$

4. Die Bauformeln der Peroxyde. Da Wasserstoff immer nur einwertig und Barium stets zweiwertig sind, ergeben sich für die Peroxyde dieser Elemente die folgenden Bauformeln:



Charakteristisch für diese Verbindungen ist, daß in ihren Molekülen zwei Sauerstoffatome untereinander verbunden sind. Die Verbindungen, welche die Gruppe —O—O— enthalten, werden als Peroxyde bezeichnet.

In den Sauerstoffverbindungen MnO_2 und PbO_2 dagegen sind die Sauerstoffatome nicht untereinander, sondern an die vierwertigen Metallatome gebunden $\left(Mn\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}, Pb\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}\right)$. Die chemische Bezeichnung dieser Oxyde ist Mangan(IV)-oxyd beziehungsweise Blei(IV)-oxyd. Sie können zwar ebenfalls als Oxydationsmittel wirken; bei Zugabe von Schwefelsäure entsteht aber kein Wasserstoffperoxyd.

5. Die Verwendung des Wasserstoffperoxyds. Die in Versuch 36 durchgeführte Darstellung aus Bariumperoxyd wurde früher zur industriellen Erzeugung von Wasserstoffperoxyd verwendet. Heute wird diese Verbindung durch einfachere, elektrochemische Verfahren gewonnen. Eine 30%ige Lösung von Wasserstoffperoxyd wird Perhydrol genannt. Da die Alkalibestandteile des Glases den Zerfall des Wasserstoffperoxyds katalytisch beschleunigen, bewahrt man das Wasserstoffperoxyd in Flaschen auf, die mit Paraffin ausgekleidet sind.

Wasserstoffperoxyd wird vor allem als Desinfektionsmittel benutzt [§ 17, (1)]. In der Industrie wird es zum Bleichen von Haaren, Stroh, Fellen und Pelzen, Ölen, Wachsen und anderen Werkstoffen verwendet. Auch manche Waschmittel enthalten gebundenes Wasserstoffperoxyd beziehungsweise Peroxyde. Ebenso findet man Wasserstoffperoxyd oder Verbindungen des Wasserstoffperoxydes in vielen Zahnpasten als Bleich- und Desinfektionsmittel.

Zusammenfassung [§ 11 bis 17]. In der folgenden Übersicht (Tab. 14) sind die wichtigsten physikalischen Daten, chemischen Eigenschaften und die Darstellungsverfahren der beiden in diesen Kapiteln behandelten Elemente Wasserstoff und Sauerstoff noch einmal zusammengestellt.

Tab. 14. Wasserstoff und Sauerstoff

	Wasserstoff	Sauerstoff
Symbol und Atomgewicht Molekulargewicht Ein Liter wiegt im Normzustand Kritische Temperatur Siedepunkt Schmelzpunkt	H 1,008 2,016 (H_2) 0,0899 g — 240° C — 252,8° C — 259,2° C	O 16,0000 32,0000 (O_2) [Ozon O_3; 48,0000] 1,429 g — 119° C — 183,0° C — 218,9° C
Chemische Eigenschaften	a) Wasserstoff ist brennbar; Entzündungstemperatur $\approx$ 600° C; beim Verbrennen verbindet er sich mit freiem Sauerstoff (Luft oder reinem Sauerstoff) zu Wasser. Temperatur der Wasserstoffflamme in reinem Sauerstoff $\approx$ 2700° C, in Luft $\approx$ 2000° C b) Wasserstoff wirkt reduzierend; er entzieht vielen Sauerstoffverbindungen den gebundenen Sauerstoff unter Bildung von Wasser (z. B. $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$).	a) Sauerstoff ist nicht brennbar. b) Sauerstoff verbindet sich mit vielen Stoffen bei erhöhter Temperatur unter Wärmeentwicklung (Oxydation). Die Oxydationsprodukte der Elemente heißen Oxyde (z. B. $2\,Cu + O_2 \rightarrow 2\,CuO$).
Darstellung und Gewinnung	**1. Laboratoriumsverfahren:** Durch Einwirkung von unedlen Metallen (z. B. Zink) auf Säuren (z. B. Salzsäure) $Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$	Durch Erhitzen von Kaliumchlorat in Gegenwart des Katalysators Braunstein (MnO_2) $2\,KClO_3 \xrightarrow[(MnO_2)]{150°\,C} 2\,KCl + 3\,O_2 \uparrow$

Tab. 14 (Fortsetzung)

	Wasserstoff	Sauerstoff
Darstellung und Gewinnung	**2. Industrielle Verfahren:** a) Durch Konvertierung von Wassergas: Wassergas (1 Rt CO + 1 Rt H_2) wird mit Wasserdampf über Katalysatoren (Eisenoxyd, Kobaltoxyd) geleitet $(H_2 + CO) + H_2O \xrightarrow[\text{Katalysator}]{450^\circ\,C} \longrightarrow 2\,H_2 + CO_2$. CO_2 wird durch Auflösen in Wasser unter erhöhtem Druck von Wasserstoff abgetrennt. b) Durch Tiefkühlung von Kokereigas, das $\approx 50\%$ Wasserstoff enthält; Wasserstoff bleibt gasförmig, alle anderen Bestandteile werden verflüssigt.	Durch Verflüssigung der Luft und Trennung der Bestandteile Stickstoff und Sauerstoff durch wiederholte Destillation der flüssigen Luft.
	Durch Elektrolyse wäßriger Lösungen von Säuren (z. B. Schwefelsäure) oder Basen (z. B. Kalilauge)	
	Kathode: Wasserstoff (2 Rt)	Anode: Sauerstoff (1 Rt)
Verbindung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff	**Wasser** H_2O (Wasserstoffoxyd) Darstellung: $2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$; $Q = \pm 2 \cdot 68{,}3$ kcal Eigenschaften: Sehr beständige Verbindung; wird von den meisten unedlen Metallen und Kohlenstoff erst bei höherer Temperatur zu Wasserstoff reduziert.	
	Wasserstoffperoxyd H_2O_2 Darstellung: $BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + H_2O_2$ Eigenschaften: Leicht zersetzlich: $2\,H_2O_2 \xrightarrow[(MnO_2;\ C;\ \text{Blut})]{\text{Katalysator}} 2\,H_2O + O_2$ Starkes Oxydationsmittel	

§ 18 Das chemische Gleichgewicht

1. Aufgabe. Wir haben bei unseren Versuchen bereits mehrfach umkehrbare chemische Umsetzungen beobachtet, zum Beispiel die Bildung und Zersetzung des Quecksilberoxyds [§ 2], des Wassers [§ 13] und des Ozons [§ 16]. Die Vorgänge verlaufen je nach den äußeren Versuchsbedingungen in der einen oder der anderen Richtung. Wir stellen uns jetzt die Aufgabe, das Verhalten der an einer umkehrbaren Umsetzung beteiligten Stoffe zu untersuchen.

2. Beispiel für ein chemisches Gleichgewicht. Wir betrachten als Beispiel einer umkehrbaren chemischen Umsetzung die Bildung und Zersetzung des Wassers:

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O\underset{\text{(Dampf)}}{};\quad Q = \pm 2 \cdot 58{,}6\ \text{kcal}.$$

Wird ein Gemisch von 2 Rt Wasserstoff und 1 Rt Sauerstoff in einem abgeschlossenen Raum auf 2000° C erhitzt, so wandelt es sich unter Energieabgabe in Wasserdampf um. Die Umsetzung ist jedoch nicht vollständig, da bei der hohen Temperatur ein Teil des Wasserdampfes in die Elemente aufgespalten ist (Tab. 12). Bei 2000° C bleiben 1,8% der Ausgangselemente unverbunden. Wir verfolgen das Verhalten der Moleküle der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

Damit die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff chemisch miteinander reagieren, müssen Wasserstoffmoleküle und Sauerstoffmoleküle in geeigneter Weise zusammentreffen. Zusammenstöße zwischen den Molekülen der beiden gasförmigen Elemente finden bei der großen Zahl der Moleküle, die sich mit hohen Geschwindigkeiten durch den Reaktionsraum bewegen, sehr häufig statt, und zwar ist die Zahl der in einer Sekunde erfolgten Zusammenstöße um so größer, je mehr Moleküle in der Raumeinheit vorhanden sind. Ein Teil dieser überaus zahlreichen Zusammenstöße führt zur Bildung von Wassermolekülen.

Die Menge der Wassermoleküle nimmt im Anfang der Umsetzung zunächst laufend zu. In dem Maße aber, wie sich die Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle zu Wassermolekülen vereinigen, verringert sich die Zahl der Ausgangsmoleküle und damit die Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen ihnen. Die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion nimmt allmählich ab, die Zahl der je Sekunde gebildeten Wassermoleküle wird geringer. Andererseits finden jetzt auch in steigendem Maße Zusammenstöße mit den entstandenen Wassermolekülen statt. Diese zerfallen dadurch zum Teil wieder in die Elemente. Je mehr Wassermoleküle in der Raumeinheit vorhanden sind, desto größer ist auch die Zahl der je Sekunde zersetzten Wassermoleküle, das heißt, die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion nimmt mit fortschreitender Reaktionsdauer allmählich zu. Nach einer gewissen Zeit ist daher die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion gleich der Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion. Das bedeutet: In jeder Sekunde entsteht eine gewisse Zahl neuer Wassermoleküle, gleichzeitig jedoch zerfällt von den vorhandenen Wassermolekülen wieder die gleiche Anzahl. Obwohl der chemische Vorgang in beiden Richtungen weiter verläuft, ist er für einen Beobachter zum Stillstand gekommen, da ein äußerlich erkennbarer Massenumsatz nicht mehr stattfindet. Man bezeichnet diesen Zustand als ein chemisches Gleichgewicht.

Reagieren Wasserstoff und Sauerstoff chemisch miteinander, so stellt sich zwischen den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff und der Verbindung Wasser ein chemisches Gleichgewicht ein:

Im chemischen Gleichgewicht:

Zahl der je Sekunde gebildeten Wassermoleküle →

$2\,H_2 + O_2$ **gleich** $2\,H_2O$

← *Zahl der je Sekunde zerfallenden Wassermoleküle*

Das chemische Gleichgewicht ist durch eine umkehrbare Reaktion gekennzeichnet, die in beiden Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit verläuft. Es wird als dynamisches Gleichgewicht bezeichnet.

Erhitzt man umgekehrt Wasser in einem abgeschlossenen Raum auf 2000° C, so führen die zahlreichen Zusammenstöße zwischen den Wasserdampfmolekülen dazu, daß ein Teil dieser Moleküle zerfällt. Sobald aber dadurch Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle entstanden sind, setzt die Bildungsreaktion ein. Nach kurzer Zeit hat sich zwischen den beiden Vorgängen wieder ein Gleichgewicht eingestellt, und zwar ist das Mengenverhältnis zwischen den Reaktionsteilnehmern das gleiche wie bei der Umsetzung der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser.

Das chemische Gleichgewicht ist unabhängig davon, ob man von den Stoffen der linken oder der rechten Seite der Reaktionsgleichung ausgeht.

Wird die Temperatur des Reaktionsraumes erhöht, so nimmt der Anteil der unverbundenen Elemente zu. Während bei 2000° C nur 1,8% des Wasserdampfes in die Elemente zerfallen, sind bei 2500° C bereits 7,5% der Verbindung aufgespalten.

Man sagt: Das chemische Gleichgewicht hat sich zugunsten der Elemente verschoben. Umgekehrt bewirkt eine Temperaturerniedrigung eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts nach der Seite der Verbindung hin. Die Lage des chemischen Gleichgewichts zwischen den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff und der Verbindung Wasser hängt von der Temperatur ab.

Für jede Temperatur stellt sich ein bestimmtes chemisches Gleichgewicht ein. Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur bewirken eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der einen beziehungsweise nach der entgegengesetzten Seite.

Wenn man einen Teil des Wasserdampfes aus dem Reaktionsraum entfernt, so wird durch diesen Eingriff das chemische Gleichgewicht gestört.

Es überwiegt dann vorübergehend die Bildungsreaktion gegenüber der Zerfallsreaktion, das heißt, es werden so lange mehr Wassermoleküle je Sekunde gebildet als zerfallen, bis das Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Wird umgekehrt eine gewisse Menge Wasserstoff, Sauerstoff oder beider Elemente aus dem Reaktionsraum entfernt, so setzt die Zerfallsreaktion so lange verstärkt ein, bis das gestörte Gleichgewicht wiederhergestellt ist.

3. Verallgemeinerung. Alle chemischen Umsetzungen sind umkehrbare Vorgänge. Das bedeutet, daß sich bei chemischen Umsetzungen jedesmal ein chemisches Gleichgewicht einstellt und daß die Reaktionen nicht vollständig nach einer Richtung verlaufen. Oft allerdings ist die eine Seite des Gleichgewichts bei den herrschenden Versuchsbedingungen stark begünstigt. So ist zum Beispiel bei der soeben beobachteten Reaktion zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf das Gleichgewicht bei Temperaturen unter 1000° C praktisch vollständig auf die Seite der Verbindung verschoben. Durch eine Veränderung der äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck) kann im allgemeinen eine Verschiebung des Gleichgewichts erzwungen werden.

Wir kennen aber auch chemische Vorgänge, die offensichtlich nicht zu einem Gleichgewicht führen, sondern nur nach einer Richtung, und zwar vollständig, verlaufen. Ein Beispiel hierfür ist die Auflösung eines Metalls in einer Säure, wobei ein Salz und Wasserstoff gebildet werden, zum Beispiel $Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$. Diese Reaktion ver-

läuft einseitig in Richtung des Pfeiles und hört erst auf, nachdem das Metall vollständig in sein Salz übergeführt worden ist. In diesem Fall jedoch wird ein Reaktionsteilnehmer, nämlich der Wasserstoff, ständig entfernt. Dadurch wird das Gleichgewicht, das sich auch hier bildet, dauernd gestört, und es muß sich immer wieder von neuem einstellen. Aus diesem Grund verläuft der Vorgang im Endergebnis nur in einer Richtung.

Die Betrachtungen zeigen, daß es verschiedene Möglichkeiten gibt, chemische Umsetzungen und Gleichgewichte zu beeinflussen (geeignete Wahl der äußeren Bedingungen [Druck und Temperatur], Entfernung beziehungsweise Hinzufügung eines oder mehrerer an dem Prozeß beteiligter Stoffe). Um chemische Reaktionen zu lenken, muß man den Einfluß jedes einzelnen Faktors auf die Lage des chemischen Gleichgewichts kennen und berücksichtigen. Die Erforschung der quantitativen Gesetzmäßigkeiten der chemischen Gleichgewichte ist daher von grundlegender Bedeutung für die Produktionssteigerung in der chemischen Industrie.

III. KAPITEL

Kohlenstoff und Silicium

§ 19 Vorkommen und Formarten des Kohlenstoffs

1. Vorkommen des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff ist sowohl in der belebten als auch in der unbelebten Natur hauptsächlich in gebundener Form weit verbreitet. Am Aufbau der uns erreichbaren Stoffe der Erde ist er allerdings nur mit etwa 0,1% beteiligt.

Der Hauptteil des Kohlenstoffs kommt in der festen Erdkruste in Form von Carbonaten, den Salzen der Kohlensäure, vor. Zu den am häufigsten auftretenden Carbonaten gehört das Calciumcarbonat ($CaCO_3$), das in allen Ackerböden verteilt und als Kalkstein gebirgsbildend vorkommt. Ebenfalls gesteinsbildende Mineralien sind das Magnesiumcarbonat (Magnesit, $MgCO_3$) und das Calcium-Magnesiumcarbonat (Dolomit, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Auch einige wichtige Erze der Schwermetalle sind Carbonate, zum Beispiel der Eisenspat ($FeCO_3$, Eisen(II)-carbonat), der Manganspat ($MnCO_3$, Mangan(II)-carbonat) und der Zinkspat ($ZnCO_3$, Zinkcarbonat).

Jeder pflanzliche und tierische Organismus enthält Kohlenstoffverbindungen. Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen ist meist sehr kompliziert. Die Zahl der bis jetzt bekannten natürlich vorkommenden und künstlich hergestellten Kohlenstoffverbindungen übertrifft die Gesamtzahl der Verbindungen aller anderen Elemente um ein Mehrfaches. Man kennt heute über 900000 Kohlenstoffverbindungen gegenüber etwa 60000 Verbindungen, die keinen Kohlenstoff enthalten. Da man der Ansicht war, daß die in Pflanzen- und Tierkörpern vorkommenden Kohlenstoffverbindungen nur im lebenden Organismus entstehen, nannte man sie *organische Verbindungen*. Den Teil der Chemie, der diese Verbindungen untersucht, nennt man die organische Chemie. Später erkannte man, daß sich viele organische Verbindungen außerhalb des Organismus darstellen lassen. Den ersten Versuch dieser Art führte der deutsche Chemiker Friedrich Wöhler (1800 bis 1882) aus, indem er 1828 den Harnstoff aus einer Lösung von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat, also aus zwei anorganischen Verbindungen, gewann. Man hat jedoch die Bezeichnung *organische Chemie* aus Zweckmäßigkeitsgründen beibehalten; heute versteht man darunter allgemein die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Der elementare Kohlenstoff selbst und eine Reihe einfacher Verbindungen, wie die Oxyde des Kohlenstoffs, die Kohlensäure und deren Salze, die Carbonate, werden im Zusammenhang mit den anderen Elementen in der anorganischen Chemie behandelt. Mit diesen Stoffen werden wir uns hier beschäftigen.

Die Lufthülle der Erde *(Atmosphäre)* enthält im Durchschnitt 0,03 Vol.-% Kohlendioxyd (CO_2). Der Gehalt des Meerwassers *(Hydrosphäre)* an Kohlendioxyd beträgt im

Mittel 0,005 Gew.-%. Trotz dieser geringen Konzentrationen enthalten die Atmosphäre mehr als doppelt und die Hydrosphäre sogar mehr als 100mal so viel Kohlenstoff wie das gesamte Tier- und Pflanzenreich.

In elementarem Zustand tritt der Kohlenstoff in zwei verschiedenen Erscheinungsformen oder Modifikationen auf, als Diamant und als Graphit. Beide Formarten unterscheiden sich auffallend durch ihre physikalischen Eigenschaften.

2. Diamant. Der Diamant bildet Kristalle, die häufig die Form von regelmäßigen Achtflächnern *(Oktaeder)*, jedoch meist mit gekrümmten Flächen, besitzen. Sie sind äußerst hart (Härte 10 nach der Härteskala von Mohs[1])), aber gleichzeitig sehr spröde, so daß sie im Stahlmörser leicht pulverisiert werden können. Die Hauptfundorte für Diamanten liegen in Vorderindien, auf Borneo, in Brasilien und vor allem im Kongogebiet und in Süd- und Südwestafrika. Die Diamanten dienen zum Schneiden von Glas, als Achsenlager für Uhren und Präzisionsinstrumente, als Ziehsteine für feine Drähte sehr harter Metalle, als Besatz für Gesteinsbohrer und in Pulverform als Schleifmittel für Edelsteine, vor allem für Diamanten selbst.

Reine Diamanten sind farblos glänzend, klar durchsichtig und stark lichtbrechend, sie werden meist zu Schmucksteinen verarbeitet.

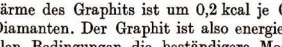
Die Masse des Diamanten wird nach Karat gemessen; 1 Karat = 0,2 g.

3. Graphit. Graphit ist ein undurchsichtiges, grauschwarzes Mineral, das schwer erkennbare, schuppige Kristalle in Form sechsseitiger, metallglänzender Blättchen bildet. Im Gegensatz zum Diamant ist der Graphit sehr weich (Härte 0,5 bis 1) und stark abfärbend. Die Hauptfundorte des natürlichen Graphits liegen in Ostsibirien, auf Ceylon, Madagaskar und in Amerika. Geringe Vorkommen befinden sich in Deutschland im Fichtelgebirge und im Bayrischen Wald bei Passau. Graphit wird wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit, seiner chemischen Widerstandsfähigkeit und wegen seines hohen Schmelzpunktes zur Herstellung von Schmelztiegeln und Elektroden für Elektrolysen und von Schleifkontakten (Kohlebürsten) für elektrische Maschinen und Geräte verwendet. Mit feinem Ton vermischt, bildet Graphit das Material für Bleistiftminen. Graphitpulver dient als rostschützender Anstrich für Eisenteile und als Ofenschwärze. Wegen seiner weichen und fettigen Beschaffenheit wird Graphit als hitzebeständiges Schmiermittel verwendet.

Gleiche Mengen Graphit und Diamant verbrennen in Sauerstoff zu der gleichen Menge Kohlendioxyd. Daraus folgt, daß beide Stoffe aus elementarem Kohlenstoff bestehen.

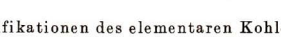
---

[1]) Mit Härte bezeichnet man den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen in seine Oberfläche entgegensetzt. Zum Vergleich verschiedener Härten dient, vor allem in der Mineralogie, die von Mohs aufgestellte Härteskala: 1. Talk, 2. Gips, 3. Kalkspat, 4. Flußspat, 5. Apatit, 6. Feldspat, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant. Jeder Stoff der Skala ritzt den vorhergehenden, wenn man mit einer spitzen Ecke über eine glatte Fläche streicht. Ein zu untersuchender Stoff wird durch Ritzproben in die Skala eingeordnet. Die Härtegrade sind nach Mineralien festgesetzt worden, die verhältnismäßig häufig vorkommen. Dieses Verfahren zur Bestimmung der Härte ist ungenau, da beim Ritzen auch die Schärfe der Kante oder Spitze, mit der man ritzt, einen großen Einfluß hat. In der modernen Industrie bestimmt man die Härte eines Gegenstandes mit einer besonders konstruierten Prüfmaschine. Dabei wird eine Stahlkugel gegen die Oberfläche des Prüfstückes gedrückt. Aus dem Radius der Kugel und aus der Fläche des Eindruckes wird die Brinellhärte in kp/mm² errechnet. (Vgl. Lehrbuch der Physik für die Oberschule, 9. Schuljahr. Berlin: Volk und Wissen Volkseigener Verlag 1952.)



$$C_{Diamant} + O_2 \longrightarrow CO_2; \quad Q = +94{,}2 \text{ kcal},$$
$$C_{Graphit} + O_2 \longrightarrow CO_2; \quad Q = +94{,}0 \text{ kcal}.$$

Die Verbrennungswärme des Graphits ist um 0,2 kcal je Grammatom Kohlenstoff geringer als die des Diamanten. Der Graphit ist also energieärmer als der Diamant und daher unter normalen Bedingungen die beständigere Modifikation des Kohlenstoffs. Wird Diamant unter Luftabschluß auf 1500° C erhitzt, so wandelt er sich in die chemisch stabilere Form, in Graphit, um. Dabei werden je Grammatom Diamant 0,2 kcal Wärme entwickelt:



$$C_{Diamant} \xrightarrow{1500^\circ\,C} C_{Graphit}; \quad Q = +0{,}2 \text{ kcal}.$$

Die umgekehrte Reaktion, die Bildung des Diamanten aus Graphit, ist bisher nur sehr unvollkommen gelungen. In Tabelle 15 werden die wichtigsten Eigenschaften der beiden Formarten des elementaren Kohlenstoffs einander gegenübergestellt.

