



DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAGS GMBH • BERLIN/LEIPZIG

74. Kapitel: Das Eisen II: Die Verarbeitung des Roheisens

A. Lehrgang

[542] **Die Hochofenprodukte I: Das Roheisen.**
Das Roheisen enthält etwa 2,5–4% Kohlenstoff sowie wechselnde Mengen von Silizium (0,5–4%), Mangan (0,5–6%), Phosphor (0,1–3%) und Schwefel (0,01 bis 0,05%).

Das Roheisen wird z. T. flüssig in Pfannenwagen (Abb. 167 Mitte) zum Stahlwerk transportiert, z. T. in Blockformen gegossen. Bei langsamer Abkühlung des Roheisens in Sandformen, den Masselbetten (Abb. 167 unten), scheidet sich der gelöste Kohlenstoff als Graphit im Eisen aus. Es entsteht das *graue Roheisen*, das eine graue Bruchfläche besitzt. Hoher Siliziumgehalt begünstigt die Ausscheidung des Graphits. Das graue Roheisen ist beim Schmelzen dünnflüssig und wird auf Gußwaren verarbeitet.

Bei rascher Abkühlung des siliziumarmen Roheisens in Eisenformen bleibt der Kohlenstoffgehalt als Eisenkarbid Fe_3C gelöst. Es entsteht *weißes Roheisen* mit weißer Bruchfläche. Mangangehalt hemmt die Graphitausscheidung und begünstigt die Bildung von weißem Roheisen, das zur Herstellung von Stahl verwendet wird.

[543] **Die Hochofenprodukte II: Die Schlacke.**
Schlacke ist ein Kalzium-Aluminium-Silikat. Die anfallende Menge ist etwa so groß wie die des gewonnenen Roheisens. Durch die Verhüttung ärmerer Eisenerze wird der Schlackenanteil wesentlich ver-

B. Kurzfassung

Das Roheisen wird in flüssiger Form zum Stahlwerk transportiert oder zu Roheisenblöcken vergossen.

Bei langsamer Abkühlung in Sandformen (Masselbetten) scheidet sich der Kohlenstoffgehalt als Graphit ab. Es entsteht graues Roheisen, das zu Gußwaren verarbeitet wird. Bei schneller Abkühlung des siliziumarmen Roheisens in Eisenformen entsteht weißes Roheisen, in welchem C als Eisenkarbid Fe_3C gelöst ist; es wird zu Stahl verarbeitet.

Die Schlacke wird zu Eisenportlandzement, zu Pflastersteinen und Straßenschotter, zu Schlackensand und Mauersteinen und zu Schall- und

größert, so daß die Schlacke nicht mehr auf Halde verschüttet werden kann.

Man verwendet die Schlacke heute weitgehend in der Bauindustrie. Aus Schlacke werden Pflastersteine gegossen. Sie dient zur Herstellung von Schotter für Straßenbau und Gleisbettungen. Läßt man die geschmolzene Schlacke in Wasser einfließen, so erhält man den Schlackensand als grobes Pulver, das man mit Kalk als Bindemittel zu Schlackenmauersteinen weiterverarbeitet. Durch Behandlung der flüssigen Schlacke mit starken Dampfstrahlen bildet sich Schlackenwolle, die als Wärmeschutz und zur Schallisolierung Verwendung findet. Die gleiche Aufgabe hat die Schaumslagke (= Kunstbims), eine porig aufgeblähte Masse. Feines Schlackenmehl, mit Portlandzement vermischt, ergibt den Eisenportlandzement. In den Zentren der Eisenindustrie sind schon ganze Städte aus Schlackenprodukten erbaut worden.

Wärmeisolierungsmitteln verarbeitet. So werden die riesigen Massen der täglich anfallenden Schlacke hauptsächlich für das Baugewerbe benutzt gemacht.

[544] Die Hochofenprodukte III: Das Gichtgas.

Der Koks im Hochofen wird nur teilweise zu Kohlendioxyd verbrannt. Ein großer Teil des Kohlenstoffs wird nur in Kohlenmonoxyd umgewandelt, das den Hochofen mit den übrigen Verbrennungsgasen verläßt [540].

Das Gichtgas besteht durchschnittlich aus 52-60% Stickstoff, 25-30% Kohlenmonoxyd, 10-16% Kohlendioxyd, wenig Wasserstoff und Methan. Durch den Gehalt an Kohlenmonoxyd ist das Gichtgas ein wertvolles Heizgas und bildet das Rückgrat der gesamten Wärme- und Kraftversorgung des Werkes. Es heizt die Koksöfen, dient zum Erhitzen des Gebläsewindes in den Winderhitzern und treibt die Hochofen- und Stahlwerksgebläse an. Es liefert den Brennstoff für die Erzeugung von elektrischem Strom, der die Walzenstraßen, Hämmer, Pressen, Aufzüge, Krane und andere Hilfseinrichtungen der Hütte, des Bergwerkes und der Kokerei in Gang setzt. Es dient zum Beheizen der Stahlwerke und Walzwerke und aller angeschlossenen Betriebe. Es heizt die Röstöfen und die Öfen der Schlackenzementfabriken und dient zur Versorgung vieler Städte mit Ferngas. Jede Einschränkung im Betriebe eines Hochofens bringt den Wärme- und Krafthaushalt der Hütten, der Kokereien, der Zechen, der angeschlossenen Industrien und Städte aus dem Gleichgewicht.

Das durch die Gicht abströmende Gichtgas besteht aus etwa 55% N_2 , 30% CO , 12% CO_2 und wenig H_2 und CH_4 . Der CO -Gehalt macht es zu einem wertvollen Heizgas, das zur Wärme- und Kraftversorgung der Hütten, der Zechen, der Kokereien und der angeschlossenen Stahl- und Walzwerke dient. Darüber hinaus wird das Gichtgas als Ferngas den Großstädten zugeleitet.

[545] In der Eisengießerei. Ein Sechstel der deutschen Roheisenerzeugung wandert als graues Roheisen in die Eisengießerei. Nur selten werden die angelieferten Masseln [542] unmittelbar zu Formguß verarbeitet. Die gewünschte Zusammensetzung des Gußeisens kann vielmehr erst durch Mischung verschiedener Roheisensorten unter Zusatz von Schrott erreicht werden. Die Roheisenmischung wird zusammen mit Koks in kleine Schachtöfen eingefüllt, die man *Kupolöfen*¹⁾ nennt. (Abb. 168). Das umgeschmolzene

Ein Sechstel der deutschen Roheisenerzeugung wird als graues Roheisen in den Eisengießereien verarbeitet. Zunächst wird es im Kupolofen umgeschmolzen, der mit Roheisenmischungen, Schrott und Koks beschickt wird. Beim Gießen in Sandformen entsteht durch langsame Abkühlung der Grauguß, beim Gießen in Eisenformen der Hartguß. Dieser hat über dem grauen Kern eine Schale von Weißeisen, da durch schnelle Oberflächenabkühlung die Abscheidung von Graphit unterbleibt.



Abb. 168. Abstich des Kupolofens.

Der Kupolofen ist ein kleiner Schachtofen mit Vorherd

Roheisen liefert je nach der Weiterverarbeitung Grauguß oder Hartguß. Gießt man das Roheisen in Sandformen, so erstarrt es langsam zu *Grauguß*. Aus ihm werden wohlfeile Massenartikel, Maschinenteile, Rohre, Kessel und Öfen hergestellt. Gießt man es in gußeiserne Formen, so erstarrt es oberflächlich sehr schnell, wodurch in den Oberflächenschichten die Graphitausscheidung unterbleibt. Über dem grauen Kern der Gußwaren bildet sich eine harte Oberflächenschicht von Weißeisen, die auch starker Beanspruchung Widerstand leistet. Aus solchem *Hartguß* werden besonders Walzen für Metallwalzwerke, Papierfabriken und Mühlen hergestellt.

¹⁾ cupula (lat.) = kleine Tonne.

[546] **Das Vergüten des Stahles.** Fünf Sechstel der deutschen Roheisenerzeugung werden auf Stahl weiterverarbeitet, wobei man unter „Stahl“ heute allgemein ein Eisen versteht, das $< 1,7\%$ C enthält. Das Roheisen muß also unter diesen Prozentsatz entkohlt werden. Hierbei ergeben sich in der Praxis wiederum zwei Stufen.

Bei einer Entkohlung auf $< 0,5\%$ C entsteht ein nicht mehr härthbarer Stahl, der auch als *Schmiedeeisen* bezeichnet wird. Beträgt der C-Gehalt $0,5-1,7\%$, so haben wir Stahl in engerem Sinne vor uns. Dieser läßt sich durch Erhitzen auf 800°C und nachfolgendes rasches Abkühlen („*Abschrecken*“) härten. Mit der Härte des Stahles wächst aber gleichzeitig die Sprödigkeit stark an. Man muß daher nachträglich durch vorsichtiges Wiedererwärmen („*Anlassen*“) die Härte wieder etwas vermindern, wobei die Zähigkeit erheblich zunimmt. So werden durch „*Vergüten*“ bei höheren Anlaßtemperaturen vorwiegend elastische Stähle hergestellt (Uhrfedern, Sägen, Bohrer), bei niederen Anlaßtemperaturen vorwiegend harte und weniger elastische Stähle (Federmesser, Hobel, Scheren, Äxte).

● Versuch 225: Erhöhung der Biegsamkeit beim Stahl. *Halten Sie eine Rasierklinge kurze Zeit mit der Tiegelzange in eine Flamme! Beim Erkalten an der Luft wird die Klinge weich und biegsam.*

● Versuch 226: Abschrecken des Stahles. *Erhitzen Sie die biegsame Rasierklinge des Versuchs 225, und kühlen Sie die erhitzte Klinge rasch in kaltem Wasser ab! Die Klinge wird so hart, daß sie Glas ritzt. Gleichzeitig ist sie aber so spröde geworden, daß sie bei jeder Biegung bricht.*

● Versuch 227: Anlassen des Stahles. *Halten Sie die spröde gewordene Rasierklinge des Versuchs 226 nun vorsichtig in die Nähe einer Flamme, bis sie blau anläuft! Sie ist dann nicht mehr so hart wie vorher, ist aber wieder elastisch geworden.*

[547] **Stahlgewinnung durch das Bessemerverfahren.** Das weiße Roheisen wird durch Entkohlung auf Stahl verarbeitet. Dies geschieht durch Windfrischen oder Herdfrischen. Bereits im Jahre 1856 entdeckte der Engländer Henry Bessemer, daß flüssiges Roheisen durch Einblasen von Luft (Windfrischen) entkohlt

Fünf Sechstel der deutschen Roheisenerzeugung werden auf Stahl verarbeitet.

Vom Stahl im engeren Sinne, der einen Kohlenstoffgehalt von $0,5$ bis $1,7\%$ hat und härthbar ist, unterscheidet man das Schmiedeeisen. Dieses besitzt $< 0,5\%$ C und ist nicht mehr härthbar.

Das Härten des Stahles geschieht durch Erhitzen und rasches Abkühlen (Abschrecken). Bei nachfolgendem Wiedererwärmen (Anlassen) geht die Härte zurück, und die Elastizität steigt (Vergüten des Stahles).

Das weiße Roheisen wird durch Herdfrischen oder Windfrischen entkohlt und in Stahl umgewandelt.

Phosphorfreies Roheisen wird in der Bessemer-

werden kann. Es wurden kippbare Konverter¹⁾ konstruiert, die mit einem sauren Futter aus gemahlenem tonigem Quarzsand ausgekleidet sind. In ihnen werden durch die oxydierende Wirkung des Sauerstoffes der eingeblasenen Luft die störenden Beimengungen von Kohlenstoff, Silizium und Mangan oxydiert. Da diese Oxydationsprozesse exotherm verlaufen [268], braucht die Bessemerbirne nicht beheizt zu werden. So erhöht z. B. ein Gehalt von 1% Si die Temperatur der Metallmasse beim Windfrischen um 190° C. Für Deutschland kam das Bessemerverfahren weniger in Betracht, da nur phosphorsäurefreies Roheisen verarbeitet werden kann.

birne verarbeitet, die mit saurem Futter von tonigem Quarzsand ausgekleidet ist. Durch eingeblasene Luft werden C und die anderen Beimengungen oxydiert.

[548] Stahlgewinnung durch das Thomasverfahren.

Im Jahre 1878 konstruierten die englischen Hütten-techniker Thomas und Gilchrist einen der Bessemerbirne entsprechenden Konverter zur Verarbeitung phosphorhaltigen Roheisens, die *Thomasbirne*. Sie ist mit basischem Futter aus Kalzium-Magnesiumoxyd ausgeschlagen, das durch Brennen von Dolomit entsprechend [205] gewonnen wird. Im Thomasverfahren wird siliziumarmes Roheisen mit einem Gehalt von 1,8–2,5% Phosphor verarbeitet. Das bei der Oxydation sich bildende Phosphorpentoxyd reagiert mit dem Futter der Birne und mit dem Kalkzuschlag unter Bildung von Kalziumphosphat. Dieses wird als „*Thomas-schlacke*“ zu Thomasmehl vermahlen und bildet ein hochwertiges Phosphordüngemittel für die Landwirtschaft [299]. Thomasmehl weist einen Phosphorsäuregehalt von 10–25% auf.

In Deutschland wird statt des Bessemerverfahrens das Thomasverfahren für die Stahlerzeugung angewendet. Beim Thomasverfahren wird phosphorhaltiges Roheisen verarbeitet. Die Thomasbirne ist mit basischem Futter ausgekleidet, das den P-Gehalt als Kalziumphosphat bindet. Die entstehende Thomasschlacke wird zu Thomasmehl vermahlen und in der Landwirtschaft als Phosphordünger verbraucht.

[549] Der Vorgang des Windfrischens im Thomasstahlprozeß.

Die Konverter sind 8 m hohe, um eine waagerechte Achse kippbare Gefäße, deren Böden von etwa 250 Düsen durchbrochen sind. Durch diese Düsen wird Preßluft in das Roheisen geblasen. Man füllt die liegende Birne (Abb. 169 links und 170 rechts) nur so weit, daß das flüssige Roheisen nicht in die Düsen gelangt. Beim Aufrichten des Konverters strömt sofort Preßluft durch den Drehzapfen der Birne in den Düsenboden ein; das Blasen beginnt. Brausend fegt nun der Wind durch das flüssige Roheisen. Mit gewaltigem

In gekipptem Zustande wird der Konverter gefüllt. Dann wird durch den Düsenboden der aufgerichteten Thomasbirne Preßluft in das flüssige Eisen geblasen. Die Nebenbestandteile des Roheisens (Si, P, Mn, C) oxydieren; das Eisen wird völlig entkohlt. Durch Rückkohlung mit Spiegeleisen oder Ferromangan erzeugt man Stahl

¹⁾ *convértere* (lat.) = umkehren, umwenden.

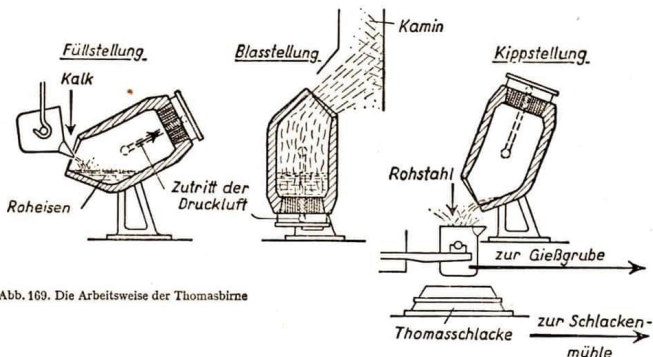


Abb. 169. Die Arbeitsweise der Thomasbirne

Getöse bricht eine Dampf- und Feuergarbe aus der Mündung des Konverters hervor und schleudert einen sprühenden Funkenregen aus Schlackenteilchen und glühenden Eisenteilchen in den Kamin (Abb. 169 Mitte). Zunächst verbrennen Silizium und Mangan, dann Kohlenstoff und zuletzt der Phosphor des Roheisens unter Bildung ihrer Oxyde. Nach etwa 20 Minu-

mit einem bestimmten Kohlenstoffgehalt, der in Kokillen gegossen wird. Die gegossenen Stahlblöcke werden anschließend im Walzwerk oder in der Schmiede weiterbearbeitet.

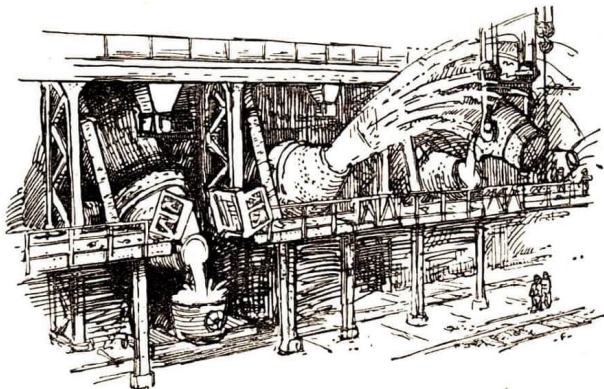


Abb. 170. Thomasstahlwerk während der Arbeit. – Rechts wird eine Thomasbirne mit flüssigem Eisen beschickt. In der Mitte wird die Thomasbirne nach dem Verblasen gekippt und links der Stahl in die Pflanze eines Gießwagens entleert

ten ist das Windfrischen beendet. Das Eisen ist völlig entkohlt. Der Konverter wird gekippt (Abbildung 170 Mitte), der Wind abgestellt und die Schlacke abgossen. Je nach der gewünschten Zusammensetzung des Stahles muß nunmehr wieder Spiegeleisen oder Ferromangan zugesetzt werden. Es handelt sich bei ihnen um Weißeisen mit hohem Mangengehalt, das zur Rückkohlung des Stahles auf einen bestimmten Prozentgehalt an Kohlenstoff dient. Nach nochmaligem kurzem Anblasen wird der fertige Stahl in die Pfannen der Gießwagen entleert (Abb. 169 rechts, 170 links) und in der Gießhalle in gußeiserne Formen, die Kokillen¹⁾, gegossen (Abb. 171). Die noch glühenden Gußstahlblöcke werden ins Walzwerk oder in die Schmiede gebracht, wo sie in ihrer eigenen Hitze ausgewalzt bzw. ausgeschmiedet werden.

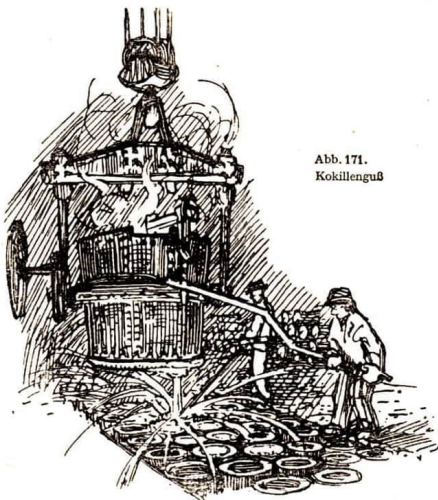


Abb. 171.
Kokillenguß

[550] **Das Siemens-Martin-Verfahren.** Im Jahre 1864 gelang es den Franzosen Emile und Pierre Martin, Roheisen und Eisenschrott zusammen in einem flach gebauten Herd in Flußstahl überzuführen, wobei der Sauerstoff der Feuerungsgase und der Sauerstoffgehalt des Rostes die Oxydation des Kohlenstoffs im Roheisen bewirkten. Voraussetzung für dieses Verfahren war die Siemenssche Regenerativfeuerung [419], bei der die Feuerungsgase und die Frischluft durch Wärmespeicher erhitzt werden. Da bei diesem „Herdfrischen“ die Oxydation des Kohlenstoffs im Roheisen viel langsamer erfolgt als beim Windfrischen im Konverter,

Im Siemens-Martin-Verfahren wird Roheisen mit viel Schrott in kippbaren Siemens-Martin-Öfen entkohlt. Diese sind mit basischem oder saurem Futter ausgeschlagen und werden mit Gas befeuert. Man bezeichnet das Verfahren auch als Herdfrischen. Die Entkohlung erfolgt durch den Sauerstoffgehalt der Frischluft und des Schrottes. Die Entkohlung wird

¹⁾ coquille (franz.) = Schale.

kann man den Prozeß zu gegebener Zeit unterbrechen und erhält sofort ohne Rückkohlung einen Stahl mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt.

unterbrochen, wenn die gewünschten Kohlenstoffprozent im Stahl erreicht sind.

Der Siemens-Martin-Ofen (Abb. 172 und 173) ist ein 100 bis 300 t fassender Trog, der mit basischem oder saurem Futter ausgekleidet ist und mit Generatorgas [266], Mischgas [269] oder einem Gemisch von Kokereigas und Gichtgas [544] befeuert wird. Man beschickt ihn mit 30% Roheisen in flüssiger oder fester Form und 70% Schrott und gibt bei phosphorhaltigem Roheisen etwas Kalk zur Beseitigung des Phosphorgehaltes hinzu. Die in Wärmespeichern [419] vorgeheizten Gase und die Frischluft gelangen heiß in den Verbrennungsraum (Abb. 172). Dort schlägt die Flamme über das Roheisen hinweg, in dem bei etwa 1500°C die Oxydation des Kohlenstoffs stattfindet. Ist das Frischen genügend weit fortgeschritten, werden dem Stahl entsprechend der gewünschten Zusammensetzung noch Spiegeleisen, Chrom, Nickel und andere Beimengungen zugesetzt. Dann wird nach kurzem Umschmelzen der fertige Stahl durch das Stichloch abgegossen, indem der Ofen um seine Längsachse gekippt wird (Abb. 173).

Die Bedeutung des Siemens-Martin-Ofens wuchs erst nach Ausmauerung des Herdes mit basischem Futter, wodurch phosphorhaltiger Einsatz verarbeitet werden konnte. Im Siemens-Martin-Ofen ist es möglich, während der Verarbeitung Stahlproben zu entnehmen und den Stahl durch Zusätze zu beeinflussen, was beim

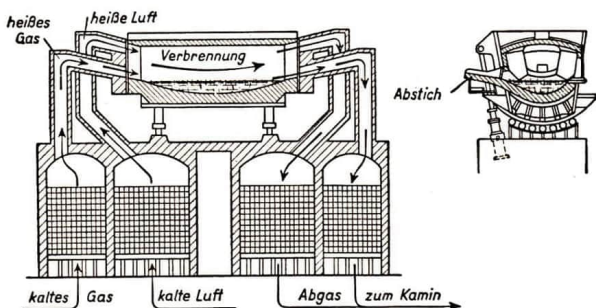


Abb. 172. Schnitt durch den Siemens-Martin-Ofen

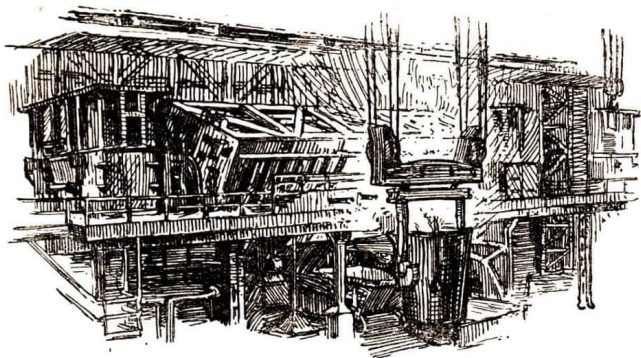


Abb. 173. Stahlabfluß aus dem gekippten Siemens-Martin-Ofen

Windfrischen nicht möglich ist. Für Deutschland ist das Siemens-Martin-Verfahren insofern von besonderer Wichtigkeit, als wir nicht genügend bodenständige Eisenerze haben und in diesem Verfahren den im innerwirtschaftlichen Kreislauf anfallenden Schrott durch Umschmelzen verwerten können. Hier ergibt sich die Wichtigkeit der Erfassung des Altmaterials.

[551] **Die Stahlveredlung durch das Elektrostahlverfahren.** Die Eigenschaften des Stahles lassen sich durch Umschmelzen verbessern. Für die Herstellung von Kohlenstoffstählen besonderer Reinheit und von legierten Stählen ganz bestimmter Zusammensetzung verwendet man den Elektrostahl-ofen, in dem der Stahl durch einen elektrischen Lichtbogen niedergeschmolzen wird (Abb. 174 und 175). Man kann mit festem oder flüssigem Einsatz arbeiten und im letzteren Falle den flüssigen Thomas- oder Martinstahl verwenden. Im Elektroofen ist es möglich, die Zusammensetzung des Stahles genauestens zu regeln, so daß Edelmehle von besonderer Reinheit erzielt werden.

Durch Zusatz anderer Metalle erhält man Spezialstähle mit besonderen Eigenschaften. So wird die Zähigkeit des Stahles durch Nickelzusatz stark erhöht. Chrom macht den Stahl besonders hart. Chrom-Nickel-Stähle

Besonders reine Edelmehle von bestimmter Zusammensetzung erhält man durch Umschmelzen des Stahles im Elektroofen, der durch einen elektrischen Lichtbogen beheizt wird. Meist wird im Elektroverfahren der Stahl mit anderen Metallen legiert, so daß Spezialstähle für besondere Verwendungszwecke entstehen.

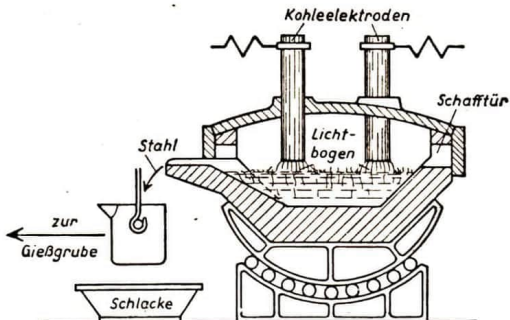
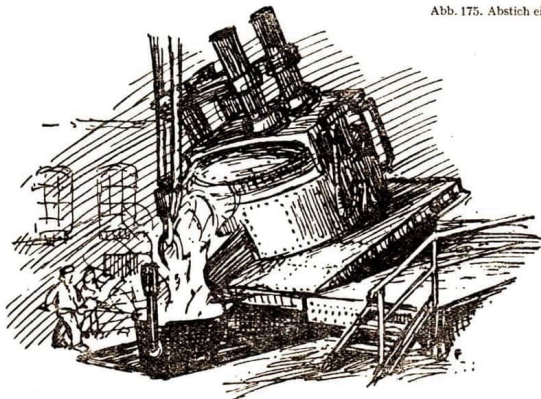


Abb. 174. Schnitt durch den Elektrostahlofen

zeigen große chemische Widerstandsfähigkeit gegen Luftfeuchtigkeit (Chrom) und gegen Säuren (Nickel), so z. B. der Nirosta-Stahl für Küchengeräte. Silizium erhöht die Säurebeständigkeit des Stahles (Bau von Apparaturen für die chemische Großindustrie). Auch Wolfram und Vanadium werden in immer steigendem

Abb. 175. Abstich eines Elektrostahlofens



Maße zur Herstellung von Edelstählen verwendet. Alle diese „legierten Stähle“ werden im Elektroofen durch Umschmelzen von Roheisen erzeugt.

[552] **Legierungen.** Wenn wir von „legierten Stählen“ sprechen, erhebt sich die Frage, was wir unter einer Legierung verstehen. Beim Zusammentreten zweier verschiedener Atomsorten durch Ionenbindung [509] oder Atombindung [513], ist durch die Auffüllung der äußeren Elektronenschalen auf den Edelgaszustand [508] ein ganz bestimmtes, konstantes Atomverhältnis beider Komponenten zur Bildung der Verbindung erforderlich. Bei der Metallbindung hingegen [515], wo die einzelnen Metall-Ionen vom „Elektronengas“ umhüllt sind, ist das Verhältnis beider Komponenten zueinander in weiten Grenzen variabel. So stellen die Legierungen Kombinationen verschiedener Atomsorten zu einem einheitlichen Metallgitter dar (siehe Abb. 163 in [515]), wobei die Verteilung der Komponenten über das Gitter ohne gesetzlichen Verteilungsplan erfolgt ist. Legierungen sind teils feste Lösungen von Metallen ineinander [420], so daß wir unter dem Mikroskop ein einheitliches Gemisch vor uns haben, teils bestehen die Komponenten gesondert nebeneinander oder bilden Mischkristalle aus.

Legierungen unterscheiden sich also von den Verbindungen dadurch, daß die einzelnen Bestandteile in wechselnden Gewichtsmengen zusammentreten können. Die Legierungen haben daher auch keine Formeln. Ihre Eigenschaften zeigen je nach ihrer prozentualen Zusammensetzung fließende Übergänge.

Das *Messing* ist eine Zink-Kupfer-Legierung. Je nach der Zusammensetzung zeigt es bald mehr die Eigenschaften des Zinks, bald mehr die Eigenschaften des Kupfers. Im *Messing* vereinigt sich die Luftbeständigkeit des Zinks mit der Geschmeidigkeit des Kupfers. Bemerkenswert ist, daß der Schmelzpunkt einer Legierung im allgemeinen niedriger ist als die Schmelzpunkte der Metalle, aus denen die Legierung zusammengesetzt ist.

So besteht das *Wood-Metall* aus 4 Teilen Wismut, 2 Teilen Blei, 1 Teil Zinn und 1 Teil Kadmiun. Die Schmelzpunkte der Komponenten betragen: Bi 271° C, Pb 327° C, Sn 232° C und Cd 321° C. Der Schmelzpunkt der *Wood-Legierung* beträgt etwa 65° C. Die leicht schmelzenden Wismutlegierungen können für elek-

Legierungen sind Metallmischungen, deren Zusammensetzung in bestimmten Grenzen schwanken kann.

Sie unterscheiden sich von den Verbindungen durch die Veränderlichkeit ihrer Zusammensetzung und haben daher auch keine Formeln. Mit der Zusammensetzung schwanken auch die Eigenschaften der Legierungen und zeigen fließende Übergänge. Der Schmelzpunkt einer Legierung liegt in der Regel tiefer als die Schmelzpunkte der Legierungsbestandteile (*Wood-Metall* für elektrische Sicherungen).

Messing ist eine Zink-Kupfer-Legierung, in der sich die Luftbeständigkeit des Zinks mit der Geschmeidigkeit des Kupfers vereinigt.

trische Sicherungen verwendet werden und dienen manchmal auch zur Herstellung von Scherartikeln für Silvesterfeiern. Dann kann es passieren, daß wir beim Umrühren von Zucker in heißem Kaffee plötzlich nur noch den Löffelstiel in der Hand haben, während der untere Teil des Löffels, der aus Wood-Metall bestand, abgeschmolzen ist.