Tab. 15. Die Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs

	Farbe	Wichte p/cm³	Härte	Kristallform	Elektrische Eigenschaften	Verbrennungswärme in kcal je Grammatom
Diamant	farblos durchsichtig	3,51	sehr hart (Härtegrad 10)	regelmäßige Oktaeder, Tetraeder, Rhomben, Zwölfflächner; gut ausgebildete Kristalle	Nichtleiter	94,2
Graphit	grauschwarz undurchsichtig	2,22	sehr weich (Härtegrad 0,5 bis 1)	schlecht erkennbare sechsseitige Kristallschuppen	guter Leiter	94,0

4. Kristallgitter; Allotropie. Worauf sind die Unterschiede in den Eigenschaften des Graphits und des Diamanten zurückzuführen?

Die regelmäßige äußere Form der Kristalle läßt bereits vermuten, daß auch die kleinsten Teilchen im Innern eines Kristalls nach bestimmten Gesetzen angeordnet sind. Zur Untersuchung des Kristallbaus benutzt man Röntgenstrahlen, die in der physikalisch-chemischen Forschung zur Untersuchung der Stoffgefüge sehr oft verwendet werden. Läßt man Röntgenstrahlen durch kristallisierte Stoffe dringen und danach auf eine photographische Platte oder einen Film auftreffen, so erhält man *Beugungsbilder*, aus denen man auf den Feinbau der Kristalle schließen kann. Derartige Untersuchungen haben ergeben, daß die Teilchen in den Kristallen nach bestimmten geometrischen Gesetzmäßigkeiten angeordnet sind. Sie bilden ein Kristallgitter. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes werden durch die Gestalt seines Kristallgitters bestimmt. Maßgebend ist, wie die einzelnen Teilchen in bezug auf die Nachbarteilchen gelagert sind und welche Abstände sie voneinander haben.

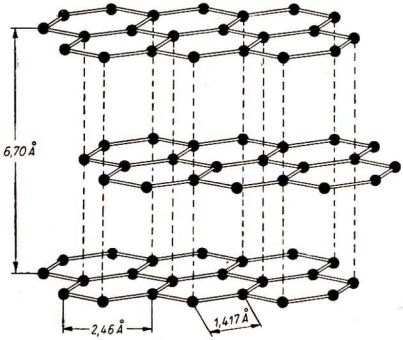


Abb. 41 *Kristallgitter des Graphits*
Das Gitter besteht aus ebenen Schichten, in denen die Kohlenstoffatome regelmäßige Sechsecke bilden. Der Abstand der einzelnen Schichten ist größer als der gegenseitige Abstand benachbarter Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht. (1 Å = 10^{-8} cm.)

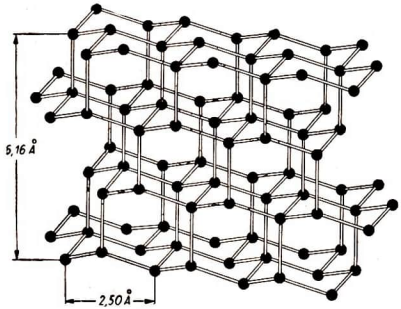


Abb. 42 *Kristallgitter des Diamanten*
Jedes Kohlenstoffatom ist von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben, welche die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders bilden.

In den Abb. 41 und 42 sind die Kristallgitter des Diamanten und des Graphits wiedergegeben. Wir erkennen, daß beim Graphit die Kohlenstoffatome in ebenen Schichten angeordnet sind. In jeder Schicht sitzen die Kohlenstoffatome an den Ecken regelmäßiger Sechsecke, die ein zusammenhängendes Wabennetz bilden. Jedes Kohlenstoffatom ist innerhalb der Schicht von drei anderen in gleichem Abstand umgeben. Die Abstände zwischen den Schichten sind größer als der gegenseitige Abstand der Atome innerhalb einer Schicht. Der Zusammenhalt zwischen benachbarten Schichten ist daher geringer als zwischen den Atomen innerhalb einer Schicht. Die Folge davon ist, daß die Schichten in ihrer Ebene ohne großen Energieaufwand verschiebbar sind. Dadurch werden die Weichheit des Graphits, seine leichte Abreibbarkeit und die Spaltbarkeit in Schuppen oder Blättchen verständlich.

Im Diamantgitter dagegen ist jedes Kohlenstoffatom von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben, welche die Ecken eines regelmäßigen Vierflächners *(Tetraeder)* bilden. Die Abstände zwischen benachbarten Atomen sind in allen Richtungen gleich groß und kleiner als die Schichtabstände beim Graphit. Diese dichtere Packung der Kohlenstoffatome bedingt die große Festigkeit und Härte des Diamanten in allen Richtungen.

Die Erscheinung, daß ein Element je nach den äußeren

Bedingungen in zwei oder mehreren verschiedenen Kristallformen auftritt, bezeichnet man als Allotropie. Man nennt Graphit und Diamant die allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs.

Tab. 16. Graphitähnliche Formen des Kohlenstoffs

Bezeichnung	Darstellung	Eigenschaften	Verwendung
Holzkohle	Durch Erhitzen von Holz unter Luftabschluß in eisernen Retorten (Zersetzungsdestillation des Holzes) bei 400° C. Dabei entstehen: 1. brennbares Holzgas, 2. flüssiger Holzteer mit Essigsäure und Methylalkohol, 3. Holzkohle als fester Rückstand	schwarz, sehr porös, äußerlich noch Holzstruktur, besteht aus kleinsten Graphitkriställchen; leicht entzündlich; Aschegehalt 1%	Metallurgie: als schwefelfreies Reduktionsmittel (Raffination von Kupfer, Schmiedekohle). Reinigung von Spiritus (Entfuselung). Für medizinische Zwecke: Wundbehandlung, Entgiftung des Darmes
Knochenkohle (Beinschwarz)	Durch Erhitzen von entfetteten Knochen in Retorten bei 400° C	porös, äußerlich noch Knochenstruktur, sehr aschenreich (90% und mehr); großes Entfärbungsvermögen	Als Kohlefilter zur Entfernung von Farbstoffen und Verunreinigungen aus Lösungen, Reinigen von Zuckersaft; als schwarzer Farbstoff für Schuhkreme, Lederschwärze
Blutkohle Tierkohle	Durch Erhitzen von Blut und anderen tierischen Abfällen mit Pottasche (400° C) und Auswaschen der Verkohlungsprodukte	hohes Adsorptionsvermögen	Medizinische Verwendung zur Entgiftung, besonders bei Darmerkrankungen
Ruß (Lampenschwarz)	Durch Verbrennen von Teer, Öl, Naphthalin, Paraffinöl oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen (Acetylen) bei ungenügendem Luftzutritt (400° C) und Kühlung der Flamme durch wassergekühlte Metallplatten	schwarz, locker, porös; sehr kleine Graphitkriställchen	Als schwarzer Farbstoff für Druckerschwärze, Tusche, zum Färben von Lackleder, Gummischuhen, Grammophonplatten; als Füllstoff für Rohkautschuk (Automobilreifen)
Retorten-Graphit	Er entsteht als Nebenprodukt bei der Entgasung der Steinkohle in den Gaswerken und Kokereien durch Zerfall der Steinkohlengase an den heißen Wänden der Öfen (Retorten) bei 1500° C	Gute elektrische Leitfähigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit. Gitterstruktur des natürlichen Graphits, jedoch kleinere, regellose Kriställchen, deshalb nicht spaltbar und härter als natürlicher Graphit	Zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen, galvanische Elemente und technische Elektrolysen; zur Herstellung von feuerfesten Tiegeln

5. Graphitähnliche Formen des Kohlenstoffs. Organische Substanzen, zum Beispiel Holz, Steinkohle, Braunkohle, Zucker, Knochen, Blut, werden beim Erhitzen unter Luftabschluß chemisch zersetzt. In allen Fällen wird dabei elementarer Kohlenstoff von verschiedenem Reinheitsgrad abgeschieden. Seine Beschaffenheit hängt außer von dem Ausgangsstoff vor allem von der Zersetzungstemperatur ab. Bei niedrigen Temperaturen (400° C) entsteht tiefschwarzer, lockerer und poröser Kohlenstoff (Ruß, Holzkohle, Tierkohle, Blutkohle, Knochenkohle). Bei Temperaturen um 800 bis 1000° C wird grauschwarzer Kohlenstoff von festerer Form abgeschieden (Koks). Bei noch höheren Temperaturen (1500 bis 2500° C) erhält man grauen Kohlenstoff, der immer mehr die Eigenschaften des Graphits annimmt (Retortengraphit, künstlicher Graphit). In der Übersicht (Tab. 16) sind die wichtigsten graphitähnlichen Formen des Kohlenstoffs und deren Gewinnung und Verwendung zusammengestellt.

6. Adsorption; aktive Kohle. Die bei niederen Temperaturen entstehenden Graphitarten (Holzkohle, Ruß und Tierkohle) sind sehr lockere, poröse Stoffe. Holzkohle schwimmt auf Wasser und taucht dabei nur wenig ein.

Versuch 37: Wir legen ein walnußgroßes Stück Holzkohle, das zum Untersinken beschwert worden ist, in ein mit Wasser gefülltes Becherglas und erhitzen. Aus der Kohle entweicht eine Zeitlang Luft in zahlreichen kleinen Bläschen. Danach bleibt die Holzkohle auch unbelastet unter Wasser liegen.

Die poröse Holzkohle besteht aus einem Kohlenstoffgerüst, in dessen Innern sich zahlreiche untereinander verbundene Hohlräume befinden. Beim Erwärmen entweicht die Luft, und das Wasser dringt in die Kanäle und Hohlräume ein. Das Volumen dieser Hohlräume nimmt von dem sichtbaren Gesamtvolumen der Holzkohle den weitaus größten Teil ein, dagegen ist der Anteil des feinverästelten Kohlenstoffgerüstes sehr klein. Dieses Gerüst besitzt daher eine sehr große Oberfläche. Sie ist die Ursache für eine wichtige physikalisch-chemische Erscheinung, die wir im folgenden Versuch beobachten wollen.

Versuch 38: Wir lösen ein Körnchen Malachitgrün von der Größe eines Stecknadelkopfes in 10 bis 15 cm^3 Wasser, schütteln die blaugrüne Lösung mit pulverisierter Holzkohle (etwa ein halber Teelöffel) und filtrieren. Das Filtrat ist farblos. Gießt man auf die im Filter zurückgebliebene Holzkohle einige Kubikzentimeter Alkohol (Brennspiritus), so erhält man ein Filtrat von intensiv grüner Färbung.

Aus den in Versuch 38 beobachteten Vorgängen erkennen wir: Die im Wasser verteilten Farbstoffmoleküle werden, wenn man die Lösung mit zerkleinerter Holzkohle schüttelt, an der Oberfläche der Holzkohle festgehalten. Der Farbstoff wird dabei chemisch nicht verändert. Er kann durch Alkohol wieder von der Kohle abgelöst werden. In gleicher Weise wie Holzkohle wirkt die ebenfalls sehr poröse Tier- und Knochenkohle.

Versuch 39a: Wir füllen einen Stehkolben (1 l) durch Luftverdrängung mit Kohlendioxyd und schütten ein halbes Reagenzglas erbsengroßer Holzkohlestücke hinein, die vorher in einem Tiegel ausgeglüht wurden. Der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein Manometer (Druckmesser) steckt (Abb. 43). Hierzu dient ein langes U-förmig gebogenes Glasrohr, das mit einer angefärbten, gesättigten Kochsalzlösung oder einige Zentimeter hoch mit Quecksilber gefüllt ist. Das Manometer zeigt nach kurzer Zeit einen Unterdruck in dem Gefäß an (etwa 4 bis 5 cm Quecksilbersäule).

Versuch 39b: Wir schütten nun die Holzkohle wieder in ein Reagenzglas und verschließen es durch einen Stopfen mit Ableitungsrohr, das in ein anderes mit Kalkwasser gefülltes Reagenzglas mündet. Die Holzkohle wird erhitzt. Es entweichen Gasbläschen, die das Kalkwasser trüben (Versuchsanordnung Abb. 31).

Die Beobachtungen von Versuch 39 zeigen: Bringt man Holzkohle in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Raum, so wird ein Teil der Gasmoleküle an der Oberfläche der Holzkohle festgehalten. Dadurch entsteht in dem Kolben ein merklicher Unterdruck (Versuch 39a). Wird die Holzkohle erwärmt, so werden die an der Oberfläche festgehaltenen Kohlendioxydmoleküle wieder frei und können durch die Trübung von Kalkwasser nachgewiesen werden (Versuch 39b).

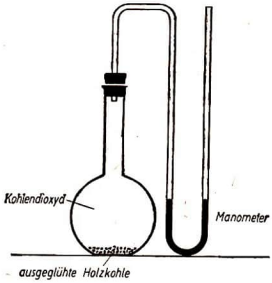


Abb. 43 *Adsorption von Kohlendioxyd durch Holzkohle*

In den mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben wird ausgeglühte Holzkohle geschüttet; der Kolben wird darauf sofort durch einen Stopfen mit einem Quecksilbermanometer verschlossen, das bald einen Unterdruck von 4 bis 5 cm Quecksilbersäule im Kolben anzeigt. Die Kohlendioxydmoleküle werden an der Oberfläche der Holzkohle festgehalten. Erwärmt man die Holzkohle, so wird das festgehaltene Kohlendioxyd wieder abgegeben.

Zur Erklärung der Beobachtungen (Versuch 38 und 39) sind in Abbildung 44 die Kohlenstoffatome eines Kohleteilchens schematisch durch schwarz ausgefüllte Kreise dargestellt. Ein Kohlenstoffatom, das sich im Innern dieses Kohlestückchens befindet, übt nach allen Seiten Anziehungskräfte auf seine Nachbaratome aus. Der Wirkungsbereich dieser Kräfte ist durch den um das Atom schraffiert gezeichneten Kreis angedeutet. Auf jedes Atom wirken von allen Seiten Anziehungskräfte ein, die den Zusammenhalt des festen Stoffes bedingen. Die Bindungskräfte derjenigen Atome, welche die Oberfläche des Kohlestückes bilden, können in den nach außen weisenden Richtungen noch wirksam sein *(Oberflächenkräfte)*. Durch die Oberflächenkräfte können andere bewegliche Atome oder Moleküle gelöster oder gasförmiger Stoffe (weiße Kreise in Abb. 44) festgehalten werden, so daß sie sich an der Oberfläche des festen Stoffes anreichern und verdichten.

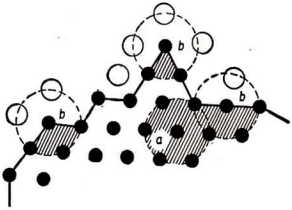


Abb. 44 *Erklärung der Adsorptionswirkung der Holzkohle*

a) Ein im Innern eines Kohlestückes befindliches Kohlenstoffatom (schwarze Kreise) übt innerhalb eines gewissen Bereiches nach allen Seiten Anziehungskräfte auf die Nachbaratome aus.

b) Die an der Oberfläche sitzenden Kohlenstoffatome können durch diese Anziehungskräfte andere Atome oder Moleküle (weiße Kreise), die in ihren Wirkungsbereich gelangen, festhalten (Oberflächenkräfte).

Man bezeichnet die Erscheinung, daß Stoffe an der Oberfläche eines anderen Stoffes physikalisch, das heißt ohne Veränderung ihrer chemischen Eigenschaften, festgehalten werden, als Adsorption.

Die Adsorptionswirkung eines festen Stoffes ist um so größer, je ausgedehnter seine Oberfläche ist. Diese ist aber um so größer, je feiner der Stoff verteilt ist.

Im allgemeinen überzieht sich die Oberfläche nur mit einer einfachen Molekülschicht *(monomolekularen Schicht)*, da dann die nach außen wirkenden Oberflächenkräfte bereits

abgesättigt sind. Die adsorbierte Stoffmenge nimmt mit der Oberfläche der Kohle zu.

Holzkohle, die infolge ihrer porösen Beschaffenheit eine große Oberfläche besitzt, wirkt vor allem auf Farbstoffe und auf viele Gase adsorbierend. Kohle mit besonders großer wirksamer Oberfläche wird Aktiv-Kohle (A-Kohle) genannt.

Die Adsorption wurde eingehend von dem sowjetischen Gelehrten Nikolai Dimitriwitsch Selinski (1861 bis 1953) untersucht. Der Ausgangspunkt seiner Forschung bestand darin, die Aktiv-Kohle als Katalysator für Reaktionen in der organisch-chemischen Industrie zu verwenden. Während des ersten Weltkrieges wurde unter Selinskis Leitung 1915 die erste Gasmaske mit Aktiv-Kohle hergestellt. In dieser Gasmaske wird die einzuatmende Luft durch ein Filter aus Aktiv-Kohle geleitet. Dabei werden bestimmte chemische Verbindungen, die dem Menschen schaden, zum Beispiel Oxyde des Stickstoffs, adsorbiert. Moderne Gasmasken enthalten außer der Aktiv-Kohle noch andere Verbindungen. Die Gasmasken haben besonders eine große Bedeutung für den Arbeitsschutz. Sie schützen das Leben unserer Werktätigen vor allem in den Betrieben und Bergwerken, in denen schädliche Gase und Dämpfe auftreten.

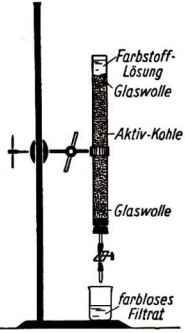


Abb. 45 *Filtration durch Aktiv-Kohle* Eine Farbstofflösung (z. B. Rotkohl- oder Lackmuslösung), die langsam durch eine Schicht von aktiver Kohle fließt, wird entfärbt, da die Farbstoffmoleküle von der Aktiv-Kohle adsorbiert werden.

Auch in der chemischen Industrie werden Aktiv-Kohlen vielseitig verwendet. Lösungen, aus denen Farbstoffe oder Verunreinigungen entfernt werden sollen, läßt man langsam durch eine Schicht von A-Kohle fließen. Auf diese Weise werden zum Beispiel braungefärbte Rohrzuckerlösungen entfärbt.

Versuch 40: Abb. 45 zeigt eine Versuchsanordnung zur Filtration durch A-Kohle. Farbstofflösungen, die durch eine Schicht A-Kohle sickern, tropfen als farblose Filtrate ab.

Die Adsorptionswirkung der Aktiv-Kohle ist gegenüber verschiedenen Stoffen verschieden stark. Daher können auch Trennungen mit Hilfe von A-Kohle ausgeführt werden.

Versuch 41: Abb. 46a und b zeigen als Beispiel eine Versuchsanordnung, mit der aus einem Gasgemisch (Leuchtgas-Benzol-Gemisch) der eine Bestandteil (Benzol) abgetrennt werden kann.

Das Verfahren, nach dem Gasgemische durch Aktiv-Kohle getrennt werden können, wird vielfach in der Treibstoffindustrie und bei der Benzolgewinnung verwendet.

In der medizinischen Praxis dient Aktiv-Kohle zur Adsorption von Giftstoffen bei der Wundbehandlung und bei Darm- und Mageninfektionen. Infolge der Oberflächenkräfte sind Aktiv-Kohlen auch häufig als Katalysator wirksam.

§ 20 Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd

1. Die Ermittlung der Formel des Kohlendioxyds. Wird Kohlenstoff, zum Beispiel Holzkohle, an der Luft oder in reinem Sauerstoff erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt zu einem gasförmigen Oxyd, das Kohlendioxyd genannt wird. Aus dem einfachen Verbrennungsversuch kann nur die qualitative Zusammensetzung der ent-

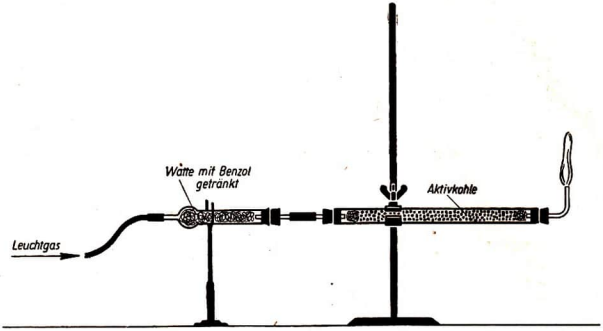


Abb. 46a *Adsorption von Benzoldampf durch Aktiv-Kohle*
Ein Gemisch von Leuchtgas und Benzoldampf wird durch eine Schicht aktiver Kohle geleitet und beim Austritt aus dem Kohlerohr entzündet. Die Flamme rußt nicht, da der Benzoldampf von der Aktiv-Kohle adsorbiert wird. Sobald die Kohle mit Benzoldampf gesättigt ist, hört die Adsorption auf. Die Gasflamme beginnt infolge ihres Benzolgehaltes zu rußen.

stehenden Kohlenstoffverbindung gefolgert werden. Um die Formel dieser Verbindung zu ermitteln, untersuchen wir die Volumenverhältnisse bei der Verbrennung des Kohlenstoffs in reinem Sauerstoff.

Versuch 42: Die Versuchsanordnung ist in Abb. 47 dargestellt. Die linke Gasmeßglocke enthält eine bestimmte Menge (500 cm³) Sauerstoff und ist mit einem Glührohr aus schwerschmelzbarem Glas verbunden, in dem 0,2 bis 0,3 g Kohlenstoff (körnige Holz- und Aktiv-Kohle) in einem durchglühten Drahtnetz eingewickelt sind. An das andere Ende der Röhre ist eine gleich große Meßglocke angeschlossen, die vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Als Sperrflüssigkeit dient in beiden Gefäßen gesättigte Kochsalzlösung. Das Rohr wird mit dem Brenner stark erhitzt. Wenn die Kohle zu glühen beginnt, wird der Sauerstoff durch die Röhre geleitet, indem man die linke Glocke langsam senkt, während die rechte gleichzeitig gehoben wird. Das Gas wird in der gleichen Weise wieder in die linke Glocke zurückgeführt. Der Kohlenstoff verbrennt in dem Sauerstoffstrom mit heller Glut zu Kohlendioxyd. Wenn die Apparatur abgekühlt ist, wird die Menge des gebildeten Oxyds abgelesen (gleicher Flüssigkeitsstand in Glocke und Zylinder). Wir finden, daß das Endvolumen Kohlendioxyd ebenso groß ist wie das Ausgangsvolumen Sauerstoff.

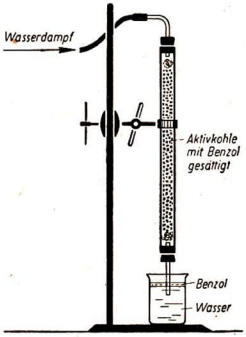


Abb. 46b Wird Wasserdampf durch die mit Benzol gesättigte Aktiv-Kohle geleitet, so wird das adsorbierte Benzol von der Oberfläche der Kohle abgetrennt. Das spezifisch leichtere Benzol schwimmt auf der Wasseroberfläche des Becherglases.