[553] Die Verarbeitung des Stahles im Walzwerk und in der Schmiede. Werkstücke aus Stahl, deren komplizierte Formen weder durch Schmieden noch durch Pressen hergestellt werden können, müssen gegossen werden. Stahlguß wird an Stelle von Eisenguß dann angewendet, wenn man Werkstücke von hoher Festigkeit herstellen will. Stahlguß wird genau wie Eisenguß hergestellt [545].

Der weitaus größte Teil der Stahlproduktion wandert in Form von Stahlblöcken (siehe Abb. 171 in [549]) ins Walzwerk. Dort werden die noch heißen Stahlblöcke zwischen Walzen verschiedener Form hindurchgepreßt und hierbei in die gewünschte Form gedrückt. Das Walzgut wird durch angetriebene Rollen bewegt und muß auf einer Walzenstraße meist mehrere Walzengerüste passieren, ehe es die endgültige Form angenommen hat (Abb. 176). So entstehen aus den Stahlblöcken im Walzwerk Schienen, Träger,

Der flüssige Stahl wird bei komplizierter Gestaltung des Werkstückes zu Stahlguß verarbeitet. Die Werkstücke mit einfachen Profilen hingegen werden im Walzwerk erzeugt, wo die noch heißen Stahlblöcke auf Walzenstraßen durch Walzengerüste bewegt werden (Herstellung von Schienen, Trägern, Band-eisen, Draht und Blech). Große Werkstücke mit wechselndem Profil erzeugt man aus den heißen Stahlblöcken unter dem Drucke hydraulischer Schmiedepressen.



Abb. 176. Teilansicht einer Walzenstraße
im Formeisenwalzwerk

Bandeisen, Draht und Blech. Unregelmäßig geformte Werkstücke mit wechselndem Profil werden in der Schmiede hergestellt. In hydraulischen Schmiedepressen werden die Preßstempel mit einem Preßdruck bis zu 15 000 t ruhig und stoßfrei auf das Werkstück niedergetrieben (Abb. 177) und formen selbst die stärksten Werkstücke mit scheinbar spielerischer Leichtigkeit.

So hat das Eisen vom Erz bis zum fertigen Werkstück einen langen Verarbeitungsprozeß durchzumachen. Im Hochofen (Abb. 165) wird das Erz zu Roheisen reduziert. In der Thomasbirne (Abb. 170) oder im Siemens-Martin-Ofen (Abb. 173) verwandelt sich das kohlenstoffreiche Roheisen in kohlenstoffarmen Stahl. Dieser wird im Bedarfsfalle durch Umschmelzen im Elektroofen (Abb. 175) geläutert und mit Zusatzmetallen legiert. Die entstehenden Edelmehle werden dann in Kokillen (Abb. 171) gegossen und die noch glühenden Stahlblöcke unter den Giganten moderner Technik, den hydraulischen Schmiedepressen (Abb. 177), oder in den Walzengerüsten der Walzenstraßen (Abb. 176) spielend in die endgültige Form hineingezwungen.

Wenn wir die riesigen Hochofenanlagen unserer Industriegebiete und die angegliederten Industrien der Stahl- und Eisenverarbeitung besichtigen und dann in den Museen die schmiedeeisernen Werkzeuge unserer Vorfahren sehen, erfüllt uns eine tiefe Bewunderung vor der Geschicklichkeit und Handfertigkeit unserer Vorfahren in der Frühgeschichte der Menschheit. So wurden im Siegerlande 40 Schmelzöfen aufgedeckt, die vor etwa 2000 Jahren betrieben wurden. Es sind abgerundete Kegel von 1 m Höhe, die mit natürlichem Luftzug betrieben wurden. In ihnen wurde das Eisen zu plastischen, teigigen Massen niedergeschmolzen, die von Schlacke durchsetzt und schmiedbar waren. Durch Ausschmieden reinigte man diese Stahlklumpen

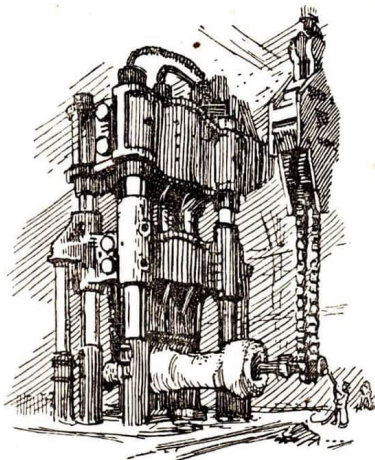


Abb. 177. Hydraulische Schmiedepresse während der Arbeit

Die Herstellung schmiedeeiserner Werkzeuge wurde schon in vorgeschichtlicher Zeit durchgeführt, indem bei natürlichem Luftzug in primitivsten Schmelzöfen das Erz zu teigplastischen, schmiedbaren Massen niedergeschmolzen wurde.

Das Eisen wurde in den vergangenen Jahrhunderten zum beherrschenden Werkstoff der Technik entwickelt. Erst in neuester Zeit setzte eine rückläufige Tendenz ein, nachdem durch Oberflächenvergütung der Leichtmetalle, durch Leichtmetall-Legierungen und durch Entwicklung von Kunstharzen neue Werkstoffe geschaffen worden sind, welche die Härte des Stahles mit

von Schlacke und formte sie zu kunstvollen Werkzeugen um.

einem geringen spezifischen Gewicht vereinen.

Mit ebenso großer Bewunderung aber erfüllt uns die Leistung unserer Techniker und Ingenieure, die aus diesen primitiven Anfängen menschlicher Kultur die komplizierten Werkanlagen unserer heutigen Eisenindustrie entwickelten. Alle Kulturnationen haben zu dieser Entwicklung ihren Beitrag geliefert und das Eisen zu einem Werkstoff gemacht, der heute der Technik ihr Gepräge gibt.

Erst in neuester Zeit gelang es, durch Oberflächenvergütung der Leichtmetalle, durch neugeschaffene Leichtmetall-Legierungen und durch die Entwicklung der Kunstharze die absolute Herrschaft des Eisens in der Technik zu brechen. Die neugeschaffenen Werkstoffe erobern sich immer neue Anwendungsgebiete, da sie die Harteigenschaften der Stahllegierungen mit einem sehr geringen spezifischen Gewicht vereinen.

75. Kapitel: Die Eisenverbindungen

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[554] **Verdünnte Säuren zersetzen Eisen.** Von der Einwirkung verdünnter Säuren auf das Eisen können Sie sich leicht durch folgende Versuche überzeugen:

● Versuch 228: Salzsäure zersetzt Eisen. *Bringen Sie in einem Reagenzglas Eisenpulver mit verdünnter Salzsäure zusammen!*

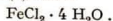
Das Eisen wird unter heftiger Wasserstoffentwicklung aufgelöst, wobei Eisen(2)chlorid entsteht.



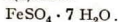
Erklärung: Die Wasserstoff-Ionen der Salzsäure werden entladen und treten zu H_2 -Molekülen zusammen. Die Eisenatome nehmen die Ladungen auf und verwandeln sich in Fe^{++} -Ionen, welche die Lösung blaßgrün färben.

Die blaßgrüne Färbung der Lösung zeigt das Vorhandensein von Fe^{++} -Ionen an.

Verdünnte Säuren zersetzen Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Hierbei entsteht aus Salzsäure und Eisen das Eisen(2)chlorid



Aus Schwefelsäure und Eisen bildet sich das Eisen(2)sulfat



Lösungen des Eisen(2)-Ions haben eine blaßgrüne Farbe.

● Versuch 229: Auskristallisation von Eisen(2)chlorid.
Stellen Sie eine konzentrierte Lösung von Eisen(2)chlorid her, und lassen Sie das Wasser langsam verdunsten!

Das Salz scheidet sich unter Bindung von Kristallwasser in großen grünen Prismen aus; seine Formel ist $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

● Versuch 230: Verdünnte Schwefelsäure zersetzt Eisen.
Versetzen Sie verdünnte Schwefelsäure im Reagenzglas mit Eisenpulver!

Wieder entweicht Wasserstoffgas, während das Eisen aufgelöst wird.



Das entstehende Eisen(2)sulfat kristallisiert aus wässriger Lösung unter Bindung von Kristallwasser in Form großer hellgrüner Prismen aus, welche die Formel $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ haben und den Namen *Eisen-vitriol* tragen.

[555] **Eisen wechselt seine Wertigkeit.** Eisen tritt sowohl zweiwertig als auch dreiwertig auf. Den Übergang von der einen Wertigkeitsstufe in die andere können wir durch Farbänderung der Lösung erkennen.

● Versuch 231. Farbumschlag einer Eisensalzlösung.
Stellen Sie eine Eisen(2)salzlösung her, und lassen Sie diese längere Zeit an der Luft stehen! Schütteln Sie den Inhalt von Zeit zu Zeit gut durch! Allmählich färbt sich die Lösung dunkler und geht in einen gelbbraunen Farbton über.

● Versuch 232. Oxydationsmittel beschleunigen den Farbumschlag. *Geben Sie zu einem Teil der Eisen(2)salzlösung etwas Wasserstoffperoxyd hinzu! Sofort tritt ein kräftiger Farbumschlag auf; die blaßgrüne Lösung wird gelbbraun.*

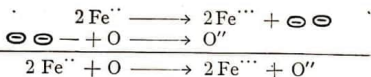
In der Lösung geben die Eisen(2)-Ionen Elektronen an den Sauerstoff der Luft oder des Oxydationsmittels (Wasserstoffperoxyd) ab. Hierbei gehen die Sauerstoffatome in den ionogenen Zustand über.

Die Ionengleichung lautet:

Bei Gegenwart von Luft-sauerstoff oder von Oxydationsmitteln geht das Eisen(2)-Ion durch Abgabe von Elektronen in das Eisen(3)-Ion über.

Gleichzeitig zeigt sich ein Farbumschlag der Lösung von Blaßgrün zu Gelbbraun.

Die Eisen(2)salze sind ausgesprochene Reduktionsmittel, da sie Elektronen abgeben.



Der Sauerstoff und das Wasserstoffsuperoxyd wirken oxydierend, weil sie das Eisen zur Elektronenabgabe zwingen [518].

● Versuch 233: Chlor nimmt Elektronen auf. *Leiten Sie in eine Lösung von Eisen(2)chlorid Chlorgas ein! Die Lösung färbt sich gelbbraun.*



Das Chlor verhält sich wie der Sauerstoff in Versuch 231. Es nimmt die Elektronen auf, die vom $\text{Fe}^{..}$ -Ion abgegeben werden, wodurch dieses zum Eisen(3)-Ion wird. Also wirkt auch Chlor oxydierend auf $\text{Fe}^{..}$ ein [519].

Aus den Versuchen 231 bis 233 lernen wir:

Die Eisen(2)salze sind ausgesprochene Reduktionsmittel, da sie bestrebt sind, Elektronen abzugeben.

[556] **Die unterschiedliche Färbung der Eisen-salzlösungen.** Die wässrigen Lösungen der Eisen(2)-salze sind blaßgrün gefärbt (Versuche 228–230). Diese Färbung wird durch $\text{Fe}^{..}$ -Ionen (sprich: Eisen-zwei-Ionen) hervorgerufen. Die Versuche 231 und 232 zeigen uns, daß ein Farbumschlag der Lösung den Übergang des Eisen(2)-Ions in das Eisen(3)-Ion charakterisiert. Die Eisen(3)-Ionen sind farblos. Wodurch wird dann die gelbbraune Färbung der Eisen(3)salzlösungen bedingt?

Die Lösungen der Eisen(3)salze sind gelbbraun bis rotbraun gefärbt, da die Salze in wässriger Lösung durch Hydrolyse rotbraunes, undissoziiertes Eisen(3)hydroxyd bilden (saure Reaktion).

● Versuch 234: Lackmusprüfung. *Prüfen Sie die Lösung von Eisen(3)chlorid in Wasser mit Lackmus!*

Die Lösung reagiert stark sauer. Die saure Reaktion einer Salzlösung zeigt uns den Ablauf einer Hydrolyse an [495].



Die Eisen(3)-Ionen haben sich mit den Hydroxyl-Ionen des Wassers zu undissoziiertem Eisen(3)hydroxyd zusammengeschlossen, welches rotbraun aussieht und die Färbung der Eisen(3)salzlösung bewirkt.

Die Lösung erscheint anfangs völlig klar und ungetrüb, da sich die in ihr schwebenden Teilchen von Eisen(3)hydroxyd in einem äußerst feinen Zerteilungsgrad befinden; in einem solchen Falle spricht man von kolloiden Lösungen [402].

Die Ionengleichung der abgelaufenen Hydrolyse lautet:



Die Lösung zeigt saure Reaktion, weil Eisen(3)hydroxyd undissoziiert und die Salzsäure stark dissoziiert ist [486/487].

Merken Sie also:

Eisen(2)salze bilden blaßgrüne Lösungen, Eisen(3)salze bilden gelbbraune bis rotbraune Lösungen.

[557] Woran erkennen wir kolloide Lösungen?
Wodurch unterscheiden sich die kolloiden Lösungen von den echten Lösungen?

- a) Wenn ein fester Stoff in einem flüssigen Lösungsmittel in Form von Einzelmolekülen verteilt ist, so erscheint die Flüssigkeit vollkommen klar. Wir sprechen dann von einer „*echten Lösung*“. Die Teilchengröße der Moleküle liegt $< 10^{-7}$ cm.
- b) Sind in dem flüssigen Lösungsmittel feste Teilchen von der Größenordnung $> 10^{-5}$ cm verteilt, so spricht man von einer Aufschwemmung oder *Suspension*¹⁾. Wir haben eine „*trübe Lösung*“ vor uns, in der die einzelnen Teilchen bei längerem Stehen allmählich zu Boden sinken und bei mikroskopischer Vergrößerung sichtbar sind.
- c) Zwischen diesen beiden Zerteilungsgraden liegt der Bereich der *kolloiden Lösung* mit einer Teilchengröße von 10^{-5} bis 10^{-7} cm. Da die Teilchengröße unterhalb der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt, können wir die einzelnen Teilchen auch unter dem Mikroskop nicht wahrnehmen. Die Lösung erscheint dem Auge in der Durchsicht klar.

● Versuch 235: Untersuchung einer echten Lösung.
Schicken Sie einen Lichtstrahl durch eine echte Lösung, so bleibt er bei seitlicher Beobachtung unsichtbar.

Wir unterscheiden drei Formen des Zerteilungsgrades in Lösungsmitteln:

- a) Die echten Lösungen zeigen eine molekulare Zerteilung des gelösten Stoffes. Sie sind klar.
Die Teilchengröße der echten Lösungen beträgt $< 10^{-7}$ cm.
- b) Bei grober Zerteilung sind mikroskopisch sichtbare Teilchen in der Flüssigkeit verteilt, die die Lösung trübe erscheinen lassen und allmählich zu Boden sinken (Aufschwemmung = Suspension).
Die Teilchengröße der Suspensionen beträgt $> 10^{-5}$ cm.
- c) Bei der kolloiden Zerteilung finden sich Teilchen in dem Lösungsmittel, die größer als die Moleküle sind, aber dennoch in der Schwebe bleiben. Die Lösung erscheint in der Durchsicht klar, zeigt aber den Faraday-Tyndall-Effekt.

¹⁾ suspēdere (lat.) = in der Schwebe erhalten.

● Versuch 236: Untersuchung einer kolloiden Lösung. Schicken Sie einen Lichtstrahl durch eine kolloide Lösung, so zeigt sich bei seitlicher Beobachtung eine leuchtende Trübung in der Flüssigkeit (Abb. 178).

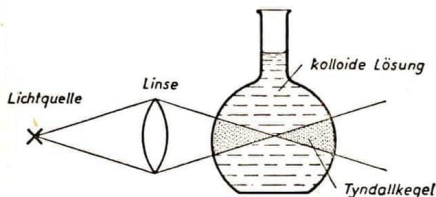


Abb. 178. Faraday-Tyndall-Effekt in kolloiden Lösungen

Die Teilchen der kolloiden Lösung können Pergamenthäute nicht durchdringen.

Die Teilchengröße der kolloiden Lösungen beträgt 10^{-6} bis 10^{-7} cm.

Der Lichtstrahl wird von den kleinen festen Teilchen nach allen Richtungen zerstreut wie ein Lichtstrahl, der durch ein raucherfülltes, dunkles Zimmer dringt. Die Erscheinung wurde von dem englischen Naturforscher Faraday im Jahre 1857 entdeckt und von dem englischen Physiker Tyndall näher untersucht; sie wird als *Faraday-Tyndall-Effekt* bezeichnet.

Obwohl in einer kolloiden Lösung die Teilchen auch bei längerem Stehen in der Schwebe bleiben, können sie Pergamenthäute nicht durchdringen (Versuch 198 im 11. Lehrbrief).

[558] **Die Eisenhydroxyde.** Entsprechend den beiden Wertigkeitsstufen des Eisens unterscheiden wir auch zwei Hydroxydformen.

● Versuch 237: Herstellung von Eisen(2)hydroxyd. Versetzen Sie eine Lösung von Eisen(2)chlorid mit Natronlauge! Es zeigt sich eine weiße Fällung.

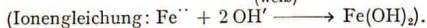
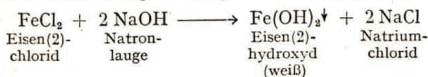
● Versuch 238: Herstellung von Eisen(3)hydroxyd. Versetzen Sie eine Lösung von Eisen(3)chlorid mit Natronlauge! Es zeigt sich eine rotbraune Fällung.

● Versuch 239: Wechselnde Wertigkeit des Eisens. Lassen Sie das Reagenzglas des Versuches 237 einige Zeit an der Luft stehen! Sie beobachten allmählich auftretende Farbübergänge.

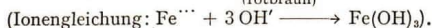
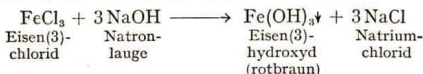
Durch Alkalilauge wird aus Eisen(2)salzlösungen bei Luftabschluß weißes, flockiges Eisen(2)hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gefällt, aus Eisen(3)salzlösungen hingegen das rotbraune Eisen(3)hydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Durch Luftsauerstoff und durch Oxydationsmittel wird Eisen(2)hydroxyd in Eisen(3)hydroxyd verwandelt.

● Versuch 240: Die Wirkung von Oxydationsmitteln. *Geben Sie in das gleiche Reagenzglas etwas Wasserstoffperoxyd! Sie beobachten einen sofortigen Farbumschlag.*

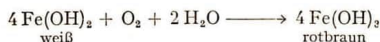
Eisen(2)chlorid gibt mit Alkalilauge¹⁾ bei Luftabschluß eine weiße, flockige Fällung von Eisen(2)hydroxyd.



Eisen(3)chlorid gibt mit Alkalilauge eine rotbraune Fällung von Eisen(3)hydroxyd.



Eisen(2)hydroxyd wird durch Luftsauerstoff oder Oxydationsmittel rasch oxydiert. Es geht über graugrüne, dunkelgrüne und schwärzliche Zwischenstufen in rotbraunes Eisen(3)hydroxyd über:



(Ionengleichung:



[559] **Eisenhaltige Wässer.** Welche Eisenverbindungen sind in den eisenhaltigen Wässern gelöst?

● Versuch 241: Bildung von Eisen(2)karbonat. *Versetzen Sie eine Lösung von Eisen(2)chlorid in destilliertem Wasser mit wenig Natriumkarbonat! Es bildet sich ein weißer Niederschlag.*

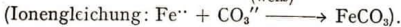
● Versuch 242: Lösung des Niederschlages. *Leiten Sie durch die Flüssigkeit des Versuchs 241 längere Zeit Kohlendioxyd! Der Niederschlag löst sich.*

● Versuch 243: Die Wirkung des Luftsauerstoffs. *Leiten Sie durch die entstandene Lösung einen kräftigen Luftstrom! Es bildet sich eine rotbraune Trübung.*

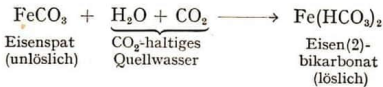
Soda fällt aus Lösungen von Eisen(2)salzen weißes Eisen(2)karbonat aus, das in der Natur als Eisenspat vorkommt. Kohlensäurereiche Quellwässer lösen es unter Bildung von Eisen(2)bikarbonat auf (Bildung von Stahlquellen). Aus den eisenhaltigen Wässern scheidet sich bei Einwirkung von Luftsauerstoff Eisen(3)hydroxyd aus, das zur Bildung von Raseisenerz und Sumpferz führt, aus denen auch

¹⁾ Alkalilauge = Lauge der Alkalimetalle (Natronlauge oder Kalilauge).

Wenn wir Eisen(2)salzlösungen mit Soda unter Luftabschluß (destilliertes Wasser) versetzen, so entsteht ein weißer Niederschlag von unlöslichem Eisen(2)-karbonat:

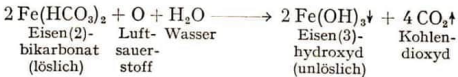


Dieses Eisen(2)karbonat findet sich in der Natur als Eisenspat [535]. Kohlendioxydhaltige Quellwässer (Mineralwässer) lösen es unter Bildung von Eisen(2)bikarbonat auf.



So entstehen die Eisensäuerlinge oder Stahlwässer [74], die medizinisch zur Bekämpfung der Bleichsucht verwendet werden.

An der Luft scheiden die Eisenwässer unter Kohlendioxydverlust Eisen(3)hydroxyd aus:



So schlägt sich in Gegenden mit Eisenwässern am Grunde der Wassergräben ein rotbrauner Schlamm nieder, und es kann zur Ausbildung von Eisenerz, Raseneisenerz und Sumpferz kommen, aus denen auch die Brauneisenerzlager hervorgegangen sind.

Da eisenhaltige Wässer in der Industrie und im Haushalt vielfach nicht verwendbar sind, muß das Wasser vorher *enteisent* werden. Dies geschieht durch Belüftung (= Sättigung mit Luft) in Rieseltürmen oder auf Rieselfeldern, wobei der Eisengehalt als Eisen (3)hydroxyd ausgefällt wird.

So macht das Eisen in der Natur einen ständigen Kreislauf durch. Unlösliche Eisenverbindungen werden durch kohlenensäurehaltige Quellwässer in lösliches Eisenbikarbonat verwandelt, wodurch Eisenwässer entstehen. Diese nehmen an der Erdoberfläche Sauerstoff auf und geben Kohlendioxyd ab, wobei sich unlös-

die Brauneisenerzlager hervorgegangen sind. So macht das Eisen in der Natur einen Eisenkreislauf durch. Unlösliche Eisenverbindungen werden durch CO₂-haltige Mineralwässer in lösliches Eisenbikarbonat verwandelt. Die entstandenen Eisenwässer geben unter Aufnahme von Luftsauerstoff Kohlendioxyd ab, wobei der Eisengehalt als Eisen(3)hydroxyd ausfällt, aus dem sich neue Eisenlager bilden können.

liches Eisen(3)hydroxyd bildet, aus dem sich neue Eisenerzlager bilden können.

[560] **Das Rosten des Eisens.** An feuchter Luft beginnt das Eisen rasch zu rosten, indem es sich mit dem Kohlendioxyd, dem Wasserdampf und dem Sauerstoffgehalt der Luft chemisch zu wasserlöslichen Eisenverbindungen (Eisenbikarbonat) umsetzt [559]. Unter Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser bildet sich hieraus Eisenhydroxyd, das als bröckelig-krümeliger Überzug (Rost) das Eisen oberflächlich bedeckt. Da der poröse Rost das darunterliegende Eisen nicht von der Luft abschließt, wird immer neues Eisen allmählich in Rost übergeführt. Bei der Rostbildung wird gleichzeitig Kohlendioxyd wieder in Freiheit gesetzt [559], das neues Eisen angreift. Allmählich wird auf diese Weise das Eisen völlig in Rost umgesetzt, der in dicken Schichten abbröckelt. Jährlich werden Milliardenwerte von Eisen durch Rostbildung vernichtet.

Das Eisen wird durch den Wasserdampfgehalt der Luft, durch Kohlendioxyd und Sauerstoff in Eisenkarbonat übergeführt, das dann der Hydrolyse unterliegt. Es bildet sich eine poröse Rostschicht aus, die allmählich abblättert, also das darunterliegende Eisen nicht vor neuen Angriffen der Luft zu schützen vermag.

76. Kapitel: Die Metalle der Zinkgruppe: Zink und Quecksilber

A. Lehrgang

[561] **Vorkommen und Gewinnung des Zinks.** Zink kommt in der Natur nur in gebundenem Zustande vor. Seine wichtigsten Erze sind die Zinkblende ZnS , der Zinkspat oder Galmei ZnCO_3 und das Kieselzinkerz $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Große Zinkerzlagerstätten finden sich in Polen, in Belgien, in den USA., in Australien und in Kanada.

Zur Zinkgewinnung wird zunächst die Zinkblende durch sorgfältiges Rösten [179] und der Zinkspat durch Brennen (entsprechend [205]) in Zinkoxyd verwandelt. Rösten der Zinkblende:



Brennen des Zinkspats:



Zink kommt in der Natur als Zinkblende ZnS , als Zinkspat (Galmei) ZnCO_3 und als Kieselzinkerz vor. Wichtige Lagerstätten finden sich in Polen, Belgien, in den USA., in Australien und Kanada. Durch Rösten von Zinkblende oder durch Brennen von Galmei gewinnt man Zinkoxyd, das in Zink-Muffel-Öfen durch Kohle zu Zink reduziert wird. Da der Siedepunkt des Zinks niedriger ist als die Reduktionstemperatur des Zinkoxyds, entweicht das Zink dampfförmig und wird in Vorlagen durch Kondensation aufgefangen.

rürner bereitete die Zinkgewinnung große Schwierigkeiten, da die Reduktionstemperatur des Zinkoxyds höher liegt als der Siedepunkt des Metalls. Das Zink entsteht daher bei der Reduktion in dampfförmigem Zustande. Man vermischt das Zinkoxyd mit gemahlener Kohle und erhitzt es in geschlossenen Röhren (= Muffeln) aus feuerfester Schamotte [443] auf 1100 bis 1300°C. Zahlreiche Muffeln liegen im Zinkofen nebeneinander und übereinander (Abb. 179). In ihnen wird das Zink-

Auf nassem Wege gewinnt man Zink durch Elektrolyse. Zunächst wird das Zinkoxyd durch Schwefelsäure zu Zinksulfat gelöst und dieses elektrolysiert, wobei sich Zink an der Kathode als Elektrolytzink abscheidet.

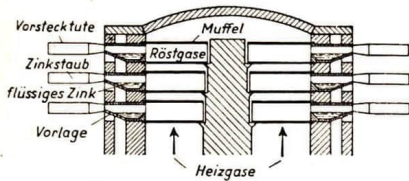


Abb. 179. Schnitt durch den Zinkmuffelofen

oxyd bei Luftabschluß zu Metall reduziert und das bei 907° C siedende Metall destilliert:



In tönerne Vorlagen kondensieren die Zinkdämpfe zu flüssigem Metall, während die Reste der Zinkdämpfe in angeschlossenen Blechbehältern aufgefangen werden. Das entstandene Rohzink ist durch Blei, Kadmium, Arsen und Eisen verunreinigt und kann durch fraktionierte Destillation [12] gereinigt werden. Hierbei geht zuerst das Kadmium und dann das Zink in Dampfform über, während Blei und Eisen im Rückstand verbleiben.

Neuerdings wird das Zink auch auf nassem Wege durch Elektrolyse gewonnen. Das durch Rösten von Zinkblende entstandene Zinkoxyd wird durch Schwefelsäure zu Zinksulfat gelöst und elektrolysiert, wobei sich das Elektrolytzink auf der Kathode niederschlägt. Durch Umschmelzen und Reinigen erhält man daraus das Reinzink. Das durch Elektrolyse gewonnene Zink ist reiner als das durch Reduktion mit Kohle gewonnene Zink. Bei dem Reduktionsprozeß gehen außerdem größere Mengen durch unvollständige Reduktion, durch Verbrennung und durch Verflüchtigung von Zinkdämpfen verloren.

[562] Eigenschaften und Verwendung des Zinks.

Zink ist ein bläulichweißes Metall. Seine Dichte beträgt $7,13 \text{ g/cm}^3$. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink spröde, zwischen 100 und 150°C aber weich und dehnbar, so daß es zu Blech ausgewalzt und zu Draht gezogen werden kann. Oberhalb 200°C wird es wieder spröde.

Zink ist ziemlich luftbeständig, da es sich mit einer dünnen, festhaftenden Schutzschicht von Zinkoxyd oder Zinkkarbonat bedeckt. Diese Schicht schützt das darunterliegende Metall vor weiteren chemischen Angriffen. Daher findet Zink Verwendung zur Herstellung vieler Gebrauchsgeräte (Wannen, Eimer), für Dachbedeckungen und zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht. Das Verzinken wird durch Eintauchen des Eisens in das geschmolzene Zink, durch Metallspritzung oder auf elektrolytischem Wege erreicht.

Das bläulichweiße Zink ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, läßt sich aber zwischen 100 und 150°C zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. An der Luft ist Zink ziemlich beständig, da es sich mit einer schützenden Oberflächenschicht von Zinkoxyd oder Zinkkarbonat überzieht. Es findet Verwendung zur Herstellung von Gebrauchsgeräten, für Dachbedeckungen und zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht.

[563] Die Taschenlampenbatterie. Zink dient auch zur Herstellung von Trockenelementen, die aus chemischer Energie elektrische Energie erzeugen. Aus solchen Trockenelementen bestehen auch die Taschenlampenbatterien. Die Trockenelemente sind von einem Zinkblechzylinder umgeben, der als Anode dient

Zinkblechzylinder bilden die Anode der Taschenlampenbatterien, deren Kathode aus einem Graphitstab besteht. Beide sind durch eine konzentrierte Lösung von Ammoniumchlorid leitend verbunden, das in Ammoniak und Salzsäure zerfällt. Das Zink entwickelt mit der Salzsäure Wasserstoff, wobei durch das Freiwerden von Elektronen eine elektrische Spannung zwischen dem Zink und der Kohle entsteht.

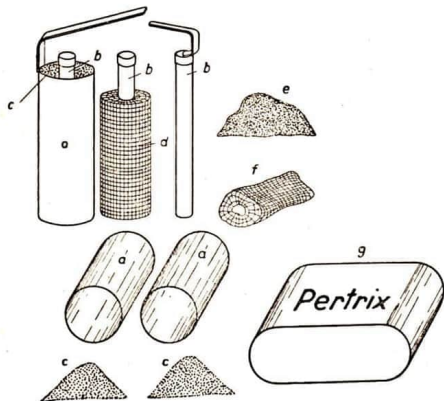
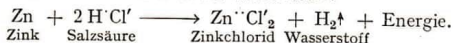


Abb. 180. Taschenlampenbatterie, die in ihre Bestandteile zerlegt ist

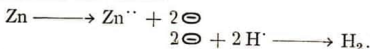
(Abb. 180a). In diesem befindet sich eine konzentrierte Lösung von Ammoniumchlorid, die von Sägespänen aufgesaugt ist (Trockenelement; Abb. 180c). In der Salmiaklösung steckt als Kathode ein Graphitstab; dieser ist mit einem Beutel umschnürt, der eine Füllung von Braunsteinpulver enthält (Abb. 180b und d). Das Ammoniumchlorid zerfällt in Ammoniak und Salzsäure:



Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe entwickelt Zink mit Säure Wasserstoff:



Durch das Freiwerden von Elektronen entsteht eine elektrische Spannung [524] von etwa 1,5 V zwischen dem Zink und der Kohle:



Das den Graphitstab umgebende Braunsteinpulver MnO_2 oxydiert den gebildeten Wasserstoff zu Wasser und verhindert auf diese Weise die Entstehung einer Gegenspannung an der Kathode (Polarisation), wodurch die Spannung des Elementes absinken würde. Die Taschenlampenbatterie ist also ein galvanisches Element, bei dem zwei verschiedene Leiter in einen Elektrolyten getaucht werden. Innerhalb der Taschenlampenbatterie sind zwei oder drei Trockenelemente hintereinandergeschaltet.

[564] Die Zinkverbindungen. Das Zink tritt immer zweiwertig auf.

Beim Verbrennen von Zinkdämpfen an der Luft entsteht Zinkoxyd ZnO , das unter dem Namen „Zinkweiß“ als nichtgiftige, weiße Malerfarbe verwendet wird. Sie ist gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich und dunkelt nicht nach, da bei seiner Einwirkung das ebenfalls weiße Zinksulfid ZnS entsteht.

Zinkchlorid ZnCl_2 ist stark hygroskopisch. Seine Lösung reagiert stark sauer und dient als Lötwasser zum Reinigen der Metalloberflächen vor dem Löten, da es in der Hitze Salzsäure entwickelt. Mit Zinkchlorid behandelte Papiermasse wird hydraulisch gepreßt und als Vulkanfaser zur Herstellung von Koffern verwendet.

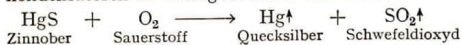
Zink ist stets zweiwertig: Zn^{++} .

Beim Verbrennen von Zinkdämpfen entsteht Zinkoxyd ZnO = Zinkweiß.

Auch das Zinksulfid ZnS ist eine weiße Verbindung.

Zinkchlorid ZnCl_2 ist stark hygroskopisch. Seine Lösung dient als Lötwasser zum Reinigen von Metalloberflächen vor dem Löten, ferner zur Herstellung von Vulkanfaser.

[565] **Das Quecksilber.** Quecksilber findet sich in der Natur als Quecksilbersulfid = Zinnober HgS , besonders in Spanien (Almadén) und in Idria (Krain). Beim Rösten des Sulfids entweicht das Quecksilber dampfförmig und wird in wassergekühlten Röhrenkondensatoren zu flüssigem Metall kondensiert:



Quecksilber ist das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist (Smp. $-38,8^\circ\text{C}$). Es dient zum Füllen von Thermometern, Barometern und Manometern.

Beim Arbeiten mit Quecksilber ist größte Vorsicht geboten, da es schon bei Zimmertemperatur merklich verdunstet. Die Quecksilberdämpfe sind sehr giftig. Erschwerend kommt hinzu, daß die aufgenommenen Quecksilbermengen im menschlichen Körper gespeichert werden. Quecksilbervergiftungen führen zu schwerwiegenden Verdauungsstörungen und zu schwersten Schädigungen des Nervensystems.

Durch elektrische Entladungen wird Quecksilberdampf zu intensivem Leuchten gebracht, wobei ein an ultravioletten Strahlen reiches Licht ausgestrahlt wird. Quecksilberdampflampen dienen daher als künstliche Höhen Sonne zu Heilzwecken.

Quecksilberdampflampen werden wegen ihres geringen Stromverbrauches auch als neuzeitliche Beleuchtungskörper in Bahnhöfen und zur Straßenbeleuchtung an Verkehrsknotenpunkten verwendet.

[566] **Quecksilberlegierungen und Quecksilberverbindungen.** Viele Metalle lösen sich in Quecksilber unter Bildung von Legierungen auf, die man als *Amalgame* bezeichnet. Das Silberamalgam dient als Zahnfüllmasse (Amalgamplombe). In frisch bereitetem Zustande ist es plastisch wie alle Amalgame und paßt sich daher den Hohlräumen im Zahne gut an. Nach einiger Zeit erhärtet es von selbst.

Reines Quecksilber verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht. Es bildet den Übergang zu den Edelmetallen. Beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft entsteht als rotes Pulver das Quecksilber(2)-oxyd HgO , das wir bereits im Versuch 42 kennengelernt haben. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt das Pulver wieder in seine Elemente.

Quecksilber findet sich als Quecksilbersulfid = Zinnober HgS in Spanien (Almadén) und in Idria (Krain). Durch Rösten des Sulfids wird das Metall gewonnen.

Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es dient zum Füllen von Thermometern, Barometern und Manometern.

Quecksilber verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Quecksilberdämpfe sind äußerst giftig, besonders da der menschliche Körper die aufgenommenen Quecksilbermengen aufspeichert.

Quecksilberdampf wird durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebracht, wobei ein an UV-Strahlen reiches Licht ausgesandt wird (Quecksilberdampflampen).

Die Quecksilberlegierungen heißen Amalgame. Sie entstehen durch Lösen von Metallen in Quecksilber. Silberamalgam ist eine bekannte Zahnfüllmasse.

In seinen Verbindungen ist Quecksilber ein- und zweiwertig. Reines Quecksilber verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht (Übergang zu den Edelmetallen). Bei höherer Temperatur vereinigt es sich mit Sauerstoff zu Quecksilber(2)-oxyd HgO .



In seinen Verbindungen tritt Quecksilber sowohl einwertig als auch zweiwertig auf.

Quecksilber(2)chlorid HgCl_2 ist unter dem Namen „Sublimat“ bekannt. Es ist ein sehr starkes Gift, das bereits in Mengen von 0,2–0,4g auf den Menschen tödlich wirkt. Medizinisch wird es in stark verdünnten Lösungen als Desinfektionsmittel bei der Wundbehandlung und zur Entkeimung chirurgischer Instrumente verwendet.

Quecksilber(2)sulfid HgS findet sich in der Natur in Form roter Kristalle als Zinnober. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösungen von $\text{Hg}(2)$ salzen erhalten wir Quecksilber(2)sulfid HgS als schwarzen Niederschlag, der in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Alle Quecksilbersalze sind sehr giftig.

Quecksilber(2)chlorid oder Sublimat HgCl_2 ist ein starkes Gift. Verdünnte Lösungen werden als Desinfektionsmitteln der Operationstechnik und Wundbehandlung verwendet. Quecksilber(2)sulfid HgS kommt in der Natur als Zinnober vor. Alle Quecksilbersalze sind sehr giftig.

77. Kapitel: Das Kupfer

A. Lehrgang

[567] **Vorkommen des Kupfers.** Kupfer findet sich gediegen in großen Lagern in Nordamerika, ferner in Chile, Kanada, der UdSSR. und Australien. Gebunden bildet das Kupfer oxydische und sulfidische Erze. Zu den sulfidischen Erzen gehören der Kupferglanz, der Kupferkies und das Buntkupfererz [173], bei deren Verwitterung Malachit und Kupferlasur entstehen. Zu den oxydischen Erzen gehört das Rotkupfererz. Für Deutschland ist der Mansfelder Kupferschiefer [173] besonders wichtig.

[568] **Die Gewinnung des Rohkupfers.** Die seltener vorkommenden oxydischen Erze werden durch Kohle zu Metall reduziert. In Deutschland ist der Kupferkies CuFeS_2 das wichtigste Ausgangsmaterial für die Kupfergewinnung. Zunächst wird der Kupferkies geröstet [179], wobei das Röstgut zuletzt aus Cu_2S , FeS und Fe_2O_3 besteht. Zur Beseitigung des entstandenen Eisenoxys wird das Röstgut mit Kohle und kiesel-säurehaltigen Zuschlägen verschmolzen, wobei außer Gichtgas eine Eisensilikatschlacke entsteht.

B. Kurzfassung

Kupfer findet sich teils gediegen, teils in oxydischen und sulfidischen Erzen. Große Kupferlager besitzen Nordamerika, Chile, Kanada, die UdSSR. und Australien.

Die Verhüttung der sulfidischen Kupfererze bietet mannigfache Schwierigkeiten. Zunächst werden sie geröstet, wobei ein Gemenge von Kupfersulfid, Eisensulfid und Eisenoxys entsteht. Durch Verschmelzen mit Kohle und Quarzzuschlag wird das Eisenoxys in Eisensilikatschlacke überge-



Die Schlacke wird auf Schotter und Pflastersteine verarbeitet. Der unter der Schlacke befindliche „Kupferrohstein“ ist ein Gemenge von $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$. Zur Beseitigung des Eisensulfids und zur Entschwefelung des Kupfersulfids wird der Kupferrohstein bei 900°C in einen Konverter [547], gegossen der mit Magnesiassteinen ausgefüttert ist und in welchen von der Seite her durch Winddüsen Luft eingeblasen wird (Abb. 181).

führt und diese vom Kupferrohstein abgegossen. Der Kupferrohstein wird anschließend in Konvertern verblasen, wobei das Eisensulfid in Eisenoxyd verwandelt und verschlackt wird. Das Kupfersulfid wird durch erneute Windzufuhr ebenfalls oxydiert und das entstehende Kupferoxyd mit restli-

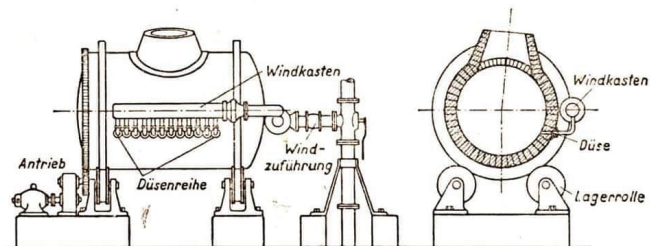
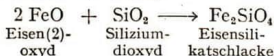


Abb. 181. Kupferkonverter in der Ansicht und im Schnitt

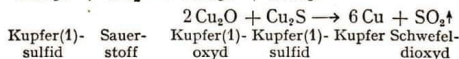
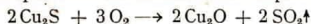
Hierbei wird zunächst das Eisensulfid in Oxyd verwandelt und dieses mit Quarzzuschlag verschlackt.



Eisen(2)-
sulfid Sauer-
 stoff



Nachdem die Eisensilikatschlacke abgegossen ist, wird durch erneute Windzufuhr das Kupfersulfid teilweise zu Kupferoxyd oxydiert und dieses mit dem restlichen Kupfersulfid zu metallischem Kupfer umgesetzt.



Das entstandene Konverterkupfer heißt Rohkupfer oder Schwarzkupfer.

chem Kupfersulfid zu metallischem Kupfer umgesetzt.

[569] Die Reinigung des Rohkupfers. Das Rohkupfer enthält nur 94-97% Cu und ist mit Zink, Blei,

Das entstandene Rohkupfer ist noch stark ver-

Arsen, Antimon, Eisen, Nickel, Schwefel, Silber und Gold verunreinigt. Durch nochmaliges Einschmelzen und Verblasen werden Zn, Pb, As und Sb verflüchtigt und Fe und Ni verschlackt. Nach umständlichen Reinigungsverfahren erhält man ein Garkupfer mit 99% Cu-Gehalt.

Das Garkupfer gießt man in die Form großer, 3 cm dicker Anodenplatten, die abwechselnd mit Kathoden aus Feinkupferblech in eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung eingehängt werden (Abb. 182). Beim Ein-

unreinigt und wird in umständlichen Reinigungsverfahren in Garkupfer verwandelt, das einer elektrolytischen Reinigung unterworfen wird. Man bringt das Garkupfer als Anodenplatten in eine Lösung von Kupfersulfat. Bei Stromdurchgang lösen sich die Anodenplatten auf, während sich an der Kathode reines Elektrolytkupfer abscheidet.

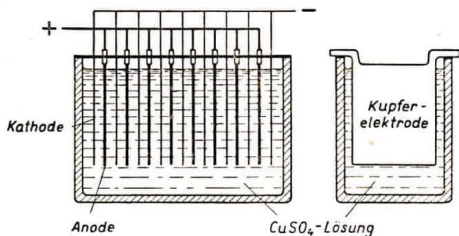
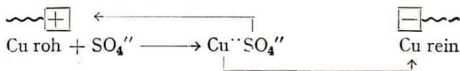
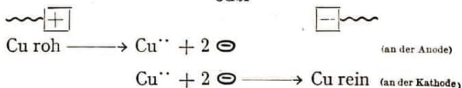


Abb. 182. Elektrolytische Kupferraffination

schalten des Stromes löst sich das Anodenkupfer auf, während sich an der Kathode reines Elektrolytkupfer niederschlägt [478, 479 und 480].



oder



Verunreinigungen durch unedlere Metalle, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Zink, gehen ebenfalls anodisch in Lösung, können sich aber bei der geringen Badspannung nicht an der Kathode abscheiden, da sie ein größeres Lösungsbestreben als das Kupfer besitzen. Die edleren Metalle Silber, Gold und Platin fallen von der Anode als Staub ab und werden aus dem entstehenden Anodenschlamm zurückgewonnen.

[570] **Die Eigenschaften des Kupfers.** Kupfer ist ein hellrotes, weiches Metall von großer Zähigkeit und Dehnbarkeit. Man kann es zu feinsten Blättchen aus schlagen und zu sehr feinem Draht ausziehen. Nach dem Silber besitzt es unter allen Metallen die beste Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Daher wird Kupfer in großen Mengen in der Elektroindustrie ver braucht.

An der Luft oxydiert das Kupfer oberflächlich langsam zu Kupfer(1)oxyd Cu_2O , das dem Kupfer die bekannte rote Farbe verleiht. Bei Gegenwart von Kohlendioxyd und Wasser entsteht auf dem Kupfer allmählich ein Überzug von grünem basischem Kupferkarbonat, den man als „Patina“ bezeichnet. Diese Oberflächenschichten schützen das darunterliegende Metall vor weiteren chemischen Angriffen.

[571] **Die Kupferlegierungen.** Kupfer wird mit zahlreichen Metallen, vor allem mit Zink, Zinn, Aluminium und Nickel legiert. Diese Legierungen haben in der Praxis große Bedeutung erlangt.

Die Kupfer-Zink-Legierungen werden als *Messing* bezeichnet. Je nach der Zusammensetzung erhält man mit sinkendem Kupfergehalt Rotmessing, Gelbmessing und Weißmessing. Messing läßt sich leichter gießen als Kupfer, ist fester als dieses und nicht so spröde wie Zink.

Das weiße *Neusilber* ist ein Messing mit 10–20% Nickelgehalt.

Die Kupfer-Zinn-Legierungen werden als *Bronzen* bezeichnet. Siliziumbronze mit einem Gehalt von 1–2% Si ist mechanisch besonders widerstandsfähig und wird zur Herstellung von Oberleitungsdrähten und Schleifkontakten für Straßenbahnen verwendet. Die Bronze ist leichter gießbar als Kupfer und hat eine größere Härte und Festigkeit als das reine Kupfermetall.

Die *Aluminiumbronze* ist eine Kupfer-Aluminium-Legierung mit einem Gehalt von 5–12% Al. Sie zeichnet sich durch goldene Farbe und hohen Glanz aus und dient wegen ihrer hohen Festigkeit und Elastizität zur Herstellung von Uhrfedern und Waagebalken.

Silber und Gold für Gebrauchsgegenstände werden ebenfalls mit Kupfer legiert, um ihnen eine größere Härte und Festigkeit zu verleihen.

Kupfer ist ein hellrotes, weiches, zähes und dehnbares Metall mit einer sehr großen Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität (Verwendung in der chemischen und in der Elektroindustrie).

An der Luft oxydiert es oberflächlich zu Kupfer(1)oxyd oder bildet bei Gegenwart von CO_2 ein Oberflächenhäutchen von basischem Kupferkarbonat, die Patina, aus.

Die Kupfer-Zink-Legierungen werden als Messing bezeichnet. Sie sind leichter gießbar und fester als Kupfer und nicht so spröde wie Zink. Neusilber ist ein Messing mit Nickelgehalt.

Bronzen sind die Kupfer-Zinn-Legierungen. Mechanisch besonders widerstandsfähig ist die Siliziumbronze.

Aluminiumbronze ist eine Kupfer-Aluminium-Legierung, die besonders fest und elastisch ist (Uhrfedern); sie glänzt golden.

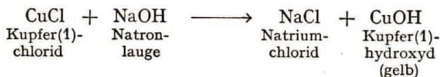
Gebrauchsgegenstände aus Gold und Silber werden mit Kupfer legiert, um ihre Festigkeit und Härte zu erhöhen.

[572] **Die Kupferverbindungen.** Kupfer ist in seinen Verbindungen ein- und zweiwertig; die zweiwertige Stufe ist von beiden die beständigere.

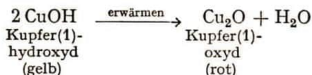
● Versuch 244: Herstellung von Kupfer(1)hydroxyd. *Versetzen Sie die Lösung eines Kupfer(1)salzes mit Alkalilauge! Es entsteht ein gelber Niederschlag.*

● Versuch 245: Herstellung von Kupfer(1)oxyd. *Erwärmen Sie den erhaltenen Niederschlag! Er wird rot.*

Alkalilauge erzeugt in Lösungen von Kupfer(1)salzen einen gelben Niederschlag von Kupfer(1)hydroxyd.



Beim Erwärmen geht Kupfer(1)hydroxyd in das rote Kupfer(1)oxyd über.

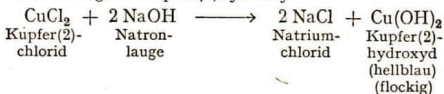


Diese Fällung von rotem Kupfer(1)oxyd dient, wie wir später sehen werden, bei der Fehlingschen Probe chemisch zum Nachweis von Zucker und medizinisch zur Erkennung der Zuckerkrankheit, bei der Zucker im Harn auftritt.

Kupfer(2)oxyd entsteht als schwarzes Pulver beim Erhitzen von metallischem Kupfer an der Luft (Versuche 33, 35 und 36).

● Versuch 246: Herstellung von Kupfer(2)hydroxyd. *Versetzen Sie eine Lösung von Kupfer(2)chlorid mit Alkalilauge! Es bildet sich eine voluminöse, flockige, hellblaue Fällung.*

Die Fällung ist Kupfer(2)hydroxyd.



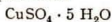
Das bekannteste Kupfersalz ist das Kupfersulfat CuSO_4 . Es kristallisiert mit 5 Molekülen Kristallwasser zu großen blauen Kristallen aus und wird

Kupfer ist einwertig und zweiwertig. Die zweiwertige Stufe ist die beständigere.

Alkalilauge erzeugt in Lösungen von Kupfer(1)salzen einen gelben Niederschlag von Kupfer(1)hydroxyd, der beim Erwärmen in das rote Kupfer(1)oxyd übergeht. Diese Reaktion wird in der Fehlingschen Probe zum Zuckernachweis verwendet.

Das schwarze Kupfer(2)oxyd entsteht beim Erhitzen von Kupfer an der Luft.

Alkalilauge erzeugt in Lösungen von Kupfer(2)salzen eine voluminöse, hellblaue Fällung von Kupfer(2)hydroxyd. Kupfervitriol



bildet große blaue Kristalle aus. Die Lösung des Salzes dient als Badflüssigkeit in der Galvanoplastik.

dann als Kupfervitriol [187 und 193] bezeichnet. Beim Erhitzen gibt es das Kristallwasser ab und verwandelt sich in ein weißes Pulver (Versuch 123).

Kupfersulfatlösungen werden in der Galvanoplastik [480] viel verwendet. Zunächst stellt man einen Gipsabguß oder Wachsabguß von dem zu formenden Gegenstand her und macht den Abguß durch Aufbürsten von Graphitpulver leitend. Dann wird er als Kathode in eine Kupfersulfatlösung eingehängt, in der sich als Anode eine Kupferplatte befindet. Bei Stromdurchgang löst sich die Anode in dem gleichen Maße auf, in dem sich ein Kupferüberzug an der Kathode abscheidet. Dieser Kupferüberzug gibt alle Einzelheiten des Abgusses wieder. So werden auch die Galvanos für die Druckereien als metallische Abformungen eines Schriftsatzes oder bildlicher Darstellungen erzeugt.

78. Kapitel: Die Edelmetalle der Kupfergruppe: Silber und Gold – Die Platingruppe

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[573] Vorkommen und Gewinnung des Silbers. Silber findet sich in der Natur gediegen, als Silbererz und als Beimischung in zahlreichen sulfidischen Erzen. Die wichtigsten Silbererzlagertstätten sind in Mexiko, in den USA., in Südamerika und in Kanada zu finden.

Für uns ist das wichtigste silberhaltige Erz der Bleiglanz PbS [170], der einen Gehalt von 0,01–1% Ag als Silbersulfid Ag_2S hat. Auch der Kupferkies und der Mansfelder Kupferschiefer sind silberhaltig [173].

Aus den silberhaltigen Erzen gewinnt man das Silber als Nebenprodukt. Aus den Silbererzen wird es meist durch Zyanidlaugerei gewonnen. Bei diesem Verfahren muß das Erz zunächst fein zermahlen werden. Dann wird es mit einer Lösung von Natriumzyanid ausgelaugt, wobei Silber und die Silberverbindungen in Lösung gehen und nachträglich aus der Lösung wieder ausgefällt werden.

Silber findet sich teils gediegen, teils als Silbererz, teils mit anderen sulfidischen Erzen vergesellschaftet.

Wichtige Silbererzlagertstätten besitzen Mexiko, die USA., Südamerika und Kanada.

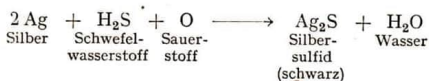
Die Silbererze werden meist fein zermahlen und dann mit einer Lösung von Natriumzyanid ausgelaugt, welche das Silber und die Silberverbindungen auflöst. Nach der Auslaugung wird das Silber aus der Lösung gefällt.

[574] Eigenschaften und Verwendung des Silbers. Silber ist ein weißglänzendes Metall und der beste

Silber ist ein weißglänzendes, weiches und

Leiter für Wärme und Elektrizität (siehe Versuch 43). Es ist ein sehr weiches und dehnbares Metall, das sich zu dünnsten Blättchen ausschlagen und zu feinsten Drähten ausziehen läßt. Als Edelmetall oxydiert es auch bei höheren Temperaturen an der Luft nicht. Wegen seiner Luftbeständigkeit dient es zur Versilberung zahlreicher Gebrauchsgegenstände aus Kupfer und Kupferlegierungen.

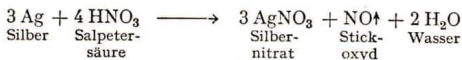
Das schwarze Anlaufen von Silbergegenständen an der Luft ist durch Reaktion mit Schwefelwasserstoff zu erklären, der in allen bewohnten Räumen nachweisbar ist. Es entsteht oberflächlich eine Schicht von schwarzem Silbersulfid.



[575] **Der Feingehalt des Silbers.** In reinem Zustande wird Silber selten verarbeitet, da es zu weich ist. Durch Legierung mit Kupfer wird es härter und widerstandsfähiger, ohne seinen Silberglanz zu verlieren. Die meisten Gebrauchsgegenstände sind daher Silber-Kupfer-Legierungen mit einem Silbergehalt von etwa 80%. Den Feingehalt an Silber bezieht man auf 1000 Gewichtsteile. Silbergegenstände mit dem eingepprägten Stempel 800 bestehen also aus 80% Silber und 20% Kupfer.

[576] **Die Silberverbindungen.** Das Silber ist in seinen Verbindungen meist einwertig.

Das wichtigste Silbersalz ist Silbernitrat AgNO_3 , das durch Auflösen von Silber in Salpetersäure entsteht.



Silbernitrat wirkt auf die Haut oxydierend und ätzend ein und wird medizinisch als „Höllenstein“ zur Beseitigung von Wucherungen und zu Hautätzungen verwendet.

Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid (AgCl , AgBr , AgJ) sind die lichtempfindlichen Salze photographischer Filme, Platten und Papiere.

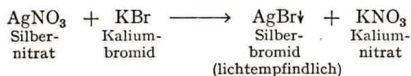
dehnbares Metall und der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. Als Edelmetall ist es luftbeständig und wird nur durch den Schwefelwasserstoffgehalt der Luft unter Bildung von schwarzem Silbersulfid Ag_2S geschwärzt.

Für Gebrauchsgegenstände wird Silber mit Kupfer legiert, um es härter und widerstandsfähiger zu machen. Die Silbergegenstände tragen einen Stempel, der den Feingehalt an Silber in ‰ angibt.

Silber ist einwertig. Silbernitrat AgNO_3 entsteht durch Auflösen von Silber in Salpetersäure.

[577] **Der photographische Prozeß A: Die Herstellung der photographischen Schicht.** Die lichtempfindlichen Salze werden in kolloider Form in einer Gelatine niedergeschlagen.

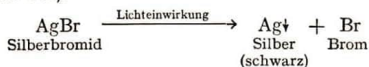
● Versuch 247: Die Silberbromidfällung. *Bringen Sie eine Lösung von Silbernitrat in destilliertem Wasser mit einer Lösung von Kaliumbromid zusammen! Sofort entsteht eine gelblichweiße, käsig Fällung von Silberbromid.*



● Versuch 248: Die Wirkung der Gelatine. *Stellen Sie eine Gelatinelösung her und bringen Sie in diese Lösung etwas Silbernitratlösung und etwas Kaliumbromidlösung hinein!*

Die Gelatine wirkt als *Schutzkolloid*. Es entsteht keine dicke, flockige Silberbromidfällung, sondern der Niederschlag bildet sich in kolloider Verteilung. Die Gelatine zeigt eine feine Opaleszenz, d. h. ein zartes Schimmern, das durch die Beugung des Lichtes an den winzig kleinen Silberbromidteilchen zustande kommt. Zur Herstellung photographischer Schichten wird Silberbromid in feinsten Verteilung in einer Gelatine niedergeschlagen, wobei die Gelatine eine kolloide Verteilung der einzelnen Silberbromidteilchen bewirkt und gleichzeitig das Bindemittel zwischen photographischer Schicht und Unterlage darstellt.

[578] **Der photographische Prozeß B: Die Belichtung und Entwicklung.** Bei Belichtung der photographischen Schicht entstehen durch photochemische Zersetzung des Silberbromids in Silber und Brom Spuren von kolloid im Silberbromid verteiltem Silber, die sogenannten Silberkeime, während das in Freiheit gesetzte Brom von der Gelatine gebunden wird (Abb. 183).



Die Anzahl der entstehenden Silberkeime entspricht der Intensität der Belichtung. Die geringe Menge des ausgeschiedenen Silbers ist zunächst nicht wahrnehm-

Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid sind die lichtempfindlichen Salze photographischer Schichten.

Bei der Herstellung photographischer Schichten werden lichtempfindliche Silbersalze in kolloider Verteilung in einer Gelatine niedergeschlagen und diese auf der Unterlage aufgetragen.

Licht wirkt photochemisch auf Silberbromid ein und zersetzt einen Teil der Moleküle. Die entstehenden Silberatome sind kolloid verteilt und bilden zunächst ein unsichtbares, „latentes“ Bild, das durch die nachfolgende Entwicklung sichtbar gemacht wird. Die Entwickler sind Reduktionsmittel, welche das belichtete Silberbromid zu Silber reduzieren, das in kolloider Verteilung schwarz aussieht.

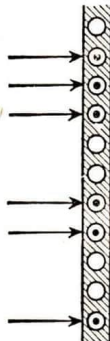
1. Die photographische Schicht

Gelatineschicht mit kolloid verteiltem Silberbromid.



2. Die Feltichtung

Einfallende Lichtstrahlen erzeugen ein unsichtbares, latentes Bild aus Silberkeimen. Dies sind Silberatome, die aus entladenen Silber-Ionen hervorgegangen sind.



3. Die Entwicklung

Der Entwickler reduziert die Silberbromidmoleküle an den Stellen der Schicht, an denen bereits Silberkeime vorhanden sind. Die Schwärzung entspricht der Menge der aufgetroffenen Lichtstrahlen. Es entsteht bei der Entwicklung ein negatives photographisches Bild, das die dunkelsten Farbtöne an den hellsten Bildstellen aufweist.



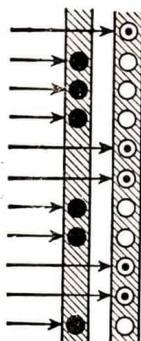
4. Die Fixierung

Das Fixiersalz löst die unveränderten Silberbromidmoleküle aus der Schicht heraus. Das schwarze Silberbild bleibt übrig.



5. Die Herstellung des Positivs

Eine neue photographische Schicht wird durch das Negativ hindurch mit einer gleichmäßigen Lichtquelle belichtet. Licht kann nur an den Punkten photochemisch einwirken, wo kein metallisches Silberkorn im Negativ vorhanden ist.



6. Entwicklung des Positivs

7. Fixierung des Positivs

Es ist ein Positiv des abzubildenden Gegenstandes entstanden. Wo bei der ersten Belichtung Licht einfiel, sind jetzt helle Stellen auf dem Bild entstanden, wo kein Licht einfiel, ist das Bild schwarz.



Abb. 183. Die chemischen Prozesse der Photographie, schematisch dargestellt

bar; es ist ein „latentes Bild“¹⁾ entstanden. Um das Bild sichtbar zu machen, muß die photographische Schicht nach der Belichtung entwickelt werden.

● Versuch 249: Die Entwicklerwirkung. *Bringen Sie den Niederschlag von Versuch 247 mit einer Entwicklerlösung zusammen! Sofort wird der Niederschlag schwarz.*

Die Entwickler sind Reduktionsmittel, welche belichtetes Silberbromid zu Silber reduzieren. Die Reduktion beginnt an den Stellen, wo durch die vorangegangene photochemische Zersetzung bereits Silberkeime entstanden sind. Die am stärksten belichteten Stellen werden am schnellsten und kräftigsten reduziert. Es entsteht ein negatives Bild, das an den Stellen des stärksten Lichteinfalles am stärksten geschwärzt ist.