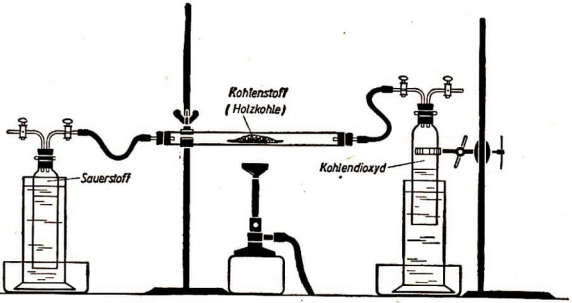


Abb. 47 *Quantitative Verbrennung von Kohlenstoff in reinem Sauerstoff*
Das in die linke Gasmeßglocke eingefüllte Volumen Sauerstoff wird über erhitzten Kohlenstoff geleitet, der dabei zu Kohlendioxyd verbrennt. Das gebildete Kohlendioxyd wird zunächst in der rechten Meßglocke aufgefangen und dann in die linke Glocke zurückgedrückt. Nach der Abkühlung der Versuchsanordnung findet man: Das Endvolumen Kohlendioxyd ist gleich dem Ausgangsvolumen Sauerstoff.

Die in Versuch 42 durchgeführte Messung zeigt: Bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff entsteht für jeden Raumteil Sauerstoff, der sich mit dem Kohlenstoff verbindet, ein gleich großer Raumteil Kohlendioxyd.

Wir werten dieses Ergebnis mit Hilfe des Satzes von Avogadro aus [§ 5, (9)]. Da die beiden gleichen Raumteile Kohlendioxyd und Sauerstoff bei gleichem Druck und gleicher Temperatur beobachtet wurden, ist in beiden die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, die wir mit n bezeichnen. Sauerstoff besteht aus zweiatomigen Molekülen O_2 [§ 6, (6)]. Aus n Molekülen O_2 werden bei der Verbrennung n Moleküle der Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung gebildet. In jedes Molekül dieser Verbindung ist also ein Sauerstoffmolekül eingetreten, das heißt, in jedem Molekül Kohlendioxyd sind zwei Atome Sauerstoff gebunden. Die Formel des Kohlendioxyds lautet also C_xO_2.

Die noch unbekannte Anzahl x der Kohlenstoffatome je Molekül Kohlendioxyd ergibt sich aus dem Molekulargewicht der Verbindung. Wir bestimmen das Litergewicht des Kohlendioxyds nach dem in § 7, (5) beschriebenen Verfahren. 1 l Kohlendioxyd wiegt bei 0° C und 760 Torr 1,977 g. Daraus folgt für das Molekulargewicht der Wert $1{,}977 \cdot 22{,}4 \approx 44$ [§ 7, (4)]. In einem Mol oder 44 g Kohlendioxyd sind x Grammatome Kohlenstoff und zwei Grammatome Sauerstoff enthalten. Ein Grammatom Kohlenstoff sind 12 g Kohlenstoff, ein Grammatom Sauerstoff sind 16 g Sauerstoff. Es gilt also die Gleichung:

$$x \cdot 12\,\text{g} + 2 \cdot 16\,\text{g} = 44\,\text{g}.$$

Daraus folgt $x = 1$. In einem Mol Kohlendioxyd ist ein Grammatom Kohlenstoff, in einem Molekül Kohlendioxyd also ein Atom Kohlenstoff enthalten. Die Formel des Kohlendioxyds ist demnach CO_2. Die Verbrennungsgleichung lautet:

$$\underset{1\,\text{Rt}}{C} + O_2 \longrightarrow \underset{1\,\text{Rt}}{CO_2}.$$

2. Analytischer Nachweis von Kohlendioxyd.

Versuch 43: Wir leiten einige Kubikzentimeter des in Versuch 42 entstandenen Kohlendioxyds aus der Meßglocke durch je ein Reagenzglas mit Kalkwasser (gelöstes Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$) und Barytwasser (gelöstes Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2$). Beide Flüssigkeiten werden durch ausgefälltes schwerlösliches Calciumcarbonat ($CaCO_3$) oder Bariumcarbonat ($BaCO_3$) getrübt.

Kohlendioxyd erzeugt in Lösungen von Calciumhydroxyd und Bariumhydroxyd *(Kalkwasser)* bzw. *(Barytwasser)* Niederschläge von schwerlöslichem Carbonat:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O,$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O.$$

Kalkwasser und Barytwasser dienen deshalb zum analytischen Nachweis von Kohlendioxyd.

3. Die Dichte des Kohlendioxyds. Im Laboratorium wird Kohlendioxyd, falls es nicht in einer Stahlflasche zur Verfügung steht, meist durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor im Kippschen Apparat oder in einem einfachen Gasentwickler (Kolben mit Tropftrichter und Ableitungsrohr) dargestellt. Das Kohlendioxyd besitzt eine wesentlich größere Wichte als die Luft: 1 l Luft wiegt 1,293 g, 1 l Kohlendioxyd wiegt 1,977 g bei 0° C und 760 Torr. Kohlendioxyd kann deshalb durch Luftverdrängung in offene, aufrecht stehende Gefäße eingefüllt werden.

Versuch 44a: Wir leiten Kohlendioxyd in ein Gefäß, dessen Luft mit Zigarettenrauch vermengt ist. Wir erkennen, daß die leichtere Luft durch das schwerere Kohlendioxyd verdrängt wird.

Versuch 44b: Eine brennende Kerze erlischt sofort, wenn sie in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Gefäß gesenkt wird.

Versuch 44c: Das schwerere Kohlendioxydgas kann aus einem Gefäß wie eine Flüssigkeit ausgegossen und in andere Gefäße umgefüllt werden. Mit einer an einem Draht befestigten brennenden Kerze, die in das Gefäß eingeführt wird, kann man erkennen, wie weit der Behälter mit Kohlendioxyd gefüllt ist.

Ein Kohlendioxydstrom kann infolge des großen Dichteunterschiedes der beiden Gase Luft und Kohlendioxyd sichtbar gemacht werden.

Versuch 45: Wir füllen einen einseitig geschlossenen Pappzylinder mit Kohlendioxyd und halten ihn in den Lichtkegel einer Bogenlampe vor einem weißen Schirm. Wird die Öffnung des Zylinders nach unten gekehrt, so sieht man das ausströmende Kohlendioxyd im Schattenbild als Schlieren herabsinken.

4. Löslichkeit des Kohlendioxyds. Kohlendioxyd ist in merklichen Mengen in Wasser löslich. Bei Zimmertemperatur und normalem Druck wird etwa 1 Rt CO_2 von 1 Rt Wasser aufgenommen. Die Lösung reagiert schwach sauer. Bei quantitativen Versuchen wird Kohlendioxyd deswegen nicht über Wasser, sondern über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen (vgl. Versuch 42), da diese nur unbedeutende Mengen des Gases löst.

5. Vorkommen des Kohlendioxyds.

Versuch 46a: Läßt man Kalk- oder Barytwasser offen an der Luft stehen, so bildet sich mit der Zeit eine dünne weiße Haut von Calciumcarbonat beziehungsweise Bariumcarbonat.

Versuch 46b: Bläst man die ausgeatmete Luft mit einem Glasrohr durch Kalk- oder Barytwasser, so tritt eine schnelle Trübung ein.

In der atmosphärischen Luft befinden sich 0,3 bis 0,4 l Kohlendioxyd in 1 m^3 Luft, also 0,03 bis 0,04 Vol.-%. Die ausgeatmete Luft enthält im Durchschnitt 4,5 Vol.-% Kohlendioxyd. Außerdem kommt Kohlendioxyd im Wasser vieler Mineralquellen gelöst vor (Sauerbrunnen, Sprudel). Geringe Mengen sind in jedem natürlichen Wasser enthalten. In der Nähe von Vulkanen entweichen oft beträchtliche Mengen des Gases aus dem Erdboden (Trier, Hundsgrotte bei Neapel). Außer bei der Atmung entsteht Kohlendioxyd auch bei der Verwesung von Organismen unter Einwirkung des Luftsauerstoffs und bei Gärungsvorgängen. Infolge seiner großen Dichte sammelt es sich dabei am Boden tiefliegender Räume (Keller, Schächte, Brunnen) an. Man darf solche gefährdeten Räume erst betreten, wenn man die Höhe der Kohlendioxydschicht zum Beispiel mit einer brennenden Kerze festgestellt hat. Außerdem wird in der Unfallverhütungsvorschrift verlangt, daß auch bei nachgewiesener Abwesenheit von Kohlendioxyd Brunnenschachtarbeiten von mindestens zwei Personen durchgeführt werden müssen, damit bei plötzlichem Einbruch dieses Gases sofortige Hilfe möglich ist.

Kohlendioxyd hat einen schwach säuerlichen Geschmack. In geringer Konzentration ist es nicht giftig. Für den Menschen ist der Aufenthalt in Räumen, deren Luft mehr als 5% Kohlendioxyd enthält, bereits nach kurzer Zeit gesundheitsschädlich. Deshalb müssen Räume, in denen sich Menschen aufhalten, zum Beispiel Klassenzimmer, Arbeits- und Versammlungsräume, gut gelüftet werden.

5. Industrielle Gewinnung und Verwendung des Kohlendioxyds. Für industrielle Zwecke kann Kohlendioxyd aus den Verbrennungsgasen von Koks gewonnen werden. Beim Kalkbrennen entstehen als Nebenprodukt beträchtliche Mengen Kohlendioxyd. Es wird besonders in den Zuckerfabriken und bei der Produktion von Soda und Düngemitteln verbraucht.

Die kritische Temperatur des Kohlendioxyds liegt bei + 31,3° C [§ 12, (1)]. Es kann daher leicht verflüssigt werden. Bei 20° C verdichtet es sich unter einem Druck von 56,5 Atm zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Das verflüssigte Gas kommt in Stahlflaschen zum Versand, die an der Schutzkappe und am Flaschenhals einen grauen Farbanstrich besitzen. Flüssiges Kohlendioxyd wird bei der Mineralwasserfabrikation, zum Betrieb von Bierdruckapparaten und Kältemaschinen, für medizinische Bäder und für Feuerlöschzwecke verwendet.

6. Festes Kohlendioxyd. Wird das Ventil einer aufrecht stehenden, mit Kohlendioxyd gefüllten Stahlflasche geöffnet, so entströmt das Kohlendioxyd gasförmig. Wird die Flasche aber mit der Öffnung nach unten gelagert, so fließt das flüssige Kohlendioxyd aus.

Versuch 47: Wir legen eine mit Kohlendioxyd gefüllte Stahlflasche so auf den Tisch, daß das Ventil über die Tischkante ragt und der Boden der Flasche etwa 20cm höher liegt als das Ventil. Um die Öffnung (ohne Reduzierventil) binden wir einen Beutel aus Baumwollstoff fest (Abb. 48).

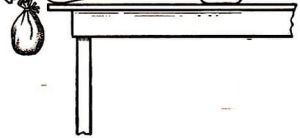


Abb. 48 *Darstellung von festem Kohlendioxyd*
Mit lautem Zischen und unter Nebelbildung strömt das Kohlendioxyd aus der schräg gelagerten, weit geöffneten Stahlflasche durch den Beutel, in dem es zu Kohlendioxydschnee erstarrt.

Das Ventil, das zum Fußboden hin gerichtet wird, wird vollständig aufgedreht. Mit lautem Geräusch und unter Nebelbildung strömt das Kohlendioxyd durch den Beutel, der prall aufgeblasen wird und bereift. Ein Teil des ausfließenden Kohlendioxyds verdampft sehr schnell. Dadurch kühlt der Rest so stark ab, daß er zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Wir schließen das Ventil fest, wenn sich genügend Kohlendioxydschnee gebildet hat. Der Beutel wird abgebunden und umgestülpt. Das feste Kohlendioxyd wird in einer Schale gesammelt.

Wird verflüssigtes Kohlendioxyd stark abgekühlt, indem man es zum Beispiel schnell verdampfen läßt, so erstarrt es zu einem weißen Pulver, dem sogenannten *Kohlensäureschnee*. Man darf den Kohlensäureschnee nicht zwischen den Fingern zusammendrücken, weil dadurch Erfrierungen der Haut verursacht werden können. Mit Kohlendioxydschnee darf nicht geworfen werden, da er sehr gefährlich für die Augen ist.

Versuch 48: Wir legen etwas Kohlendioxydschnee in eine mit Wasser gefüllte Schale. Der Schnee schwimmt auf der Wasseroberfläche. Zwischen dem Wasser und dem verdampfenden Schnee bildet sich eine Gasschicht. Wir drücken den Schnee mit einem Sieblöffel (Kaffeesieb) in das Wasser hinein. Wir beobachten eine schnelle Vergasung des festen Kohlendioxyds.

Versuch 49: Wir lassen ein walnußgroßes Stück Kohlendioxydschnee in eine Spritzflasche fallen, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist und verschließen das Blasrohr mit dem Finger. Das durch die Verdampfung entstehende Kohlendioxyd drückt einen kräftigen Wasserstrahl aus dem Spritzrohr.

Vermischt man Kohlendioxydschnee mit Brennspiritus oder Äther, so erhält man eine Kältemischung von etwa — 80° C.

Versuch 50: Wir verrühren Kohlendioxydschnee mit Brennspiritus oder Äther in einer Porzellanschale zu einem dicken Brei und tauchen ein kurzes Stück eines weichen Gummischlauches, der an einem Holzstab befestigt ist, in die Kältemischung. Nach zwei bis drei Minuten ist der elastische Gummi steinhart und so spröde geworden, daß er bei einem leichten Schlag mit dem Hammer in viele Stücke zerspringt.

Versuch 51: Wir gießen in die Kältemischung einige Kubikzentimeter Quecksilber (Erstarrungspunkt — 38,8° C) und tauchen einen Draht, dessen Ende zu einer kreisförmigen Schlinge gebogen ist, in das Quecksilber. Das Metall wird nach kurzer Zeit fest und läßt sich an dem Draht aus der Kältemischung herausheben. Wir tauchen den Draht mit dem erstarrten Quecksilber in ein kleines mit Wasser gefülltes Becherglas. Das feste Quecksilber umgibt sich zunächst mit einer Eiskruste, aus der nach einiger Zeit das wieder flüssig gewordene Metall herausfließt.

Festes Kohlendioxyd sublimiert bei gewöhnlichem Druck bei — 78,5° C. Unter einem Druck von 5 Atm schmilzt es bei — 56,7° C. Bei Drucken unterhalb 5 Atm gelingt es nicht, das feste Kohlendioxyd zu schmelzen.

Festes gepreßtes Kohlendioxyd findet als *Trockeneis* Verwendung. Seine Kälteleistung ist etwa doppelt so groß wie die der gleichen Gewichtsmenge Wassereis. Da es keinen Schmelzrückstand hinterläßt, dient es vorzugsweise zur Transportkühlung von Nahrungsmitteln, besonders von Fischen, wobei sich außerdem die fäulnisverhindernde Wirkung des Kohlendioxyds vorteilhaft auswirkt.

7. Reduktion des Kohlendioxyds. In Versuch 15 [§ 13, (5)] wurden die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und die molare Bildungswärme des Kohlendioxyds bestimmt:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2; \quad Q = +\,94 \text{ kcal}.$$

Die große Bildungswärme von 94 kcal/Mol läßt bereits erkennen, daß das Kohlendioxyd eine sehr beständige Verbindung ist. Man benötigt daher starke Reduktionsmittel, um das Kohlendioxyd zu reduzieren. In Versuch 19 [§ 14, (6)] hatten wir beob-

achtet, daß gasförmiges Kohlendioxyd von Magnesium zu festem Kohlenstoff reduziert wird, und wir hatten die Wärmetönung dieser Reaktion berechnet:

$$CO_2 + 2\,Mg \longrightarrow 2\,MgO + C; \quad Q = +194\ \text{kcal}.$$

In Versuch 20 [§ 14, (7)] hatten wir ferner gesehen, daß Kohlendioxyd von hocherhitztem Kohlenstoff zu einem brennbaren sauerstoffärmeren Oxyd, dem Kohlenmonoxyd, reduziert wird.

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO.$$

Die Formel des Kohlenmonoxyds haben wir bereits aus dem Litergewicht beziehungsweise dem Molekulargewicht ermittelt.

8. Kohlenmonoxyd, Darstellung und Formel. Die Richtigkeit der Formel des Kohlenmonoxyds wird aus den Volumenverhältnissen bei der Reduktion des Kohlendioxyds durch Kohlenstoff bestätigt. Um die für die vollständige Umsetzung notwendigen hohen Temperaturen zu erzeugen, lassen wir einen elektrischen Lichtbogen zwischen Graphitelektroden in einem bestimmten Volumen Kohlendioxyd brennen.

Versuch 52: Wir leiten in eine Gasmeßglocke 50 bis 100 cm³ Kohlendioxyd. Als Sperrwasser dient eine gesättigte Kochsalzlösung. Durch den Verschlußstopfen ist außer einem Hahnrohr ein Graphitstab geführt (Abb. 49). An einem langen isolierten Draht wird ein zweiter Graphitstab leitend befestigt. Hierzu wird die Isolierung an dem Drahtende entfernt, das um den Stab gewickelt ist. Die Elektrode wird, nachdem der Zuleitungsdraht passend U-förmig gebogen worden ist, von unten her in den Gasraum eingeführt, so daß sie die andere Elektrode berührt. Zwischen beiden Graphitstäben wird nun ein Lichtbogen erzeugt. Das Gasvolumen wird vergrößert. Wenn es (nach zwei oder drei Minuten) nicht weiter zunimmt, wird der Strom abgeschaltet. Ist die Apparatur abgekühlt, so wird das Endvolumen abgelesen. Die Messung ergibt annähernd eine Verdopplung gegenüber dem Anfangsvolumen an Kohlendioxyd. Wir halten vor die Öffnung des Ableitungsrohres eine Flamme und lassen das Gas aus der Glocke ausströmen. Es verbrennt mit der für Kohlenmonoxyd charakteristischen blauen Flamme zu Kohlendioxyd. Dieses kann durch ein mit Kalkwasser ausgespültes Becherglas, das über die Kohlenmonoxydflamme gehalten wird, nachgewiesen werden.

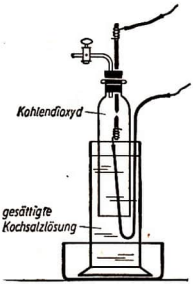


Abb. 49 *Quantitative Reduktion von Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd*

In einem abgemessenen Volumen Kohlendioxyd wird zwischen zwei Kohleelektroden ein elektrischer Lichtbogen erzeugt. Durch den hocherhitzten Kohlenstoff wird das Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd reduziert.

Ergebnis: Das Endvolumen Kohlenmonoxyd ist doppelt so groß wie das Ausgangsvolumen Kohlendioxyd.

Der im Lichtbogen hocherhitzte Kohlenstoff reduziert, wie die Beobachtungen in Versuch 52 zeigen, das Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd. Dabei werden aus 1 Rt Kohlendioxyd 2 Rt Kohlenmonoxyd gebildet. Nach dem Satz von Avogadro [§ 5, (9)] ist in dem Endvolumen Kohlenmonoxyd (2 Rt) die doppelte Zahl von Molekülen enthalten wie in dem Ausgangsvolumen Kohlendioxyd (1 Rt). Aus n Molekülen Kohlendioxyd sind also $2\,n$ Moleküle Kohlenmonoxyd entstanden. Da jedes Molekül Kohlendioxyd (CO_2) zwei Sauerstoffatome enthält, sind in n Molekülen Kohlendioxyd $2\,n$ Sauerstoffatome vorhanden. Diese verteilen sich auf $2\,n$ Moleküle Kohlenmonoxyd. Jedes Molekül Kohlenmonoxyd muß also ein Sauerstoffatom enthalten und demnach die Formel C_xO haben. Die Anzahl x der C-Atome je Molekül ergibt sich aus dem Molekulargewicht, das 28 beträgt [§ 14, (7)]. In einem Mol Kohlenmonoxyd

(d. h. in 28 g) sind x Grammatome Kohlenstoff (d. h. $x \cdot 12$ g) und ein Grammatom Sauerstoff (d. h. 16 g) enthalten. Es gilt also die Gleichung $x \cdot 12 + 16 = 28$. Daraus folgt $x = 1$. Die Formel des Kohlenmonoxyds heißt also CO.

In § 14, (8) wurde die Bildungswärme des Kohlenmonoxyds zu 26,4 kcal ermittelt. Wir hatten ferner erkannt, daß die Reduktion des Kohlendioxyds zu Kohlenmonoxyd durch Kohlenstoff ein endothermer Vorgang ist (Wärmetönung $Q = -41{,}2$ kcal). Die für den Ablauf der Reaktion notwendige Wärmemenge wird in Versuch 52 von dem elektrischen Lichtbogen geliefert. Die vollständige Umsetzungsgleichung lautet also:

$$\underset{1\ \text{Vol}}{CO_2} + C \longrightarrow \underset{2\ \text{Vol}}{2\,CO}; \quad Q = -41{,}2\ \text{kcal}.$$

Versuch 53: Wir leiten jetzt in der für Versuch 42 verwendeten Anordnung ein abgemessenes Volumen Kohlendioxyd aus einer Meßglocke durch ein Glührohr über erhitzten Kohlenstoff (zerkleinerte Holzkohle oder körnige Aktiv-Kohle) in eine zweite Glocke. Die Messung ergibt, daß das Endvolumen weniger als das Doppelte des Anfangsvolumens beträgt.

Das entstandene Gas trübt Kalkwasser. Das aufgefangene Gas enthält also außer Kohlenmonoxyd auch noch Kohlendioxyd.

Wird Kohlendioxyd über erhitzten Kohlenstoff, zum Beispiel Holzkohle oder Koks, geleitet, so entsteht, wie Versuch 53 zeigt, ein Gemisch von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd. Das bedeutet, daß die Ausgangsmenge Kohlendioxyd (im Gegensatz zu Versuch 52) nicht vollständig zu Kohlenmonoxyd reduziert wird. Bei unvollständig verlaufenden Stoffumsetzungen stellt sich, wie wir in § 18, (2) gesehen haben, ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Ausgangsstoffen (in diesem Falle CO_2 und C) und den Endstoffen (in diesem Falle CO) ein:

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO.$$

In Versuch 52 reagiert der Kohlenstoff mit dem Kohlendioxyd bei der hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens. In Versuch 53 dagegen wirkt das Kohlendioxyd auf Kohlenstoff ein, der nur auf helle Rotglut oder schwache Gelbglut erhitzt ist. Das Gleichgewicht hängt also stark von der Temperatur ab, und zwar verschiebt es sich bei hohen Temperaturen nach der Seite des Kohlenmonoxyds.

9. Das Kohlenmonoxyd-Kohlendioxyd-Gleichgewicht. Das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd, Kohlenstoff und Kohlenmonoxyd ist industriell von großer Bedeutung. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur ist deshalb genau untersucht worden.

In Tabelle 17 sind die Volumenprozente Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Die Werte sind in Abbildung 50 in ein Diagramm eingezeichnet.

Tab. 17. Vol.-% CO und CO_2 im Gleichgewicht $CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$ (bei 1 Atm Druck)

Temperatur	450° C	500° C	600° C	700° C	800° C	900° C	950° C
CO_2	98	95	77	42	10	3	1,5 Vol.-%
CO	2	5	23	58	90	97	98,5 Vol.-%

Das Gleichgewicht zwischen Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd liegt unterhalb 450° C fast nur auf der Seite des Kohlendioxyds. Mit steigender Temperatur verschiebt es sich zugunsten des Kohlenmonoxyds. Oberhalb 950° C ist nahezu nur Kohlenmonoxyd vorhanden.