[579] **Der photographische Prozeß C: Fixierung und Positivherstellung.** Die in Versuch 249 erreichte Allgemeinschwärzung würde sich nach dem Entwicklungsprozeß auch in der belichteten Schicht vollziehen. Dies muß vermieden werden.

● Versuch 250: Die Wirkung des Fixierbades (a). *Bringen Sie den geschwärzten Niederschlag des Versuches 249 mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (= Fixiersalz) zusammen! Es zeigt sich keine Veränderung.*

● Versuch 251: Die Wirkung des Fixierbades (b). *Erzeugen Sie einen Silberbromidniederschlag wie in Versuch 247 angegeben im Dunkeln oder bei Rotlicht (Dunkelkammerlicht)! Bringen Sie zu dem Niederschlag eine Lösung von Natriumthiosulfat! Der Niederschlag wird aufgelöst.*

● Versuch 252: Nachweis des Silbers im gebrauchten Fixierbad. *Tauchen Sie ein Kupferblech in das gebrauchte Fixierbad ein! Das Kupferblech bedeckt sich mit einer Silberschicht.*

Durch nachfolgendes Fixieren wird das entstandene negative Bild lichtbeständig gemacht, indem die unbelichteten und damit unveränderten Silberbromidteilchen durch das Fixierbad (= Lösung von Natriumthiosulfat) aus der Schicht herausgelöst werden. Ohne das Fixieren würde sich das unbelichtete Silberbromid bei erneuter Lichteinwirkung ebenfalls schwärzen.

Die Silberteilchen erzeugen das negative Bild, das an den Stellen des stärksten Lichteinfalles am schwärzesten ist.

Die unbelichteten Silberbromidteilchen der Schicht würden sich bei nachfolgender Lichteinwirkung ebenfalls schwärzen. Um diese „Verschleierung“ des Bildes zu verhindern, wird das Negativ nach der Entwicklung fixiert. Als Fixierbad dient eine Lösung von Natriumthiosulfat, welche das unbelichtete Silberbromid aus der Schicht herauslöst.

Nunmehr wird ein photographisches Papier durch das getrocknete Negativ hindurch belichtet. Es findet eine Umkehr der Lichtwerte statt, und ein positives Schwarzweißbild, der Abzug, entsteht.

¹⁾ latent (lat.) = verborgen.

Zur Herstellung des Positivs wird ein photographisches Papier durch das aufgelegte Negativ hindurch belichtet, wobei die Lichtwerte sich abermals umkehren (Abb. 183). Nach dem Entwickeln und Fixieren des Abzuges ist ein wirklichkeitsgetreues, positives Schwarzweißbild entstanden.

[580] **Vorkommen und Gewinnung des Goldes.** Gold als ausgeprägtes Edelmetall findet sich in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustande. Teils findet man es auf ursprünglicher Lagerstätte als „Berggold“, teils als „Seifengold“ oder „Waschgold“ in den Flußsand in Form von Goldstaub oder Goldkörnern abgelagert. Die bedeutendsten Goldvorkommen besitzen Südafrika, Australien und Kalifornien.

Die älteste Methode der Goldgewinnung ist die Goldwäsche, bei welcher der Flußsand durch Wasser fortgeschwemmt wird, während sich die Goldflitter durch ihre hohe Dichte rasch absetzen.

Neuerdings werden hauptsächlich die ursprünglichen Lagerstätten ausgebeutet. Das goldhaltige Gestein wird in Pochwerken zerkleinert und mit Quecksilber und einer Lösung von Kalium- oder Natriumcyanid behandelt. Gold und Quecksilber vereinigen sich zu flüssigem Goldamalgam, aus dem das Quecksilber abdestilliert wird. Das von der Zyanidlauge gelöste Gold wird elektrolytisch zur Abscheidung gebracht.

[581] **Eigenschaften und Verwendung des Goldes.** Gold ist ein gelbrotes, weiches Metall, das große Dehnbarkeit besitzt. Als Edelmetall wird es von der Luft nicht angegriffen. Auch den Säuren widersteht das Gold weitgehend und wird nur von Königswasser gelöst [240]. Zur Herstellung von Schmuckwaren und Münzen muß das Gold mit Kupfer legiert werden, wodurch Härte und Widerstandsfähigkeit zunehmen. Der Feingehalt des Goldes wird wie beim Silber in Tausendsteln angegeben. Die gebräuchlichen Legierungen enthalten 333, 585, 750 oder 985 $\frac{0}{1000}$ Au.

Gold tritt in seinen Verbindungen einwertig und dreiwertig auf.

[582] **Die Platinmetalle.** Zur Platingruppe gehören die Schwermetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Sie finden sich in geringen Mengen als sulfidische Erze in den Kupfer-Nickel-

Gold findet sich auf ursprünglicher Lagerstätte als Berggold und auf sekundärer Lagerstätte als Seifengold in Flußablagerungen. Es wird aus den Flußsanden durch Goldwäsche gewonnen, wobei der Flußsand durch Ausschlämmen entfernt wird. Das Berggold gewinnt man durch Zerkleinerung des goldhaltigen Gesteins und Behandlung des Gesteinsbreies mit Quecksilber und Zyanidlauge. Quecksilber amalgamiert sich mit dem Gold, und die Zyanidlauge löst das Gold aus dem Gestein heraus.

Gold ist ein gelbrotes, dehnbares und weiches Metall, das von der Luft chemisch nicht verändert wird.

Für Schmuckwaren und Münzen verwendet man Gold-Kupfer-Legierungen, deren Feingehalt an Gold in Tausendsteln angegeben wird. Gold ist einwertig und dreiwertig.

Die leichten Platinmetalle (Dichte $\sim 12 \text{ g/cm}^3$) umfassen die Elemente Ruthenium, Rhodium

Magnetkiesen Kanadas und in den Kupfer-Nickel-Kiesen Transvaals.

Durch Verwitterung und die Schwemmtätigkeit des fließenden Wassers werden die Platinmetalle aus den primären Lagerstätten herausgeholt und durch ihre große Dichte in gediegenem Zustande auf sekundärer Lagerstätte abgelagert und angereichert. Der größte Teil dieser Metalle wird daher heute auf sekundärer Lagerstätte in den „Platinseifen“, besonders in denen des Urals gewonnen, indem man Sande und Geröllteilchen, die eine wesentlich geringere Dichte besitzen, durch fließendes Wasser wegschwemmen läßt, während sich die Platinmetalle zu Boden setzen. So entdeckte man das Platin zuerst in der Mitte des 18. Jahrhunderts in Flußsanden Südamerikas und benannte es nach dem spanischen Wort plata (= Silber). Die Trennung der Platinmetalle in die einzelnen Elemente ist sehr schwierig und zeitraubend.

Die Platinmetalle sind stahlgraue bis silberweiße Edelmetalle, die man nach ihrer Dichte in die Gruppe der leichten Platinmetalle (Ruthenium, Rhodium und Palladium; Dichte $\sim 12 \text{ g/cm}^3$) und in die Gruppe der schweren Platinmetalle (Osmium, Iridium und Platin; Dichte $\sim 22 \text{ g/cm}^3$) einteilen kann.

[583] **Platin-Osmium-Iridium.** *Platin* ist ein grauweißes, glänzendes Schwermetall. Es ist geschmeidig und in hohem Grade dehnbar und schmilzt bei 1774°C . Platin verdichtet auf seiner Oberfläche vor allem den Sauerstoff und fördert hierdurch katalytisch viele Oxydationsprozesse. Dies gilt ganz besonders von feinverteiltem Platin, wie z. B. dem Platinschwamm. In noch feiner verteilter Form liegt das Platin im Platinmohr oder Platinschwarz vor, das durch Reduktion einer Platin(4)chloridlösung mit Hilfe von Natriumkarbonat und Traubenzucker in der Siedehitze entsteht. Platinasbest ist ein mit Platinschwamm überzogener Asbest. Hält man Platinschwamm in ausströmendes Wasserstoffgas oder in Stadtgas, so wird er bald glühend und entzündet das Gas (Gasanzünder; Gasselbstzünder). Schwefeldioxyd wird durch die katalytische Wirkung von Platinasbest in der Glühhitze zu Schwefeltrioxyd oxydiert (Gewinnung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren [180]), und Äthylalkohol wird unter Mithilfe von Platin zu Aldehyd und Essigsäure oxydiert.

und Palladium, die schweren Platinmetalle (Dichte $\sim 22 \text{ g/cm}^3$) die Elemente Osmium, Iridium und Platin. Die Platinmetalle finden sich vorwiegend in gediegenem Zustande auf sekundärer Lagerstätte vergesellschaftet und werden aus diesen Platinseifen durch Ausschwemmen gewonnen. Es sind stahlgraue bis silberweiße Edelmetalle.

Das grauweiße, glänzende Platin ist geschmeidig und dehnbar und hat einen hohen Schmelzpunkt. Es findet zur Herstellung chemischer Geräte und elektrotechnischer Artikel (Elektroden) Verwendung. Besonders in feiner Verteilung (Platinschwamm, Platinmohr oder Platinschwarz und Platinasbest) verdichtet das Platin auf seiner Oberfläche den Sauerstoff und beschleunigt katalytisch viele Oxydationsprozesse (Gasanzünder; Katalysator in der chemischen Großindustrie). Osmium-Wolfram-Legierungen dienen zur Herstellung von Glühlampenfäden (Osram). Pla-

Wegen seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und hohe Temperaturen dient Platin zur Herstellung chemischer Geräte, zur Herstellung von Blitzableiterspitzen und in der Elektrotechnik als Elektrodenmaterial; ferner wird Platin als Werkstoff in der Schmuckwarenindustrie und in der Zahntechnik verwendet.

Osmium besitzt einen besonders hohen Schmelzpunkt (2700° C). Es diente daher früher zur Herstellung von Glühlampenfäden, die heute hauptsächlich aus Wolfram hergestellt werden. (Die Glühfäden der Osramlampen bestehen aus einer *Osmium-Wolfram-Legierung*.) *Platin-Rhodium-Legierungen* dienen als Katalysatoren bei der Ammoniakverbrennung. *Iridium* besitzt eine besonders große Härte; daher werden die Goldfedern der Füllfederhalter mit Iridiumspitzen versehen. Platin-Iridium-Legierungen dienen zur Herstellung chemischer Laboratoriumsgeräte (Tiegel, Schalen, Anoden, Heizdrähte). *Palladium* ist ein hochwertiger Katalysator zur Hydrierung; großtechnisch wird er durch Nickel ersetzt. Ein Palladiumzusatz macht Silber anlaufbeständig.

tin-Rhodium-Legierungen finden als Katalysatoren bei der Ammoniakverbrennung Verwendung; Palladium ist ein Katalysator zum Hydrieren im Laboratorium. Iridium liefert wegen seiner großen Härte die Spitzen für Goldfedern in Füllfederhaltern.

Zusammenfassung (74.-78. Kapitel)

74. Kapitel: Das Eisen II. Die Verarbeitung des Roheisens

$\frac{1}{6}$ der deutschen Roheisenerzeugung wird auf *Guß Eisen* verarbeitet. Bei langsamer Abkühlung entsteht der Grauguß (Graphitausscheidung), bei schneller Abkühlung der Hartguß, der auch starker Beanspruchung standhält.

$\frac{5}{6}$ der Roheisenerzeugung werden zu *Stahl* verarbeitet. Das Roheisen wird im Bessemer- oder Thomasstahlprozeß in Konvertern durch eingepreßten Luft-sauerstoff entkohlt (Windfrischen), oder die Entkohlung des mit Schrott vermischten Roheisens erfolgt im Siemens-Martin-Ofen (Herdfrischen).

Der Stahl kann durch Umschmelzen im Elektrostahl-ofen und durch Legieren mit Chrom, Nickel, Wolfram, Vanadium usw. veredelt werden. In der Schmiede oder im Walzwerk wird er dann weiterverarbeitet und zu Werkstücken geformt.

75. Kapitel: Die Eisenverbindungen

Eisen tritt in seinen Verbindungen zweiwertig und dreiwertig auf. Die Lösungen der Salze des zweiwertigen Eisens sehen blaßgrün aus, die des dreiwertigen Eisens bilden durch Hydrolyse Eisen(3)hydroxyd und sehen gelbbraun aus.

Durch CO_2 -haltige Grundwässer werden Eisensalze in lösliches Eisenbikarbonat verwandelt. Unter Kohlendioxydverlust scheiden diese eisenhaltigen Wässer bei Luftzutritt Eisen(3)hydroxyd aus, was zur Bildung von Raseneisenstein und Sumpferz führen kann. Die natürlichen Wässer müssen vor ihrer industriellen Verwendung durch Belüftung enteisen werden.

Das Rosten des Eisens beruht auf chemischen Umsetzungen mit dem Sauerstoff-, dem Wasserdampf- und Kohlendioxydgehalt der Luft. Da der gebildete Rost porös ist, schützt er die darunterliegenden Metallschichten nicht, so daß das Eisen allmählich durchrostet.

76. Kapitel: Die Metalle der Zinkgruppe: Zink und Quecksilber

Durch Rösten von Zinkblende und Brennen von Zinkspat wird aus den Zinkerzen Zinkoxyd gewonnen und dieses durch Kohlenstoff zu Zink reduziert. Wegen seines niedrigen Siedepunktes entweicht das Zink hierbei dampfförmig und wird durch Kondensieren der Zinkdämpfe aufgefangen.

Bei der Zinkgewinnung auf nassem Wege wird Zinkoxyd durch Schwefelsäure gelöst und das Zink aus der Zinksulfatlösung elektrolytisch zur Abscheidung gebracht.

Das Zink überzieht sich an der Luft mit einer festhaftenden Schutzschicht von Zinkoxyd oder Zinkkarbonat. Daher ist es ziemlich luftbeständig und wird zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen und für Dachbedeckungen, ferner zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht verwendet. Es ist ein zweiwertiges Metall, dessen Oxyd die Malerfarbe Zinkweiß ist.

Quecksilber zeichnet sich durch starke Giftigkeit seiner Dämpfe und seiner Verbindungen aus. Mit Metallen bildet es Legierungen, die Amalgame. In seinen Verbindungen tritt es einwertig und zweiwertig auf.

77. Kapitel: Das Kupfer

Kupfer findet sich gediegen und in seinen oxydischen und sulfidischen Erzen. Am häufigsten treten die sulfidischen Erze auf; sie sind sehr schwierig zu verarbeiten, da die Beimengungen von Eisen zunächst verschlackt werden müssen. Durch Rösten und nachfolgende Reduktion des entstandenen Oxydes wird dann das Kupfer gewonnen und einer elektrolytischen Raffination unterworfen. An der Luft oxydiert Kupfer zu Kupfer(1)oxyd, das dem Kupfer seine rote Farbe gibt. Bei Gegenwart von CO_2 bildet es grünes basisches Kupferkarbonat, die Patina, aus. Kupfer wird wegen seiner großen Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität in der chemischen Industrie und in der Elektroindustrie viel verwendet.

Zahlreiche Kupferlegierungen sind für die Praxis von großer Bedeutung. Die Kupfer-Zink-Legierungen bezeichnet man als Messing, die Kupfer-Zinn-Legierungen als Bronze. Auch Silber und Gold werden zur Herstellung von Schmuckwaren und Gebrauchsgegenständen mit Kupfer legiert. Kupfer ist in seinen Verbindungen einwertig und zweiwertig; die Verbindungen des zweiwertigen Kupfers sind die beständigen.

Das bekannteste Kupfersalz ist das Kupfervitriol oder Kupfersulfat, dessen Lösung in der Galvanoplastik als Badflüssigkeit Verwendung findet.

78. Kapitel: Die Edelmetalle der Kupfergruppe: Silber und Gold – Die Platingruppe

Silber gewinnt man als Nebenprodukt aus silberhaltigen Erzen (Bleiglanz und Kupferschiefer) oder durch Auslaugung des gemahlenen silberhaltigen Gesteins mit Lösungen von Natrium- oder Kaliumcyanid.

Silber ist ein weißglänzendes Metall; es ist der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. Als Edelmetall oxydiert es nicht an der Luft, wird aber durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Silbersulfid oberflächlich geschwärzt.

Zur Herstellung von Schmuck und Gebrauchsgegenständen wird das Silber mit Kupfer legiert, wobei der Feingehalt des Silbers in Tausendsteln angegeben und durch Stempel eingeprägt wird.

Die Silberhalogenide sind die lichtempfindlichen Salze photographischer Schichten. Sie werden innerhalb einer Gelatine in kolloider Verteilung ausgefällt und durch die photochemische Wirkung der Lichtstrahlen unter Bildung von Silberkeimen zersetzt. Bei der nachfolgenden Entwicklung werden die belichteten Silberhalogenide zu schwarzem, metallischem Silber reduziert, das ein negatives Bild ergibt. Natriumthiosulfat als Fixiersalz löst die unbelichteten Silbersalze aus der Schicht heraus. Zur Herstellung eines Positives wird ein photographisches Papier durch das Negativ hindurch belichtet und dann entwickelt und fixiert.

Das Gold findet sich fast nur gediegen, und zwar als Berggold auf ursprünglicher Lagerstätte oder als Waschgold in den Flußsanden. Es wird durch Ausschlämmen oder durch Goldextraktion mit Quecksilber und Zyanidlaugen gewonnen.

Das gelbrote, weiche Metall wird vor seiner Verwendung meist mit Kupfer legiert, wobei der Feingehalt des Goldes ebenfalls in Tausendsteln angegeben und durch Stempel eingeprägt wird.

Die Platinmetalle kommen vorwiegend auf sekundärer Lagerstätte in den Platinseifen des Urals und Kolumbiens vor und werden in schwierigen Trennungsverfahren in die einzelnen Elemente zerlegt. Man unterscheidet die leichten Platinmetalle (Dichte $\sim 12 \text{ g/cm}^3$) Ruthenium, Rhodium und Palladium von den schweren Platinmetallen (Dichte $\sim 22 \text{ g/cm}^3$) Osmium, Iridium und Platin. Die Platinmetalle liefern wichtige Katalysatoren. So beschleunigt vor allem das Platin durch Verdichtung des Sauerstoffs auf seiner Oberfläche zahlreiche Oxydationsprozesse katalytisch. Die große chemische Widerstandsfähigkeit und die hohe Temperaturbeständigkeit machen die Platinmetalle zur Herstellung chemischer und elektrischer Geräte unentbehrlich.



DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAGS GMBH • BERLIN/LEIPZIG

69. Kapitel: Atombindung, Metallbindung, Komplexe

C. Lehrgespräch

Lehrer: Wie können wir die Ionen in den Formeln kenntlich machen?

Schüler: Durch Anbringen von Ladungszeichen an den Symbolen. Wir verwenden + oder ' für positive Ladungen und - oder ' für negative Ladungen und erhalten dann folgendes Bild: H^+Cl^- oder $\text{H}'\text{Cl}'$.

Es ist gleichgültig, welche der beiden Arten wir wählen; innerhalb einer chemischen Gleichung müssen wir uns allerdings für eine von beiden Arten entscheiden.

L.: Kann diese Schreibweise bei der Darstellung aller Moleküle verwendet werden?

S.: Nein. Sie ist auf dissoziierte Moleküle beschränkt.

L.: Warum verwendet man bei der Ionendarstellung vielfach Klammern?

S.: Beim Schwefelsäuremolekül schreibt man häufig $\text{H}_2[\text{SO}_4]''$, um anzuzeigen, daß die zwei negativen Ladungen dem Säurerest als Gesamtheit zukommen.

L.: Wie wird der Aufbau der Atome zur Darstellung gebracht?

S.: Man zeichnet schematisch den Aufbau der Elektronenhülle.

L.: Warum verzichtet man auf die Darstellung des Kernes?

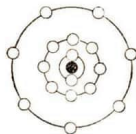
S.: Der Kern enthält ebenso viele Protonen, wie Elektronen in der Hülle vorhanden sind. Die Anzahl der Neutronen ergibt sich aus der Kernladungszahl, welche die Summe der Protonen + Neutronen ist.

L.: Wie müßte dann ein Chloratom dargestellt werden?

S.: Der innerste Punkt ist der undifferenziert gezeichnete Kern. Die Elektronenhülle besteht aus einer Innenschale mit 2, einer zweiten Schale mit 8 und der Außenschale mit 7 Elektronen:

L.: Wie können wir diese Schreibweise formelmäßig weiter vereinfachen?

S.: Da nur die Außenelektronen für die wesentlichsten chemischen Reaktionen maßgebend sind, bezeichnet man die Außenelektronen durch Punkte um



das Symbol herum. Wir erhalten für Chlor dann folgendes Bild: $\cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot$. Das Symbol Cl stellt in dieser Schreibweise den Atomkern mit allen Elektronen außer den Außenelektronen dar.

L.: Was bedeutet dann die Schreibweise $[\text{Na}^+[\cdot\ddot{\text{Cl}}:]^-]$?

S.: Sie bedeutet, daß aus Natrium und Chlor ein Kochsalzmolekül entstand, wobei das Natrium sein Außenelektron an das Chlor abgab. Hierdurch haben sich sowohl beim Natrium als auch beim Chlor Achterschalen ausgebildet. Das Natrium ist durch Elektronenabgabe nunmehr positiv geladen, das Chlor durch Elektronenaufnahme negativ geladen. Die entgegengesetzte Ladung hält beide Elemente im Molekularverband zusammen. Die eckigen Klammern umschließen die Ionen; sie und die Ionenladungen zeigen an, daß Ionenbindung vorliegt.

L.: Wie lautet die abgekürzte Schreibweise für diese Formel?

S.: Na^+Cl^- oder Na^+Cl^- .

L.: Können Sie die Formel der Salzsäure als Elektronenformel schreiben?

S.: Ja. Sie lautet dann $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$.

L.: Welcher grundlegende Unterschied ist zwischen den Elektronenformeln der Salzsäure und des Kochsalzes zu bemerken?

S.: Die Bildung des Kochsalzmoleküls erfolgt durch Elektronenabgabe und -aufnahme und durch die auftretenden entgegengesetzten elektrischen Ladungen. Die Bildung des Salzsäuremoleküls erfolgt ohne Elektronenwanderung. Wasserstoff und Chlor ergänzen gegenseitig ihre Elektronenschalen zu Edelgasschalen durch Bildung gemeinsamer Elektronenpaare.

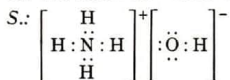
L.: Welcher Edelgaszustand wird hierbei erreicht?

S.: Durch die Zusammenlagerung erhält Wasserstoff eine Heliumschale, die durch zwei Außenelektronen gekennzeichnet ist, und Chlor baut eine Argonschale mit 8 Außenelektronen auf.

L.: Warum sind in der Elektronenformel der Salzsäure weder Klammern noch Ladungszeichen angewendet worden?

S.: Weil die Verbindung durch Atombindung zustande kommt. Es bilden sich in chemisch reinem Zustande keine Ionen aus; die Substanz ist nicht dissoziiert.

L.: Wie heißt die Elektronenformel für Ammoniumhydroxyd?



L.: Erklären Sie die Formel!

S.: Ammoniumhydroxyd besteht aus Ammonium-Ionen und Hydroxyl-Ionen. Das Ammonium-Ion ist positiv einwertig geladen, das Hydroxyl-Ion negativ einwertig. Die eckigen Klammern umschließen die Ionen.

L.: Welche Bindungsform liegt innerhalb der Klammern vor?

- S.: Innerhalb der Klammern zeigen sich Atombindungen. Durch gemeinsame Elektronenpaare werden Achteraußenschalen und beim Wasserstoff eine Zweiserschale aufgebaut.
- L.: Wodurch ist die Metallbindung ausgezeichnet?
- S.: Die Metallatome geben Ionen ab, die als Elektronengas die Zwischenräume zwischen den gleichsinnig positiv geladenen Metall-Ionen ausfüllen und diese in Metallgittern zusammenhalten, z. B. $[\text{Na}]^+ : [\text{Na}]^+$.
- L.: Wie kann man die Komplexbildung darstellen?
- S.: Durch Elektronenformeln, wobei die Ionen in eckige Klammern eingeschlossen werden, z. B. $[\text{Na}]^+ [:\ddot{\text{O}} : \ddot{\text{Cl}} : \ddot{\text{O}}:]^-$.
- L.: Und wie wird die Formel vereinfacht geschrieben?
- S.: NaClO_2 oder $[\text{Na}]^+ [\text{ClO}_2]^-$.
- L.: Ja. Da die Säurereste im allgemeinen komplexe Ionen sind, läßt man in diesem Falle die eckigen Klammern weg; ihre Schreibung ist in einfachen Komplexverbindungen nicht gebräuchlich. Bei komplizierter aufgebauten komplexen Verbindungen setzt man gewöhnlich nur das komplexe Ion in eckige Klammer und schreibt z. B. $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Wie heißt diese Verbindung, und was bedeutet die Schreibweise?
- S.: CN ist der Säurerest der Blausäure HCN; deren Salze heißen Zyanide. Hier liegt das Kaliumsalz des komplexen Silberzyan-Ions vor. Das Salz heißt Kaliumsilberzyanid.

D. Wiederholung

1. Erklären Sie den Ausdruck „Atombindung“! [513]
2. Wie verhalten sich atomgebundene und ionogen gebundene Stoffe zum elektrischen Strom? [514]
3. Wodurch werden die gleichartig geladenen Metall-Ionen bei der Metallbindung zusammengehalten? [515]

E. Prüfungsfragen

1. Wodurch unterscheiden sich die komplexen Salze von den Doppelsalzen?
2. Wie kommt es zur Bildung von Komplexen?
3. Wie unterscheiden sich schon äußerlich die Atombindung und die Ionenbindung?

F. Übungen

1. Welche Wertigkeitsverhältnisse treffen wir beim Kaliumsilberzyanid an?
2. Welche Wertigkeit besitzt Eisen im gelben Blutlaugensalz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
3. Wie kann man die Verbindung $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ chemisch benennen?

70. Kapitel: Wandlungen chemischer Grundbegriffe durch die Elektronentheorie der Valenz

C. Lehrgespräch

Schüler: Im Verlaufe des Lehrganges haben wir schon mehrere Male über die Oxydation gesprochen und verschiedene Definitionen dieses Begriffes kennengelernt. Ist die zuerst gegebene Definition nicht mehr zutreffend oder nur bedingt richtig? – Welche Definition sollen wir uns einprägen?

Lehrer: Es ist richtig, daß wir die Oxydation bisher unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet haben. Gleichzeitig lernten wir hierbei einige Kapitel aus der „Geschichte der Chemie“ kennen, denn die verschiedenen Definitionen geben jeweils ein Bild vom Stand der chemischen Forschung in zeitlicher Aufeinanderfolge. Welches war unsere erste Definition des Oxydationsbegriffes?

S.: Oxydation ist eine Vereinigung mit Sauerstoff zu einer Sauerstoffverbindung, dem Oxyd. Das Wort „Oxydation“ ist dabei von „oxygenium“ = Sauerstoff abgeleitet.

L.: Gilt diese Definition auch heute noch?

S.: Ja. Wir lernten z. B. die Verbrennungen und die Atmung als Oxydationsvorgänge kennen. Die Endprodukte der Verbrennungen und der Atmung sind Oxyde.

L.: Wie können wir die Oxydbildung bei der Atmung nachweisen?

S.: Das entstehende Wasserstoffoxyd, das Wasser, schlägt sich an kalten Glaswänden nieder, wenn wir Atemluft in ein Becherglas hineinblasen. Das gebildete Kohlendioxyd trübt Kalkwasser.

L.: Geschichtlich entstand diese Definition des Oxydationsbegriffes zuerst, weil sich die Oxyde als Endprodukte bequem experimentell nachweisen lassen. Eine Kenntnis der modernen Theorien ist hierzu nicht erforderlich. – Welche Lehre führte dann zu einem tieferen Verständnis der chemischen Reaktionen?

S.: Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation oder die Ionenlehre, die 1887 von dem schwedischen Chemiker Svante Arrhenius aufgestellt wurde.

L.: Wie würden Sie nach der Ionenlehre den Oxydationsvorgang erläutern?

S.: Die negativ geladenen Sauerstoff-Ionen ziehen positiv geladene Ionen (Metall und Wasserstoff) unter Bildung von elektrisch neutralen Molekülen an.

L.: Stellen Sie die Ionengleichung für die Verbrennung von Magnesium auf!

S.: $\text{Mg}^{++} + \text{O}^{--} \longrightarrow \text{MgO}$.

L.: Neue Erkenntnisse brachte dann die Erforschung des Atombaues, die besonders von dem englischen Physiker Ernest Rutherford und dem dänischen Physiker Niels Bohr vorwärtsgetrieben wurde. Auf den Ergebnissen der Atomforschung baut die Elektronentheorie der Valenz auf, die in der Hauptsache von dem deutschen Physiker Walter Kossel und dem amerikanischen Physikochemiker Lewis entwickelt worden ist. Wieder einmal

sehen wir bereits aus diesen kurzen Angaben den internationalen Charakter der physikalischen und chemischen Forschung. Eine jede Kulturnation liefert ihren Beitrag zur wissenschaftlichen Forschung und hilft tatkräftig am Aufbau unseres Weltbildes mit. Auf welchen Vorstellungen beruht die Elektronentheorie der Valenz?

S.: Sie beruht auf der Vorstellung, daß der Aufbau der äußeren Elektronenschalen bei den Edelgasen besonders stabil ist und daß die übrigen Elemente das Bestreben haben, durch Vereinigung ihrer Atome mit denen anderer Elemente zu Molekülen ebensolche Edelgasschalen auszubilden.

L.: Dieses Bestreben ist auch der Grund dafür, daß alle Elemente mit Ausnahme der Edelgase bei gewöhnlicher Temperatur einen molekularen Aufbau aufweisen, denn nur die Edelgase besitzen bereits im atomaren Zustand die stabilen Außenelektronenschalen. – Wie veränderte die Elektronenlehre unseren Oxydationsbegriff?

S.: Nach der Elektronenlehre besteht die Oxydation in einem Entzug von Elektronen, wodurch aus dem elektrisch neutralen Atom ein positiv geladenes Ion wird.

L.: Deckt sich dieser neue Oxydationsbegriff mit dem zuerst genannten?

S.: Beide Begriffe decken sich nur teilweise. Die neue Formulierung stellt eine Erweiterung dar.

L.: Inwiefern?

S.: Beim Zusammentreffen mit Sauerstoff wirkt dieser als elektronenentziehendes Mittel; er nimmt Elektronen auf und geht hierdurch in den Zustand eines negativ geladenen Ions über. Die entgegengesetzt gerichteten Ladungen des Metalls oder Wasserstoffs einerseits und des Sauerstoffs andererseits geben die Möglichkeit zur Bildung der Oxyde als Endprodukte der Oxydation. – Nun gibt es aber außer dem Sauerstoff auch noch andere Stoffe, die elektronenentziehend und damit oxydierend wirken, wie z. B. das Chlor.