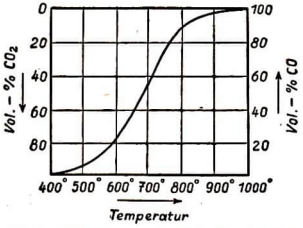


Abb. 50 *Volumenprozente des Kohlendioxyds und des Kohlenmonoxyds im Gleichgewicht $CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck (1 at.)*

Daraus ergeben sich für die Verbrennung von Kohlenstoff, zum Beispiel Koks, in Luft oder Sauerstoff (Generatorgasdarstellung, [§ 14, (9)]) einige industriell wichtige Folgerungen: Reicht die zugeführte Luft- beziehungsweise Sauerstoffmenge nicht aus, um den Koks vollständig zu Kohlendioxyd zu verbrennen, ist also Kohlenstoff im Überschuß vorhanden, so entsteht ein Gemisch von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der Anteil des Kohlendioxyds, bei hohen Temperaturen der des Kohlenmonoxyds. Die Anteile beider Gase können für jede Temperatur zwischen 400° C und 1000° C aus dem Diagramm der Abbildung 50 entnommen werden. Reicht aber die Sauerstoffmenge zur vollständigen Oxydation des Kohlenstoffs aus, ist also Luft im Überschuß vorhanden, so verbrennt der Koks restlos zu Kohlendioxyd. Ein Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd kann sich dann nicht einstellen, da in diesem Fall kein unverbundener Kohlenstoff vorhanden ist.

10. Industrielle Verwendung des Kohlenmonoxyds. Kohlenmonoxyd wird in großen Mengen im Generatorgas (Gemisch von Kohlenmonoxyd, Stickstoff und etwas Kohlendioxyd) und im Wassergas (Gemisch gleicher Raumteile Kohlenmonoxyd und Wasserstoff) industriell verwendet [§ 14, (9) (10)]. Bei der Verhüttung oxydischer Erze mit Koks, zum Beispiel bei der Roheisengewinnung im Hochofen, ist das bei der Verbrennung des Kokses entstehende Kohlenmonoxyd das Reduktionsmittel, das die Metalloxyde zu Metallen reduziert.

11. Wirkung des Kohlenmonoxyds auf den Organismus. Gelangt das Kohlenmonoxyd mit der Atemluft in die Lunge, so verbindet es sich schnell mit dem roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin. Dadurch verliert das Hämoglobin die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen. Das Kohlenmonoxyd bewirkt außerdem eine Lähmung des Atemzentrums, so daß sehr bald Erstickung eintritt, wenn nicht unmittelbare Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Zur ersten Hilfeleistung schafft man den Vergifteten sofort an die frische Luft. Dann muß schnell eine künstliche Atmung mit sauerstoffreicher Luft (Sauerstoffmaske) vorgenommen werden.

Das farblose und geruchlose Kohlenmonoxyd ist ein sehr giftiges Gas. Schon ein Gehalt von 0,2% Kohlenmonoxyd in der Atemluft ruft Besinnungslosigkeit hervor; der Gehalt von 1% führt bereits zum schnellen Tod. Durch rechtzeitige Erhöhung der Konzentration an Sauerstoff, zum Beispiel durch künstliche Atmung mit reinem Sauerstoff, kann das Kohlenmonoxyd wieder aus dem Blut entfernt werden. Zum Schutz gegen Kohlenmonoxyd müssen besondere Atemschutzmasken (Abb. 24a und 24b) verwendet werden. In den Filtern dieser Masken wird das Kohlenmonoxyd katalytisch zu

Kohlendioxyd oxydiert. Diese Geräte werden zum Beispiel von der Feuerwehr und den Grubenwehren benutzt. Es muß alles getan werden, damit das giftige Gas nicht in die Atemluft gelangen kann. Zimmeröfen müssen dicht sein und guten Zug haben. In geschlossenen Räumen dürfen keine offenen Feuer brennen. Räume, in die die Gase von Verbrennungsmotoren entweichen können, müssen gut durchlüftet sein.

12. Zusammenfassung. In der Übersicht (Tab. 18) sind die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Oxyde des Kohlenstoffs noch einmal zusammengefaßt und gegenübergestellt.

Tab. 18. **Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd**

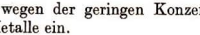
	Kohlendioxyd	Kohlenmonoxyd
Formel	CO_2	CO
Molekulargewicht	44	28
Litergewicht	1,977 g/l	1,25 g/l
Farbe und Geruch	Farblos, schwach säuerlicher Geschmack	Farblos, geruch- und geschmacklos
Löslichkeit in Wasser	88 Rt CO_2 in 100 Rt Wasser bei 20° C und 760 Torr. Lösung reagiert schwach sauer	2,3 Rt in 100 Rt Wasser bei 20° C und 760 Torr
Kritische Temperatur	+ 31,3° C (760 Torr) Kann bei Zimmertemperatur verflüssigt werden	— 140,2° C (760 Torr) Kann bei Zimmertemperatur nicht verflüssigt werden
Wirkung auf den Organismus	In geringer Konzentration nicht giftig, in größeren Konzentrationen Erstickung	Sehr giftig; Lähmung des Atemzentrums und Bildung von Kohlenoxydhämoglobin; bei einem Gehalt von 1% CO in der Atemluft tödlich
Brennbarkeit	Nicht brennbar; erstickt Flammen	Entzündet sich an der Luft bei 700° C und verbrennt mit blauer Flamme zu CO_2: $CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$; ($Q = +67{,}6$ kcal)
Darstellung	Durch Verbrennen von Kohlenstoff bei Sauerstoffüberschuß: $C + O_2 \rightarrow CO_2$; ($Q = +94$ kcal)	Durch Verbrennen von Kohlenstoff bei Kohlenstoffüberschuß, Temperatur über 950° C: $2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO$; ($Q = +2 \cdot 26{,}4$ kcal)
	$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$; ($Q = \mp 41{,}2$ kcal)	

§ 21 Die Kohlensäure und ihre Salze

1. Bildung und Eigenschaften der Kohlensäure. Eine wäßrige Lösung von Kohlendioxyd, zum Beispiel Selterswasser, ruft eine schwache Rötung des violetten Lackmusfarbstoffes hervor. Ein Teil des gelösten Kohlendioxyds verbindet sich mit dem Wasser chemisch zu Kohlensäure (H_2CO_3). Kohlendioxyd ist also das Anhydrid der Kohlensäure.

Versuch 54: Wir versetzen eine Lösung von Kohlendioxyd in Wasser mit Lackmusfarbstoff und erhitzen die schwach rot gefärbte Flüssigkeit zum Sieden. Nach einigen Minuten kehrt die violette Farbe des Lackmusfarbstoffes zurück. Das entweichende Kohlendioxyd kann durch Kalkwasser nachgewiesen werden.

Beim Erhitzen zerfällt die Kohlensäure, wie Versuch 54 zeigt, in ihr Anhydrid und Wasser. Dabei entweicht das Kohlendioxyd, da die Löslichkeit des Gases in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Die Umsetzung zwischen Kohlendioxyd und Wasser ist also ein umkehrbarer Vorgang und führt infolgedessen zu einem Gleichgewicht:



$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Das chemische Gleichgewicht liegt zugunsten der linken Seite. Nur etwa 0,1% des in dem Wasser enthaltenen Kohlendioxyds ist als Kohlensäure chemisch gebunden.

Die Kohlensäure wirkt wegen der geringen Konzentration nur unter bestimmten Versuchsbedingungen auf Metalle ein.

Versuch 55: Wir leiten Kohlendioxyd durch eine Waschflasche, in der 1 g Magnesiumpulver in Wasser aufgeschlämmt ist. Das abströmende Gas geht durch eine weitere Waschflasche, die fast vollständig mit verdünnter Natronlauge gefüllt ist (Abb. 51). Das aus der zweiten Waschflasche austretende Gas wird pneumatisch in einem Reagenzglas aufgefangen. Wenn das Wasser der ersten Flasche mit Kohlendioxyd gesättigt ist, tritt eine schwache Gasentwicklung in der Magnesiumaufschlämmung ein. Die durch die zweite Waschflasche gehenden Gasblasen sind beim Eintritt in die Lauge größer als beim Austritt. Das in den Blasen enthaltene Kohlendioxyd wird von der Lauge gebunden. Das Reagenzglas ist nach einigen Minuten mit einem Gas gefüllt, das sich entzünden läßt. Es verbrennt mit nahezu farbloser Flamme, wobei an der Wand des Glases ein Wasserbeschlag entsteht. In dem Reagenzglas hatte sich Wasserstoff angesammelt.

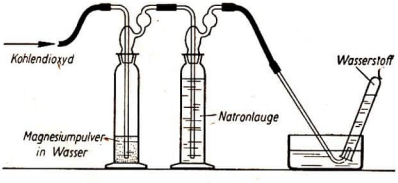
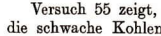


Abb. 51 *Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesium*
Ein langsamer Kohlendioxydstrom wird durch eine Aufschlämmung von Magnesiumpulver in Wasser geleitet. Die in der linken Waschflasche entstehende Kohlensäure löst das Magnesiumpulver unter Wasserstoffentwicklung auf. Der Wasserstoff wird in einem Reagenzglas pneumatisch aufgefangen, nachdem das nichtgelöste Kohlendioxyd in der rechten Waschflasche durch Natronlauge gebunden und dadurch von dem Wasserstoff abgetrennt worden ist.

Versuch 55 zeigt, daß auch die schwache Kohlensäure auf Magnesium unter Wasserstoffentwicklung einwirkt:



$$H_2CO_3 + Mg \longrightarrow MgCO_3 + H_2\uparrow.$$

2. Carbonate. Die Salze der Kohlensäure, die Carbonate, entstehen durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Basen.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Calciumhydroxyd (Kalkwasser) oder Bariumhydroxyd (Barytwasser) entstehen schwerlösliche Niederschläge von Cal-

ciumcarbonat beziehungsweise Bariumcarbonat, die wir als Nachweismittel für Kohlendioxyd kennen [§ 20, (2)].

Versuch 56a: Wir leiten Kohlendioxyd durch konzentrierte (40%ige) Natronlauge. Nach kurzer Zeit entsteht eine Ausfällung von festem Natriumcarbonat:

$$2\,NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \downarrow + H_2O.$$

Versuch 56b: Wir trennen den Niederschlag von der Flüssigkeit, indem wir vorsichtig abgießen *(dekantieren)* oder durch einen Glasfilter absaugen. Wir trocknen den Niederschlag und prüfen die Löslichkeit in Wasser. Das abgeschiedene Salz löst sich leicht in Wasser auf.

Kohlendioxyd wird, wie Versuch 56 zeigt, von Natronlauge unter Bildung von Natriumcarbonat aufgelöst. Auch festes Natriumhydroxyd *(Ätznatron)* und Kaliumhydroxyd *(Ätzkali)* binden Kohlendioxyd unter Bildung von Natriumcarbonat beziehungsweise Kaliumcarbonat. Man kann daher Kohlendioxyd mit Hilfe von Natrium- oder Kaliumhydroxyd aus einem Gemisch von anderen Gasen abtrennen.

Die Carbonate der Alkalimetalle (Natrium und Kalium) und das Ammoniumcarbonat ($(NH_4)_2\,CO_3$) sind leicht in Wasser löslich. Die Carbonate der übrigen Metalle sind schwer löslich.

3. Hydrogencarbonate.

Versuch 57a: Wir verdünnen 25 cm³ Kalkwasser mit der gleichen Menge destillierten Wassers und leiten durch die Lösung einen langsamen Strom von Kohlendioxyd. Es entsteht zunächst ein flockiger Niederschlag von Calciumcarbonat ($CaCO_3$), der sich jedoch bei weiterem Einleiten von Kohlendioxyd wieder auflöst.

Versuch 57b: Einige Kubikzentimeter der klaren Flüssigkeit werden im Reagenzglas erhitzt. Es entweichen Gasbläschen (CO_2), und es setzt sich ein feinpulvriger Niederschlag von Calciumcarbonat ab. Der gleiche Niederschlag entsteht ebenfalls, wenn man die klare Lösung an der Luft eindunsten läßt.

Wir erkennen aus Versuch 57a, daß frisch aus einer Lösung ausgefälltes Calciumcarbonat durch weitere Zufuhr von Kohlendioxyd in eine lösliche Verbindung übergeführt wird. Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Calciumcarbonat entsteht das wasserlösliche Calciumhydrogencarbonat $Ca(HCO_3)_2$.

Beim Erhitzen der Lösung (Versuch 57b) geht das Calciumhydrogencarbonat unter Abgabe von Kohlendioxyd in das schwerlösliche Calciumcarbonat über, das als Niederschlag abgeschieden wird. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur.

$$\underset{\text{schwer-löslich}}{\textit{(Calciumcarbonat)}\ CaCO_3} + CO_2 + H_2O \underset{\text{Erhitzen Eindunsten}}{\overset{\text{in der Kälte}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{leicht-löslich}}{Ca(HCO_3)_2}\ \textit{(Calciumhydrogencarbonat).}$$

Versuch 58: 5 bis 10 g feingepulverter Marmor ($CaCO_3$) werden mit etwa 50 cm³ Kohlensäure in Form von Selterswasser übergossen. Wir lassen das Ganze unter mehrmaligem Umrühren 15 bis 20 Minuten stehen, filtrieren und erhitzen einige Kubikzentimeter des Filtrats im Reagenzglas. Aus der Flüssigkeit wird feinpulvriges Calciumcarbonat abgeschieden.

Versuch 58 zeigt: Auch Marmor wird, ebenso wie das frisch ausgefällte Calciumcarbonat (bei Versuch 57a), von Kohlensäure zu Calciumhydrogencarbonat aufgelöst. Dieses wird beim Erhitzen wieder in das schwerlösliche Calciumcarbonat zurückverwandelt.

Versuch 59a: Kohlendioxyd wird in eine gesättigte Lösung von Natriumcarbonat (Na_2CO_3) eingeleitet. Nach längerem Durchgang von Kohlendioxyd setzen sich Kristalle von Natriumhydrogencarbonat ab.

Versuch 59b: Wir schütten festes Natriumcarbonat *(Kristallsoda)* in einen Stehkolben (1 l), so daß der Boden mit einer etwa 1 cm hohen Schicht des Salzes bedeckt ist, und füllen das Gefäß durch Luftverdrängung mit Kohlendioxyd. Der Kolben wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dem ein Manometer steckt (Versuchsanordnung wie in Abb. 43; als Manometerflüssigkeit dient angefärbte gesättigte Kochsalzlösung). Nach kurzer Zeit zeigt das Manometer einen Unterdruck in dem Kolben an. Die Kristallsoda hat sich mit einem Teil des Kohlendioxyds zu Natriumhydrogencarbonat verbunden.

Die Versuche 59a und b zeigen: Natriumcarbonat setzt sich in wäßriger Lösung und in festem, kristallisiertem Zustand mit Kohlensäure oder Kohlendioxyd unter Bildung von Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) um. Natriumhydrogencarbonat ist weniger leicht in Wasser löslich als Natriumcarbonat.

Versuch 60: Einige Kristalle Natriumhydrogencarbonat werden in einem Reagenzglas erhitzt, von dem ein Ableitungsrohr in ein anderes Reagenzglas mit Kalkwasser führt. In dem kühleren Teil des Glases setzen sich Wassertröpfchen ab. Aus dem Ableitungsrohr entweicht Kohlendioxyd, das an der Trübung des Kalkwassers erkannt wird.

Auch eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat geht beim Sieden unter Abgabe von Kohlendioxyd in eine Lösung von Natriumcarbonat über.

Aus den letzten Versuchen folgt, daß die Bildung von Natriumhydrogencarbonat und Kohlensäure ebenfalls ein umkehrbarer Vorgang ist:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{\text{in der Hitze}}{\overset{\text{in der Kälte}}{\rightleftharpoons}} 2\,NaHCO_3.$$

Zum Unterschied von den Hydrogencarbonaten bezeichnet man die Salze der Kohlensäure, bei denen beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind, als normale Carbonate.

4. Zusammenfassung.

Die Kohlensäure H_2CO_3 ist eine schwache Säure, die nur in sehr geringer Konzentration in wäßriger Lösung existiert. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, die normalen Carbonate und die Hydrogencarbonate, je nachdem der Säurewasserstoff vollständig oder nur zum Teil durch das Metall ersetzt ist.

Die normalen Carbonate entstehen durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf feste oder in Wasser gelöste Basen.

Die Hydrogencarbonate erhält man durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrigen Lösungen der normalen Carbonate. Beim Erhitzen gehen umgekehrt die Hydrogencarbonate unter Abgabe von Kohlendioxyd und Bildung von Wasser in die normalen Carbonate über.

Von den normalen Carbonaten sind nur die Alkalicarbonate leicht in Wasser löslich, die übrigen sind schwer löslich. Die Hydrogencarbonate dagegen sind alle leicht in Wasser löslich; eine Ausnahme bildet das weniger leicht lösliche Natriumhydrogencarbonat.

5. Zersetzung von Carbonaten durch Säuren. Die Kohlensäure wandelt die Carbonate in Hydrogencarbonate um. Wir untersuchen nun die Einwirkung anderer Säuren auf die Salze der Kohlensäure.

Versuch 61: Wir geben einige Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure (Schwefelsäure, Essigsäure) in verschiedenen Reagenzgläsern auf kleine Mengen (etwa 1 g bzw. 3 bis 5 cm^3) verschiedener Carbonate und Hydrogencarbonate (Natriumcarbonat,

Abb. 52 *Gerät zum analytischen Nachweis kleiner Mengen Kohlendioxyd*

Das in dem linken Reagenzglas entstehende Kohlendioxyd (z.B. durch Einwirkung einer Säure auf ein Carbonat) wird durch das Ableitungsrohr in Kalkwasser ($Ca(OH)_2$) oder Barytwasser ($Ba(OH)_2$) geleitet, wo es durch die Trübung der Flüssigkeit erkannt wird.

Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Marmor, Calciumhydrogencarbonatlösung von Versuch 57a). In allen Fällen wird aus den festen oder gelösten Salzen unter Aufschäumen ein Gas entwickelt, das durch die Trübung von Kalkwasser als Kohlendioxyd erkannt wird.

Beispiele: $Na_2CO_3 + 2\,HCl \rightarrow 2\,NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

Für diese Versuchsreihe verwenden wir die in Abb. 52 dargestellte Versuchsanordnung, mit der auch kleine Mengen Kohlendioxyd nachgewiesen werden können.

Die Reaktionen der Versuche 61 zeigen: Die Kohlensäure wird von den meisten anderen Säuren aus ihren Salzen verdrängt. Die Kohlensäure ist eine leichtflüchtige Säure. Die freie Kohlensäure zerfällt, da sie nur in sehr geringer Konzentration existenzfähig ist, in Wasser und Kohlendioxyd, das aus der Lösung entweicht, sobald die Löslichkeit des Kohlendioxyds überschritten ist.

Die Entwicklung von Kohlendioxyd aus Carbonaten und Hydrogencarbonaten durch Zugabe anderer Säuren dient als analytischer Nachweis für die Salze der Kohlensäure. Man prüft einen Stoff, zum Beispiel ein Mineral, Gestein oder eine Bodenprobe, indem man ihn in dem Gerät der Abbildung 52 mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die Trübung von Kalkwasser zeigt die Anwesenheit von Carbonaten an.

Zusammenfassung: **Die leichtflüchtige Kohlensäure wird von den meisten Säuren aus ihren Salzen verdrängt, wobei sie gleichzeitig in Wasser und Kohlendioxyd zerfällt. Alle Carbonate und Hydrogencarbonate werden daher durch diese Säuren unter Kohlendioxydentwicklung zersetzt und in die Salze dieser Säuren umgewandelt.**

6. Thermische Zersetzung (Hitzespaltung) der Carbonate. Wir untersuchen das Verhalten der Carbonate bei höheren Temperaturen.

Versuch 62: Wir erhitzen eine kleine Menge (etwa 0,5 g) Magnesiumcarbonat in einem verschlossenen, schwerschmelzbaren Reagenzglas, dessen Ableitungsrohr in Kalkwasser eintaucht. Das Kalkwasser wird von den hindurchgehenden Gasblasen stark getrübt.

Der Glührückstand des Magnesiumcarbonats wird von verdünnter Salzsäure ohne Gasentwicklung gelöst. Eine Probe des nichterhitzten Salzes dagegen ergibt eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung.

Versuch 63: Wir führen den gleichen Versuch mit einer Probe von wasserfreiem Natriumcarbonat aus. Es findet keine Kohlendioxydabgabe statt. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt das geglühte Salz ebenso wie das nichterhitzte Kohlendioxyd.

Magnesiumcarbonat wird beim Glühen unter Abgabe von Kohlendioxyd in Magnesiumoxyd umgewandelt:

$$MgCO_3 \xrightarrow{\text{Glühen}} MgO + CO_2\uparrow.$$

Der Glührückstand, das Magnesiumoxyd, löst sich in Salzsäure im Gegensatz zu dem ursprünglichen Magnesiumcarbonat ohne Gasentwicklung zu Magnesiumchlorid ($MgO + 2\,HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$).

Natriumcarbonat wird in der Glühhitze nicht zersetzt.

Wir führen die Hitzespaltung des Magnesiumcarbonats noch einmal in einem abgeschlossenen Reaktionsraum aus, so daß die Zersetzungsprodukte, das abgegebene Kohlendioxyd und das Magnesiumoxyd, weiter miteinander in Berührung bleiben. Hierzu dient die in Abbildung 53 dargestellte Versuchsanordnung.

Versuch 64: In dem horizontal gehaltenen schwerschmelzbaren Reagenzglas wird etwa 1 g getrocknetes Magnesiumcarbonat durch Glühen zersetzt. Das entweichende Kohlendioxyd wird in einer Meßglocke aufgefangen. Als Sperrwasser dient eine gesättigte Kochsalzlösung. Es wird so lange erhitzt, bis das Gasvolumen in der Glocke nicht mehr zunimmt. Während des Abkühlens wird die aufgefangene Gasmenge weniger. Nach einigen Stunden ist die Glocke, wie zu Beginn des Versuchs, mit Sperrwasser gefüllt. Bei Zugabe von verdünnter Salzsäure entwickelt der geglühte und wieder abgekühlte Inhalt des Reagenzglases Kohlendioxyd.

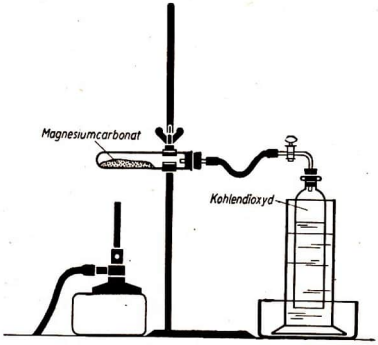


Abb. 53 *Thermische Zersetzung von Magnesiumcarbonat in einem abgeschlossenen Reaktionsraum*

Das aus dem erhitzten Magnesiumcarbonat entweichende Kohlendioxyd ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) wird in der Gasmeßglocke aufgefangen und bleibt mit dem Glührückstand (MgO) in Berührung. Während der Abkühlung verbinden sich die Zersetzungsprodukte Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd wieder zu Magnesiumcarbonat ($MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3$) (umkehrbare Reaktion).