L.: Richtig. Schon lange spricht man von „Verbrennungen in Chlor“, weil diese Reaktionen ähnlich wie in Sauerstoff verlaufen. Eine einleuchtende Erklärung lieferte aber erst die Elektronentheorie. Chlor wirkt wie Sauerstoff elektronenentziehend und damit oxydierend.

S.: Demnach müssen wir in Zukunft auf die einfache Definition „Oxydation ist Vereinigung mit Sauerstoff“ verzichten und den Vorgang immer mit Elektronenabgabe erklären?

L.: Wir brauchen nicht immer auf die einfache Definition zu verzichten. Wir müssen uns aber stets darüber klar sein, daß Vereinigung mit Sauerstoff nur eine Form der Oxydation ist und daß es daneben noch andere Oxydationsmöglichkeiten gibt. Während Ihnen die einfache Definition des Oxydationsbegriffes mit dem ersten Grundlagenwissen chemischer Reaktionen vermittelt wurde, führt uns nunmehr die Elektronentheorie tiefer in das Verständnis der chemischen Vorgänge ein. –

Worin besteht das Wesen der Reduktionsmittel nach der Elektronentheorie?

S.: Die Reduktionsmittel sind elektronenzuführende Mittel. Bei der Reduktion werden also die Elektronen wieder zugeführt, die bei der Oxydation ent-rissen wurden.

L.: Nennen Sie Beispiele für Reduktionsmittel!

S.: Ein bekanntes Reduktionsmittel der Metallurgie ist der Kohlenstoff, der im Hochofen die Eisenoxye zu metallischem Eisen reduziert. Außerdem dienen die Leichtmetalle Magnesium und Aluminium als wirk-same Reduktionsmittel in der Metallgewinnung und -bearbeitung.

L.: Welche Beispiele aus der Praxis sind Ihnen hierfür bekannt?

S.: In der Erwärmungsmasse Thermit wird Eisenoxyd durch Aluminium zu Eisen reduziert, und in der Aluminothermie reduziert das Aluminium die Oxyde des Eisens, des Chroms und Mangans zu reinem Metall.

L.: So führen die Kapitel 65 bis 72 die früher gewonnenen Grundkenntnisse weiter bis zum heutigen Stand der wissenschaftlichen Forschung. Sie sind daher auch schwerer zu verstehen als die Anfangskapitel des Lehrganges. Die in ihnen erläuterten schwierigeren Begriffe und Vorgänge sind zur Ab-rundung Ihres Wissens um die Probleme der chemischen Forschung be-stimmt. Die nachfolgenden Kapitel bis zum Schlusse des Lehrganges wer-den Sie auch verstehen können, wenn Ihnen das eine oder andere der genannten Kapitel bei der Durcharbeitung Schwierigkeiten bereitete. Aber erst die Kenntnis auch dieser Kapitel macht den Weg zum tieferen Ver-ständnis der chemischen Vorgänge frei und macht uns mit dem heutigen Stand der Forschung und ihrer Problematik bekannt.

D. Wiederholung

1. Welche verschiedenen Möglichkeiten für Oxydationsvorgänge haben Sie kennengelernt? [519]
2. Erklären Sie die verschiedenen Reduktionsvorgänge! [521]
3. Was wissen Sie über die Wechselwirkungen zwischen Oxydation und Re-duktion? [86], [518] und [520]

E. Prüfungsfragen

1. Was geschieht bei der Oxydation?
2. Wie ist die Reduktion zu erklären?
3. Wie äußern sich Oxydation und Reduktion häufig in der Praxis?

F. Übungen

Arbeiten Sie noch einmal die verschiedenen Definitionen für

a) Oxydation und

b) Reduktion

durch, wobei Sie die in den früheren Kapiteln besprochenen Erscheinungen nunmehr selbständig durch die neueren Erkenntnisse zu erklären ver-suchen!

71. Kapitel: Die elektrochemische Spannungsreihe

C. Lehrgespräch

Gespräch mit einem Ingenieur an der Baustelle.

Ingenieur: Immer wieder müssen wir Korrosionen an den Metallteilen feststellen.

Schüler: Was versteht man unter einer Korrosion?

I.: Es ist die Zerstörung von Metallen durch chemische oder elektrochemische Angriffe.

S.: Wie kommen die elektrochemischen Angriffe zustande?

I.: Sie erfolgen, wenn verschiedenartige Metalle durch einen Elektrolyten verbunden werden.

S.: Kann man die Gegenwart von Elektrolyten nicht verhindern?

I.: Nein; dies ist nicht immer möglich. Denken Sie sich z. B. eine Dachrinne aus Zink, welche aus Unkenntnis der elektrochemischen Vorgänge mit eisernen Nägeln befestigt ist. Plötzlich beginnt es zu regnen. Schon bildet das Regenwasser den verbindenden Elektrolyten.

S.: Wir haben doch gelernt, daß Regenwasser destilliertes Wasser ist; dieses aber ist Nichtleiter für elektrischen Strom.

I.: Die Praxis sieht immer noch etwas anders aus als die Theorie. Das Regenwasser löst bereits beim Herabfallen aus der Luft Kohlendioxyd und Rauchgase heraus. So kommt es nicht als destilliertes Wasser, sondern als schwache Säure zur Erde nieder.

S.: Dann bildet sich wohl eine Kohlensäurelösung nach der Gleichung:



I.: Jawohl. Diese Lösung ist der Elektrolyt.

S.: Wie kommt es aber nun zu den Korrosionserscheinungen?

I.: Zink und Eisen haben einen verschiedenen Lösungsdruck und bilden mit der Kohlensäure zusammen ein galvanisches Element.

S.: Richtig. Zink steht in der Spannungsreihe vor dem Eisen; es ist das weniger edle von beiden Metallen und löst sich auf.

I.: Gut. Wie können wir dann die Korrosion in der Praxis vermeiden?

S.: Durch Befestigung der Zinkrinne mit Zinknägeln.

I.: Ja. Im übrigen ist die Gefahr der Korrosion um so größer, je weiter die beiden Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe voneinander entfernt sind. In der Praxis ist daher die Berührung von Zink und Kupfer am gefährlichsten. – Neulich bemerkte ich an einer Baustelle, daß eine kupferne Antenne an einem Eisenhaken befestigt war. Was wird sich in Kürze zeigen?

S.: Kupfer und Eisen stehen in der Spannungsreihe weit auseinander; daher ist die Gefahr der Zerstörung des einen Metalles sehr groß. Eisen ist das unedlere von beiden Metallen; es muß also der Eisenhaken in Kürze durchrosten, und die Antenne fällt herab.

- I.: Ja, denn Eisen bildet die Lösungsselektrode des entstehenden galvanischen Elementes.
- S.: In der Praxis wird vielfach verzinktes Eisenblech verwendet. Ist dies nicht auch der Gefahr einer Zerstörung stark ausgesetzt, wenn der Zinküberzug durch Kratzer und Schrammen beschädigt wird?
- I.: Die Gefahr einer Zerstörung des Zinkbleches ist nicht sehr groß. Bei Schrammenbildung wird zunächst das Zink angegriffen. Es überzieht sich an der Schadenstelle aber sofort mit einer dichten Schicht von Zinkhydroxyd. Diese Schutzschicht bedeckt das freigelegte Eisen und verhindert ein weiteres Einwirken des Elektrolyten. Anders liegen die Verhältnisse bei den Konservendosen aus Weißblech.
- S.: Was ist Weißblech?
- I.: Ein verzinntes Eisenblech. Können Sie mir an Hand der Spannungsreihe die zu erwartenden Erscheinungen erklären?
- S.: Das Eisen steht links vom Zinn, ist also das unedlere Metall. Das Eisen rostet durch. Der entstehende Eisenrost = Eisenhydroxyd ist bröckelig und bildet keine feste, abschließende Schutzschicht wie das Zinnhydroxyd. Daher rosten Weißblechdosen bei feuchter Lagerung leicht durch.

D. Wiederholung

1. Erklären Sie den Aufbau des Daniell-Elementes! [524, Versuch 224]
2. Wie kommt es zum Stromfluß in diesem Element? [524]
3. Worin liegt die Bedeutung der elektrochemischen Spannungsreihe in der Praxis? [525/526; Lehrgespräch]

E. Prüfungsfragen

1. Welche bekannten Gebrauchsmetalle gehören zu den edleren Metallen?
2. Welche Gebrauchsmetalle sind besonders unedel?
3. Warum ist beschädigtes Weißblech stark korrosionsgefährdet?
4. Warum tritt die Korrosion bei verzinktem Eisenblech nicht ebenso leicht ein?

F. Übungen

1. In einem Aluminiumkochtopf ist am Boden ein kleines Loch entstanden. Er wird mit einer eisernen Dichtungsscheibe abgedichtet. Was ist zu erwarten?
2. Welche Metalle können in Säuren keinen Wasserstoff entwickeln?
3. Warum können sie keinen Wasserstoff bilden?

72. Kapitel: Das Periodensystem der Elemente

C. Lehrgespräch

- Lehrer:* Welche Vorteile bietet die Verwendung des Periodensystems der Elemente?
- Schüler:* Im Periodensystem sind die Elemente nach steigender Kernladungszahl geordnet und nach ihrem chemischen Verhalten übersichtlich in Gruppen zusammengestellt. Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften periodische Funktionen der Kernladungszahl sind, können wir schon aus der Stellung im Periodensystem Schlüsse auf das chemische Verhalten der einzelnen Elemente ziehen.
- L.:* Nehmen Sie jetzt die Langperiodendarstellung und die Tabelle der Atomgewichte zur Hand (Tafel III im 16. Lehrbrief und Tabelle 1 im 1. Lehrbrief)! Wir wollen heute einmal die 7. Hauptgruppe besprechen. Welchen Namen trägt sie?
- S.:* Es ist die Gruppe der Halogene.
- L.:* Was können Sie aus dem Tabellenkopf auf Tafel III entnehmen?
- S.:* Die Elemente dieser Gruppe sind negativ einwertig.
- L.:* In der Kurzperiodendarstellung (Tafel II im 16. Lehrbrief) ist noch eine zweite Wertigkeit angegeben.
- S.:* Die Wertigkeit $+7$.
- L.:* Auf welche Elemente beziehen sich diese beiden Wertigkeiten?
- S.:* Die Wertigkeiten -1 , -2 usw. bei den Nichtmetallen beziehen sich auf Wasserstoff, die Wertigkeiten $+4$, $+5$ usw. auf Sauerstoff.
- L.:* Was heißt das?
- S.:* Wasserstoff gegenüber verhalten sich die Halogene einwertig, Sauerstoff gegenüber siebenwertig.
- L.:* Ja. Allerdings bezeichnet die Zahl 7 nur die höchste Wertigkeit, die bei Halogenen gegenüber Sauerstoff auftritt. - Welche Wasserstoffverbindung bilden demnach alle Halogene?
- S.:* Sie bilden die Wasserstoffverbindung HX , wobei X ein x-beliebiges Halogen ist.
- L.:* Gut. Wie heißt diese Verbindung allgemein?
- S.:* Halogenwasserstoff.
- L.:* Bilden Sie jetzt die Formeln und Namen aller Halogenwasserstoffe!
- S.:* HF = Fluorwasserstoff, HCl = Chlorwasserstoff, HBr = Bromwasserstoff, HJ = Jodwasserstoff.
- L.:* Da die Halogene im Periodensystem den äußersten Flügel der Nichtmetalle einnehmen, haben wir in ihnen die stärksten Säurebildner vor uns.
- S.:* Wir lernten bereits die Salzsäure als sehr starke Säure kennen.
- L.:* Richtig. Was ist Salzsäure chemisch?
- S.:* Es ist Chlorwasserstoff, in Wasser gelöst.
- L.:* Wie heißen die Salze der Salzsäure?
- S.:* Sie heißen Chloride, da die Salzsäure eine Wasserstoffsäure ist.

- L.: Was heißt das?
- S.: Die Salzsäure enthält außer Chlor nur Wasserstoff.
- L.: Was gilt dann analog von den übrigen Halogenen?
- S.: Die übrigen Halogenwasserstoffe bilden auch Salze, die . . .
- L.: Wie werden denn die Salznamen der Wasserstoffsäuren gebildet?
- S.: Durch Anfügen von „ . . . id“ an das Element oder an den Allgemeinnamen. Also müssen wir hier die Bezeichnung „Halogenid“ verwenden.
- L.: Gut! Bilden Sie die Formeln und Namen der Kaliumhalogenide!
- S.: KF = Kaliumfluorid, KCl = Kaliumchlorid, KBr = Kaliumbromid und KJ = Kaliumjodid.
- L.: Nennen Sie jetzt die Nichtmetallgruppen der Reihe nach von den stärksten Säurenbildnern bis zu den schwächsten Säurebildnern!
- S.: Die stärksten Säurebildner sind die Halogene; es folgen die Sauerstoffgruppe, die Stickstoffgruppe und die Kohlenstoffgruppe.
- L.: Richtig. Merken Sie sich gleichzeitig noch eine zweite Gesetzmäßigkeit: Mit steigendem Atomgewicht nehmen in den einzelnen Gruppen die Reaktionsfähigkeit und der Säurecharakter der Nichtmetalle ab.
- S.: Demnach wäre Fluor das reaktionsfähigste Nichtmetall und der stärkste Säurebildner, und Jod wäre der schwächste Säurebildner der Halogene.
- L.: Nicht das Jod, sondern . . .?
- S.: Das Astatin. - Diesen Namen habe ich aber noch nie gehört!
- L.: Das Element wurde erst 1940 entdeckt und ist auch heute noch ziemlich unbekannt. Sind wir dann überhaupt berechtigt, etwas über das Astatin auszusagen?
- S.: Doch! Mendelejeff berechnete einst auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften unbekannter Elemente im voraus nur nach ihrer Stellung im Periodensystem.
- L.: Können Sie mir dann das Atomgewicht des Astatin errechnen?
- S.: Es ist größer als das Atomgewicht des Jods (126,9).
- L.: Sie können es noch genauer bestimmen!
- S.: Das Atomgewicht muß zwischen den Werten 210 und 222 seiner Nachbar-elemente liegen.
- L.: Richtig!
- S.: Aber das Atomgewicht des Jods müßte doch auch größer als das Atomgewicht des Tellurs sein! Wie ist diese Abweichung zu erklären?
- L.: Wir kennen nur vier Ausnahmen dieser Art. Sie sind durch die Erscheinung der Isotopie zu erklären. Jod haben wir bereits als Reinelement kennengelernt. Tellur aber ist ein Gemisch aus Isotopen mit den ganzzahligen Atomgewichten 122, 123, 124, 125, 126, 128 und 130. Unter ihnen herrschen zahlenmäßig die letzten beiden vor, die das mittlere Atomgewicht des Tellurs besonders stark erhöhen.
- S.: Wie ist es zu erklären, daß der Säurecharakter innerhalb einer Gruppe mit steigendem Atomgewicht abnimmt?
- L.: Die Affinität zu Wasserstoff nimmt innerhalb einer Gruppe mit steigendem Atomgewicht ab. Die Wasserstoffverbindungen werden immer instabiler. Dafür nimmt die Beständigkeit der Sauerstoffverbindungen und die Affini-

tät zu Sauerstoff zu und damit gleichzeitig der Metallcharakter. So besitzen die schwarzvioletten Jodkristalle metallischen Glanz. – Entnehmen Sie nun der Atomgewichtstabelle die Zustandsformen der Halogene!

S.: Fluor ist ein Gas, Chlor ebenfalls, Brom ist eine Flüssigkeit und Jod ein festes Element. – Also wird mit steigendem Atomgewicht der Aggregatzustand innerhalb der Gruppe fester.

L.: Und wie steht es mit der Farbe dieser Elemente?

S.: Fluor sieht fast farblos aus, Chlor gelbgrün, Brom rotbraun und Jod schwarzviolett. – Die Farbe der Elemente wird innerhalb der Gruppe mit steigendem Atomgewicht dunkler.

D. Wiederholung

1. Welcher Forscher stellte das Periodensystem auf? [529]
2. Wie ist das Periodensystem aufgebaut? [530]

E. Prüfungsfragen

1. Inwiefern sind die chemischen Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Kernladungszahl?
2. Welche Haupteinteilung der Elemente ist in der Langperiodendarstellung wieder als Einteilungsprinzip zu erkennen?
3. Wodurch sind die Elementengruppen festgelegt?

F. Übungen

Stellen Sie die wichtigsten Elemente der 8 Hauptgruppen als Auszug aus dem Periodensystem in einer Tabelle zusammen! Prägen Sie sich die Reihenfolge der Elemente nach steigendem Atomgewicht innerhalb der einzelnen Gruppen ein! Wenn Sie ein Element einer Gruppe näher kennen, so können Sie Schlüsse auf das chemische Verhalten der übrigen Elemente derselben Gruppe ziehen.

73. Kapitel: Das Eisen I: Vorkommen und Verhüttung

C. Lehrgespräch

Lehrer: Zu welcher Gruppe chemischer Vorgänge gehört der Hochofenprozeß?

Schüler: Der Hochofenprozeß ist ein Reduktionsprozeß.

L.: Inwiefern?

- S.: Das sauerstoffhaltige Eisenerz wird durch Koks als Reduktionsmittel zu reinem Metall reduziert.
- L.: Was geschieht hierbei mit dem Kohlenstoff?
- S.: Er wird oxydiert, denn mit jeder Reduktion ist gleichzeitig eine Oxydation verbunden.
- L.: Was geschieht zunächst im untersten Teile des Hochofens beim Anblasen?
- S.: Die unterste Koksschicht verbrennt zu Kohlendioxyd: $C + O_2 \longrightarrow CO_2 \uparrow$.
- L.: Was geschieht in der darüberliegenden Schicht?
- S.: Die darüberliegenden Koksschichten reduzieren das gebildete Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd: $CO_2 + C \longrightarrow 2 CO \uparrow$.
- L.: Welche Vorgänge spielen sich dann in der Reduktionszone ab?
- S.: In der Reduktionszone wird Eisenoxyd (Erz) durch CO zu Metall reduziert, wobei aus Kohlenmonoxyd wieder Kohlendioxyd entsteht:
 $Fe_2O_3 + 3 CO \longrightarrow 2 Fe + 3 CO_2 \uparrow$.
- L.: Was geschieht an der Oberfläche des gebildeten Eisens?
- S.: Das Eisen hat eine schwammige Struktur. An seiner Oberfläche findet eine katalytische Spaltung von Kohlenmonoxyd in feinst verteilten Kohlenstoff und Kohlendioxyd statt: $2 CO \longrightarrow C + CO_2$.
- L.: Schildern Sie die Bedeutung dieser Kohlenstoffabscheidung!
- S.: Das Eisen legiert sich mit dem fein verteilten Kohlenstoff; diesen Vorgang bezeichnet man als Kohlung des Eisens. Hierdurch wird der Schmelzpunkt des Eisens um mehrere hundert Grad erniedrigt, so daß das Eisen nunmehr viel leichter zum Schmelzen gebracht werden kann.
- L.: Wohin gelangt das geschmolzene Eisen?
- S.: Es tropft durch die glühenden Koksschichten hindurch und sammelt sich am Grunde des Gestells unterhalb der spezifisch leichteren Schlacke.
- L.: Welche Funktion hat die Schlacke zu erfüllen?
- S.: Sie schützt das flüssige Roheisen vor der oxydierenden Wirkung des Gebläsewindes.

D. Wiederholung

1. Welche Eisenerze sind Ihnen bekannt? Wo kommen sie vor? [535]
2. Wodurch unterscheidet sich Roheisen vom Stahl? [536]
3. Beschreiben Sie den Aufbau des Hochofens! [537; Abbildung 166]
4. Welche chemischen Prozesse laufen im Hochofen ab? [540 und 541]

E. Prüfungsfragen

1. Welcher chemische Vorgang liefert die für das Schmelzen des Eisens notwendige Hochofentemperatur?
2. Durch welche technische Verbesserung wird die Schmelztemperatur besonders schnell erreicht?
3. Wodurch wird die Schmelztemperatur des Eisens wesentlich herabgesetzt?

F. Übungen

1. In einem Hochofen soll eine Tagesleistung von 1000 t Roheisen erzielt werden. Berechnen Sie die dazu erforderliche Erzmenge, wenn der Ofen mit reinem Magneteisenerz beschickt wird!
2. Wieviel t Roheisen lassen sich aus 200 t Magneteisenerz gewinnen?

G. Gesamtwiederholung (69.–73. Kapitel)

1. Was ist ein komplexes Ion?
2. Worauf ist die Oxydation zurückzuführen?
3. Wie kann man daher die Oxydationsmittel nennen?
4. Wodurch kommt die anodische Oxydation bei der Elektrolyse zustande?
5. Wie bezeichnet man die Zufuhr von Elektronen allgemein bei einem chemischen Prozeß?
6. Inwiefern wird durch Reduktion ein Metall aus seinen Verbindungen herausgelöst?
7. Was verstehen Sie unter Metallbindung?
8. Wie kommt die Metallbindung zustande?
9. Wie verhalten sich die beiden Metalle Kupfer und Zink, wenn sie mit einem Elektrolyten in Berührung stehen?
10. Worauf beruht das Fließen des elektrischen Stromes in einem galvanischen Element?
11. Was ist die elektrochemische Spannungsreihe?
12. Welches Metall bildet den positiven Pol in einem galvanischen Element?
13. Wie werde ich verfahren, wenn ich ein Element aus seinen Verbindungen in Freiheit setzen will?
14. Nach welchen Gesichtspunkten sind die Elemente im Periodensystem angeordnet?
15. Welcher Forscher hat das Periodensystem aufgestellt?
16. Nennen Sie die Elemente der Halogensgruppe nach steigender Kernladungszahl!
17. Welche Hauptwertigkeit besitzen die Elemente der Halogensgruppe, und durch welche chemische Eigenschaft sind sie besonders ausgezeichnet?
18. Nennen Sie die Wertigkeit der Edelgase, und geben Sie hierfür eine Begründung!
19. Welche Formel hat Pyrit, und wozu wird er verwendet?
20. Wie kann man aus Roheisen Stahl herstellen?
21. Welchen Zweck haben die Zuschläge im Hochofenprozeß?
22. Welche besondere Aufgabe hat die Schlacke im Hochofen zu erfüllen?
23. Nennen Sie die einzelnen Zonen, die das Eisenerz im Hochofen durchläuft!

74. Kapitel: Das Eisen II: Die Verarbeitung des Roheisens

C. Lehrgespräch

Lehrer: Nach welchen technischen Verfahren wird aus weißem Roheisen Stahl hergestellt?

Schüler: Durch Herdfrischen und durch Windfrischen.

L.: Welche chemischen Reaktionen spielen sich bei diesen Verfahren ab?

S.: Es sind Oxydationsprozesse. Kohlenstoff und andere Beimengungen des Roheisens werden oxydiert (= verbrannt) und auf diese Weise aus dem Eisen entfernt.

L.: Wodurch unterscheiden sich dann die beiden genannten Verfahren?

S.: Beim Windfrischen verläuft die Oxydation so schnell, daß eine völlige Entkohlung des Roheisens stattfindet. Beim Herdfrischen geht die Oxydation langsamer vor sich, so daß sie bei dem gewünschten Kohlenstoffgehalt des herzustellenden Stahles unterbrochen werden kann. Eine Rückkohlung ist dann unnötig.

L.: Wodurch unterscheiden sich die beiden Verfahren in bezug auf die verwendeten Rohstoffe?

S.: Der Rohstoff ist in beiden Fällen weißes Roheisen, nach dessen Zusammensetzung sich die Auskleidung des Konverters oder des Herdes richtet. Beim Herdfrischen werden außer dem Roheisen noch gewaltige Schrottmengen als zweiter Rohstoff verarbeitet, was für die Altmaterialverwertung sehr wichtig ist.

L.: Wodurch findet die Oxydation des Kohlenstoffs und der anderen Beimengungen statt?

S.: Beim Windfrischen erfolgt die Oxydation durch den Sauerstoff des Gebläsewindes. Beim Herdfrischen wirkt außer dem Sauerstoff der Frischluft der Sauerstoffgehalt des verrosteten Schrottes oxydierend.

L.: Welchen weiteren Vorteil hat das Herdfrischen gegenüber dem Thomasverfahren in bezug auf die Abhängigkeit vom Hochofen?

S.: Die Thomasbirne wird nur mit flüssigem Roheisen gefüllt. Das Thomasverfahren ist daher mit dem Hochofenbetrieb gekoppelt und verarbeitet das flüssige Roheisen aus dem Hochofen.

Im Siemens-Martin-Verfahren hingegen kann der Stahl auch aus festem Rohmaterial erschmolzen werden, so daß die anfallenden Schrottmengen z. B. auch fern der Hochöfen im mitteldeutschen Raume durch Siemens-Martin-Stahlwerke verarbeitet werden können.

L.: Wie steht es in diesem Falle aber mit der Beheizung der Öfen?

S.: Die Siemens-Martin-Öfen werden mit Gas beheizt. Hierzu kann auch Braunkohlengas Verwendung finden, das in Mitteldeutschland zur Verfügung steht.

D. Wiederholung

1. Wodurch unterscheiden sich Grauguß und Hartguß? [545]
2. Was verstehen Sie unter „Vergüten des Stahles“? [546]
3. Schildern Sie den Thomasstahlprozeß! [548] und [549]

E. Prüfungsfragen

1. Welche Verfahren zur Stahlerzeugung kennen Sie?
2. Was wissen Sie über die Anwendungsgebiete dieser Verfahren?
3. Welche chemischen Prozesse laufen bei der Stahlbereitung ab?

F. Übungen

Wieviel m³ Luft von 20° C und 760 mm Hg sind im Hochofen zur Verbrennung von 200 t Koks zu Kohlenmonoxyd erforderlich, wenn die Luft 21 Vol.-% Sauerstoff enthält und Koks als reiner Kohlenstoff in Rechnung gesetzt wird?

75. Kapitel: Die Eisenverbindungen

C. Lehrgespräch

Schüler: Auf einem Ausfluge bemerkte ich neulich, daß das Wasser in einem Wassergraben mit einem fadenziehenden, rostbraunen Schleim erfüllt war. Auch andere Wassergräben in der Nähe zeigten das gleiche Bild. Was mag das wohl für ein Absatz sein?

Lehrer: Wir hatten früher gelernt, daß die natürlich vorkommenden Wässer Salzlösungen darstellen, in denen bestimmte Gase und Salze fast regelmäßig in mehr oder weniger großen Mengen enthalten sind. Nennen Sie die wichtigsten dieser gelösten Stoffe!

S.: In den meisten Grundwässern ist Kohlendioxyd enthalten.

L.: Wie kommt das Kohlendioxyd in das Wasser?

S.: Im Boden machen organische Substanzen Zersetzungsprozesse durch, unter deren Endprodukten auch CO₂ auftritt. Dieses wird von den Sickerwässern im Boden gelöst. Das Regenwasser nimmt bereits während des Regnens Kohlendioxyd aus der Luft auf. – Viele Wässer enthalten auch gelöste Kalziumsalze; wir unterscheiden dann kalkarmes oder weiches vom kalkreichen oder harten Wasser.

L.: Welche beiden Kalziumverbindungen finden sich hauptsächlich im Wasser gelöst?

S.: Es ist vor allem Kalziumbikarbonat, aber auch Kalziumsulfat.

L.: Wie kommt das Bikarbonat in das Wasser?

S.: Kalkstein wird durch kohlendioxydhaltiges Wasser zu Kalziumbikarbonat gelöst.

L.: Was ist außerdem in den meisten Wässern enthalten?

S.: Das Wasser enthält meist gelöste Eisensalze.

L.: Wieder ist es vor allem Eisenbikarbonat, aber auch Eisensulfat und huminsaures Eisen, das an Humussäuren gebunden ist. Ihre Beobachtung auf dem Ausfluge deutet darauf hin, daß Sie sich in einer Gegend befanden, in der Eisen in größerer Menge im Boden vorhanden ist. Das Wasser in den Wassergräben war daher eisenreich.

S.: Abgesehen von der Niederschlagsbildung sah das Wasser aber völlig klar aus.

L.: Wenn wir von eisenreichen Wässern sprechen, ist durchaus nicht gesagt, daß man die gelösten Eisensalze bereits mit dem Auge wahrnehmen kann. Viel feiner als unser Auge reagiert in diesem Falle unser Geschmackssinn. Schon ein Gehalt von 0,3 mg Eisenbikarbonat im Liter verleiht dem Wasser einen unangenehm metallischen Geschmack.

S.: Ich trank an einer Pumpstation im Walde emporgepumptes Grundwasser und fand seinen Geschmack abscheulich.

L.: Wie kann das im Wasser gelöste Eisenbikarbonat in den rotbraunen Schlamm übergehen?

S.: Es findet eine Oxydation des Eisen(2)salzes zu Eisen(3)hydroxyd statt, das sich als rostbrauner, schleimiger Niederschlag absetzt.

L.: Die Gleichung dieses Vorganges lautet:



Nennen Sie die Voraussetzung für diese chemische Umsetzung!

S.: Die Niederschlagsbildung kann nur bei Anwesenheit von Luftsauerstoff stattfinden, der vom Oberflächenwasser gelöst wird.

L.: Was ergibt sich für die Verwendbarkeit dieser eisenhaltigen Wässer in der Industrie und im Haushalt?

S.: Bei stärkerem Eisengehalt können die Wässer im Haushalt nicht verwendet werden, da sie den Geschmack der Speisen ungünstig beeinflussen.

L.: Diese Geschmacksbeeinflussung ist besonders in den chemischen Betrieben der Lebensmittelindustrie, in pharmazeutischen Werken und ebenso in den Brauereien usw. zu beachten. Aber auch in anderer Hinsicht kann der Eisengehalt des Wassers Störungen hervorrufen.

S.: Wäschereien müssen darauf bedacht sein, daß kein Eisen(3)hydroxyd auf der Wäsche niedergeschlagen wird.

L.: Auch in den Papierfabriken und in der gesamten Textilindustrie muß ein Auftreten von Rostflecken verhindert werden. Der Eisengehalt kann aber auch zu rein mechanischen Störungen führen.

S.: Ja, z. B. wenn sich Niederschläge von Eisen(3)hydroxyd in den Rohrleitungen absetzen würden.

L.: Die Niederschlagsbildung wird durch bestimmte Bakterien stark gefördert, so daß ganze Rohrleitungen durch Eisenwucherungen und Knollenbildung

gen verkrustet und schließlich verstopft werden. Wie können derartige Störungen vermieden werden?

S.: Man muß die natürlichen eisenhaltigen Wasser vor dem Einleiten in das Wasserleitungsnetz einem Enteisungsverfahren unterziehen.

L.: Wie geschieht die Enteisung in der Praxis?

S.: Bei der Enteisung werden die im Wasser enthaltenen Eisen(2)salze durch Luftsauerstoff in unlösliches Eisen(3)hydroxyd verwandelt, das in Filtern zurückgehalten wird.

L.: Was ist also bei der Enteisung nötig?

S.: Wir müssen das Wasser in innige Berührung mit der Luft bringen. Doch wie kann dies geschehen?

L.: Das Wasser fließt in feiner Verteilung über ein Gitterwerk von Steinen oder Holzhorsten („Rieseler“) und nimmt beim Versprühen Luftsauerstoff auf. Das Eisenhydroxyd scheidet sich auf diesen ab. Nach neueren Verfahren werden stark eisenhaltige Wasser fächerartig verstäubt. Anschließend durchfließt das Wasser ein Absatzbecken und zuletzt ein Schnellfilter. Neben diesen offenen Enteisungsanlagen sind auch geschlossene Anlagen in Betrieb, in denen Druckluft durch einen Belüftungskompressor innig mit dem Rohwasser vermischt wird. Die geschlossenen Anlagen sind meist billiger, erfordern weniger Raum und vermeiden Verunreinigungen des Wassers durch Staubeinfall.

D. Wiederholung

1. Was sind kolloide Lösungen? [402] und [557]
2. Woran erkennen Sie die kolloiden Lösungen? [557]
3. Schildern Sie den Eisenkreislauf in der Natur! [559]
4. Wie kommt das Rosten des Eisens zustande? [560]

E. Prüfungsfragen

1. In welchen beiden Wertigkeitsstufen kommt das Eisen vor?
2. Wodurch unterscheiden sich die verschiedenwertigen Eisen-Ionen in wässriger Lösung?
3. Was verstehen Sie unter „Hydrolyse“?

F. Übungen

1. Vergleichen Sie die eisenlösende Wirkung kohlendioxidgehaltiger Grundwässer mit der kalklösenden Wirkung, die im Lehrabschnitt [349] dargestellt ist! (Formelbildung!)
2. Stellen Sie dem geschilderten Eisenkreislauf den natürlichen Kalkkreislauf gegenüber, indem Sie die Rückbildung der Niederschläge formelmäßig darstellen!

76. Kapitel: Die Metalle der Zinkgruppe: Zink und Quecksilber

C. Lehrgespräch

Lehrer: Nehmen Sie jetzt ein Reagenzglas zur Hand und füllen Sie es zur Hälfte mit einer Lösung von Kupfersulfat! Fügen Sie einige Zinkkörner hinzu und beobachten Sie, was geschieht!

Schüler: Das Zink löst sich allmählich auf, und Kupfer scheidet sich ab.

L.: Wie ist dieser chemische Vorgang zu erklären?

S.: Das Zink hat den größeren Lösungsdruck, das Kupfer den geringeren.

L.: Richtig! Können Sie mir diesen Vorgang auch mit Hilfe der Elektronentheorie erklären?

S.: Die Zink-Atome geben Elektronen ab, haben hierdurch einen Überschuß an positiven Ladungen und gehen als Zink-Ionen in Lösung. Die abgegebenen Elektronen werden von den Kupfer-Ionen der Lösung aufgenommen; diese erzielen einen Ladungsausgleich und schlagen sich als Kupfer-Atome nieder.

L.: Können wir voraussagen, welches von zwei beliebigen Metallen in einem solchen Falle Elektronen abgibt und welches Elektronen aufnimmt?

S.: Ja. Dies geht aus der elektrochemischen Spannungsreihe hervor. Das unedlere (in der Reihe links stehende) Metall gibt Elektronen ab, das edlere (rechts stehende) nimmt Elektronen auf.

L.: Wie unterscheidet sich unser Versuch von den Vorgängen im Daniell-Element (Abb. 164)?

S.: Ich sehe zunächst keinen Unterschied. Auch im Daniell-Element wird Zink aufgelöst und Kupfer niedergeschlagen.

L.: Beachten Sie einmal die verschiedene Anordnung in beiden Fällen!

S.: Bei unserem Versuch haben wir Zink in eine Lösung von Kupfersulfat gebracht. Im Daniell-Element taucht ein Zinkstab in eine Zinksulfatlösung und ein Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung ein. Beide Lösungen sind durch eine poröse Scheidewand getrennt. Verbindet man die beiden Metallstäbe des Elementes mit einem Leitungsdraht, so fließt ein elektrischer Strom durch diesen.

L.: Warum kommt wohl im Daniell-Element ein elektrischer Strom zustande und im Reagenzglasversuch nicht?

S.: Weil im Element das Zink nicht mit der Kupfersulfatlösung in Berührung steht. – Aber da fällt mir eben auf: Wie kann überhaupt die Ausfällung des Kupfers zustande kommen, wenn das Zink räumlich von der Kupfersulfatlösung getrennt ist?

L.: Das kann nur mit Hilfe des entstehenden elektrischen Stromes geschehen. Denken Sie noch einmal an den Lösungsvorgang!

S.: Das Zink gibt Elektronen ab und geht in den ionogenen Zustand über; es löst sich auf. Die Elektronen fließen als elektrischer Strom durch den Leitungsdraht zum Kupferstab über, werden von den in Lösung befindlichen Kupfer-Ionen aufgenommen und rufen einen Ladungsausgleich innerhalb der Kupfer-Ionen hervor. Diese gehen in den atomaren Zustand über und schlagen sich auf dem Kupferstab nieder.

- L.: Gleichzeitig wird aber durch das Fließen des elektrischen Stromes das chemische Gleichgewicht in den Lösungen gestört. Können Sie mir die Störung auch noch erläutern?
- S.: In der Zinkabteilung des Elementes gehen Zink-Ionen in Lösung. Durch Elektronenabgabe sind sie positiv geladen, bilden also Kationen. Die Zahl der Kationen wächst und wird größer als die Zahl der in der Lösung vorhandenen SO_4 -Anionen.
In der Kupferabteilung hingegen schlagen sich die Kupfer-Kationen nieder; ihre Zahl nimmt ab und wird kleiner als die Zahl der in der Lösung vorhandenen Sulfat-Anionen.
- L.: Wie wird die Störung ausgeglichen?
- S.: Es wandern entsprechend viele SO_4 -Anionen aus der Kupferabteilung durch die poröse Scheidewand in die Zinkabteilung hinüber.
- L.: Damit ist dann das elektrische und chemische Gleichgewicht wieder hergestellt, so daß die eben beschriebenen Vorgänge sich wiederholen können. Das Ergebnis ist ein beständiger elektrischer Strom durch den Leitungsdraht, eine Auflösung des Zinks und eine Fällung des Kupfers. Dies dauert so lange an, wie beide Metalle durch den Leitungsdraht verbunden sind, wenn nicht schon vorher die gesamte Zinkelektrode aufgelöst ist oder alle Kupfer-Ionen der Lösung verbraucht sind.
- S.: Die Fällung des Kupfers durch das Zink kann im Daniell-Element also nur durch Ionenwanderung erreicht werden, und diese wird erst durch die Elektronenwanderung im Leitungsdrahte ermöglicht.
- L.: Wie kann also bei diesem Versuche elektrischer Strom erzeugt werden?
- S.: Durch die räumliche Trennung des Zinks vom Kupfersalz.
- L.: Gut. – Vergleichen Sie nunmehr die Stellung des Eisens im Verhältnis zum Zink in der elektrochemischen Spannungsreihe [525]!
- S.: Das Zink ist das unedlere, das Eisen das edlere Metall.
- L.: Richtig. Müßte man dann nicht das Zink mit einem schützenden Eisenüberzug versehen, statt Eisenblech und Eisendraht zu verzinken?
- S.: Das ist undenkbar, denn der Eisenüberzug würde sehr bald in Rost verwandelt, und die krümelige Rostschicht würde abbröckeln.
- L.: Sehr gut! Aber inwiefern vermag der Zinküberzug das Eisen zu schützen?
- S.: Das Zink wird zwar noch leichter von feuchter Luft angegriffen als das Eisen, aber es überzieht sich mit festhaftenden Schutzhäuten von Zinkoxyd oder Zinkkarbonat, die im Gegensatz zum porösen Rost das darunterliegende Metall von der Luft abschließen.
- L.: Was geschieht nun, wenn der Zinküberzug verletzt wird und an einer Stelle das Eisen zutage tritt?
- S.: Wenn z. B. bei einem Regen Eisen und Zink gleichzeitig mit einem feuchten Leiter in Berührung stehen, bildet sich ein galvanisches Element aus, bei dem das unedlere Metall, das Zink, aufgelöst wird. Der elektrische Angriff des Wassers und des Sauerstoffs gleitet also auf das Zink ab, das den Angriffen durch die Ausbildung der Schutzhäute besser standhalten kann als das Eisen.

D. Wiederholung

1. Stellen Sie die Ihnen bekannten oxydischen, sulfidischen und karbonatischen Erze des Eisens, des Zinks und des Quecksilbers in einer Tabelle zusammen, welche die Formeln, die chemischen Bezeichnungen und die bergmännischen Namen der Erze und ihre wichtigsten Fundorte enthält! [535], [564] und [565]
2. Schildern Sie die Gewinnung des Zinks! [561]
3. Wie verhält sich das Zink an der Luft? [562]
4. Wie ist die Taschenlampenbatterie aufgebaut, und wie wirkt sie? [563]
5. Was ist ein Amalgam? [566]

E. Prüfungsfragen

1. Wie kann man allgemein aus den sulfidischen Erzen die Metalle gewinnen?
2. Wie können Sie Zinkhydroxyd herstellen?
3. Bilden Sie hierzu die Formel!
4. Welchen Namen führen die auskristallisierten Sulfate von Kupfer, Eisen und Zink noch?
5. Bilden Sie die Formeln dieser Sulfate!

F. Übungen

1. Durch Auslaugen von Zinkoxyd mit Schwefelsäure erhalten Sie Zinksulfat. Bilden Sie hierzu die Formel!
2. Wieviel Zinkoxyd müssen Sie in Schwefelsäure lösen, um 50 g Zinksulfat ZnSO_4 zu erhalten?
3. Beim Auskristallisieren aus wässriger Lösung bilden sich große, farblose Kristalle von der Zusammensetzung $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ = Zinkvitriol. Wieviel Zinkvitriol erhalten wir aus obiger Menge?

77. Kapitel: Das Kupfer

C. Lehrgespräch

Lehrer: Welches ist das wichtigste deutsche Kupfervorkommen?

Schüler: Es ist der Mansfelder Kupferschiefer, der besonders im Harzvorland bei Mansfeld abgebaut wird.

L.: Was können Sie aus der Bezeichnung „Kupferschiefer“ entnehmen?

S.: Daß es ein Schiefergestein ist, das sich durch Kupfergehalt auszeichnet.

L.: Wie ist der Schiefer aufgebaut? Denken Sie an den Dachschiefer!

- S.: Es ist ein gleichmäßig strukturiertes, mehr oder weniger schwarzes Gestein, in dem wir mit bloßem Auge weder eine kristalline Struktur wie im Granit noch eine Porphyrrstruktur mit Einsprenglingen in einer Grundmasse erkennen können.
- L.: Der Kupferschiefer ist nicht auf das Harzvorland beschränkt. Er dehnt sich mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 50–60 cm als horizontale Schicht zwischen dem Harz und dem Thüringer Wald aus und dringt zwischen dem Harz und dem Rheinischen Schiefergebirge bis zum Spessart, bis Fulda und Mellrichstadt vor. Wie wird die Ablagerung zustande gekommen sein?
- S.: Die gleichmäßige, horizontale Ablagerung in derart großen Gebieten deutet auf ein Sedimentgestein hin.
- L.: Nun sehen Sie die Abb. 44 im 4. Chemiebrief noch einmal an!
- S.: Dort zieht der Kupferschieferhorizont durch den Zechsteinkalk, über dem sich später die Steinsalzlager abgeschieden haben.
- L.: In der vorhergehenden Rotliegendezeit war für Zentraleuropa eine Trockenperiode mit Wüstenklima angebrochen, während ein tiefes Weltmeer den Osten und Süden Europas bedeckte. Am Ende des Rotliegenden senkte sich der Boden Mitteleuropas, und das Meer drang nach Norden und Westen vor. Es überflutete das Land, bildete weiträumige Buchten aus, drang in die Binnenseen ein und versalzte diese, so daß die darin lebenden Fische zu Tausenden starben. Abb. 59 (5. Lehrbrief) zeigt Ihnen einen der häufigsten Fische dieses Erdzeitalters.
- S.: Dann ist also der Schiefer ein Sedimentgestein, das sich durch Absatz feiner Schlamnteilchen aus dem Wasser gebildet hat?
- L.: Ja. Sie können diese Bildung im Wattenmeer unserer Nordseeküste studieren, wo zwischen dem Festland und der vorgelagerten Inselkette die von den Flüssen ins Meer getragenen Schlamnteilchen als Schlick niedergeschlagen werden, weil durch den Salzgehalt des Meerwassers die Flußtrübe sich viel rascher absetzt als im Süßwasser.
- S.: Warum sind der Kupferschiefer und auch der Dachschiefer dunkel gefärbt?
- L.: Faulende und verwesende Pflanzen- und Tierreste waren in großer Menge im Schlamm enthalten. Aus ihnen entstanden dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte. Sie können dies leicht in Mooren und Tümpeln sehen, wenn Sie deren Bodenschlamm aufrühren,
- S.: Und diese dunklen Zersetzungsprodukte färbten das gesamte sich bildende Absatzgestein?
- L.: Ja. Der Kupferschiefer enthält in einer tonigen Grundlage 10–20% Kohlenstoff und Bitumen.
- S.: Was versteht man unter „Bitumen“?
- L.: Bitumen sind bräunlich-schwarze, brennbare Stoffe, die chemisch Kohlenwasserstoffe darstellen.
- S.: Also könnte man die Bildung des Kupferschiefers mit der Kohlenbildung in der Karbonzeit vergleichen?
- L.: Ja! Beide entstanden in sumpfigen Küstenniederungen aus vorwiegend stagnierendem Wasser und unterscheiden sich nur durch ihren mehr oder

- weniger hohen Prozentgehalt an Kohlenstoff und Bitumen. Der Kupferschiefer kann auch als eine minderwertige, sehr unreine Kohle aufgefaßt werden, in der die mineralischen Bestandteile bei weitem überwiegen.
- S.: Wie kommt nun der Kupfergehalt in den Schiefer?
- L.: Harz, Frankenwald, Erzgebirge und Rheinisches Schiefergebirge umgaben als bergige Uferländer die sumpfigen Küstenstreifen. Sie waren damals schon weitgehend abgetragen, so daß die Erzgänge durch Verwitterung und Abtragung freigelegt waren. Gebirgsbäche lösten anstehende Kupfererze, wie wir dies heute am Rio Tinto in Südspanien sehen. Wenn wir annehmen, daß der damals abgetragene obere Falten teil am Rammelsberg bei Goslar ebensoviel Kupfererze enthielt wie der heute anstehende untere Teil, so würde dieses Erzvorkommen allein schon ausreichen, um den Kupfergehalt in der Mansfelder Mulde zu erklären.
- S.: Jetzt verstehe ich die Bildung des Kupferschiefers. Die Gebirgsbäche strömten, mit Kupfersalzen beladen, in das Wasserbecken ein, dessen Wassermassen nicht in offener Verbindung mit dem Weltmeere standen. In dem heißen Klima verdunstete viel Wasser, so daß sich der Kupfergehalt immer mehr anreicherte.
- L.: Der Erzgehalt des Kupferschiefers ist nicht überall gleich hoch. Er ist am Ostrand des Harzes am größten, nimmt aber bereits bei Sangerhausen so stark ab, daß der Schiefer nicht mehr abbauwürdig ist. In Thüringen enthält der Kupferschiefer auch beträchtliche Mengen von Bleiglanz und Fahlerz. Wie hoch ist der durchschnittliche Kupfergehalt des abbauwürdigen Kupferschiefers?
- S.: Er beträgt in den Abbaugebieten bei Mansfeld 2–3%, wozu noch 0,03% Silber kommen.
- L.: Der Kupfergehalt ist auch nicht gleichmäßig über die ganze Mächtigkeit des Schichtenpaketes verteilt. Nur ein etwa 15 cm breites Band enthält das Kupfererz. Die aus vermodernden Pflanzenteilen und verwesenden Fischen entstehenden Verwesungsprodukte fällten die Kupfersalze und Silbersalze aus dem Wasser aus, wodurch der sich ablagernde Ton mit dem Erz imprägniert wurde.
- S.: Sieht man das Erz im Gestein?
- L.: Ja. Der Schiefer schimmert metallisch, und auch die versteinerten Fische glänzen in den bunten Farben der Kupfererze, die sich in ihrem Schuppenkleide anreicherten.

D. Wiederholung

1. Was verstehen Sie allgemein unter einer Legierung? [552]
2. Was wissen Sie über den Schmelzpunkt der Legierungen? [552]
3. Wie nennt man die Kupfer-Zink-Legierungen? [571]
4. Welche Vorteile bietet die Kupfer-Zink-Legierung gegenüber den reinen Metallen? [571]
5. Schildern Sie das Verfahren der Galvanoplastik! [572]
6. Wie verhält sich Kupfer an der Luft? [572]

E. Prüfungsfragen

1. Was ist Bronze?
2. Warum hat Bronze keine Formel?
3. Bilden Sie die Formeln von Kupfer(1)hydroxyd und Kupfer(2)hydroxyd!
4. Wie sehen die beiden Hydroxyde des Kupfers aus?

F. Übungen

Wiederholen Sie das 71. Kapitel: Die elektrochemische Spannungsreihe! Beachten Sie hierbei besonders die Versuche, in denen auch Kupfer verwendet wird! Schaffen Sie sich noch einmal Klarheit über Lösungsdruck, Potentialdifferenz, Aufbau und Wirkungsweise des Daniell-Elementes und über die Bedeutung der elektrochemischen Spannungsreihe!

78. Kapitel: Die Edelmetalle der Kupfergruppe: Silber und Gold – Die Platingruppe

C. Lehrgespräch

Schüler: Bei der Besprechung des Silbers haben wir die chemischen Prozesse der Photographie kennengelernt. Wie kommt aber die Naturfarbenphotographie zustande?

Lehrer: Das neueste Verfahren der Naturfarbenphotographie geht vom Agfa-Color-Farbenfilm aus, der auf der Filmunterlage drei hauchdünne photographische Schichten trägt.

S.: Da werden also drei Photographien übereinander hergestellt?

L.: So ist es. Jede der drei Schichten nimmt nur Lichtstrahlen ganz bestimmter Wellenlängen auf. Die oberste Schicht nimmt die blauen, die mittlere Schicht die grünen und die unterste Schicht die roten Strahlen auf; andere Lichtstrahlen vermögen die einzelnen Schichten nicht zu beeinflussen.

S.: Wie werden dann die drei verschiedenen Bilder entwickelt?

L.: Nach der Belichtung wird der Gesamtfilm mit Normalentwickler behandelt (siehe Abb. 16!). Haben wir z. B. ein grünes Blatt photographiert, so hat nur die mittlere (grünempfindliche) Schicht einen Lichteindruck empfangen und wird nunmehr bei der Entwicklung durch Reduktion von Silberbromid zu metallischem Silber geschwärzt.

S.: Entsteht bei der Farbenphotographie auch ein Schwarz-Weiß-Negativ?

L.: Ja. Zunächst wird ein Schwarz-Weiß-Negativ gewonnen. Nach der Entwicklung dieses Negativs belichten wir den Gesamtfilm nochmals gleichmäßig mit weißem Licht, das alle Wellenlängen enthält. In unserem Beispiel kann jetzt nur noch die blauempfindliche und die rotempfindliche Schicht einen Lichteindruck empfangen. Dann wird der Film mit einem Farbenentwickler behandelt, der das Bromsilber in den genannten Schichten reduziert und hierbei selbst oxydiert wird. Der oxydierte Farbentwickler

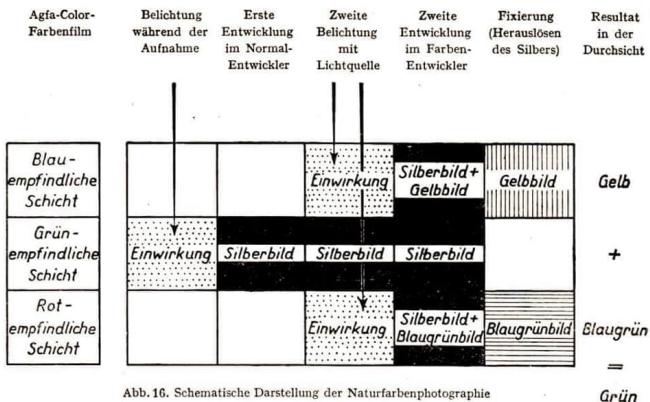


Abb. 16. Schematische Darstellung der Naturfarbenphotographie

tritt sofort in den betreffenden Schichten mit einer Farbenkomponente unter Bildung der jeweiligen Komplementärfarben zusammen. Können Sie sich das Resultat der Entwicklung vorstellen?

- S.: In der blauempfindlichen Oberschicht entsteht dann als Komplementärfarbe ein gelbes Abbild des Gegenstandes. Die grüne Mittelschicht wird nicht verändert, da sie bereits völlig reduziert ist. In der rot-empfindlichen Unterschicht entsteht als Komplementärfarbe ein blaugrünes Bild des Blattes.
- L.: Richtig. Das gelbe und das blaugrüne Abbild des Blattes sind aber völlig durch das reduzierte metallische Silber verdeckt. In einem Fixiervorgang wird nunmehr das gesamte ausgefällte Silber aus den drei Schichten herausgelöst. Damit verschwinden alle schwarzen Konturen des Bildes, so daß man nur noch Farben sieht.
- S.: Wir sehen also zuletzt durch ein gelbes und blaugrünes Abbild des Blattes hindurch, die sich überlagern und in der Durchsicht ein grünes Bild ergeben.
- L.: Sehr richtig! Damit haben wir ein positives Bild des photographierten Gegenstandes in den natürlichen Farbwerten vor uns. Man nennt einen solchen Film, der vom Negativ in das Positiv umgewandelt wird, einen „Umkehrfilm“.

D. Wiederholung

1. Schildern Sie die Herstellung der photographischen Schichten! [577]
2. Welche Veränderungen erleiden an der Luft
 - a) Eisen [560], b) Zink [562], c) Kupfer [570], d) Silber [574]?
3. Beschreiben Sie die Entstehung eines Naturfarbenbildes auf Agfa-Color-Film! (Lehrgespräch)

E. Prüfungsfragen

1. Welches sind die lichtempfindlichen Bestandteile der photographischen Schichten?
2. Wodurch wird die Zersetzung dieser Verbindungen eingeleitet?
3. Wie können wir diesen Zersetzungs Vorgang chemisch bezeichnen?
4. Welche Rolle spielt der Entwickler in der Photographie?

F. Übungen

Aus gebrauchten photographischen Filmen, Platten und Fixierbädern wurden im Jahre 1937 in Deutschland 6000 kg Feinsilber zurückgewonnen. Wieviel Silberbromid kann daraus wiederhergestellt werden?

G. Gesamtwiederholung (74.-78. Kapitel)

1. Wozu verwendet man die im Hochofen anfallende Schlacke?
2. Welche Zusammensetzung hat das Gichtgas? Vergleichen Sie es mit dem Generatorgas, dem Wassergas und dem Leuchtgas! Welche Bestandteile ergeben den Heizwert dieser Gase?
3. Wozu dient der Elektrostahlofen?
4. Was ist Niosta?
5. Was verstehen Sie unter einer Legierung?
6. Was wissen Sie über den Schmelzpunkt von Legierungen?
7. Wie bezeichnen wir die beiden Wertigkeitsstufen des Eisens in der chemischen Nomenklatur?
8. Wie sind die Lösungen der Eisen(2)salze gefärbt und wodurch?
9. Wie sind die Lösungen der Eisen(3)salze gefärbt und wodurch?
10. Wodurch erfolgt der Übergang von Eisen(2)ionen in Eisen(3)ionen?
11. Wie kann man diesen Übergang erzwingen?
12. Wie kann Eisenspat in der Natur gelöst werden?
13. Wie können Sie eisenhaltiges Wasser vom Eisengehalt befreien?
14. Was geschieht beim Mischen von Eisensalzlösungen mit Alkalilauge?
15. Wie können Sie aus Zinkblende Zink gewinnen? - Welches Gas entsteht hierbei als Nebenprodukt, und wozu kann es weiterverarbeitet werden?
16. Schildern Sie die Weiterverarbeitung dieses Gases!
17. Wozu wird Zink verwendet?
18. Wie verhält sich Zink an der Luft?
19. Welche Wertigkeit besitzt Quecksilber?
20. Nennen Sie die chemische Formel des Zinnobers!
21. Was ist Messing?
22. Warum legiert man Gebrauchsgegenstände aus Gold und Silber mit Kupfer?
23. Wie ist das schwarze Anlaufen von Silbermünzen zu erklären?
24. Welche Formel hat Silbernitrat, und wozu wird es verwendet?
52. Zu welcher Gruppe chemischer Substanzen gehören die photographischen Entwickler?
26. Schildern Sie die Aufgabe des Natriumthiosulfats in der Photographie!

69. Kapitel: Atombindung, Metallbindung, Komplexe

Zu E. Prüfungsfragen

1. Komplexe Salze zeigen nicht mehr die chemischen Reaktionen aller Ionen, aus denen sie entstanden sind. In ihnen haben sich Ionenkomplexe ausgebildet, welche neue, nur ihnen charakteristische Eigenschaften aufweisen.
In den Doppelsalzen zeigen sich alle chemischen Reaktionen der einfachen Salze.
2. Durch Anlagerung weiterer Atome an ein Ion durch Atombindung.
3. Bei der Atombindung treten keine Ionen auf. Wir haben es mit leicht flüchtigen Substanzen zu tun, welche weder in Ionengittern noch in Metallgittern zur Bildung von Riesenmolekülen zusammentreten können. Bei der Ionenbindung hingegen treten die elektrisch geladenen Ionen auf. Die elektrischen Kräfte sind nach allen Seiten des Raumes wirksam und fügen die Einzelmoleküle in Gitterstrukturen zusammen.

Zu F. Übungen

1. Formel: $K [Ag(CN)_2]$. Ionenwertigkeit: $K^+ [Ag(CN)_2]^-$.
Die Wertigkeit des Silbercyan-Ions erklärt sich aus:
$$Ag^+ + (CN)^- + (CN)^- + 1 - 1 - 1 = -1$$
2. $K_4 [Fe(CN)_6]^{4-}$.
Das komplexe Ion ist negativ vierwertig. Die 6 Zyangruppen (CN) sind zusammen negativ sechswertig. Eisen muß also positiv zweiwertig sein. Die Wertigkeit der Zyangruppe ergibt sich aus den Verbindungen KCN und NaCN.
3. Es ist Kalium-Eisen(2)zyanid.

70. Kapitel: Wandlungen chemischer Grundbegriffe durch die Elektronentheorie der Valenz

Zu E. Prüfungsfragen

1. Bei der Oxydation eines Elementes werden den Atomen Elektronen entzogen. Hierdurch gehen die Atome in den Ionenzustand über und zeigen positive Überschußladungen. Sie sind bestrebt, sich mit einem Anion zu vereinigen; dieses Anion ist häufig Sauerstoff. Bei der anodischen Oxydation werden die Elektronen von der Anode aufgenommen; die Anionen geben ihre Ladungen ab und werden zu Atomen.
2. Bei der Reduktion erfolgt eine Elektronenaufnahme. Hierdurch findet ein elektrischer Ausgleich statt; es entstehen aus den Ionen unelektrische Atome.
3. In der Praxis äußert sich die Oxydation häufig durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff, die Reduktion durch Aufnahme von Wasserstoff oder Abgabe von Sauerstoff.

Zu F. Übungen (mündlich)

71. Kapitel: Die elektrochemische Spannungsreihe

Zu E. Prüfungsfragen

1. Edelmetalle sind Silber, Gold und Platin. Zu den edleren Metallen gehören auch das Quecksilber und das Kupfer.
2. Besonders unedel sind Magnesium, Aluminium und Zink. Auch Chrom, Eisen, Nickel, Zinn und Blei gehören zu den weniger edlen Metallen.
3. Weil es bei Gegenwart eines Elektrolyten ein galvanisches Element bilden kann, wobei das Eisenblech durchroestet.
4. Weil das Zink zu Zinkhydroxyd oxydiert, das eine feste Schutzschicht über der Schadenstelle bildet und eine weitere Oxydation des Zinks verhindert.

Zu F. Übungen

1. Aluminium und Eisen bilden bei Anwesenheit eines Elektrolyten ein galvanisches Element, wobei Aluminium aufgelöst wird. Der Aluminiumtopf wird in kurzer Zeit durch Korrosionserscheinungen weitere Lochbildungen zeigen.
2. Die in der Spannungsreihe rechts vom Wasserstoff stehenden Metalle Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold und Platin.
3. Weil der Lösungsdruck des Wasserstoffs größer ist als der Lösungsdruck dieser Metalle. Wasserstoff ist in diesem Falle der unedlere Stoff.

72. Kapitel: Das Periodensystem der Elemente

Zu E. Prüfungsfragen

1. Bei den Elementen tritt in periodischer Folge die gleiche Zahl von Außenelektronen in der äußersten Elektronenhülle auf. Die Zahl der Außenelektronen bedingt in der Hauptsache die chemischen Eigenschaften des Elementes. Die Zahl der Außenelektronen hängt von der Gesamtzahl der vorhandenen Elektronen ab. Die Gesamtzahl der Elektronen ist gleich der Kernladungszahl (d.h. der Zahl der Protonen im Atomkern).
2. Die Einteilung in Nichtmetalle, Leichtmetalle und Schwermetalle.
3. Durch die Wertigkeit. Elemente gleicher Wertigkeit gegenüber Sauerstoff bzw. Wasserstoff gehören einer Elementengruppe an.