Der Versuch 64 zeigt, daß die beim Glühen des Magnesiumcarbonats entstandenen Zersetzungsprodukte, Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd, sich in der Kälte wieder zu Magnesiumcarbonat verbinden. Die thermische Zersetzung des Magnesiumcarbonats ist eine umkehrbare Reaktion:

$$MgCO_3 \underset{\text{beim Abkühlen}}{\overset{\text{beim Glühen}}{\rightleftarrows}} MgO + CO_2.$$

Das Gleichgewicht liegt bei hohen Temperaturen zugunsten der rechten Seite, verschiebt sich aber mit abnehmender Temperatur wieder nach links. Alle Carbonate verhalten sich gleichartig, nur ist das Temperaturgebiet, in dem Kohlendioxyd abgegeben wird, bei den einzelnen Carbonaten verschieden.

Wird in der gleichen Versuchsanordnung (Abb. 53) Calciumcarbonat (z. B. Marmor) erhitzt, so ist keine Kohlendioxydentwicklung zu beobachten, da zur Hitzespaltung des

Calciumcarbonats wesentlich höhere Temperaturen erforderlich sind als zur Zersetzung des Magnesiumcarbonats. Wird Magnesiumcarbonat auf 550° C erhitzt, so beträgt der Druck des Kohlendioxyds 760 Torr. Beim Calciumcarbonat ist der Druck des Kohlendioxyds bei der gleichen Temperatur nur 0,3 Torr. Er erreicht Atmosphärendruck erst bei einer Temperatur von 900° C. Bei den Alkalicarbonaten setzt eine Kohlendioxydabspaltung erst bei Temperaturen über 1000° C (oberhalb des Schmelzpunktes dieser Salze) ein. Der Druck des Kohlendioxyds liegt selbst bei diesen hohen Temperaturen noch weit unter dem Atmosphärendruck.

Um Calciumcarbonat mit dem Bunsenbrenner auf die Zersetzungstemperatur von 900° C zu erhitzen, muß man es unmittelbar in die heiße Flamme oberhalb des grünen Kegels halten.

Versuch 65: Wir legen ein etwa walnußgroßes abgewogenes Stück Marmor auf ein passendes Tondreieck und erhitzen es mit dem Brenner zehn Minuten lang auf helle Glut. Eine erneute Wägung des durchglühten Marmorstückes ergibt eine deutliche Gewichtsabnahme, die durch die Abgabe des Kohlendioxyds verursacht wird.

Erhitzt man Marmorstücke in einem Glas- oder Porzellanrohr mit dem Bunsenbrenner, so ist infolge der niedrigen Temperatur in dem Gleichgewicht

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

noch die linke Seite begünstigt. Man kann die Hitzespaltung auch unter diesen Bedingungen beobachten, wenn man die geringe Menge des entstehenden Kohlendioxyds laufend aus dem Reaktionsraum entfernt. Dann muß sich das Gleichgewicht dauernd neu einstellen. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 54 dargestellt.

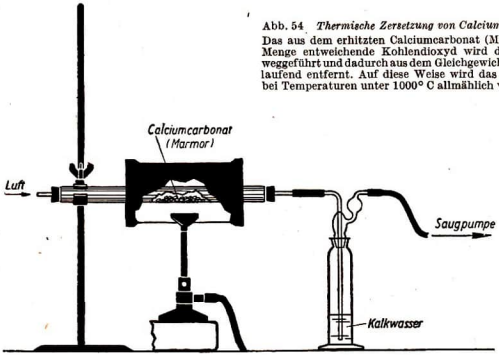


Abb. 54 *Thermische Zersetzung von Calciumcarbonat*
Das aus dem erhitzten Calciumcarbonat (Marmor) in nur geringer Menge entweichende Kohlendioxyd wird durch einen Luftstrom weggeführt und dadurch aus dem Gleichgewicht $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ laufend entfernt. Auf diese Weise wird das Calciumcarbonat auch bei Temperaturen unter 1000° C allmählich vollständig zersetzt.

Versuch 66: Wir erhitzen erbsengroße Marmorstückchen in einem Porzellanrohr und saugen einen langsamen Luftstrom hindurch. Dadurch wird das entstehende Kohlendioxyd weggeführt. In der angeschlossenen, mit Kalkwasser beschickten Waschflasche wird durch das Kohlendioxyd Calciumcarbonat ausgefällt.

Die Hitzespaltung des Calciumcarbonats wird technisch in großem Umfang durchgeführt. Das dabei entstehende Calciumoxyd, der Branntkalk, ist ein wichtiger Roh- und Hilfsstoff der chemischen Industrie.

Versuch 67a: Wir übergießen das in Versuch 65 durchglühte Marmorstück in einer Schale mit wenig Wasser. Es zerfällt unter starker Wärmeentwicklung (Wasserdampfbildung) zu einem lockeren weißen Pulver von Calciumhydroxyd.

Das Calciumoxyd (Branntkalk) verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu Calciumhydroxyd (Löschkalk):

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2; \quad Q = +15 \text{ kcal}.$$

Versuch 67b: Wir versetzen das Reaktionsprodukt mit etwa der 20fachen Menge Wasser, rühren mehrmals um und filtrieren oder lassen absetzen. Die klare Flüssigkeit rötet Phenolphthalein (basische Reaktion). Sie wird von hindurchgeblasener Atemluft getrübt.

Bei 20° C lösen sich etwa 1,3 g Calciumhydroxyd in 1000 g Wasser. Die Lösung reagiert basisch. Wir kennen sie aus vielen Versuchen als Kalkwasser.

Zusammenfassung: **Nur die Alkalicarbonate sind unzersetzt schmelzbar. Alle übrigen Carbonate werden in der Glühhitze in Kohlendioxyd und in das betreffende Metalloxyd zersetzt.**

In der Übersicht (Tab. 19) sind eine Reihe wichtiger Carbonate mit Angaben über ihre Vorkommen, ihre technische Gewinnung und ihre Verwendung zusammengestellt.

Tab. 19. Carbonate

Bezeichnung	Formel	Natürliches Vorkommen bzw. technische Darstellung	Technische Verwendung
Natriumcarbonat (Soda)	$Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ Na_2CO_3 wasserfreie oder calcinierte Soda	Technisch gewonnen aus den Rohstoffen Kochsalz (NaCl) und Kalk ($CaCO_3$) unter Zugabe von Ammoniak (NH_3), das aus dem Prozeß zurückgewonnen wird (Ammoniak-Soda-Verfahren nach Solvay)	Eines der wichtigsten Produkte der chemischen Großindustrie; gebraucht für die Glaserzeugung, zur Herstellung von Seifen und Reinigungsmitteln, zur Darstellung von Ätznatron und anderen Natriumverbindungen; in der Textilindustrie (Waschen, Bleichen, Färben der Fasern); Metallindustrie (Entschwefeln von Roheisen, Verzinnen und Vernickeln); Haushalt und Lebensmittelbetriebe; Enthärtung von Wasser
Natriumhydrogencarbonat (ältere Bezeichnung Natriumbicarbonat)	$NaHCO_3$	Technisch gewonnen als Zwischenprodukt beim Ammoniaksoda-Verfahren, oder durch Einleiten von Kohlendioxyd in gesättigte Sodalösung	Verwendet für Brausepulver, Backpulver, Feuerlöscher. Medizinisch: Zur Abstumpfung der Magensäure
Kaliumcarbonat (Pottasche)	K_2CO_3	Technisch gewonnen durch Einleiten von Kohlendioxyd in Kalilauge (Carbonisieren)	Herstellung von Schmierseife (Kaliseife) und schwerschmelzbaren Kaligläsern; Färberei, Bleicherei, Wollwäscherei

Tab. 19 (Fortsetzung)

Bezeichnung	Formel	Natürliches Vorkommen bzw. technische Darstellung	Technische Verwendung
Calcium-carbonat	$CaCO_3$	Weit verbreitet als gesteinbildendes Mineral in den Kalksteinarten Marmor und Kreide	Gewinnung von Branntkalk, Kalkmörtel und Zement; zur Glasherstellung; in der Metallurgie als Zuschlag zur Bildung leichtschmelzbarer Schlacken; Düngemittel
Magnesium-carbonat	$MgCO_3$	Natürlich vorkommend als Magnesit ($MgCO_3$) und Dolomit ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$); künstlich dargestellt als Magnesia alba ($4\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5\,H_2O$)	Verwendung von Magnesit und Dolomit zur Herstellung feuerfester Steine, zum Auskleiden der Konverter bei der Stahlerzeugung, als Rohstoff für die Gewinnung von Magnesiummetall. Magnesia alba: Als Füllstoff für Papier und Kautschuk; medizinischer Puder, Zahn- und Putzpulver
Barium-carbonat	$BaCO_3$	Natürliches Vorkommen als Witherit; künstlich hergestellt durch Einleiten von CO_2 in Lösungen von BaS	Rohstoff für die Herstellung hochwertiger Gläser (Jenaer Glas)
Zinkcarbonat	$ZnCO_3$	Natürlich vorkommend als Zinkspat oder Galmei	Wichtiges Erz für Gewinnung von Zink (Brennen des Zinkspats und Reduktion des Oxyds mit Kohle)
Eisen(II)-carbonat	$FeCO_3$	Natürlich vorkommend als Eisenspat	Wichtiges Erz für die Gewinnung von Roheisen
Mangan-carbonat	$MnCO_3$	Natürlich vorkommend als Manganspat	Darstellung von Eisen-Mangan-Legierungen (5 bis 20% Mn: Spiegeleisen; 30 bis 50% Mn: Ferromangan), die bei der Stahlgewinnung und zur Erzeugung von Manganstahl verwendet werden

§ 22 Der Kalkstein

1. Calcit und Aragonit. Das am weitesten verbreitete Salz der Kohlensäure ist das Calciumcarbonat. Die wichtigste, natürlich vorkommende Form ist der Calcit oder Kalkspat (Abb. 55a und b). Gut ausgebildete, klare und teilweise sehr große Kalkspatkristalle werden vor allem in Island gefunden.

Eine seltener vorkommende kristallisierte Form des Calciumcarbonats ist der Aragonit, der meist kleine sechsseitige Säulen bildet.

2. Kalkstein und Dolomit. Als Kalkstein faßt man alle diejenigen Gesteine zusammen, die in der Hauptsache aus dem Mineral Calcit ($CaCO_3$) bestehen. Bei den Dolomitgesteinen herrscht das Doppelsalz $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ als Gemengeteil vor. Dieses Doppelsalz wird ebenfalls als Dolomit bezeichnet. Die Kalksteine enthalten das

Calciumcarbonat in Form von Calcitkristallen. Sie entwickeln beim Übergießen mit kalter verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen Kohlendioxyd [§ 21, (5)]. Aus dem Mineral Dolomit dagegen entweicht Kohlendioxyd erst unter der Einwirkung von konzentrierter oder heißer Salzsäure. Das Gestein Dolomit zeigt die Kohlendioxydentwicklung oft auch in der Kälte, weil es meistens auch noch Kalkspat enthält. Die Färbung des Kalksteines wechselt zwischen grau, gelblich, bräunlich bis grauschwarz. Die gelbe und bräunliche Farbe ist durch dreiwertiges Eisen, die schwarzgraue bis schwarze Farbe durch einen Gehalt an Kohlenstoff oder an Bitumen bedingt. Tonhaltige Kalksteine mit 75 bis 40% $CaCO_3$ werden als Mergel bezeichnet. Bei einem höheren Gehalt an Calciumcarbonat (75 bis 90%) spricht man von Kalkmergel, bei geringerem Gehalt (40 bis 10% $CaCO_3$) von Tonmergel.

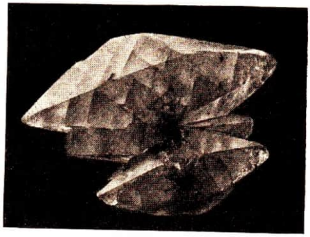


Abb. 55a Calcitkristalle Aufgenommen im Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden

3. Entstehung und Beschaffenheit der Kalksteinarten. Der Kalkstein gehört zu den Absatz- oder Sedimentgesteinen, die in sehr langen Zeiträumen vor allem aus den Meeren abgeschieden worden sind. Die Vorgänge, die sich auch heute noch vollziehen, beruhen auf der umkehrbaren chemischen Umwandlung des Calciumcarbonats durch Kohlensäure in Calciumhydrogencarbonat [§ 21, (3)].

Im Verlauf der Verwitterung entsteht aus calciumhaltigen Gesteinen durch die Einwirkung von kohlendioxydhaltigem Wasser zunächst das schwerlösliche Calciumcarbonat, das allmählich in das lösliche Calciumhydrogencarbonat übergeführt wird. Von den Flüssen und Bächen wird das gelöste Hydrogencarbonat in die Meere und Seen transportiert. Dabei wird durch die merkliche Verdunstung des fließenden Wassers infolge der Oberflächen-Vergrößerung (Stromschnellen, Wasserfälle) und durch die flußabwärts zunehmende Erwärmung das Calciumcarbonat in Form von kleinen Calcitkristallen ausgeschieden. Im Meer und in den Seen erfolgt eine erneute Abscheidung von Calciumcarbonat vor allem auf dem Weg über die Organismen, die den größten Teil des Kalkgehaltes im

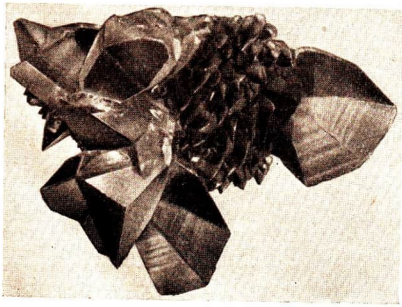


Abb. 55b Calcitkristalle Aufgenommen im Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden

Meerwasser zum Aufbau ihrer Schalen, Gehäuse und Skelette verarbeiten. Nach dem Absterben der Lebewesen sinken die Hartteile auf den Meeresboden. Kleine Calcitkristalle füllen die Zwischenräume der abgelagerten Hartteile aus und verkitten sie unter dem Druck der Wassermassen zu festen Gesteinen.

Zu den auf diese Weise entstandenen Kalksteinarten gehören: Der Muschelkalk, der oft noch deutlich erkennbare Gehäuseteilchen als Einschlüsse enthält, die Riffkalke, die aus den Gerüsten von Korallen und Schwämmen aufgebaut wurden (Korallenkalk), die Kreide, deren Hauptmasse aus den winzigen Schalen der Foraminiferen, zerriebenen Muschelschalen und anorganischem Kalkschlamm besteht. Alle diese Kalkgesteine finden wir auch auf dem Festland. Durch Faltungen der Erdrinde und nachträgliche Hebungen entstanden aus den Kalksedimenten Tafelländer und Gebirge (Kalkalpen). Sie sind ein Beweis dafür, daß diese Landschaften vor langen Zeiträumen vom Meer bedeckt waren.

Auch aus Süßwasser, das Calciumhydrogencarbonat enthält, wird häufig durch die Lebenstätigkeit der Pflanzen, die dem Wasser das Kohlendioxyd entziehen, Calciumcarbonat abgeschieden. Auf diese Weise entstehen die sogenannten Quellsinter, die sich meist in hellen rötlichen bis gelben Schichten um Pflanzenteile herum absetzen und daher porös und löchrig sind. Vielfach sind die Hohlräume durch weitere kalkhaltige Mineralien ausgefüllt worden. Die lockeren Kalkabsätze werden Kalktuff, die festeren Travertin genannt. Am Boden flacher Gewässer werden unter Mitwirkung der Algen pulvrige, kreideartige Massen als Wiesenkalk abgeschieden.

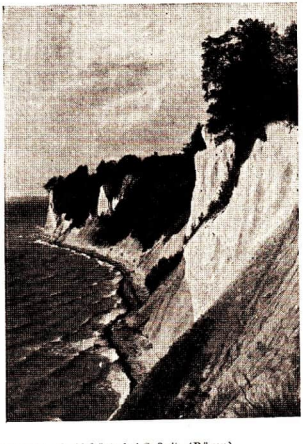


Abb. 56 Kreideküste bei Saßnitz (Rügen)

Ohne die Mitwirkung von Organismen entsteht Kalksinter aus heißen Quellen und in Höhlen durch das Tropfwasser. Aus dem langsam von der Decke herabtropfenden und am Boden auftreffenden hydrogencarbonathaltigen Wasser wird infolge der Verdunstung Calciumcarbonat ausgeschieden. So kommen die zapfen- und säulenartigen Tropfsteingebilde zustande.

Nach dem Gefüge unterscheidet man zwischen erdigem, porösem und dichtem Kalkstein. Der bekannteste erdige Kalkstein ist die sogenannte Schreibkreide, deren größtes deutsches Vorkommen die Steilküste von Jasmund auf Rügen (Abb. 56) ist. Zu den porösen Kalksteinen gehören der Kalktuff und Travertin. Zu den dichten Kalksteinen zählen die Kalke, die in Deutschland hauptsächlich in Franken, Thüringen und bei Rüdersdorf (Berlin) (Abb. 57) gefun-

den werden, die Riffkalke des Oberen Jura in der Schwäbischen Alb und die Kreidekalke der Münsterschen Bucht. Politurfähige dichte Kalke werden als Marmorkalke oder auch kurz als Marmor bezeichnet. In der Gesteinskunde werden sie als *technischer Marmor* von dem *echten Marmor* unterschieden, der ein deutliches kristallines Gefüge von miteinander verwachsenen Calcitkristallen besitzt. Reiner Marmor ist schneeweiß (*Statuenmarmor* von Carrara in Italien). Der kristalline Marmor ist aus anderen Kalksteinarten durch mäßige Erwärmung und unter Druck hervorgegangen.

Abb. 57 Eine Kalkwand im Kalksteinbruch Rüdersdorf wird zur Sprengung vorbereitet

Manche Kalksteinarten eignen sich zur unmittelbaren Verarbeitung als Bau- oder Pflasterstein. Die große technische Bedeutung des Kalksteins aber besteht darin, daß er das Ausgangsmaterial für die ausgedehnte Kalk- und Zementindustrie darstellt. Kalkstein ist ein wichtiger Hilfsstoff für die Bautechnik und Rohstoff für zahlreiche Betriebe der chemischen Industrie (Glas, Metallurgie, Düngemittel, Soda, Zucker).

4. Gewinnung von Branntkalk. Die Hauptmenge des aus den Lagerstätten geförderten Kalksteins wird in Branntkalk übergeführt. Der Kalkstein wird auf Temperaturen von annähernd 1000° C erhitzt. Dabei wird das Calciumcarbonat thermisch zersetzt:

$$\underset{\substack{\text{Kalkstein}\\(100\ \text{kg})}}{CaCO_3} \xrightarrow{\sim 1000^\circ C} \underset{\substack{\text{Branntkalk}\\(56\ \text{kg})}}{CaO} + \underset{(44\ \text{kg} \triangleq 22{,}4\ \text{m}^3)}{CO_2}; \qquad Q = -42{,}7\ \text{kcal} \qquad \text{(I)}$$

(Wärmeverbrauch: 42700 kcal)

Die industrielle Herstellung von Branntkalk wurde früher ausschließlich in Ringöfen (Abb. 58) durchgeführt.

Der Ofen besteht aus 10 bis 20 ringförmig angeordneten Kammern. Bei dem abgebildeten Ofen sind die Kammern 12—1—2 · · · 8—9 gefüllt. In der Kammer 4 (Feuerstelle) wird der Kalkstein mit Hilfe von Koks gebrannt, der von der Decke her durch verschließbare Öffnungen eingefüllt wird. Die Steine sind so in die Kammern eingesetzt worden, daß unterhalb dieser Schüttlöcher senkrechte Schächte frei bleiben. Da-

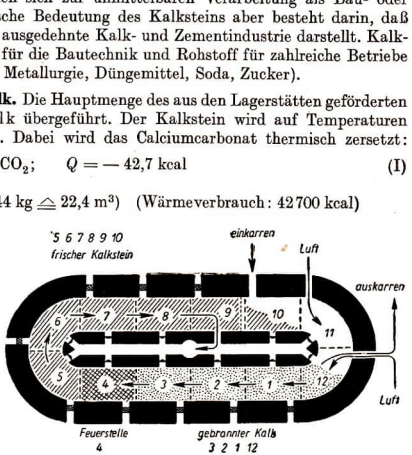


Abb. 58 *Ringofen zur industriellen Gewinnung von Branntkalk (schematische Darstellung)*
Die an der Feuerstelle gebrauchte Verbrennungsluft wird beim Durchgang durch die mit bereits gebranntem Kalk gefüllten Kammern vorgewärmt. Die heißen Verbrennungsgase geben ihre Wärme an den noch ungebrannten Kalkstein ab, ehe sie durch die Esse entweichen.

Abb. 59 Eine Kammer im Ringofen des VEB Kalk-, Zement- und Betonwerke Rüdersdorf wird eingekarrt

Abb. 60 Eine Kammer im Ringofen des VEB Kalk-, Zement- und Betonwerke Rüdersdorf wird ausgekarrt

durch wird der Koks gleichmäßig in dem festen Brenngut verteilt. In den Kammern 3—2—1—12 befindet sich bereits gebrannter Kalk. Die Einfahrtstüren der Kammern 11 und 12 sind geöffnet. Hier wird die kalte Verbrennungsluft mit dem Schornsteinzug durch den offenen Abzugskanal der Kammer 9 angesaugt. Sie kühlt den noch heißen gebrannten Kalk in den Kammern 1—2—3 ab und gelangt, dadurch selbst hocherhitzt, in die Kammer 4. Dort entflammt sie den Koks. Die heißen Verbrennungsgase ziehen durch die Kammern 5—6—7—8 ab und gelangen durch den geöffneten Abzug der Kammer 9 in den Rauchsammelkanal. Sie wärmen den in diese Kammern eingeräumten noch ungebrannten Kalkstein vor. Die Kammer 9 ist gegen die Kammer 10 durch eine Papierwand abgeschlossen. Kammer 10 wird mit neuem Kalkstein beschickt (*einkarren*, Abb. 59). Die Einfahrt von 10 wird zugemauert. Kammer 11 ist leer, und aus Kammer 12 wird der gebrannte und bereits abgekühlte Kalk ausgeräumt (*auskarren*, Abb. 60). Wenn der Brennprozeß in Kammer 4 nach etwa 12 Stunden beendet ist, wird der Koks in Kammer 5 eingetragen. Dadurch rückt die Feuerstelle um eine Kammer in Richtung des Pfeiles vor. Die heißen Abgase verbrennen den Papierschirm zwischen den Kammern 9 und 10. Sie ziehen durch die jetzt freigegebene Abzugsöffnung von 10 ab. Nunmehr rücken alle Arbeitsgänge um eine Kammer in Pfeilrichtung vor.

In größeren Öfen wird auch in zwei Kammern gleichzeitig gebrannt. Bei dem in den Abbildungen 59 und 60 gezeigten Ringofen

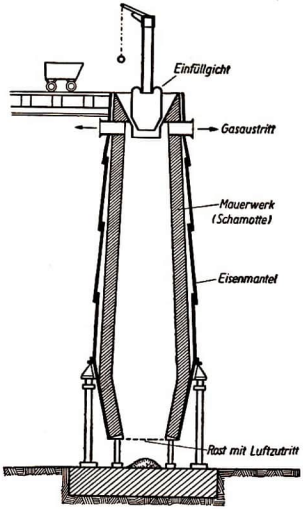


Abb. 61 *Schachtofen zur industriellen Gewinnung von Branntkalk*

Das mit Kippwagen in die Gicht eingefüllte Brenngut (Kalk und Koks) wird im oberen Teil des Schachtes durch die abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt. Die thermische Zersetzung des Calciumcarbonats erfolgt im unteren Drittel des Ofens, wo Temperaturen bis zu 1000° C herrschen. Der fertige Branntkalk wird durch Freigabe von Öffnungen am Boden abgezogen. Die Abgase entweichen dicht unterhalb der Gicht; das in ihnen enthaltene Kohlendioxyd kann industriell weiter verwendet werden.

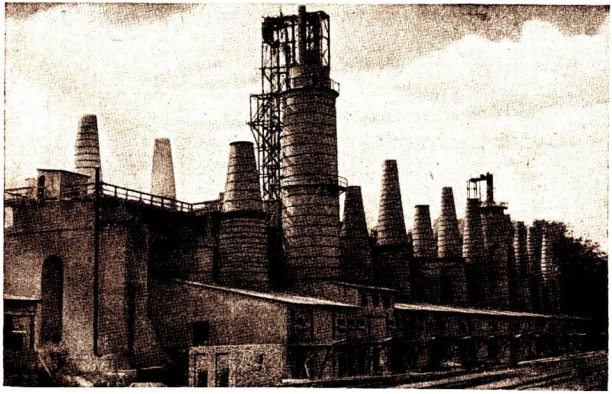


Abb. 62 Schachtofen-Batterie im VEB Kalk-Zement- und Betonwerke Rüdersdorf zur Herstellung von Branntkalk. Die beiden hohen Öfen sind halbautomatische Schachtöfen.

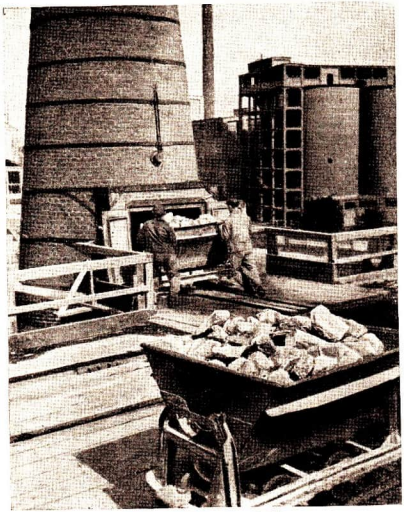


Abb. 63 Füllen eines Schachtofens für Branntkalk

Abb. 64 Schachtofen-Abstich. In dem vollautomatischen Schachtofen und in dem Drehrostofen erfolgt der Abstich automatisch. Der Branntkalk fällt auf ein Transportband und wird zur weiteren Verwendung transportiert.

aus dem VEB Kalk-, Beton- und Zementwerke Rüdersdorf wird gleichzeitig in fünf Kammern gebrannt. Er gehört zu den größten Ringöfen in Europa. Ringöfen mit einer Feuerstelle erzeugen täglich 50 bis 70 t Branntkalk. Der Vorteil der Ringöfen liegt in der guten Ausnutzung der Wärme, indem sowohl die abziehenden heißen Verbrennungsgase zur Vorwärmung des Kalksteins als auch der heiße gebrannte Kalk zur Vorwärmung der Luft ausgenutzt werden. Der große Nachteil der Ringöfen liegt darin, daß der Arbeitsgang nicht mechanisiert werden kann. Die Kalksteine müssen im Handbetrieb eingekarrt, der Branntkalk muß im Handbetrieb ausgekarrt werden.

Die gewaltigen Aufgaben, die zur Entwicklung unserer Wirtschaft den Werktätigen in den Betrieben der Branntkalkerzeugung gestellt worden sind, können nur dann gelöst werden, wenn auch dieser Zweig der chemischen Industrie weitgehend mechanisiert wird. Aus diesem Grund werden Ringöfen nicht mehr gebaut. Unsere modernen Kalkwerke verwenden vollautomatische Schachtöfen und Drehrostöfen.

In Abbildung 61 ist ein Kalkschachtofen schematisch dargestellt.

Der Schacht (Höhe 12 bis 14 m, weitester Durchmesser 1,5 bis 3 m) besteht aus einem 20 bis 30 cm starken Schamottemauerwerk, das mit Eisenblech umkleidet ist. Durch die verschließbare Gicht werden mit

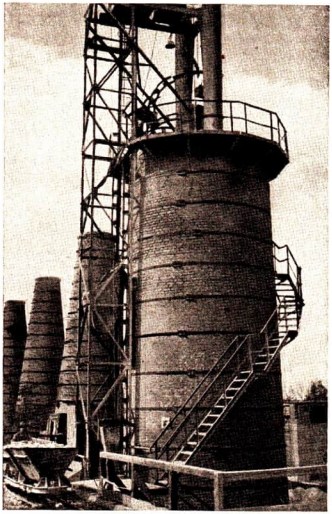


Abb. 65 Halbautomatischer Schachtofen im VEB Kalk-, Zement- und Betonwerke Rüdersdorf

Kippwagen abwechselnd bestimmte Mengen Kalk und Koks eingefüllt. Der Boden besteht aus einem Rost mit Ziehöffnungen für die Regelung der Luftzufuhr. Der Koks wird entzündet und verbrennt in dem aufsteigenden Luftstrom. Die höchste Temperatur (1000° C) herrscht dicht oberhalb des größten Durchmessers. In dem unterhalb der Brennzone liegenden Teil des Schachtes wird der Branntkalk abgekühlt, wobei gleichzeitig die eintretende Verbrennungsluft vorgewärmt wird. Die kohlendioxydhaltigen Brenngase werden durch seitliche Rohre dicht unterhalb der verschlossenen Gicht abgesaugt. Der fertige Branntkalk wird durch Öffnungen, die automatisch oder mit der Hand bedient werden, abgezogen. Die Wärmeenergie des Brennstoffes (Koks), der dem Kalkstein beigemischt ist, wird durch die Vorwärmung des festen Materials und der Luft besonders dann gut ausgenutzt, wenn der Ofen ohne Unterbrechung *(kontinuierlich)* arbeitet.

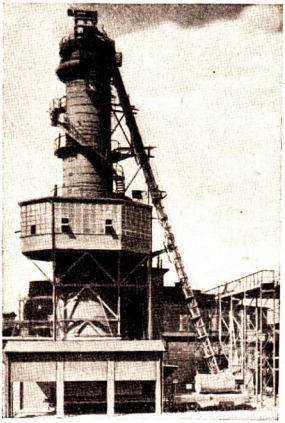


Abb. 66 Vollautomatischer Schachtofen in einem chemischen Großbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik

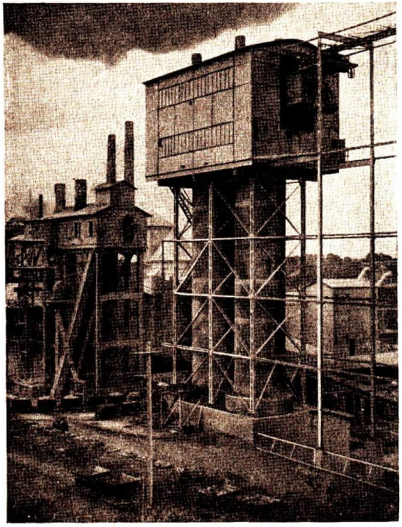


Abb. 67 Drehrostofen zur Herstellung von Branntkalk im VEB Kalk-, Zement- und Betonwerke Rüdersdorf

Da die Molekulargewichte von Calciumcarbonat und Calciumoxyd 100 beziehungsweise 56 sind, folgt aus Gleichung (I), daß 100 kg Kalkstein etwa 56 kg Branntkalk ergeben und daß dafür theoretisch 42700 kcal verbraucht werden. Für 100 kg Branntkalk sind demnach 76000 kcal notwendig. Zur Erzeugung dieser Wärmemenge wären rund 11 kg Steinkohle mit einem Heizwert von 7000 kcal/kg erforderlich. Gute Ringöfen verbrauchen zur Erzeugung von 100 kg Branntkalk 16 bis 20 kg Steinkohle. Auf den Abbildungen 62 bis 66 sehen wir Schachtöfen alter Bauart, halbautomatische und modernste vollautomatische Kalköfen. Schachtöfen älterer Bauart verbrauchen für 100 kg Branntkalk 25 bis 30 kg Steinkohle. Die große Bedeutung der halbautomatischen und der vollautomatischen Schachtöfen besteht darin, daß der Brennstoffbedarf wesentlich niedriger ist als bei den Öfen älterer Bauart. Außerdem benötigen die modernen Öfen wesentlich weniger Personen zu ihrer Bedienung.

Die gleichen Vorteile haben die Drehrostöfen (Abb. 67 und 68).

Drehrostöfen sind Schachtöfen mit einem um die Mittelachse drehbaren Rost, unter dem sich ein feststehender Rost befindet. Immer dann, wenn Rostlücke auf Rostlücke zu stehen kommt, fällt Branntkalk auf ein Transportband heraus.

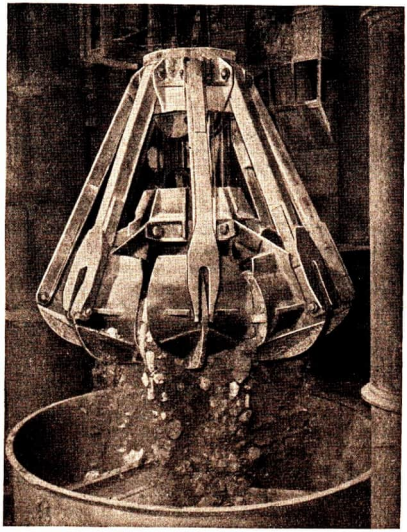


Abb. 68 Füllstelle des Drehrostofens der Abbildung 67. Der Kalkstein fällt in die geöffnete Gicht des Generators

5. Löschkalk. Ein großer Teil des porösen, gebrannten Kalkes wird *gelöscht*. Er wird mit Wasser übergossen, mit dem er sich unter Aufblähen und Wärmeentwicklung chemisch verbindet [§ 21, (6) Versuch 67]:

$$\underset{\substack{\text{Branntkalk}\\(56\text{ kg})}}{CaO} + \underset{\substack{\text{Wasser}\\(18\text{ kg})}}{H_2O} \rightarrow \underset{\substack{\text{Löschkalk}\\(74\text{ kg})}}{Ca(OH)_2}; \quad Q = +15\text{ kcal} \quad \text{(Wärmeentwicklung: 15000 kcal)} \qquad \text{(II)}$$

Aus 56 kg Branntkalk (d. h. etwa 100 kg Kalkstein) entstehen etwa 74 kg Löschkalk.

Versuch 68a: Wir verrühren einen Eßlöffel Löschkalk mit der dreifachen Raummenge grobkörnigen Sand und mit wenig Wasser zu einem steifen Brei, streichen ihn in einer etwa 0,5 cm dicken Schicht auf eine Holz- oder Tonplatte und lassen ihn im Trockenschrank bei etwa 100° C trocknen.

Versuch 68b: Nach dem Abkühlen wird die Tafel in erbsengroße Stücke zerbrochen und in einen trockenen Kolben (500 cm³) geschüttet. Eine Probe wird zurückbehalten. Der Kolben wird mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Zuleitungsrohr und ein kurzes Ableitungsrohr geführt sind. Wir leiten einen langsamen Strom von Kohlendioxyd durch den Kolben. Der Inhalt wird innerhalb kurzer Zeit sehr heiß. Gleichzeitig wird Wasserdampf entwickelt, der sich an der Wand und im Hals des Kolbens zu Tropfen verdichtet.

Versuch 68c: Nach einiger Zeit übergießen wir einige Stücke des Reaktionsproduktes der Versuchsanordnung Abbildung 52 mit verdünnter Salzsäure. Unter Aufschäumen entweicht ein Gas, welches das Kalkwasser trübt (Kohlendioxyd).

Versuch 68d: Der trockene mit Sand vermischte Löschkalk, der nicht der Einwirkung des Kohlendioxyds ausgesetzt war, reagiert mit Salzsäure nicht unter Aufbrausen.

Wir erkennen aus den Versuchen 68a bis d: Löschkalk verbindet sich mit Kohlendioxyd unter Erwärmung zu Calciumcarbonat und Wasser. Der gleiche chemische Vorgang vollzieht sich langsam, wenn ein Gemisch von Löschkalk und Sand, der Mörtel, der Luft ausgesetzt wird.

6. Kalkmörtel. Zur Bereitung von Mörtel wird der Löschkalk zunächst *eingesumpft*, indem man ihn in bedeckten Gruben mit überschüssigem Wasser längere Zeit stehen läßt. Dabei entsteht ein steifer Brei, der sogenannte *fette Kalk*. Dieser wird mit grobkörnigem Sand in einem bestimmten Mengenverhältnis, meist 1 Rt Kalkbrei mit 3 bis 4 Rt Sand, und Wasser angerührt. Der so hergestellte Kalkmörtel ist zunächst weich und plastisch. Er wird zwischen die Steine des Mauerwerks gestrichen, wo er allmählich von der Oberfläche aus erhärtet. Dabei verdampft zunächst das zum Anrühren verwandte Wasser (Versuch 68a); dann aber verbindet sich das Calciumhydroxyd chemisch mit dem Kohlendioxyd der Luft (Versuch 68b); *der Mörtel erhärtet:*

$$\underset{(74\,\mathrm{kg})}{Ca(OH)_2} + \underset{\substack{(44\,\mathrm{kg}) \\ \triangleq 22{,}4\,\mathrm{m}^3)}}{CO_2} \longrightarrow \underset{(100\,\mathrm{kg})}{CaCO_3} + \underset{(18\,\mathrm{kg})}{H_2O} \qquad \text{(III)}$$

Das Calciumcarbonat entsteht in Form kleiner Calcitkristalle, die mit den Sandkörnchen einen festen, das Mauerwerk verbindenden Kitt bilden. Der Sand macht das Bindemittel porös und damit luftdurchlässig und verhindert außerdem eine Verkleinerung des Volumens. Die Umsetzung des Calciumhydroxyds zu Calciumcarbonat wird als „Abbinden" bezeichnet.

Aus der Gleichung (III) folgt, daß zum Abbinden von 74 kg Löschkalk 22,4 m^3 Kohlendioxyd notwendig sind und daß dabei 18 kg Wasser entstehen. Da die Luft nur etwa 0,03 Vol.-% Kohlendioxyd enthält, entsprechen 22,4 m^3 Kohlendioxyd rund 75000 m^3 Luft. Diese große Luftmenge muß die Fugen durchstreifen, bis der Mörtel vollständig abgebunden ist. Allerdings dauert der gesamte Vorgang Jahrzehnte. Um den Vorgang zu beschleunigen, werden offene Heizkörbe mit brennendem Koks in den Rohbauten aufgestellt. Dadurch entsteht zusätzlich das zum Abbinden notwendige Kohlendioxyd, und das beim Abbinden gebildete Wasser verdampft schneller.

7. Verwendung von Branntkalk und Löschkalk im Bauwesen und in der chemischen Industrie. Besonders groß ist die Bedeutung von Brannt- und Löschkalk für das Bauwesen. Viele neue Arbeiterwohnstätten wurden bereits in den Industriegebieten gebaut. Der Bau neuer Wohnstädte und Industrieanlagen wie Stalinstadt beim Eisenhüttenkombinat Ost und der Neustadt Hoyerswerda bei dem im Aufbau befindlichen chemischen Kombinat „Schwarze Pumpe", sowie der Wiederaufbau des demokratischen Sektors von Berlin und der Stadtzentren von Dresden, Leipzig, Magdeburg, Karl-Marx-

Stadt, Neubrandenburg und Rostock stellt große Forderungen an die Baustoffindustrie unserer Republik. Zur Verwirklichung dieser Bauvorhaben, zu denen noch der Neuaufbau und der Ausbau einer Vielzahl von Betrieben unserer volkseigenen Industrie kommen, muß die Produktion auch an Brannt- und Löschkalk wesentlich gesteigert werden.

Hinzu kommt die ständig steigende Bedeutung des Branntkalks für die chemische Industrie.

Große Mengen Branntkalk werden in der Düngemittelindustrie besonders zur Herstellung von Kalkstickstoff benötigt. Auch bei der Ammoniakgewinnung aus dem Gaswasser der Gaswerke und Kokereien und bei der Eisenverhüttung als Zuschläge für die Erze wird Branntkalk verwendet. Weitere bedeutende Mengen verbrauchen die Glashütten, die Sodaproduktion und die Zuckerfabriken. Mit Koks wird Branntkalk bei hohen Temperaturen in elektrischen Öfen zu Calciumcarbid umgesetzt, das wieder den Ausgangsstoff für viele weitere Produkte der chemischen Industrie darstellt. Als Beispiel erwähnen wir, daß aus Calciumcarbid das Acetylen hergestellt wird. Acetylen ist ein wichtiger Ausgangsstoff zur Gewinnung von Buna und zur Darstellung von Kunststoffen, wie Ekalit, Ekadur, Decelith, Plexiglas und Perbunan. Ein wesentlicher Kalkverbraucher ist die Zellstoffindustrie, in der gebrannter Kalk zum Beispiel für die Herstellung der Viscose benötigt wird. Calciumhydroxyd (Löschkalk) dient außerdem als Base zur Neutralisation größerer Mengen von Säuren bei chemischen Großprozessen.

Die Produktion von Branntkalk hat deshalb eine sehr große Bedeutung für die Erfüllung des Fünfjahrplans und damit für die Entwicklung unserer Industrie.

§ 23 Silicium

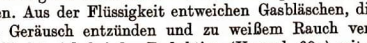
1. Darstellung des Siliciums. Wir kennen den Sand als wichtigen Hilfsstoff für die Bereitung von Mörtel und als chemischen Rohstoff für die Glasfabrikation. Wir wollen nun die chemische Zusammensetzung des Sandes untersuchen. Durch Versuche stellen wir fest, daß Sand weder in heißem Wasser noch durch die Einwirkung von Säure gelöst werden kann. Auch beim Erhitzen und Glühen an der Luft oder im Sauerstoffstrom tritt keine Veränderung ein. Wir wollen nun, da eine Oxydation des Stoffes offensichtlich nicht gelingt, ein Reduktionsmittel auf den Sand einwirken lassen.

Versuch 69a: Wir verreiben möglichst reinen (weißen) und sehr fein gepulverten trockenen Sand (4 g) mit Magnesiumpulver (2 g) und erhitzen das Gemenge in einem Reagenzglas, bis es an einer Stelle aufglüht. Die Glüherscheinung setzt sich dann ohne weiteres Erhitzen durch das gesamte Gemisch fort.

Versuch 69b: Nach dem Abkühlen erkennen wir in der Masse weißes Magnesiumoxyd. Wir übergießen das Reaktionsprodukt in einer Schale mit verdünnter Salzsäure, um das Magnesiumoxyd herauszulösen. Als Rückstand bleibt ein graubraunes Pulver.

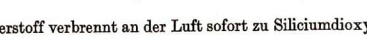
Aus den Beobachtungen von Versuch 69 erkennen wir, daß Magnesium bei hoher Temperatur reduzierend auf Sand einwirkt. Der dabei aus dem Sand als graubraunes Pulver entstandene Stoff wurde von dem schwedischen Chemiker Berzelius (1823) als ein chemisches Element erkannt. Es erhielt den Namen Silicium (Symbol Si). Reiner

Sand ist Siliciumdioxyd SiO_2. Die Gleichungen für die Reduktion des Siliciumdioxyds durch Magnesium und für die Auflösung des gebildeten Magnesiumoxyds lauten:



$$SiO_2 + 2\,Mg \longrightarrow Si + 2\,MgO$$
$$MgO + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2O.$$

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Reaktionsgemisch ist noch eine Nebenreaktion zu beobachten. Aus der Flüssigkeit entweichen Gasbläschen, die sich an der Luft mit knatterndem Geräusch entzünden und zu weißem Rauch verbrennen. Ein Teil des Siliciums verbindet sich bei der Reduktion (Versuch 69a) mit dem Magnesium weiter zu Magnesiumsilicid (Mg_2Si), das sich mit der Säure zu gasförmigem, selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff (SiH_4) umsetzt:



$$2\,Mg + Si \longrightarrow Mg_2Si$$
$$Mg_2Si + 4\,HCl \longrightarrow 2\,MgCl_2 + SiH_4\uparrow.$$

Siliciumwasserstoff verbrennt an der Luft sofort zu Siliciumdioxyd, das als weißer Rauch verfliegt:

$$SiH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2\,H_2O.$$

Das braune, pulverförmige Silicium, das bei der Reduktion des Siliciumdioxyds mit Magnesium entsteht, besitzt keine äußerlich erkennbare Kristallgestalt.

2. Kristallisiertes Silicium.

Versuch 70a: Wir vermischen feinpulvrigen weißen Sand (36 Gew.-T.) mit Aluminiumgrieß (40 Gew.-T.) und Schwefel (50 Gew.-T.) und entzünden das Gemenge in einem Schamottetiegel durch ein brennendes Magnesiumband. Das Gemisch brennt unter großer Wärmeentwicklung schnell ab. Der Sand wird von dem Aluminium zu elementarem Silicium reduziert. Gleichzeitig entsteht eine weißglühende Schmelze von Aluminiumsulfid.

Nach dem Abkühlen wird der Tiegel zerschlagen. Am Boden der erstarrten Schmelze findet man kleine, dunkelglänzende Siliciumkristalle.

Versuch 70b: Um die Kristalle aus dem Schmelzkörper abzutrennen, wird die Masse mit verdünnter Salzsäure übergossen, die das Aluminiumsulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung löst, das Silicium jedoch nicht angreift. (Der Versuch muß, da Schwefelwasserstoff ein sehr unangenehm riechendes und giftiges Gas ist, unter dem Abzug oder im Freien ausgeführt werden.)

Versuch 70 zeigt: Verwendet man bei der Reduktion des Siliciumdioxyds durch Aluminium einen Überschuß von Aluminium und einen Zusatz von Schwefel, so scheidet sich das elementare Silicium aus der weißglühenden Schmelze von Aluminiumoxyd und Aluminiumsulfid in Form kleiner, dunkelgrau glänzender Kristalle aus.

Das kristallisierte und pulverförmige Silicium stellen keine verschiedenen Modifikationen des elementaren Siliciums dar. Sie stimmen, wie die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen ergeben, in ihrem Gitterbau, der dem des Diamanten entspricht, überein. Sie unterscheiden sich durch die Teilchengröße und durch die Oberflächenbeschaffenheit und dadurch auch in ihrem chemischen Verhalten.