Zu F. Übungen

Leichtmetalle:	1. Hauptgruppe	Alkalimetalle: Natrium, Kalium
	2. Hauptgruppe	Erdalkalimetalle: Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Radium
	3. Hauptgruppe	Erdmetalle: Aluminium
Nichtmetalle:	4. Hauptgruppe	Kohlenstoffgruppe: Kohlenstoff, Silizium
	5. Hauptgruppe	Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut
	6. Hauptgruppe	Sauerstoffgruppe: Sauerstoff, Schwefel
	7. Hauptgruppe	Halogene: Fluor, Chlor, Brom, Jod
Edelgase:	8. Hauptgruppe	Edelgase: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon

73. Kapitel: Das Eisen I: Vorkommen und Verhüttung

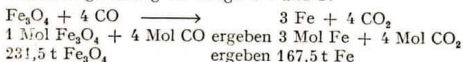
Zu E. Prüfungsfragen

1. Die Verbrennung des Koks ist der hierfür erforderliche exotherme Prozeß.

2. Durch die Verwendung von Winderhitzern, die mit dem abfallenden Gichtgas befeuert werden und nach dem System der Siemensschen Regenerativfeuerung die Frischluft bereits auf 700–800° vorwärmen.
3. Durch Aufnahme von Kohlenstoff in feinst verteilttem Zustande (= Kohlung).

Zu F. Übungen

Reaktionsgleichung für Aufgabe 1 und 2:



1. 167,5 t Fe werden erzeugt aus 231,5 t Fe_3O_4
 1000 t Fe werden erzeugt aus x t Fe_3O_4

$$1000 \text{ t Roheisen werden erzeugt aus } \frac{231,5 \cdot 1000}{167,5} \approx 1382 \text{ t Magneteisenerz.}$$

2. 231,5 t Fe_3O_4 liefern 167,5 t Fe
 200 t Fe_3O_4 liefern x t Fe

$$200 \text{ t Magneteisenerz liefern } \frac{167,5 \cdot 200}{231,5} \approx 144,7 \text{ t Roheisen.}$$

Zu G. Gesamtwiederholung (69.–73. Kapitel)

1. Ein komplexes Ion setzt sich aus mehreren Atomen zusammen, die durch Atombindung zusammengehalten werden. Es bildet in der Lösung ein einheitliches Ganzes, bei dem die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Einzelteile verschwinden und neue Eigenschaften an ihre Stelle treten.
2. Oxydation ist auf einen Entzug von Elektronen zurückzuführen.
3. Oxydationsmittel sind elektronenentziehende Stoffe, welche Elektronen an sich reißen.
4. Den Anionen werden durch die Anode Elektronen entzogen und dem Pluspol der Stromquelle zugeführt. Hierdurch werden die Anionen zu elektrisch neutralen Atomen.
5. Die Zufuhr von Elektronen ist ein Reduktionsvorgang.
6. Den in der Lösung vorhandenen Metall-Ionen werden die Elektronen zugeführt, die ihnen beim Übergang in den Ionenzustand entrissen worden sind. Hierdurch wird der elektrisch neutrale Zustand des Atoms wiederhergestellt. Das Metall ist dann nicht mehr in der Lage, elektrische Anziehungskräfte gegenüber den Nichtmetallen zu entfalten.
7. Metallbindung ist die Vereinigung mehrerer Atome mit metallischem Charakter.
8. Die Metall-Atome geben ihre Außenelektronen ab und verwandeln sich hierdurch in positiv geladene Metall-Ionen. Diese werden durch die dazwischenliegenden negativen Elektronen zusammengehalten.
9. Das Zink als das unedlere Metall von beiden hat den größeren Lösungsdruck; es löst sich auf.
10. In einem galvanischen Element stehen zwei Metalle mit verschieden hohem Potential durch einen Elektrolyten in Verbindung. Die vorhandene Potentialdifferenz veranlaßt ein Fließen der Elektronen vom höheren Potential zum niederen (vom unedleren Metall zum edleren).
11. Eine Anordnung der einzelnen Elemente (Metalle oder Nichtmetalle) nach fallendem Potential.
12. Das edlere Metall ist positiver Pol, das unedlere ist negativer Pol.

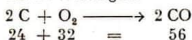
13. Ich gebe zu der Lösung der Verbindung ein Element mit höherem Potential hinzu. Dieses treibt das Element mit dem niedrigeren Potential aus seinen Verbindungen aus.
14. Nach steigender Kernladungszahl.
15. Der russische Chemiker Mendelejeff.
16. Fluor, Chlor, Brom, Jod.
17. Die Halogene sind einwertige Nichtmetalle. Sie sind die stärksten Säurebildner.
18. Die Edelgase sind nullwertig. Sie haben weder das Bestreben, Außenelektronen aufzunehmen noch abzugeben, denn sie besitzen gefüllte äußere Elektronenschalen (Edelgaszustand).
19. FeS_2 . Verwendung zur Herstellung von Schwefelsäure. Die Kiesabbrände haben einen Eisengehalt von 60 % und dienen zur Gewinnung von Roheisen oder zur Herstellung von Englischrot.
20. Durch Verminderung des Kohlenstoffgehaltes auf $< 1,7 \%$.
21. Die Gangart muß vom Eisenerz getrennt werden. Ihre Schmelztemperatur liegt wesentlich höher als die im Hochofen erreichte Temperatur. Die Zuschläge verbinden sich mit der Gangart der Eisenerze zu leicht schmelzenden Kalzium-Aluminium-Silikaten.
22. Die spezifisch leichte Schlackenschicht lagert sich in flüssigem Zustande schützend über das geschmolzene Eisen und bewahrt es vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft.
23. a) Vorwärmzone, b) Reduktionszone, c) Kohlungszone, d) Schmelzzone.

74. Kapitel: Das Eisen II: Die Verarbeitung des Roheisens

Zu E. Prüfungsfragen

1. Das Bessemerverfahren, den Thomasstahlprozeß und das Siemens-Martin-Verfahren.
2. Bessemer- und Thomasverfahren verarbeiten das flüssige Roheisen, das eben aus dem Hochofen kommt. Im Bessemerverfahren wird phosphorfrees Roheisen verarbeitet. Im Thomasstahlprozeß kann auch phosphorhaltiges Roheisen verarbeitet werden. Das Siemens-Martin-Verfahren verarbeitet zusammen mit dem Roheisen in flüssigem oder festem Zustande große Schrottmengen. Es ist wichtig für die Altmaterialverwertung und ist räumlich unabhängig von der Hochofenanlage.
3. Bei der Stahlbereitung spielen sich Oxydationsvorgänge ab. Der C-, P-, Si- und Mn-Gehalt des Roheisens wird oxydiert und somit aus dem Eisen entfernt. Es entsteht Stahl.

Zu F. Übungen



2 Mol C erfordern 1 Molvolumen O
 24 kg C erfordern 22,4 m³ O
 200 000 kg C erfordern x m³ O

$$x = \frac{200\,000 \cdot 22,4}{24} \approx 186\,666 \text{ m}^3 \text{ O}$$

$$\begin{array}{l} 21 \% = 186\,666 \text{ m}^3 \\ 100 \% = \quad y \text{ m}^3; \end{array} \quad y = \frac{186\,666 \cdot 100}{21} \approx 888\,885,71 \text{ m}^3 \text{ Luft (0°, 760 mm Hg)}$$

$$\begin{aligned} V_t &= V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = 888\,885,71 \left(\frac{273}{273} + \frac{20}{273} \right) = 888\,885,71 \cdot \frac{293}{273} \\ &\approx 954\,005,54 \text{ m}^3 \text{ Luft (20°, 760 mm Hg)} \end{aligned}$$

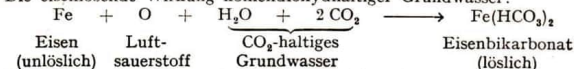
75. Kapitel: Die Eisenverbindungen

Zu E. Prüfungsfragen

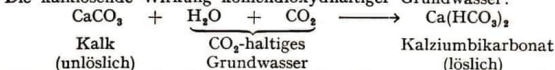
1. Fe^{II} und Fe^{III} .
2. Durch die Färbung. Fe^{II} ist in wässriger Lösung blaßgrün. Fe^{III} -Salze bilden gelbbraun bis rotbraun gefärbte Lösungen durch Hydrolyse und Eisen(3)-hydroxydbildung.
3. Hydrolyse ist die Umkehrreaktion der Neutralisation. Hierbei setzen sich Salz und Wasser unter Rückbildung von Säure und Base um. Ist die entstehende Säure schwächer und die Base stärker, so führt die Hydrolyse zur basischen Reaktion der Lösung, im umgekehrten Falle reagiert die Salzlösung sauer.

Zu F. Übungen

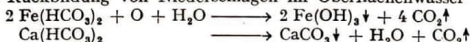
1. Die eisenlösende Wirkung kohlendioxidhaltiger Grundwässer:



- Die kalklösende Wirkung kohlendioxidhaltiger Grundwässer:



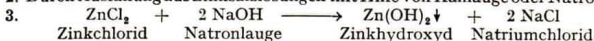
2. Rückbildung von Niederschlägen im Oberflächenwasser durch CO_2 -Abgabe:



76. Kapitel: Die Metalle der Zinkgruppe: Zink und Quecksilber

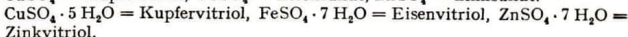
Zu E. Prüfungsfragen

1. Durch Rösten, d. h. durch Erhitzen unter Luftzutritt. Hierbei entstehen die Oxyde des Metalls und des Schwefels. Das Schwefeldioxyd wird auf Schwefelsäure weiterverarbeitet. Das Metalloxyd wird durch Kohle zu Metall reduziert.
2. Durch Ausfällung aus Zinksalzlösungen mit Hilfe von Kalilauge oder Natronlauge.



4. Man nennt die auskristallisierten Sulfate dieser Schwermetalle Vitriole.

5. CuSO_4 = Kupfersulfat, FeSO_4 = Eisensulfat, ZnSO_4 = Zinksulfat.



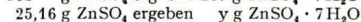
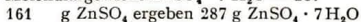
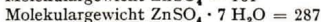
Zu F. Übungen

1. $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

2. $\begin{array}{cc} 81 & 161 \\ 161 \text{ g ZnSO}_4 \text{ entstehen aus } 81 \text{ g ZnO} \\ 50 \text{ g ZnSO}_4 \text{ entstehen aus } x \text{ g ZnO} \end{array}$

$$\text{Ich muß } \frac{50 \cdot 81}{161} \approx 25,16 \text{ g Zinkoxyd lösen.}$$

3. Molekulargewicht $\text{ZnSO}_4 = 161$



$$\text{Wir erhalten } \frac{25,16 \cdot 287}{161} \approx 44,85 \text{ g Zinkvitriol.}$$

77. Kapitel: Das Kupfer

Zu E. Prüfungsfragen

1. Als Bronze bezeichnet man die Kupfer-Zinn-Legierungen.
2. Formeln kommen nur chemischen Verbindungen zu. Legierungen haben keine Formeln, da sie keine Verbindungen sind. Nach ihrer prozentualen Zusammensetzung aus den beiden Komponenten können wir zahlreiche verschiedene Bronzen unterscheiden.
3. Kupfer(1)hydroxyd = CuOH , Kupfer(2)hydroxyd = Cu(OH)_2 .
4. Kupfer(1)hydroxyd sieht gelb aus, Kupfer(2)hydroxyd hellblau.

Zu F. Übungen (mündlich)

78. Kapitel: Die Edelmetalle der Kupfergruppe: Silber und Gold – Die Platingruppe

Zu E. Prüfungsfragen

1. Silberbromid, Silberchlorid und Silberjodid.
2. Durch die photochemische Einwirkung des Lichtes.
3. Es ist eine Reduktion der Silberverbindungen zu metallischem Silber.
4. Der Entwickler ist ein Reduktionsmittel. Er vollendet die eben in Keimen angebahnte Reduktion, indem er die von Lichtstrahlen getroffenen Silberbromidmoleküle in Silber und Brom zerlegt.

Zu F. Übungen

Ag : AgBr = 108 : 188

108 kg Ag entsprechen 188 kg AgBr

6000 kg Ag entsprechen x kg AgBr

Aus 6000 kg Feinsilber können $\frac{6000 \cdot 188}{108} \approx 10\,444$ kg Silberbromid hergestellt werden.

Zu G. Gesamtwiederholung (74.–78. Kapitel)

1. Aus Schlacke werden Pflastersteine gegossen und Schottermaterialien hergestellt. Schlacke dient ferner zur Herstellung von Schlackensand und Mauersteinen, Schlackenwolle, Kunstbims und Eisenportlandzement.
2. Das Gichtgas besteht etwa zur Hälfte aus Stickstoff und zu einem Viertel aus dem brennbaren Kohlenmonoxyd. Der Rest setzt sich aus Kohlendioxyd, Wasserstoff und Methan zusammen.
Das Generatorgas besteht zu einem Drittel aus CO und zu zwei Dritteln aus N_2 . Wieder ist CO der brennbare Bestandteil des Gases.
Das Wassergas besteht zu Hälfte aus H_2 und zur Hälfte aus CO . Es besteht nur aus brennbaren Gasen und hat einen dementsprechend höheren Heizwert. Das Stadtgas besteht aus etwa 50 % H_2 , 20 % CH_4 , 20 % CO als brennbaren Bestandteilen, ferner aus N_2 und CO_2 als unbrennbaren Bestandteilen.
3. Der Elektrostahlofen dient zum Umschmelzen von Stahl. Man erhält hierdurch Stähle von besonderer Reinheit und legierte Stähle ganz bestimmter Zusammensetzung. Die Fertigprodukte bezeichnet man auch als Edelmehle.
4. Nirosa ist ein Chromnickelstahl. Die Legierungsmetalle Chrom und Nickel bewirken eine besonders große Beständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit und Säuren.

5. Legierungen sind Metallmischungen, die in bestimmten Grenzen eine beliebige Zusammensetzung haben und deren Eigenschaften je nach ihrer Zusammensetzung fließende Übergänge zeigen. Die Legierungen bilden Metallgitter, in denen die einzelnen Komponenten nicht nach einem gesetzmäßigen Verteilungsplan angeordnet sind, wie dies z. B. bei der Ionenbindung der Fall ist.
6. Im allgemeinen liegt der Schmelzpunkt der Legierungen niedriger als die Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten der Legierung.
7. Fe^{II} bildet Eisen(2)verbindungen, Fe^{III} bildet Eisen(3)verbindungen.
8. Sie sind blaßgrün gefärbt durch Fe^{II} -Ionen.
9. Sie sind gelbbraun bis rotbraun gefärbt durch Hydrolyse und Eisen(3)hydroxydbildung.
10. Durch Elektronenabgabe.
11. Durch Zusatz von elektronenentziehenden Stoffen (= Oxydationsmitteln).
12. Durch CO_2 -haltige Grundwässer. Sie verwandeln das unlösliche Karbonat FeCO_3 in das lösliche Eisenbikarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.
13. Durch Belüftung. Hierbei wird O aufgenommen und CO_2 abgegeben. Es fällt Eisen(3)hydroxyd aus.
14. Es bilden sich Eisenhydroxydfällungen: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ weiß, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rotbraun.
15. Durch Rösten der Zinkblende zu Zinkoxyd und nachfolgende Reduktion des gebildeten Zinkoxyds mit Kohlenstoff. – Es entsteht Schwefeldioxydgas, das zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird.
16. Schwefeldioxyd wird mit Luftsauerstoff unter Mithilfe von Katalysatoren zu Schwefeltrioxyd oxydiert. Schwefeltrioxyd ist Schwefelsäureanhydrid und verbindet sich mit Wasser zu Schwefelsäure.
17. Zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen (Wannen, Eimer), für Dachbedeckungen und zur Verzinkung von Eisenblech und Eisendraht.
18. Zink wird an der Luft zu Zinkoxyd oxydiert oder bildet bei Gegenwart von Kohlendioxyd Zinkkarbonat. Diese Verbindungen überziehen das Metall als feste, dünne Oberflächenschichten und schützen es vor weiteren chemischen Angriffen der Luft.
19. Hg^{I} , Hg^{II} .
20. Zinnober ist Quecksilbersulfid HgS .
21. Messing ist eine Kupfer-Zink-Legierung.
22. Weil die Edelmetalle Gold und Silber sehr weich sind und sich zu schnell abnutzen würden. Durch Legierung mit Kupfer werden sie härter und mechanisch widerstandsfähiger.
23. Durch die oberflächliche Bildung von schwarzem Silbersulfid Ag_2S .
24. AgNO_3 . Man verwendet es zur Herstellung von Silberbromid, Silberchlorid, Silberjodid; medizinisch als Höllenstein zur Beseitigung von Hautwucherungen und zu Hautätzungen; im Laboratorium als Reagens auf Chlor-Ion.
25. Zu den Reduktionsmitteln.
26. Es löst das unbelichtete Silberhalogenid aus den photographischen Schichten heraus, so daß die photographischen Aufnahmen nicht durch nachträgliche Lichteinwirkung verschleiern.

DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN / LEIPZIG

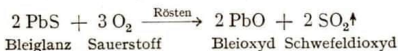
79. Kapitel: Die Bleigruppe I: Das Blei

A. Lehrgang

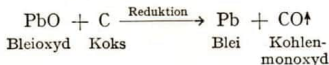
B. Kurzfassung

[584] **Vorkommen und Gewinnung des Bleis.** Das wichtigste und häufigste Bleierz ist der *Bleiglanz* PbS, der metallisch glänzt und meist würfelförmige Kristalle bildet (Abb. 58 in [170]). Ihm ist sehr oft ein geringer Prozentsatz Silberglanz Ag₂S beigemischt [172]. Selten tritt das Weißbleierz PbCO₃ auf.

Für die Darstellung des Bleis dient fast ausschließlich der Bleiglanz als Ausgangsmaterial. Er wird im „*Röstreduktionsverfahren*“ verarbeitet. Zunächst wird der Bleiglanz mit Kalkstein und Siliziumdioxid vermischt und durch Rösten möglichst vollständig in Bleioxyd übergeführt. Wenn wir von den verwickelten chemischen Prozessen absehen, die sich zwischen der Gangart, den Zuschlägen und dem Erz abspielen, lautet die Röstgleichung des Bleiglanzes:



In einem zweiten Arbeitsgang wird dann das gebildete Bleioxyd in einem Schachtofen mit Koks zu Blei reduziert:



Der Name „*Röstreduktionsverfahren*“ deutet also die beiden Arbeitsgänge des Verfahrens an: das vorausgehende Rösten des Sulfids und die nachfolgende Reduktion des gewonnenen Metalloxyds. Das entstan-

Das häufigste Bleierz ist der Bleiglanz PbS; seltener tritt das Weißbleierz PbCO₃ auf.

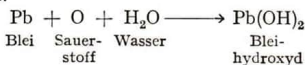
Der Bleiglanz dient als Ausgangsmaterial für die Bleigewinnung und wird im Röstreduktionsverfahren verarbeitet. Zunächst wird hierbei der Bleiglanz geröstet und dann das gewonnene Bleioxyd durch Koks im Schachtofen zu Blei reduziert.

Das entstehende Werkblei enthält meist bis 1% Silber und 1–2% andere Metalle (Cu, Fe, As, Sb, Bi, Sn), von denen es in komplizierten Arbeitsgängen befreit werden muß.

dene „*Werkblei*“ enthält in der Regel bis 1% Silber und 1-2% andere Metalle, wie Kupfer, Eisen, Arsen, Antimon, Wismut und Zinn. In komplizierten Arbeitsgängen wird das Werkblei von diesen Beimengungen befreit.

[585] **Eigenschaften des Bleis.** Blei ist ein bläulich-graues, weiches und dehnbares Schwermetall. Auf frischen Schnittflächen glänzt es stark metallisch, überzieht sich aber an der Luft schnell mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd, die das darunterliegende Metall vor weiteren Zerstörungen schützt.

Bei Gegenwart von Luftsauerstoff wird das Blei auch vom Wasser chemisch angegriffen und langsam in Bleihydroxyd übergeführt, das in Wasser in geringer Menge löslich ist.



Diese chemische Umsetzung ist insofern für uns von großer Bedeutung, weil die Wasserleitungsrohre vielfach aus Blei bestehen und weil die Aufnahme von Bleiverbindungen zu schweren gesundheitlichen Störungen im menschlichen Körper führt.

Sind im Wasser Kalziumbikarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und Kalziumsulfat CaSO_4 gelöst (kalkhaltiges Wasser nennt man auch „hartes Wasser“), so reagiert das Blei mit den Kalziumverbindungen unter Bildung eines schützenden Überzuges von schwerlöslichem basischem Bleikarbonat bzw. Bleisulfat, welches weitere chemische Angriffe des Wassers verhindert. Je härter das Wasser ist, desto weniger werden die Bleirohre von ihm angegriffen.

[586] **Blei als Gift.** Blei, Bleidämpfe und Bleiverbindungen sind starke Gifte für den Menschen. Da der menschliche Körper das einmal aufgenommene Blei nicht wieder abgibt, bilden sich – besonders durch fortgesetzte Aufnahme kleiner, an sich unscheinbarer und ungefährlicher Bleimengen – *schleichende Bleivergiftungen* aus, die zu schweren Verdauungsstörungen (Bleikolik) und zu Lähmungserscheinungen führen. Die meisten gewerblichen Vergiftungen sind Bleivergiftungen. Darum sind bei Versuchen mit Bleiverbindungen und beim Umgang mit Blei und Bleigegegenständen größte Vorsicht und äußerste Sauberkeit geboten.

Blei ist ein sehr weiches und dehnbares Schwermetall. An der Luft bildet es eine oberflächliche schützende Oxydschicht aus.

Blei wird auch von Wasser bei Gegenwart von Luftsauerstoff chemisch angegriffen. Im Wasser gelöste Kalziumsalze (Sulfate und Bikarbonate – Wasserhärte) setzen sich mit dem Blei unter Bildung einer schützenden Haut von Bleikarbonat bzw. Bleisulfat um, welche weitere chemische Angriffe auf das Blei verhindert.

Blei und die Bleiverbindungen sind sehr giftig. Einmal aufgenommenes Blei wird im Körper gespeichert und führt bei fortgesetzter Bleiaufnahme schließlich zu schleichenden Bleivergiftungen im Organismus. Die meisten gewerblichen Vergiftungen sind Bleivergiftungen.

[587] **Verwendung des Bleis.** Blei wird wegen seines hohen spezifischen Gewichtes (Tabelle 1, S. 31), wegen seiner Weichheit und leichten Formbarkeit und wegen seiner Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure und den chemischen Angriffen der Luft und des Wassers in der Praxis viel verwendet. So stellt man aus Blei Wasserleitungsrohre und Bleibedachungen, Eindampfschalen für das Laboratorium und für die chemische Industrie, Kabelumhüllungen und vieles andere her.

Blei dient außerdem zur Herstellung zahlreicher Bleilegierungen. So enthält das *Letternmetall* (= Schriftmetall) etwa 70% Blei, dazu Antimon und etwas Zinn. Ähnlich zusammengesetzt sind die *Bleilagermetalle* (Achsenlager für Maschinenwellen). Alle Legierungen mit sehr niedrigem Schmelzpunkt enthalten Blei, so z. B. das *Woodmetall* [552] und ebenso das *Weichlot* = *Lötzinn*, eine Blei-Zinn-Legierung mit einem Schmelzpunkt von 190 bis 260° C.

[588] **Der Bleiakkumulator.** Das Trockenelement, das wir in [563] als Bestandteil der Taschenlampenbatterien kennenlernten, ist ein galvanisches Element. Auch die *Akkumulatoren*¹⁾ sind in ihrer Wirkungsweise galvanische Elemente. Sie dienen, wie der Name sagt, zur Aufspeicherung von elektrischer Energie. Während aber bei den Taschenlampenbatterien die Chemikalien und Metallplatten bei Stromabgabe verbraucht werden und ersetzt werden müssen, erfolgt beim Akkumulator die Wiederherstellung des alten Zustandes durch Aufladen. Beim Laden wird durch Zufuhr elektrischer Energie ein chemischer Prozeß ausgelöst, bei dem energiereichere Endprodukte entstehen. Die zugeführte elektrische Energie wird hierdurch in Form von chemischer Energie gespeichert.

Beim Entladen läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ab. Die energiereicheren Produkte werden in energieärmere Endprodukte zurückverwandelt, wobei die gespeicherte chemische Energie wieder als elektrische Energie frei wird.

[589] **Das Gesetz von der Erhaltung der Energie.** Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Masse bleibt bei chemischen Vorgängen die Gesamtmasse der reagierenden Stoffe unverändert; es geht keine Masse ver-

Blei dient zur Herstellung von Wasserleitungsrohren, Bleibedachungen, Bleigeräten für Laboratorien und chemische Industrie, Kabelumhüllungen und zahlreichen Legierungen. Bekannte Bleilegierungen sind das Letternmetall, die Bleilagermetalle, das Weichlot und die Legierungen mit besonders niedrigem Schmelzpunkt.

Der Bleiakkumulator dient als Energiespeicher. Beim Laden wird ihm elektrische Energie zugeführt. Diese löst chemische Vorgänge aus, bei denen energiereichere Endprodukte entstehen. In ihnen wird die zugeführte elektrische Energie als chemische Energie gespeichert. Beim Entladen des Akkumulators werden wieder energieärmere Endprodukte gebildet, wobei elektrische Energie frei wird.

Bei allen chemischen Umsetzungen finden gleichzeitig Energieumsetzungen statt, in deren Gesamtverlauf weder Ener-

¹⁾ accumulare (lat.) = anhäufen

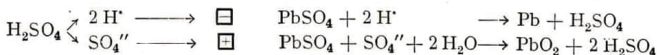
loren. Diese Erkenntnis von Lomonossow und Lavoisier wurde später durch das Gesetz von der Erhaltung der Energie ergänzt. Jeder chemische Vorgang ist gleichzeitig mit einem Energieumsatz verknüpft. Die Energie kann weder geschaffen noch zerstört werden. Wir haben lediglich die Möglichkeit, die verschiedenen Formen der Energie ineinander umzuwandeln. Dieses Gesetz von der Erhaltung der Energie ist das Grundgesetz der Natur. Wir können es auf die kurze Formel bringen:

$$\text{Gewonnene Energie} = \text{Verbrauchte Energie}$$

Bei genauester Untersuchung sehen wir dieses Gesetz auch durch die Energievorgänge im Bleiakкумулятор bestätigt.

[590] **Die chemischen und elektrischen Vorgänge im Bleiakкумулятор.** Wenn wir zwei Bleiplatten als Elektroden in verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyten stellen, so überziehen sich beide Platten mit einer dünnen Schicht von Bleisulfat PbSO_4 .

Leiten wir elektrischen Strom durch die Zelle, so findet eine Zersetzung der dissoziierten Schwefelsäure statt. Die Ionen der Schwefelsäure wandern zu den ihrer Ladungen tgegengesetzten Polen, geben dort ihre Ladungen ab und reagieren mit den Elektroden in folgender Weise:



Dissoziation der Ionen- Pol
Schwefelsäure wandrerung

Ladung des Bleiakкумуляtors

An der Kathode $\square$ wird das Sulfat durch Wasserstoff zu metallischem Blei reduziert; die Platte erscheint nunmehr silbergrau. An der Anode $\square$ wird das Sulfat zu Blei(4)oxyd oxydiert; die Platte erscheint braun. Da ferner an beiden Elektroden Schwefelsäure entsteht, wird beim Laden die Säure spezifisch schwerer ($\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$; Merkmal für das Ende der Ladung¹⁾). Da die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten die Platten chemisch verändert haben und zwei verschiedene Platten entstanden sind, stellt die geladene Zelle ein galvanisches Element dar, dessen positive Platte $\square$ aus

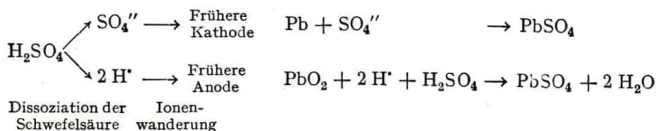
gie neu entsteht noch Energie verlorengeht. Das Grundgesetz alles Naturgeschehens ist das Gesetz von der Erhaltung der Energie. Es besagt: Gewonnene Energie = verbrauchte Energie.

Zwei Bleiplatten tauchen in verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyten und überziehen sich mit einer dünnen Schicht von Bleisulfat. Beim Laden bildet sich an der Anode durch Oxydation braunes Blei(4)oxyd, während an der Kathode durch Reduktion silbergraues, metallisches Blei entsteht. Hierdurch bil-

det sich zwischen beiden Platten ein Spannungsunterschied aus. Werden sie durch eine äußere Leitung miteinander verbunden, so fließt ein Strom; der Akku entlädt sich. Hierbei werden sowohl Blei(4)oxyd als auch Bleischwamm wieder in Bleisulfat umgewandelt, so daß am Ende der Entladung beide Platten

¹⁾ ρ (sprich: rho) ist ein genormtes Formelzeichen für „Dichte“.

braunem PbO_2 und dessen negative Platte $\square$ aus grauem Pb besteht. Verbindet man nach Abschalten des Stromes die beiden verschiedenartigen Platten durch einen Leitungsdraht, so entsteht ein Entladestrom, der dem Ladestrom entgegengerichtet ist. Hierbei findet folgende Reaktion statt:



mit einer Bleisulfatschicht bedeckt sind.

Entladung des Bleiakkumulators

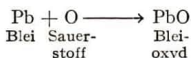
Nach der Entladung sind die beiden Elektroden von gleicher Beschaffenheit; sie sind beide mit einer Schicht von Bleisulfat überzogen und weisen keine Spannungsdifferenz mehr auf. Durch die Entstehung von Wasser und die Bindung von Schwefelsäure ist während der Entladung die Konzentration der Säure zurückgegangen ($\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$: Merkmal der Entladung).

Da die chemischen Reaktionen nur in der Oberflächenschicht der Elektroden ablaufen, verwendet man keine einfachen Bleiplatten, sondern gitterförmige Bleigerüste, deren Waben in geladenem Zustande mit schwammförmigem Blei bzw. mit Blei(4)oxyd ausgefüllt sind (Oberflächenvergrößerung).

80. Kapitel: Die Bleigruppe II: Die Bleiverbindungen – Das Zinn

A. Lehrgang

[591] **Die Bleioxyde.** Blei tritt in seinen Verbindungen vorwiegend *zweiwertig*, bisweilen aber auch *vierwertig* auf. Das *Blei(2)oxyd* PbO entsteht beim Erhitzen von Blei an der Luft. In Versuch 31 trat es als gelbes Häutchen auf der Bleischmelze auf. Technisch wird es dadurch dargestellt, daß man einen Luftstrom über geschmolzenes Blei führt:



Es ist unter dem Namen *Bleiglätte* bekannt und wird

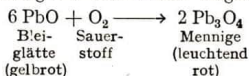
B. Kurzfassung

Beim Erhitzen von Blei an der Luft entsteht Blei(2)oxyd PbO = Bleiglätte. Diese gelbe Verbindung geht beim Erhitzen auf etwa 500°C in die rote Mennige Pb_3O_4 über, die zu Rostschutzanstrichen Verwendung findet.

zur Herstellung von Kristallglas [425] und für Tonwarenglasuren verwendet [445; Lehrgespräch des 60. Kapitels].