3. Siliciumcarbid und Ferrosilicium. Kristallisiertes Silicium in kompakten Stücken wird industriell durch Reduktion von Siliciumdioxyd mit Calciumcarbid (CaC_2) in elektrischen Öfen dargestellt (Abb. 69). Auch durch Zusammenschmelzen von reinem Sand mit Koks bei sehr hohen Temperaturen (2000° C) wird kristallisiertes Silicium gewonnen. Bei einem Überschuß an Kohlenstoff entsteht hierbei in der Hauptsache eine Kohlenstoff-Silicium-Verbindung, das Siliciumcarbid:

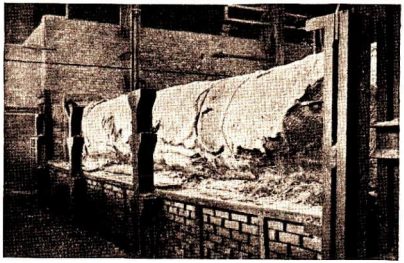


Abb. 69 Siliciumcarbid-Ofen in einem chemischen Großbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik

$$SiO_2 + 2\,C \longrightarrow 2\,CO + Si$$
$$Si + C \longrightarrow SiC.$$

Reines Siliciumcarbid bildet farblose Kristalle. Das technische Produkt ist schwarzblau bis grün schillernd und heißt Carborund (Abb. 70). Es ist ein sehr hartes Material (Härte 9 bis 10), das für unsere Industrie sehr wichtig ist. Carborund wird als Schleif- und Poliermittel verwendet. Es besitzt eine geringe elektrische Leitfähigkeit und dient deswegen zur Anfertigung von elektrischen Heizwiderständen *(Silitwiderstände)* und Öfen. Gegen chemische Einflüsse ist das Siliciumcarbid selbst bei hohen Temperaturen sehr widerstandsfähig. Man verarbeitet es deshalb auch zu feuerfesten Steinen *(Carborundumsteine)*, Tiegeln und Röhren.

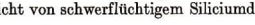
Wird Sand durch Koks in Gegenwart von Eisen reduziert, so bilden sich neben elementarem Silicium vor allem Eisen-Silicium-Legierungen (Ferrosilicium) von wechselnder Zusammensetzung. Das auf diesem Wege technisch hergestellte Silicium enthält stets einige Prozente (3 bis 5%) Eisen. Meist wird mit diesem Verfahren ein Ferrosilicium mit mehr als 20% Silicium erzeugt. Silicium und vor allem Ferrosilicium werden in der Metallindustrie zur Herstellung von Stählen verwendet. Siliciumstähle sind sehr widerstandsfähig gegenüber chemischen Einflüssen, besonders gegenüber Säuren.

Abb. 70 Industriell hergestelltes Siliciumcarbid kristallisiert (Carborund)

4. Physikalische und chemische Eigenschaften des Siliciums. Reines kristallisiertes Silicium bildet dunkelgrau glänzende Kristalle von der Dichte 2,33. Sie sind hart (Härte 7) und spröde. Sili-

cium besitzt wie der Graphit ein mit steigender Temperatur zunehmendes elektrisches Leitvermögen. Das Atomgewicht des Siliciums ist 28,06. Der Schmelzpunkt liegt bei 1413° C, der Siedepunkt bei 2630° C.

An der Luft verbrennt elementares Silicium erst bei hohen Temperaturen zu Siliciumdioxyd:

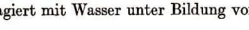


$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2; \quad Q = +204 \text{ kcal}.$$

Trotz der großen Wärmetönung erfolgt die Verbrennung nur langsam, da sich das Silicium mit einer Schicht von schwerflüchtigem Siliciumdioxyd überzieht.

Versuch 71a: Wir übergießen das in Versuch 69 dargestellte pulverförmige Silicium in einem Reagenzglas mit Wasser und erwärmen. Es setzt eine langsame, schwache Gasentwicklung ein. Das Gas-Luft-Gemisch über der Flüssigkeit verpufft beim Entzünden mit pfeifendem Geräusch.

Silicium reagiert mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff:



$$Si + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2\,H_2\uparrow.$$

Das Silicium besitzt, wie auch die hohe Bildungswärme seines Oxyds erwarten läßt, eine so große Bindungstendenz zu Sauerstoff, daß es das Wasser zu Wasserstoff reduziert.

Versuch 71b: Wir übergießen kristallisiertes Silicium in einem Reagenzglas mit Wasser, fügen Natronlauge hinzu und erwärmen. Die Wasserstoffentwicklung wird daraufhin sehr lebhaft. Kristallisiertes Silicium reagiert mit Wasser erst nach Zugabe von Natronlauge.

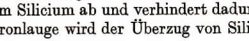
Das bei der Zersetzung des Wassers entstehende Siliciumdioxyd setzt sich in dünner Schicht auf dem Silicium ab und verhindert dadurch die weitere Umsetzung mit Wasser. Durch die Natronlauge wird der Überzug von Siliciumdioxyd aufgelöst:

$$SiO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Dabei entsteht eine Lösung von Natriumsilicat Na_2SiO_3. Mit chemisch reinem Wasser reagiert das Silicium in unmeßbar kleiner Geschwindigkeit. Von heißem Wasser werden jedoch aus vielen Gläsern Spuren von Alkalihydroxyd aufgenommen, die bereits genügen, um die Umsetzung stark zu beschleunigen.

Das Siliciumdioxyd verhält sich gegenüber der Natronlauge wie das Anhydrid einer Säure. Diese Säure wird als Kieselsäure bezeichnet. Ihre Salze werden Silicate genannt. Die Bildung des Natriumsilicats aus Siliciumdioxyd und Natriumhydroxyd entspricht der Umsetzung des Kohlendioxyds (CO_2) mit Natronlauge [§ 21 (2)].

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt als Gesamtvorgang, daß elementares Silicium von Laugen unter Wasserstoffentwicklung zu Silicaten gelöst wird:



$$Si + 2\,NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2\,H_2\uparrow.$$

Durch diese Umsetzung wird gelegentlich aus technischem Silicium und Natronlauge Wasserstoffgas hergestellt, zum Beispiel für Registrierballone entlegener Wetterstationen. Zur Erzeugung von 1 m^3 Wasserstoff braucht man nur etwa 0,59 kg Silicium. Zur Darstellung der gleichen Menge Wasserstoff aus Säuren sind rund 2,9 kg Zink notwendig.

Zusammenfassung: **Elementares Silicium entsteht bei der Reduktion von Siliciumdioxyd (Sand) durch unedle Metalle (Mg, Al) oder durch Kohlenstoff bei hohen Temperaturen. Es reduziert Wasser zu Wasserstoff.**

Silicium wird von Alkalilaugen unter Wasserstoffentwicklung gelöst; dabei entstehen Salze der Kieselsäure, deren Anhydrid das Siliciumdioxyd ist.

§ 24 Siliciumdioxyd und Kieselsäure

1. Vorkommen und Verwendung des Siliciumdioxyds. Das Siliciumdioxyd ist die beständigste Verbindung des Siliciums. In der Natur kommt diese Verbindung am häufigsten als Quarz vor.

Der Quarz bildet einen wesentlichen Gemengeteil des Granits, des Quarzporphyrs und vieler kristalliner Schiefer (z. B. der Gneise). Infolge seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse bleibt er bei der Verwitterung und Abtragung der Gesteine als Rückstand und ist stellenweise zu ausgedehnten Lagern von kleinkörnigem Quarzsand in den Sandböden, Dünen und Wüsten angesammelt. Der Sand der Flußläufe und Meeresküsten besteht teilweise aus farblosem, reinem Siliciumdioxyd. Meist jedoch sind die Körnchen durch Eisenoxyd rötlichgelb gefärbt. Auch der zu den Sedimentgesteinen gehörende Sandstein besteht aus kleinen Quarzkörnern, die durch Bindemittel miteinander verkittet sind.

Quarzsand wird in der Bauindustrie in großen Mengen zur Bereitung von Kalkmörtel und als Beimischung zum Zement verbraucht. Reiner Quarzsand ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung der Gläser [§ 25] und vieler keramischer Produkte. Sandsteine werden als Bausteine verwendet und dienen als Schleif- und Wetzsteine.

Quarz wird oft in gut ausgebildeten Kristallen gefunden, welche die Form sechsseitiger Säulen mit aufgesetzten Pyramiden haben. Die reinste Form des kristallisierten Quarzes ist der farblose wasserklare Bergkristall (Abb. 71).

Quarzkristalle schmelzen in der Gebläseflamme und im elektrischen Ofen bei 1700° C. Wird die Schmelze vollständig entgast und schnell abgekühlt, so erstarrt sie zu dem klaren durchsichtigen Quarzglas. Wird der Quarz nicht vollständig geschmolzen und nicht restlos entgast, so erhält man das durchscheinende, weiße, von zahlreichen Luftbläschen durchsetzte Quarzgut. Quarzglas und Quarzgut werden zu chemischen Laboratoriumsgeräten verformt und geblasen. Aus Quarzgut werden auch Großapparaturen für die chemische Industrie hergestellt (z. B. zur Konzentrierung von Schwefelsäure, zur Darstellung von Salzsäure aus ihren Elementen). Quarzgeräte sind chemisch sehr wider-

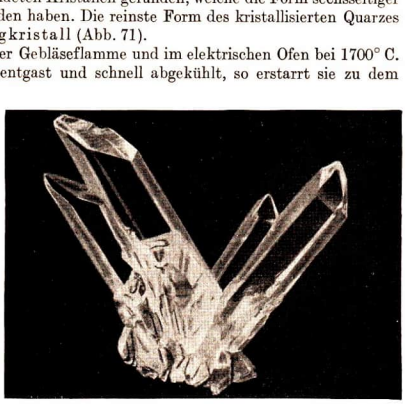


Abb. 71 Bergkristall (aufgenommen im Mineralogischen Institut der Bergakademie Freiberg/Sa.)

standsfähig, schwer schmelzbar und im Gegensatz zu Glasgeräten vollständig unempfindlich gegen schroffe Temperaturänderungen, da der Wärmeausdehnungskoeffizient des Quarzes sehr klein ist. Quarz ist ferner zum Unterschied von Glas durchlässig für ultraviolettes Licht. Quarzglas wird deshalb zur Herstellung von Quarzlampen *(künstliche Höhensonne)* verwendet. Aus klarem Bergkristall werden Quarzlinsen und -prismen für wissenschaftliche optische Instrumente (z. B. Spektrographen) angefertigt.

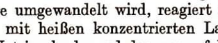
Wasserhaltige Quarzabarten sind die Mineralien Opal und Chalcedon, die auch als Halbedelsteine geschätzt sind. Chalcedon besteht aus wasserhaltigem Siliciumdioxyd, das sich aus Kieselsäurelösung abgesetzt hat und später in winzige Quarzkristalle umgewandelt wurde. Eine Form des Chalcedons ist der aus verschiedenen Schichten aufgebaute Achat, der sich in Spalten und Hohlräumen von Ergußgesteinen gebildet hat. Die Schichtung wird nach dem Ausschleifen gut sichtbar und kann durch Farbstofflösungen verschieden getönt werden.

Wasserhaltige Verbindungen des Siliciumdioxyds werden als Kieselsinter oft in großen Mengen aus heißen Springquellen (z. B. den Geisern) abgeschieden. Dieses Vorkommen zeigt, daß das Siliciumdioxyd, wenn auch in äußerst geringem Maße, in Wasser löslich ist.

2. Überführung des Siliciumdioxyds in lösliche Silicate. Wir wollen nun die chemischen Eigenschaften des Siliciumdioxyds weiter untersuchen. Wir sahen, daß das feste Siliciumdioxyd, ähnlich dem gasförmigen Kohlendioxyd, als Anhydrid einer Säure reagiert. Während das elementare Silicium von Alkalilaugen (NaOH, KOH) schnell in lösliche Salze der Kieselsäure umgewandelt wird, reagiert das Säureanhydrid in Form von Quarz oder Sand auch mit heißen konzentrierten Laugen nur langsam. Mit geschmolzenem Kalium- und Natriumhydroxyd dagegen erfolgt die Umsetzung innerhalb kürzerer Zeit.

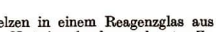
Versuch 72a: Wir schmelzen in einem Reagenzglas aus Jenaer Glas einige Plätzchen Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser und geben in die Schmelze nacheinander kleine Mengen von möglichst feingepulvertem Sand *(Quarzmehl)*. Die Schmelze schäumt dabei auf, und es entweicht Wasserdampf. Man erhält nach einiger Zeit einen durchscheinenden Schmelzfluß.

Bei der Umsetzung des Säureanhydrids Siliciumdioxyd mit geschmolzenen Alkalihydroxyden entstehen Salze (Alkalisilicate) von verschiedener Zusammensetzung, zum Beispiel:



$$SiO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

oder



$$SiO_2 + 4\,NaOH \longrightarrow Na_4SiO_4 + 2\,H_2O.$$

Die Alkalisilicate sind in Wasser löslich.

Versuch 72b: Wir versetzen die erstarrte und abgekühlte Schmelze von Versuch 72a mit warmem Wasser. Sie wird zum großen Teil aufgelöst. Wir filtrieren und setzen der klaren Lösung starke Salzsäure hinzu. Es entsteht ein schleimiger, gallertartiger Niederschlag.

Gibt man zu wäßrigen Alkalisilicatlösungen starke Säuren, zum Beispiel Salzsäure, so entstehen schleimige, gallertartige Niederschläge. Die Salzsäure verdrängt die Kieselsäure aus ihren Salzen. Die freie Kieselsäure ist in Wasser nur sehr wenig löslich, sie fällt als wasserhaltige Gallerte aus. Der Vorgang entspricht der Einwirkung von Salz-

säure auf die Lösung eines Carbonats [§ 21, (5)]. Die aus dem Carbonat verdrängte flüchtige Kohlensäure entweicht als gasförmiges Kohlendioxyd aus der Lösung. Die aus dem Silicat verdrängte schwerlösliche Kieselsäure setzt sich als Niederschlag ab.

Auch durch hocherhitzte geschmolzene Alkalicarbonate kann Siliciumdioxyd in lösliche Silicate übergeführt werden.

Versuch 73a: Wir erhitzen in einem kleinen Porzellantiegel wasserfreies Natriumcarbonat mit einem Teclubrenner zum Schmelzen und fügen Quarzmehl in kleinen Mengen hinzu (im ganzen etwa $\frac{1}{5}$ Rt der verwendeten Menge Soda). Wir beobachten eine Entwicklung von Kohlendioxyd.

Versuch 73b: Die Schmelze wird, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, auf ein Blech ausgegossen. Sie erstarrt zu einer glasigen Masse.

Versuch 73c: Wir lösen sie nach dem Abkühlen in warmem Wasser und filtrieren. Aus dem klaren Filtrat wird durch Zusatz von Salzsäure wieder gallertartige Kieselsäure ausgefällt.

Siliciumdioxyd setzt sich im Schmelzfluß mit Alkalicarbonaten unter Entwicklung von Kohlendioxyd zu löslichen Alkalisilicaten um:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\textit{in der Schmelze}} Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow .$$

Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß in der Schmelze außer dem in der Gleichung aufgeführten Natriumsilicat (Na_2SiO_3) noch eine Reihe weiterer Silicate entstehen, zum Beispiel Na_4SiO_4, $Na_6Si_2O_7$, $Na_2Si_2O_5$. Aus der Zusammensetzung der verschiedenen Silicate muß gefolgert werden, daß sich von dem Anhydrid SiO_2 mehrere Kieselsäuren herleiten.

3. Wasserglas. Die wasserlöslichen Kalium- und Natriumsilicate und ihre Lösungen werden Wasserglas genannt. Der Name bedeutet *„in Wasser lösliches Glas"*. Die Alkalisilicate werden technisch durch Zusammenschmelzen von Quarzsand (SiO_2) mit Soda (Na_2CO_3) beziehungsweise Pottasche (K_2CO_3) hergestellt *(Natronwasserglas* und *Kaliwasserglas)*. Wasserglaslösungen sind dicke, sirupartige Flüssigkeiten, die durch längeres Erhitzen der Schmelze mit der 5- bis 10fachen Wassermenge in Druckkesseln entstehen.

Wasserglas wird vielseitig verwendet. Die Textilindustrie gebraucht es als Tränkungsmittel und als Beize, die Papierindustrie als Klebemittel. Es dient als Konservierungsmittel (z. B. für Eier) und als Zusatzstoff bei der Fabrikation von Linoleum, Klebstoffen, Kitten und Anstrichfarben. Es wird ferner als Flammschutzmittel für leicht brennbare Gegenstände (Holz, Gewebe, Kulissen) verwendet. Die mit einem Wasserglasanstrich versehenen *(imprägnierten)* Stoffe sind nur schwer entzündbar. Die eingetrocknete Lösung bildet einen glasig durchsichtigen Überzug, der die Entwicklung einer Flamme verhindert.

4. Kieselsäure.

Versuch 74: Wir verdünnen einige Kubikzentimeter einer technischen Wasserglaslösung, die etwa 34% Silicat enthält, mit der gleichen Menge destillierten Wassers und leiten Kohlendioxyd ein. Es entsteht, wie in den Versuchen 72 und 73, ein gallertartiger Niederschlag.

Aus Wasserglaslösungen wird beim Einleiten von Kohlendioxyd eine wasserhaltige Siliciumdioxydgallerte ausgeschieden. Die Abscheidung erfolgt auch allmählich, wenn man eine Wasserglaslösung längere Zeit an der Luft stehenläßt (Kohlendioxydgehalt der Luft):

$$Na_2SiO_3 + CO_2 \xrightarrow{\textit{in der Lösung}} Na_2CO_3 + SiO_2 \downarrow .$$

Diese Umsetzung stellt die Umkehrung des Vorganges dar, der sich im Schmelzfluß zwischen Siliciumdioxyd und Soda vollzieht (Versuch 73). Beim Zusammenschmelzen von Siliciumdioxyd mit Carbonaten wird die leichtflüchtige Kohlensäure ausgetrieben, während beim Einleiten von Kohlendioxyd die Kieselsäure aus ihren Salzlösungen als wasserhaltiges Siliciumdioxyd ausgefällt wird.

Versuch 75a: Wir überschichten unverdünnte Wasserglaslösung in einem Becherglas mit konzentrierter Salzsäure. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten bildet sich eine Gallertrinde, die bald so fest wird, daß man die Säure abgießen und das Glas umkehren kann, ohne daß die unter der Schicht befindliche Wasserglaslösung ausfließt.

Versuch 75b: Durchsticht man die Gallerte mit einem Glasstab und rührt die Säure unter die Wasserglaslösung, so wird der ganze Inhalt in eine steife Gallerte umgewandelt, die das gesamte Wasser aufsaugt.

Die gallertartig ausfallenden Kieselsäuren stellen keine einheitlichen chemischen Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung dar. Sie sind aus Siliciumdioxydmolekülen und Wassermolekülen aufgebaut, deren Mengenverhältnis innerhalb weiter Grenzen veränderlich ist. Man muß ihnen deshalb die allgemeine Formel $x\ SiO_2 \cdot y\ H_2O$ zuschreiben. Man bezeichnet die Kieselsäuren deswegen auch als Siliciumdioxydhydrate.

Versuch 76: Wir führen den Versuch 75 mit einer sehr verdünnten Wasserglaslösung und einer stark verdünnten Salzsäure aus. Die Flüssigkeit bleibt klar. Meist ist sie jedoch am nächsten Tage in eine durchsichtige Gallerte übergegangen.

Aus sehr verdünnten Wasserglaslösungen erfolgt nach Zugabe von ebenfalls stark verdünnten Säuren zunächst keine Abscheidung von Kieselsäure. Die Lösungen gehen erst nach längerer Zeit, zum Beispiel einige Stunden, oft auch erst nach Tagen oder Wochen in durchsichtige Gallerte über. Unter gewissen Bedingungen kann die Kieselsäure längere Zeit in der Lösung bleiben. Auch die Moleküle der gelösten Kieselsäure sind aus einer größeren Zahl von Siliciumdioxyd- und Wassermolekülen zusammengesetzt. Molekulargewichtsbestimmungen haben Durchschnittswerte von etwa 5000 ergeben.

Frisch ausgefällte Kieselsäure wird von Laugen sofort wieder aufgelöst. Läßt man dagegen die Niederschläge längere Zeit stehen oder trocknet man sie nach dem Filtrieren an der Luft oder durch Erwärmen, so werden sie von Laugen nicht mehr aufgelöst. Man spricht von einer *Alterung* der Kieselsäure. Der Alterungsvorgang ist also mit einer Änderung der chemischen Eigenschaften verbunden.

5. Kieselgel. Die durch Säuren aus Silicatlösungen ausgefällten Gallerten werden auch Kieselgel genannt. Sie besitzen eine sehr große Oberfläche und dadurch eine große Adsorptionsfähigkeit. Beim Trocknen der Gele wird zunächst das an der Oberfläche adsorbierte Wasser abgegeben. Mit der Zeit verliert die Kieselsäure auch einen Teil des chemisch gebundenen Wassers. Durch Erhitzen und Glühen erhält man schließlich wasserfreies Siliciumdioxyd.

Kieselgele, die in geeigneter Weise getrocknet worden sind, verfügen infolge ihrer großen Oberfläche über ein ähnliches gutes Adsorptionsvermögen wie die aktive Kohle [§ 19, (6)]. Kieselgele *(Silicagel)* werden industriell in steigendem Maße zur Abtrennung von Dämpfen (z. B. Benzin, Benzol, Alkohol) aus Gasgemischen, zum Trocknen von Gasen und für katalytische Prozesse verwendet.

Auch für Laboratoriumszwecke werden häufig Röhren, die mit körnigem Silicagel gefüllt sind, zum Trocknen von Gasen benutzt. Das Silicagel wird dann meist mit Stoffen getränkt, die ihre Farbe durch Wasseraufnahme verändern, zum Beispiel mit Kobalt(II)-chlorid, das in wasserfreiem Zustand blau ist und bei Wasseraufnahme rot wird. Die Wasseraufnahme kann an der Farbänderung beobachtet werden. Durch Erwärmen im Trockenschrank kann das oberflächlich adsorbierte Wasser wieder entfernt werden. Das Silicagel ist danach wieder gebrauchsfertig.

6. Zusammenfassung.

Aus Siliciumdioxyd (SiO_2) entstehen durch Zusammenschmelzen mit Alkalihydroxyden ($NaOH$, KOH) oder Alkalicarbonaten (Na_2CO_3, K_2CO_3) wasserlösliche Alkalisilicate.

Von zahlreichen, selbst von sehr schwachen Säuren werden aus den Lösungen dieser Silicate Kieselsäuren meist als gallertartige wasserhaltige Niederschläge, sogenannte Kieselgele, ausgefällt.

Die Kieselsäuren sind chemische Verbindungen, die aus Siliciumdioxyd und Wasser in verschiedenen Mengenverhältnissen aufgebaut sind.

In stark verdünnten Lösungen bleibt Kieselsäure oft längere Zeit in Lösung, ehe sie als Kieselgel ausfällt.

7. Schwerlösliche Silicate. Von den Salzen der Kieselsäure sind nur die Alkalisilicate in Wasser löslich. Die Silicate der übrigen Metalle sind in Wasser sehr schwer löslich, sie entstehen durch Zusammenschmelzen von basischen Metalloxyden mit Siliciumdioxyd, das als Säureanhydrid wirkt. Die meisten natürlich vorkommenden Gesteine setzen sich, soweit sie nicht aus Kalkspat oder reinem Quarz bestehen, aus solchen Verbindungen des Siliciumdioxyds mit verschiedenen Metalloxyden zusammen. Von den Metallen sind vor allem das Aluminium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen am Aufbau der Gesteine beteiligt. Die Untersuchung und Kennzeichnung dieser Silicate ist oft sehr schwierig. Man gibt die chemische Zusammensetzung meist dadurch an, daß man in der Formel die Anzahl der Kieselsäureanhydridmoleküle (SiO_2) neben die der Metalloxyde schreibt. Als Beispiel sei ein Kalium-Aluminiumsilicat, der Kalifeldspat, angeführt. Die aus der quantitativen Analyse folgende Summenformel $K_2Al_2Si_6O_{16}$ wird übersichtlicher, wenn sie in der Form $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ geschrieben wird. Die wichtigsten natürlichen Silicate werden wir bei der Besprechung der Metalle kennenlernen.

Das Silicium ist am Aufbau der festen Erdrinde, deren Zusammensetzung bis zu einer Tiefe von etwa 16 km bekannt ist, mit rund 25% beteiligt und ist damit nach dem Sauerstoff das in der äußersten Erdrinde am häufigsten vorkommende Element [§ 11]. Da der Sauerstoff etwa 50% des Gewichts der festen Erdkruste ausmacht, ist der Anteil des Siliciums gleich der Summe aller restlichen chemischen Grundstoffe.

Zusammenfassung: **Die Silicate aller Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle, sind in Wasser schwer löslich. Durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxyd mit Metalloxyden entstehen Silicate, die Siliciumdioxyd und Metalloxyde in verschiedenen Mengenverhältnissen enthalten. Diese Silicate kommen in fast allen Gesteinen vor.**

Tab. 21 Atomgewichte

Element	Symbol	Atomgewicht	Element	Symbol	Atomgewicht
Actinium	Ac	227	Natrium	Na	22,991
Aluminium	Al	26,98	Neodym	Nd	144,27
Americium	Am	243	Neon	Ne	20,183
Antimon	Sb	121,76	Neptunium	Np	237
Argon	Ar	39,944	Nickel	Ni	58,71
Arsen	As	74,91	Niob	Nb	92,91
Astatium	At	210	Osmium	Os	190,2
Barium	Ba	137,36	Palladium	Pd	106,4
Berkelium	Bk	249	Phosphor	P	30,975
Beryllium	Be	9,013	Platin	Pt	195,09
Blei	Pb	207,21	Plutonium	Pu	242
Bor	B	10,82	Polonium	Po	210
Brom	Br	79,916	Praseodym	Pr	140,92
Cadmium	Cd	112,41	Promethium	Pm	145
Caesium	Cs	132,91	Protactinium	Pa	231
Calcium	Ca	40,08	Quecksilber	Hg	200,61
Californium	Cf	249	Radium	Ra	226,05
Cer	Ce	140,13	Radon	Rn	222
Chlor	Cl	35,457	Rhenium	Re	186,22
Chrom	Cr	52,01	Rhodium	Rh	102,91
Curium	Cm	245	Rubidium	Rb	85,48
Dysprosium	Dy	162,51	Ruthenium	Ru	101,1
Einsteinium	E	255	Samarium	Sm	150,35
Eisen	Fe	55,85	Sauerstoff	O	16,0000
Erbium	Er	167,27	Scandium	Sc	44,96
Europium	Eu	152,0	Schwefel	S	32,066
Fermium	Fm	255	Selen	Se	78,96
Fluor	F	19,00	Silber	Ag	107,880
Francium	Fr	223	Silicium	Si	28,09
Gadolinium	Gd	157,26	Stickstoff	N	14,008
Gallium	Ga	69,72	Strontium	Sr	87,63
Germanium	Ge	72,60	Tantal	Ta	180,95
Gold	Au	197,0	Technetium	Tc	99
Hafnium	Hf	178,50	Tellur	Te	127,61
Helium	He	4,003	Terbium	Tb	158,93
Holmium	Ho	164,94	Thallium	Tl	204,39
Indium	In	114,82	Thorium	Th	232,05
Iridium	Ir	192,2	Thulium	Tm	168,94
Jod	J	126,91	Titan	Ti	47,90
Kalium	K	39,100	Uran	U	238,07
Kobalt	Co	58,94	Vanadin	V	50,95
Kohlenstoff	C	12,011	Wasserstoff	H	1,0080
Krypton	Kr	83,80	Wismut	Bi	209,00
Kupfer	Cu	63,54	Wolfram	W	183,86
Lanthan	La	138,92	Xenon	X	131,30
Lithium	Li	6,940	Ytterbium	Yb	173,04
Lutetium	Lu	174,99	Yttrium	Y	88,92
Magnesium	Mg	24,32	Zink	Zn	65,38
Mangan	Mn	54,94	Zinn	Sn	118,70
Mendelevium	Mv	256	Zirkonium	Zr	91,22
Molybdän	Mo	95,95			

Ermittlung des Reduktionsfaktors bei trockenem Gasvolumen

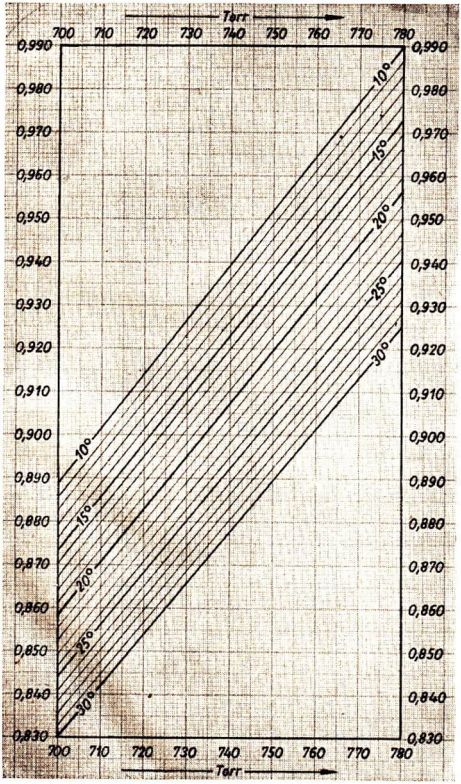
TAFEL I

Für das reduzierte Gasvolumen V_0 gilt die Gleichung: $V_0 = \frac{p \cdot 273}{760 \cdot T} \cdot V$, (§ 5; Gleichung Va).

Man erhält also das reduzierte Volumen V_0 einer Gasmenge, indem man das bei dem Druck p (Torr) und der absoluten Temperatur T gemessene Volumen V mit dem Faktor

$$f = \frac{p \cdot 273}{760 \cdot T}$$

(Reduktionsfaktor) multipliziert.

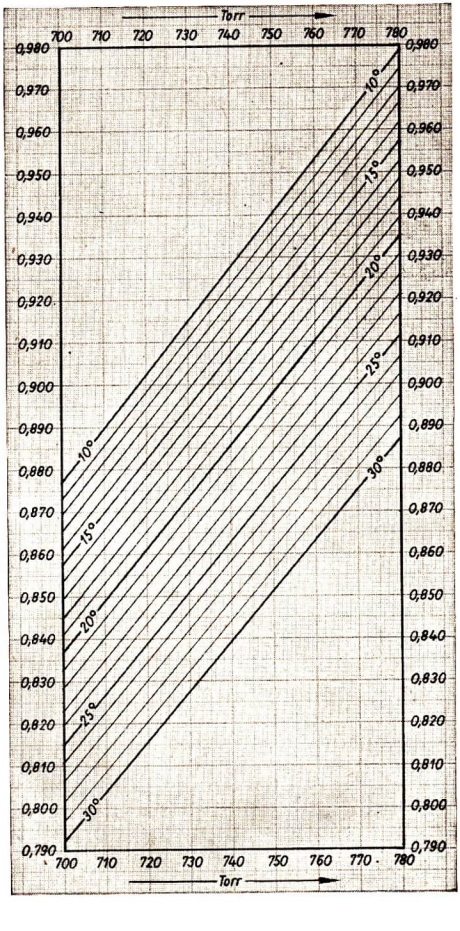


In der nebenstehenden Tafel ist der Reduktionsfaktor (Ordinate) in Abhängigkeit vom Druck (Abszisse) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Jede Gerade entspricht einer bestimmten Temperatur in dem Bereich von 10° C bis 30° C.

Die Tafel dient zur Ermittlung des Reduktionsfaktors, wenn das Gasvolumen in *trokkenem* Zustand, zum Beispiel bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit, gemessen wird.

Beispiel: Ein Gasvolumen V sei bei dem Druck 755 Torr und der Temperatur 21° C abgelesen worden. Man sucht auf der Abszissenachse unten (oder oben) den Punkt 755 und geht von diesem Punkt aus senkrecht nach oben (bzw. nach unten) bis zu der Geraden 21°. Vom Schnittpunkt geht man dann horizontal nach rechts oder links bis zur Ordinatenachse und erhält den Reduktionsfaktor 0,922. Das gesuchte reduzierte Gasvolumen ist $V_0 = 0{,}922 \cdot V$.

TAFEL II



Der Reduktionsfaktor, mit dem man das bei der absoluten Temperatur T und dem Druck p (Torr) gemessene Volumen V multiplizieren muß, damit man das reduzierte Volumen V_0 erhält (vgl. Tafel I), ist im allgemeinen noch abhängig von der Sperrflüssigkeit.

Verwendet man Wasser als Sperrflüssigkeit, so ist das Gas *feucht*, und der Gasdruck wird durch den Dampfdruck des Sperrwassers vergrößert.

Diese Tatsache ist in der Darstellung der nebenstehenden Tafel berücksichtigt, aus der die Werte für den Reduktionsfaktor bei einem *feucht* gemessenen Gasvolumen abgelesen werden können.

Beispiel: Bei dem Druck 755 Torr und der Temperatur 21° C sei ein feuchtes Gasvolumen V abgelesen worden. Man sucht den Punkt 755 auf der Abszissenachse unten (oder oben) und geht von hier aus senkrecht nach oben (bzw. nach unten) bis zu der Geraden 21°. Von dem Schnittpunkt geht man horizontal nach rechts oder links bis zur Ordinatenachse, wo man den Reduktionsfaktor 0,900 abliest. Durch Multiplikation mit diesem Faktor wird das abgelesene Volumen V auf den Normzustand (760 Torr, 0° C) und auf Trockenheit reduziert: $V_0 = 0{,}900 \cdot V$.

Sachwörterverzeichnis

abbinden 124
Absatzgesteine 115
absolute Temperatur 33
Abstich 120
Acetylen 125
Achat 130
Adsorption 94—98, **96**
Aktiv-Kohle **81**, 82, 97
Alkalicarbonate 109, 133
Alkalihydroxyd 133
Alkalisilicate **30**, 131
Allotropie 92, 94
Alterung 132
Aluminium 9, 69
Aluminiumoxyd 8, 9, 69, 70
Aluminiumsulfat 14
Ammoniak 13, 36, 38, 41, 61, 75, 77, 79
Ammoniumgruppe 13, 15
Ammoniumhydroxyd 13, 15
Ammoniumsalze 15
Aragonit 114
Analyse 7, 8
Antikatalysatoren 83
Äquivalentgewicht 49, 50
Atemschutzgerät 61
Atemschutzmasken 105
Äthan 47
atomarer Sauerstoff 84
Atome 6
Atomgewicht **25**, 46, 47
Atomsymbole 25, 26
Ätzkali 12, 108
Ätzkalk 12
Ätznatron 2, 108
autogenes Schweißen, Schneiden 60, 77
Autoxydation 67
Avogadro, Satz von 35, **36**

Bariumcarbonat 100, 114
Bariumchlorid 14, 16
Bariumhydroxyd 100
Bariumperoxyd 84
Bariumsulfat 16
Barytwasser 100, 107
Basen 12, 13, **15**
Basenanhydride 12
Bauformel 50, **84**
Beinschwarz 94
Benzol 47, 97
Bergkristall 129
Berzelius 25
Bildungswärme 63—66
Bildungswärme des Wassers 62, 63
Bindungstendenz 9, 10
Bleidioxyd 22, 23
Bleiglätte 22, 23
Bleimennige 22, 23
Blei(IV)-oxyd 84
Bleisulfid 14
Blutkohle 94, 95
Boyle-Mariotte, Gesetz von **29, 30**
Branntkalk 113, **117—123**, 124, 125
Braunstein 55, 81—83
Brinellhärte 91
Brownsche Molekularbewegung 35

Calcit 114
Calcium 12
Calciumcarbid 125
Calciumcarbonat 16, 90, 100, 108, 112, 114
Calciumhydrogencarbonat 108
Calciumhydroxyd 12, 100, 113
Calciumnitrat 14
Calciumoxyd 12, 113
Calciumphosphat 14
Carbonate 14, 90, 107—114
Carborund 127
Carborundumsteine 127
Cavendish 56
Chalcedon 130
Chemische Formel 8, **26**, 27, 28
Chemische Gasreaktionen 36
Chemische Gleichungen 51, 52, 86—89, **88**
Chemische Grundstoffe 6
Chemische Reaktionen 5
Chemische Verbindungen 7
Chemische Vorgänge 5, 6
Chemisches Gleichgewicht 87—89
Chlor 7
Chloride 14, 16
Chlorwasserstoff 7, 11, 36, 37, 39, 43, 44
Chlorwasserstoffsynthese 36, 39

Daltons Atomhypothese 23, 24
dekantieren 108
Dewar-Gefäß 58
Diamant 91
Dolomit 90, 114
Drehrostofen 76, 122, 123
dynamisches Gleichgewicht **88**

Edelmetalle 9, 14
Eisen 7, 9, 22, 68, 69
Eisen(II)-carbonat 90, 114
Eisenoxyd 9, 51, 69, 70
Eisen(II)-oxyd 51
Eisen(III)-oxyd 51
Eisen(II,III)-oxyd 51
Eisenspat 90, 114
Eisensulfid 7
elementarer Kohlenstoff 92
Elemente 6
Elementsymbole 25
endotherme Vorgänge 68
Energieumsatz 53, 61—67
Entglasung 134
Entzündungstemperatur 54
Erstarrungspunkt 8
exotherme Vorgänge 68

Ferrosilicium 127
fetter Kalk 124
Funkeninduktor 79

Gasmaske 97
Geiser 130
Generatorgas 73, 74, 105
Generatorofen 74
gesättigte Lösung 15
Gesetz von der Erhaltung der Energie 63
Gesetz von der Erhaltung der Masse 24, 25
Gesetz von Gay-Lussac **30, 31**
Gesetz der festen Gewichtsverhältnisse 21, 22
Gesetz der vielfachen Gewichtsverhältnisse 23
Gold 9
Grammäquivalent 49, 50
Grammatom 25, 26
Graphit 91

Hammerschlag 22, 51
Harnsäure 83
Harnstoff 90
Härteskala 91
Heißblasen 76
Hitzespaltung von Wasser 64
Holzgas 94
Holzkohle 73, **94, 95**
Holzteer 94

Hydride 55
Hydrierung 56, 77
Hydrogencarbonate 108—110
Hydrogensalze 15
Hydroxylgruppe 12, 15

ideale Gase 35
Indigo 83
Indikatoren 11

Jodkaliumstärkelösung 83
Jodkaliumstärkepapier 81
Jodstärke 80, 81

Kalifeldspat 133
Kalilauge 12
Kaliwasserglas 131
Kalium-Aluminium-Silicat 133
Kaliumcarbonat 14, 113
Kaliumchlorat 55
Kaliumhydroxyd 12, 81, 108
Kaliumjodid 80, 81
Kaliumoxyd 12
Kaliumpermanganat 55
Kalkmergel 115
Kalkmörtel 124
Kalkspat 114, 115
Kalkstein 90, 114, 117
Kalktuff 116
Kalkwasser 12, 16, 100, 107, 108, 109
Kalorimeter 62
Kalorimetrische Bombe 65, 66
Karat 91
Katalysatoren 55, 77, 83, 97
Kelvin-Temperatur 33
Kieselgel 132, 133
Kieselsäure 128, 129, **131, 132,** 133
Kieselsinter 130
Kinetische Gastheorie 35
Knallgas 7
Knochenkohle 94, 95
Kohlendioxyd 9, 11, 70—72, 90, **97—103,** 106
Kohlenmonoxyd 47, 72, 73, 103—106
Kohlenmonoxyd-dioxyd-Gleichgewicht 104
Kohlenoxydhämoglobin 106
Kohlensäure 11, 14, 16, 101, 107
Kohlensäureschnee 101, 102
Kohlenstoff 9, 70—73, **90—92**
Kokereigas 78, 79
Koks 95, 117, 124
Kompression 56
Konvertierung von Wassergas 78
Korallenkalk 116
Kreide 114, 116
Kristalle 15
Kristallgitter 92, 93
Kristallwasser 15
kritische Temperatur 56
Kupfer 19—21
Kupfer(I)-oxyd 22, 23, 27, 51
Kupfer(II)-oxyd 19—22, 27, 51, 68—70, 89

Lackmus 11
Lampenschwarz 94
Lavoisier 25, 55
Linde 56, 57
Litergewicht 42, 43
Lomonossow 23—25
Löschkalk **123—125**
Löslichkeit 15, 16
Luftgas 73, 74
Luftverflüssigung 56—58

Magnesia alba 114
Magnesit 90, 114
Magnesium 9, 70, 71, 107
Magnesiumcarbonat 14, 90, 114
Magnesiumoxyd 8, 9, 11, 89
Magnesiumsilicid 126
Malachitgrün 95
Mangan(II)-carbonat 90, 114
Mangan(IV)-oxyd 84
Manganspat 90, 114
Marmor 108, 114, 117
Mergel 115
Metalle 6, 15
Metallhydroxyde 12, 15
Metalloxyde 8, 12, 14, 15
Methan 47
Mohs 91
Mol 27, 47
Molekulargewicht **26, 27,** 42, 47
Molekulargewicht leicht verdampfbarer Flüssigkeiten 44, 45
Molekulargewichtsbestimmung nach Viktor Meyer 45, 46
Moleküle 8
Molvolumen gasförmiger Stoffe **42**
monomolekular 96
Muschelkalk 116

Natrium 12
Natriumcarbonat 113, 108, 109
Natriumchlorid 14, 16
Natriumhydrogencarbonat 109, 113
Natriumhydrogensulfat 15
Natriumhydroxyd 12, 108
Natriumnitrat 14
Natriumoxyd 12
Natriumphosphat 14
Natriumsilicat 128
Natriumsulfat 14
Natriumsulfid 14
Natriumsulfit 14
Natronlauge 12, 108, 128
Natronwasserglas 131
Neutralisation 13
Nichtmetalle 6
Nichtmetalloxyde 8, 11
Nitrate 14

Oberflächenkräfte 96
Oktaeder 91
Opal 130
organische Verbindungen 90
Oxydation 8, 54, 68
Oxydation: schnelle, langsame, 66, 67
Oxydationsbleiche 81, 83
Oxydationsmittel 10
Oxyde 8
Ozon 79—83
Ozonisator 79, 80
Ozonosphäre 82, 83

Perhydrol 85
Peroxyde 84
Phosphate 14
Phosphorpentoxyd 8, 11
Phosphorsäure 11, 14, 83
physikalische Vorgänge 5
Platin 9
Pottasche 113, 131
Priestley 55
Proust 22

quantitative Analyse (HgO) 17
quantitative Reduktion (CuO) 19—21
quantitative Synthese (H_2O) 17, 18—21
Quarz 129
Quarzglas 129
Quarzgut 129
Quarzlampe 130
Quarzsand 131
Quecksilber 7, 17
Quecksliberoxyd 7, 8, 17, 55
Quellsinter 116

Reduktion 8, 10, 55, 68
Reduktionsmittel 10
reduziertes Gasvolumen 32, 33
Reduzierventile 59, 60
Rektifikation von Luft 58—60
Retortengraphit 94
Riffkalk 116
Ringofen 117

Rosten 67
Rotkupfererz 22, 23
Ruß 94

Salpetersäure 11, 14, 61, 77
Salzbildung 13
Salze 13, **15**
Salzlösung 15
Salzsäure 7, 11, 14, 56, 126
Sand 126, 129
Sauerstoff 17, **54—56, 58—60,** 85, 86
sauerstofffreie Säuren 12
Sauerstoffgeräte 61, 105
Sauerstoffsäuren 11
Säureanhydride 11
Säuren 11, 15
Säurerest 13
Säurerestgruppe 15
Schachtofen 119, 120
Scheele 55
Schwefel 7, 22
Schwefeldioxyd 8, 11, 22
Schwefelkohlenstoff 7, 47
Schwefelsäure 11, 14, 56, 84, 147
Schwefeltrioxyd 11, 22
Schwefelwasserstoff 12, 14
schweflige Säure 11, 14
Schweißpulvergas 143
Selinski 97
Siedepunkt 8
Silber 9
Silberchlorid **16**
Silbernitrat 16
Silberoxyd 80
Silicagel 133
Silicate 128, 133
Silicium **125—133**
Siliciumcarbid 127
Siliciumdioxyd 126, 129, 130—134
Siliciumdioxydhydrate 132
Siliciumwasserstoff 126
Soda 113, 131
Spanprobe 54
Stabilisatoren 83
Stickstoff 58—60, 74
Stickstoffdüngemittel 74, 77
Stickstoffpentoxyd 11
stille Entladung 79
stöchiometrische Rechnungen 52, 53
Stoffgemisch 7, 22
Strukturformel 50
Sulfate 14, **16**
Sulfide 14
Sulfite 14
Synthese 7

technische Sauerstoffgewinnung 56—60
Tetraeder 93
Thermische Zersetzung 110
Tierkohle 94
Tonmergel 115
Travertin 116
Trockeneis 102

umkehrbare Reaktion **64, 65**
unedle Metalle 9, 13

Val 50
Valenz 49
Verbrennung 54
Verbrennungswärme 62—65
Vermodern 67
Verwesen 67
vollautomatische Betonfabrik 146
Volumengesetz (Gay-Lussac) 39

Wärmetönung 68—71
Wasser 8, 13, 14, 17—21, 38, **40,** 54, 86
Wassergas 61, **74—77,** 131
Wasserstoff 7, 9, 13—15, 48, **49, 55, 56,** 77—79, 85, 86, 107
Wasserstoffperoxyd **83—95**
Wassersynthese 37, 40
Weinhold-Gefäß 58
Wertigkeit 48, 49
Wertigkeitsstufen 51
Wiesenkalk 116
Winkler-Generator 77
Witherit 114
Wöhler 90

Zersetzungsdestillation 78
Zink 9
Zinkcarbonat 90, 114
Zinkspat 90, 114
Zustandsgleichung der Gase **33**

ABBILDUNGEN

Zeichnungen: Bernhard Nowak, Berlin. Weitere Abbildungen: Zentrale Bildstelle G. m. b. H., Berlin (Abb. 3, 4); Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, Institut für technische Chemie (Abb. 29a, 29b, 29c); Mineralogisches Institut der Bergakademie Freiberg/Sa. (Abb. 71); M. Nowak, Dresden (Abb. 56); Photokino Krütgen (Abb. 22b); VEB Rüdersdorfer Kalk-, Zement- und Betonwerke, Rüdersdorf (Abb. 59, 60, 62, 63, 64, 65, 67, 68); Staatliche Fotothek Dresden(Abb. 55a, 25b); Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin (Abb. 24a, 24b, 57).