- Versuch 253: Übergang von Bleiglätte in Mennige. *Erhitzen Sie vorsichtig fein verteiltes Bleioxyd auf 500° C an der Luft! Es entsteht ein leuchtend rotes Pulver.*

Beim Erhitzen auf 500° C nimmt Bleiglätte PbO Sauerstoff auf und geht in die rote Mennige Pb₃O₄ über. Diese lebhaft rot gefärbte Verbindung wird mit Leinöl gemischt als Grundierfarbe für Eisenanstriche verwendet. Sie dient als Rostschutz für eiserne Gegenstände, die der Witterung und dem Wasser ausgesetzt sind.



- Versuch 254: Übergang von Mennige in Blei(4)oxyd. *Übergießen Sie Mennige mit verdünnter Salpetersäure! Es bildet sich ein braunes Pulver.*

- Versuch 255: Bildung von freiem Sauerstoff durch Erhitzen von Blei(4)oxyd. *Erhitzen Sie Blei(4)oxyd, und prüfen Sie das entstehende Gas mit einem glimmenden Span!*

Bei Behandlung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure entsteht Blei(4)oxyd PbO₂, das stark oxydierend wirkt. Auf elektrolytischem Wege bildet es sich durch Oxydation an der Anode, was wir bei der Beschreibung des Bleiakkumulators kennengelernt haben [590]. Beim Erhitzen spaltet Blei(4)oxyd Sauerstoff ab und wird daher vielfach als Oxydationsmittel verwendet.

[592] **Bleinachweis durch charakteristische Fällungen.** Blei-Ionen können durch folgende Fällungen nachgewiesen werden:

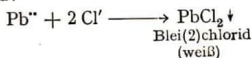
- Versuch 256: Bleichloridfällung. *Versetzen Sie eine Lösung von Bleinitrat mit Salzsäure! Es entsteht eine weiße Fällung.*
- Versuch 257: Bleisulfatfällung. *Versetzen Sie eine Lösung von Bleinitrat mit Schwefelsäure! Es entsteht eine weiße Fällung.*
- Versuch 258: Bleichromatfällung. *Versetzen Sie eine Lösung von Bleinitrat mit Kaliumchromatlösung! Es entsteht eine leuchtend gelbe Fällung.*

Bei Behandlung von Mennige mit Salpetersäure bildet sich die braune Verbindung Blei(4)oxyd PbO₂, die ein wirksames Oxydationsmittel darstellt.

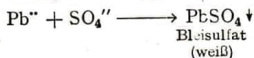
Erkennung von Blei-Ionen:

- a) Salzsäure fällt Blei-Ionen als weißes Bleichlorid.
- b) Schwefelsäure fällt Blei-Ionen als weißes Bleisulfat.
- c) Chromate und Bichromate fällen Blei-Ionen als gelbes Bleichromat.

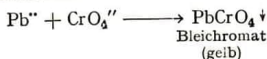
Mit Chlor-Ionen gibt Blei eine Fällung von weißem Blei(2)chlorid:



Mit Schwefelsäure und Sulfaten ergeben Blei-Ionen eine weiße Fällung von Blei(2)sulfat:



Chromate und Bichromate fallen in Bleisalzlösungen gelbes Bleichromat:

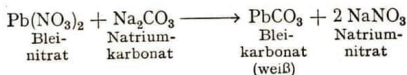


Diese drei Fällungen dienen zur Erkennung von Blei im Gange der qualitativen Analyse.

[593] **Bleiverbindungen als Malerfarben.** *Bleichromat* PbCrO_4 ist als *Chromgelb* eine wichtige gelbe Malerfarbe, deren Farbton und Glanz von anderen gelben Farbstoffen nicht erreicht werden.

Das *Bleikarbonat* PbCO_3 , das als Weißbleierz in der Natur vorkommt, erhält man künstlich durch Einleiten von Kohlendioxyd CO_2 in eine Lösung von Bleisalzen oder durch Ausfällen mit Alkalikarbonat.

● Versuch 259: Herstellung von Bleikarbonat. *Versetzen Sie eine warme Lösung von Bleinitrat mit warmer Sodalösung! Es entsteht eine weiße Fällung.*

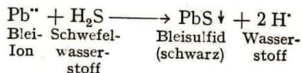


Bleichromat PbCrO_4 ist die Malerfarbe Chromgelb mit unübertroffener Leuchtkraft. Basisches Bleikarbonat ist die Malerfarbe Bleiweiß mit ausgesprochenem Glanz und großer Deckkraft. Beide Farben dunkeln im Laufe der Zeit nach, da Blei mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von schwarzem Bleisulfid PbS reagiert.

Die entstehende Fällung ist ein Gemisch von Bleikarbonat mit Bleihydroxyd, etwa von der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{PbCO}_3$. Ein solches „basisches“ *Bleikarbonat* ist auch das *Bleiweiß*, das als Malerfarbe sehr geschätzt ist.

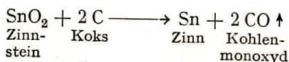
Wie alle Bleiverbindungen, sind auch Bleiweiß und Chromgelb starke Gifte. Das Bleiweiß hat von allen weißen Farben den schönsten Glanz und die größte Deckkraft. Der Nachteil bleihaltiger Malerfarben liegt darin, daß sie im Laufe der Zeit dunkler werden, da

Blei sich mit dem in der Luft vorhandenen Schwefelwasserstoff zu schwarzem Bleisulfid umsetzt (Nachdunkeln der Ölgemälde).



[594] **Vorkommen und Gewinnung des Zinns.** Zinn kommt als *Zinnstein* SnO_2 besonders auf der Malaischen Halbinsel (Malakka) und auf einigen indomalaischen Inseln (Banka, Billiton) sowie in Bolivien vor.

Die Gewinnung von Zinn erfolgt durch Reduktion des Zinnsteins im Schachtofen mit Koks und durch anschließende Reinigung des Rohzinns von den Beimenungen.



Für uns ist besonders wichtig die Wiedergewinnung des Zinns aus Weißblechabfällen, denn Weißblech ist verzinnertes Eisenblech (Lehrgespräch des 71. Kapitels).

Die Rückgewinnung erfolgt durch *Chlorentzinnung*, wobei Zinn durch Chlor als Zinn(4)chlorid abgelöst wird:



[595] **Eigenschaften und Verwendung des Zinns.**

Das silberweiße Metall ist sehr geschmeidig und dehnbar und läßt sich zu sehr dünner Blättern auswalzen (Zinnfolie, „Stanniol“). Heute wird das Stanniol, dessen Name sich vom lateinischen stannum = Zinn ableitet, vielfach durch Aluminiumfolie oder Kunststoffe ersetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Zinn gegen Luft und Wasser beständig. Daher wird es zum Überziehen anderer Metalle verwendet. So wird z. B. Eisenblech (Schwarzblech) verzinkt, um es vor dem Rosten zu schützen. Hierzu taucht man das mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte Eisenblech in geschmolzenes Zinn ein. Aus verzinntem Blech, dem *Weißblech*, werden z. B. die Konservendosen hergestellt.

Wichtige Zinnlegierungen sind die Bronzen [571], das Weichlot, die Lagermetalle und das Letternmetall

Zinn kommt als Zinnstein SnO_2 vor. Die Hauptvorkommen finden sich auf der Halbinsel Malakka, auf einigen indomalaischen Inseln (Banka, Billiton) und in Bolivien.

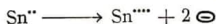
Zinn wird aus Zinnstein durch Reduktion mit Koks gewonnen und bei der Altmaterialverwertung durch Chlorentzinnung von Weißblechabfällen abgelöst.

Zinn ist sehr geschmeidig und dehnbar. Es dient zur Herstellung von Zinnfolie (Stanniol), zum Verzinnen von Eisenblech (Weißblech) und als Legierungsmetall (Bronzen, Weichlot, Lagermetalle, Letternmetall). Gegen Luft und Wasser ist Zinn beständig.

[587]. Weichlot besteht zu 40–70% aus Zinn und zu 60 bis 30% aus Blei. Wegen seiner leichten Schmelzbarkeit dient es zum Löten von Metallteilen.

[596] **Die Zinnverbindungen.** Zinn hat von seinem lateinischen Namen (stannum) her das Symbol Sn erhalten und tritt in seinen Verbindungen zweiwertig und vierwertig auf.

Das *Zinn(2)chlorid* SnCl_2 ist ein starkes Reduktionsmittel. Sein Reduktionsvermögen beruht auf der Neigung, vom zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen:



So fällt Zinn(2)chlorid z. B. das Gold, das Silber und das Quecksilber aus den Lösungen ihrer Salze als Metalle aus ($\text{Hg}^{2+} + 2 \ominus \longrightarrow \text{Hg} \downarrow$).

Zinn ist in seinen Verbindungen zweiwertig und vierwertig. Zinn(2)chlorid ist ein starkes Reduktionsmittel, da es bestrebt ist, in Zinn(4)chlorid überzugehen.

81. Kapitel: Die leichten Gebrauchsmetalle I: Das Magnesium

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[597] **Vorkommen des Magnesiums.** Magnesium ist am Aufbau der Erdkruste mit etwa 2% beteiligt. Wegen seiner großen chemischen Verbindungsneigung kommt das Element nicht frei vor. Chemisch gebunden finden wir es als Karbonat, Silikat, Chlorid und Sulfat.

In Deutschland finden wir das Chlorid als Carnallit $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und das Sulfat als Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und als Kainit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in den Kalisalzlagern. Wie die Formeln des Carnallits und des Kainits zeigen, handelt es sich bei ihnen um Doppelsalze.

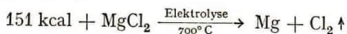
Das Karbonat kommt als *Magnesit* MgCO_3 in großen Lagern in Österreich (Kärnten und Steiermark), in Griechenland und anderen Mittelmeerstaaten und in der UdSSR vor. Ferner bildet es das Doppelkarbonat *Dolomit* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, das große Gebirgszüge in den Alpen aufbaut. Als gebrannter Dolomit findet es im Thomasstahlprozeß zum Ausfüttern der Konverter Verwendung [548].

Daneben kommt das Magnesium in zahlreichen Silikaten vor, wie z. B. im Serpentin, im Talk, Meerscham und Asbest. Auch das Meerwasser enthält Magnesiumsalze gelöst, vor allem Magnesiumchlorid MgCl_2 (0,3%)

Magnesium kommt in der Natur nur in gebundenem Zustande vor. Wir finden das Chlorid und das Sulfat im Meerwasser gelöst und in den Kalisalzlagern als Bestandteil von kalihaltigen Doppelsalzen. Das Karbonat tritt als Magnesit in Österreich, in der UdSSR und Griechenland und im Dolomit als gebirgsbildendes Material in den Alpen auf. Außerdem enthalten zahlreiche Silikate auch Magnesium.

und Magnesiumsulfat MgSO_4 (0,2%). Das Magnesiumchlorid finden wir daher häufig als hygroskopische Verunreinigung des Kochsalzes [107], die das Kochsalz durch Wasseraufnahme aus der Luft zusammenklumpen läßt. Das Magnesiumsulfat bewirkt als „Bittersalz“ den bitteren Geschmack des Meerwassers und findet sich in den als „Bitterwässer“ bekannten Mineralquellen; medizinisch wird es als Abführmittel verwendet.

[598] **Die Gewinnung des Magnesiums.** Das Magnesium wird – wie alle Leichtmetalle – technisch durch *Schmelzflußelektrolyse* gewonnen. Es ist dies eine Elektrolyse der geschmolzenen Metallverbindungen. Zunächst stellt man wasserfreies Magnesiumchlorid MgCl_2 her und elektrolysiert dieses in eisernen Kästen bei etwa 700°C :



Das flüssige Magnesium steigt an die Oberfläche der Schmelze empor und wird mit Sieblöffeln abgeschöpft. Durch Umschmelzen wird das entstandene Metall dann sorgfältig gereinigt.

[599] **Die Eigenschaften des Magnesiums.** Magnesium ist ein silberweißes, glänzendes Leichtmetall, dessen Dichte $1,74 \text{ g/cm}^3$ beträgt (Dichte des Al: $2,7 \text{ g/cm}^3$). Es schmilzt bei 650°C . Magnesium läßt sich hämmern, gießen, zu Blech auswalzen und zu Drähten ausziehen.

An feuchter Luft läuft das Magnesium mattweiß an. Trotz seiner großen Affinität zu Sauerstoff ist es bei normaler Temperatur ziemlich beständig, da es sich mit einer zusammenhängenden, dünnen Oxydschicht überzieht. Bei höherer Temperatur verbrennt das Metall unter Ausstrahlen eines blendendweißen Lichtes zu Magnesiumoxyd MgO (Versuche 2 und 27):



Da das ausgestrahlte Licht reich an photochemisch wirksamen Strahlen ist, verwendet man Gemische von Magnesiumpulver mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Nitrat oder Braunstein, als Blitzlicht für photographische Aufnahmen in dunklen Räumen [2]. Wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff wird Magnesium als kräftiges Reduktionsmittel im Laboratorium viel verwendet.

Magnesium wird durch Schmelzflußelektrolyse aus geschmolzenem, wasserfreiem Magnesiumchlorid gewonnen:

$\text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2 \uparrow$.
Der Elektrolyse folgt die Reinigung des Metalles durch Umschmelzen.

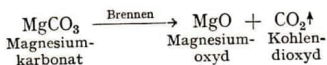
Magnesium ist ein silberglänzendes Leichtmetall mit der Dichte $1,74 \text{ g/cm}^3$. An der Luft überzieht es sich mit einer zusammenhängenden, schützenden Oxydhaut von MgO und verbrennt erst bei höherer Temperatur unter Aussendung eines blendendweißen Lichtes (Blitzlicht in der Photographie).

[600] **Magnesiumlegierungen.** Das reine Metall ist als technischer Werkstoff nicht verwendbar. Um so wichtiger wurden aber die Magnesiumlegierungen wegen ihrer niedrigen Dichte von $\sim 1,8 \text{ g/cm}^3$ und wegen ihrer leichten Bearbeitbarkeit. Allgemein bekannt sind die Magnesiumlegierungen *Elektron* und *Magnewin*. Sie enthalten 90–95% Magnesium und Zusätze von Aluminium, Zink, Mangan, Kupfer und Silizium. Gegenüber der Verwendung von Eisen ergeben sie eine Gewichtersparnis von über 80% und gegenüber der Aluminiumlegierung Duralumin eine solche von 20–40%.

An der Luft überziehen sich die Magnesiumlegierungen mit einer festhaftenden Oxydhaut, die das blanke Aussehen beeinträchtigt, aber das Werkstück vor weiteren Zerstörungen schützt. Bei dauernder Berührung mit Wasser ist aber ein besonderer Oberflächenschutz erforderlich, der durch Beizen mit einer Lösung von Kaliumbichromat in Salpetersäure erreicht wird. Hierbei bildet sich ein festhaftender Schutzüberzug von messinggelber Farbe aus. Legierungen von 98% Magnesium und 2% Mangan sind gegen Wasser praktisch dauerbeständig. Die Magnesiumlegierungen sind heute zu wichtigen technischen Werkstoffen geworden, die von der Automobilindustrie und zum Bau von Elektrogeräten, photographischen Kameras, Radioapparaten und vielen anderen Gegenständen des täglichen Gebrauchs verwendet werden.

Magnesium wird hauptsächlich auf Legierungen verarbeitet, deren Dichte nur etwa $1,8 \text{ g/cm}^3$ beträgt. Bekannt sind die Magnesiumlegierungen Elektron und Magnewin, die aus etwa 90% Magnesium bestehen. Sie überziehen sich an der Luft mit einer Schutzschicht von MgO und sind dann ziemlich luftbeständig. Durch Beizen in einem Bad aus Salpetersäure und Kaliumbichromat entsteht ein wirksamer Oberflächenschutz gegen die chemischen Angriffe des Wassers. Die Magnesiumlegierungen sind wichtige technische Werkstoffe.

[601] **Magnesiumoxyd.** Magnesiumoxyd MgO wird technisch durch Glühen von Magnesit gewonnen:



Magnesiumoxyd wird durch Brennen von Magnesit gewonnen. Es dient zur Herstellung feuerfester Magnesiasteine und zusammen mit Magnesiumchlorid zur Herstellung fugenloser Fußböden (Steinholz-Estrich).

Durch Brennen bei $1600\text{--}1700^\circ \text{C}$ sintert das Magnesiumoxyd zu einer Masse zusammen, die zur Herstellung feuerfester Steine, der Magnesiasteine, verwendet wird.

Mischungen von Magnesiumoxyd und konzentrierter Magnesiumchloridlösung erhärten steinartig als *Magnesiament*. Unter Zusatz von Füllstoffen (Sägemehl, Kork und Farben) dient er zur Herstellung fugenloser Fußböden (Steinholz-Estrich) und zur Herstellung von Knöpfen.

82. Kapitel: Die leichten Gebrauchsmetalle II: Das Aluminium

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[602] **Vorkommen des Aluminiums.** Aluminium kommt in der Natur nicht gediegen vor, findet sich aber in zahlreichen Verbindungen. Es ist das verbreitetste Metall in der Erdkruste; diese besteht zu etwa 7% aus Aluminium, aber nur zu etwa 5% aus Eisen.

Unter den Aluminiumverbindungen sind vor allem die Feldspäte als Bestandteile des Granits, des Gneises, des Porphyrs und des Basaltes und die Glimmer (Granit, Gneis usw.) zu nennen [405]; es sind Doppelsilikate. Durch Verwitterung feldspathaltiger Gesteine entstehen die *Tone*. Dies sind plastische Massen, die aus Aluminiumoxyd, Siliziumdioxid und Wasser aufgebaut sind und bei starker Verunreinigung mit Eisen(2)oxyd und Sand als Lehm bezeichnet werden.

Als reines *Aluminiumoxyd* Al_2O_3 tritt uns das Aluminium in Form von *Korund* und *Schmirgel* entgegen. Durch Metalloxyde angefärbte Korundkristalle sind die Edelsteine Rubin (rot) und Saphir (blau).

Unter den Hydroxyden des Aluminiums ist der *Bauxit* $Al_2O_3 \cdot H_2O$ von großer Bedeutung als Ausgangsmaterial für die Aluminiumgewinnung. Große Lager von Bauxit finden sich in Frankreich, Ungarn, in den USA, in Italien und Jugoslawien.

[608] **Die Aluminiumgewinnung.** Am verbreitetsten ist heute das *Bayer-Verfahren* zur Gewinnung von Aluminium (Abb. 184). Es geht von Bauxit als Rohstoff aus, der seinen Namen nach der ersten Fundstätte Les Beaux in Frankreich erhielt. Der Bauxit wird in Steinbrechern zerkleinert und in einem Drehrohrofen erhitzt. Hierbei verliert er einen Teil seines Wassergehaltes, und die organischen Beimengungen verbrennen. Der vorgetrocknete Bauxit wird dann in Kugelmöhlen zermahlen und in einem Mischer mit konzentrierter Natronlauge vermischt. In einem Druckkessel (Autoklav) löst sich der Bauxit unter einem Druck von 8 atü bei etwa 160° C in Natronlauge auf, wobei ein wasserlösliches Natriumaluminat entsteht. Unlösliche Verunreinigungen aus Eisenoxyd und Kieselsäure, der sogenannte Rotschlamm, werden in Filterpressen abge-

Aluminium kommt nur in seinen Verbindungen vor und ist mit 7% am Aufbau der Erdkruste beteiligt.

Feldspat und Glimmer als Hauptbestandteile vieler Massengesteine sind Aluminiumverbindungen. Bei ihrer Verwitterung entsteht als Aluminiumsilikat der Ton, der häufig mit Eisenverbindungen und Sand stark verunreinigt ist und dann als Lehm bezeichnet wird. Reines Aluminiumoxyd kommt in der Natur als Korund und Schmirgel vor und bildet, durch Metalloxyde gefärbt, die bunten Edelsteine Rubin und Saphir.

Bauxit, ein Aluminiumhydroxyd, ist wichtig als Ausgangsmaterial für die Aluminiumgewinnung.

Im Bayer-Verfahren wird feingemahlener Bauxit in einem mit Rührwerk versehenen, dampfbeheizten Druckkessel (Autoklav) mit 50 prozentiger Natronlauge erhitzt. Es bildet sich wasserlösliches Natriumaluminat, aus dessen Lösung Aluminiumhydroxyd ausfällt, das anschließend entwässert wird.

Reines Al_2O_3 wird dann durch Schmelzelektrolyse im Aluminiumschmelzofen in Sauerstoff und Aluminium zerlegt (hoher Energieverbrauch!).

schieden. Die Aluminat-
klarlage wird nunmehr
durch mehrtägiges Aus-
rühren und gleichzeiti-
ges Impfen mit kristalli-
siertem Aluminiumhy-
droxyd zersetzt; es fällt
Aluminiumhydrat als
weißes Pulver aus, wäh-
rend die Restlage wie-
der zum Aufschließen
von neuem Bauxit ver-
wendet wird.

Das blendendweiße Tonerdehydrat gelangt in Drehrohr-
öfen von 70 m Länge, in denen es auf 1200–1300°C erhitzt
und in wasserfreie Tonerde Al_2O_3 umgewandelt wird.
Zuletzt gelangt die Tonerde in den Aluminiumschmelz-
ofen, wird bei 1000°C in einem Bad aus flüssigem Kry-
olith aufgelöst und durch elektrischen Strom zersetzt.

Die *Aluminiumschmelzöfen* (Abb. 185 und 186) sind
runde oder viereckige, etwa 2 m lange und 1,5 m breite
Eisenblechwannen. Sie sind mit einem 20 cm dicken,
als Kathode dienenden Kohlefutter ausgekleidet. Als
Anode hängen Kohleblöcke von etwa 30 cm Breite und
50 cm Höhe an einem Traggerüst in das durch Flam-
menbogen niedergeschmolzene Kryolith-Aluminium-
oxyd-Gemisch. Bei Strom-
durchgang (Stromstärke
10 000–30 000 Amp.) ver-
brennt der an der Anode
entstehende Sauerstoff zu
Kohlendioxyd, während
sich das Aluminium in flüs-
siger Form am Boden der
Wanne abscheidet und aus
dem ununterbrochen arbei-
tenden Ofen von Zeit zu
Zeit abgelassen wird.
Zur Herstellung von 1 kg
Aluminium aus Bauxit wer-
den verbraucht:

4 kg Bauxit,
0,07 kg Kryolith,
0,5 kg Elektrodenkohle und
20–25 kWh elektrische
Energie.

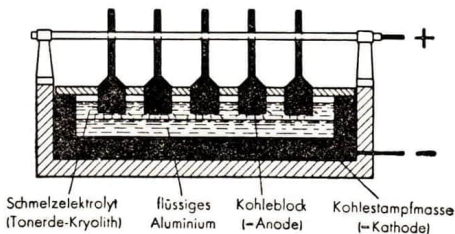


Abb. 185. Schnitt durch einen Aluminiumschmelzofen

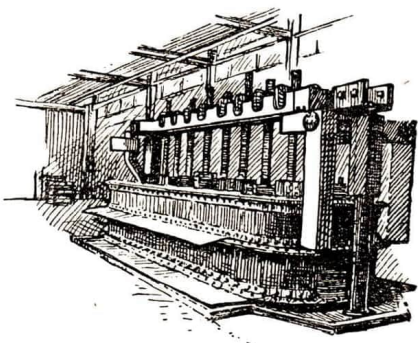


Abb. 186. Aluminiumschmelzofen

[604] **Die physikalischen Eigenschaften des Aluminiums.** Aluminium ist ein silberweißes Leichtmetall mit der Dichte $2,7 \text{ g/cm}^3$. Es ist sehr dehnbar und läßt sich leicht zu feinen Folien aushämmern („Blattaluminium“ als Austauschwerkstoff für Stanniol [595]) und zu Drähten ausziehen.

Das elektrische Leitvermögen des Aluminiums ist nur halb so groß wie das des Kupfers, so daß der Querschnitt der Aluminiumleitungen etwa 1,7mal so groß sein muß wie der einer Kupferleitung von gleichem Leitvermögen. Trotzdem wiegen diese Aluminiumleitungen nur die Hälfte der Kupferleitungen.

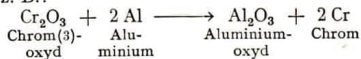
[605] **Chemische Eigenschaften und Verwendung des Aluminiums.** Trotz seiner großen Affinität zu Sauerstoff ist Aluminium an der Luft beständig, da es sich mit einer festsitzenden, zusammenhängenden, dünnen Oxydschicht überzieht, welche das darunterliegende Metall vor weiteren chemischen Angriffen schützt.

● Versuch 260: Verbrennung von Aluminium. *Blasen Sie Aluminiumpulver in eine Flamme! Das Pulver verbrennt mit blendendweißem Lichte.*

Fein verteiltes Aluminium verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit starker Wärmeentwicklung und unter Ausstrahlen eines blendendweißen Lichtes. Diese Erscheinung wird für photographische Zwecke bei Anwendung des Vakublitzes (Abb. 187) ausgenutzt. Sein Bau entspricht dem einer elektrischen Birne, die mit reinem Sauerstoff gefüllt ist und in der durch elektrische Zündung eine Aluminiumfolie in $\frac{1}{50}$ Sekunde abbrennt (Blitzlichtaufnahmen).

Wegen seiner großen Verbindungsneigung zu Sauerstoff dient Aluminium als *Desoxydationsmittel* bei der Eisenverhüttung. Aluminiumzusatz befreit geschmolzenes Eisen von den darin gelösten Oxyden, indem es den Sauerstoff an sich zieht (Reduktionsmittel).

In der *Aluminothermie* nach Goldschmidt wird Aluminium als Reduktionsmittel verwendet, um aus schwer reduzierbaren Oxyden die Metalle in Freiheit zu setzen, z. B.:



Ein Gemisch von Eisenhammerschlag und Aluminiumgrieß (= grob gepulvertes Al) ist *Thermit*, das zum

Aluminium ist ein silberweißes Leichtmetall mit der Dichte $2,7 \text{ g/cm}^3$.

Die Leitfähigkeit des Al ist halb so groß wie die Leitfähigkeit des Cu.

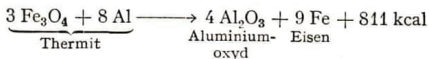
Aluminium besitzt eine große Affinität zu Sauerstoff. An der Luft ist das Metall beständig, da es sich mit einer zusammenhängenden Oxydschicht bedeckt.



Abb. 187. Vakublitz

Wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff wird Aluminium als Desoxydationsmittel in der Eisenverhüttung und als Reduktionsmittel in dem Verfahren der Aluminothermie nach Goldschmidt zur Reduktion schwer reduzierbarer Metalloxyde verwendet.

Schweißen (Verbinden) von Eisenteilen dient. Bei der Entzündung der Thermitmasse bildet sich in wenigen Sekunden eine Temperatur von 2400° C aus, wobei das durch Reduktion sich bildende Eisen als weißglühende, flüssige Masse in die Lücke zwischen den zu verbindenden Werkstücken hineinfließt und diese ausfüllt.



Ein Gemisch von Eisenschlag und Aluminiumgrieß ist Thermit, das zum Schweißen und Verbinden von Eisenteilen verwendet wird.

[606] **Die Aluminiumlegierungen.** Das reine Aluminium wird zur Herstellung von Küchengeschirr und Kesseln verwendet. $\frac{3}{5}$ der Aluminiumproduktion aber dienen zur Herstellung von Aluminiumlegierungen, die in der Technik weite Verbreitung gefunden haben. Die verschiedenen Legierungszusätze ermöglichen es, die Eigenschaften des Metalles in weiten Grenzen zu verändern und zahlreiche Werkstoffe zu schaffen, die bestimmten Verwendungszwecken besonders gut angepaßt sind. Die wichtigsten Legierungszusätze sind Kupfer, Zink, Silizium und Magnesium.

Die Aluminium-Kupfer-Legierungen besitzen eine hohe Festigkeit und Wärmebeständigkeit, doch läßt ihre chemische Beständigkeit noch zu wünschen übrig. Bekannte Al-Cu-Legierungen sind *Duralumin* und *Laudal*. Die Aluminium-Zink-Legierungen besitzen geringere Festigkeit und chemische Beständigkeit, werden aber durch Zusatz von 2–5% Cu wesentlich verbessert (Skleron).

Die Aluminium-Silizium-Legierungen (*Silumin*) zeichnen sich durch gute Gießeigenschaften, große Festigkeit und chemische Beständigkeit aus.

Aluminium und die Aluminiumlegierungen dürfen nicht mit anderen Metallen zusammen verarbeitet werden, wenn die Nahtstellen mit Wasser in Berührung kommen können. Es bilden sich dann Kurzschlußelemente aus, in denen das Aluminium als unedleres Metall aufgelöst wird (siehe [525]! Al steht in der Spannungsreihe sehr weit links!). Werden z. B. Aluminium und Kupfer zusammen verarbeitet, so fließt bei Berührung mit Wasser ein Strom vom Kupfer zum Aluminium. Letzteres bildet die negative Elektrode und wird aufgelöst. Diese Zersetzungserscheinung ist unter dem Namen „Kontaktkorrosion“¹⁾ bekannt.

$\frac{3}{5}$ der Aluminiumproduktion dienen zur Herstellung von Aluminiumlegierungen, die gute Festigkeitseigenschaften und hohe chemische Beständigkeit aufweisen.

Duralumin ist eine Aluminium-Kupfer-Legierung von hoher Festigkeit und Wärmebeständigkeit, Skleron eine Aluminium-Zink-Legierung mit Kupferzusatz.

Silumin weist als Aluminium-Silizium-Legierung eine große Festigkeit und chemische Beständigkeit auf.

Beim Zusammentreffen von Aluminium mit anderen Metallen und einer leitenden Verbindung durch Wasser oder einen anderen Elektrolyten bilden sich Kurzschlußelemente aus. Als Folge hiervon zeigt sich Kontaktkorrosion des Aluminiums.

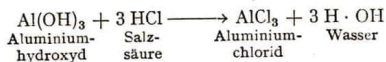
¹⁾ contactus (lat.) = Berührung; corrodere (lat.) = zernagen

[607] **Oberflächenschutz des Aluminiums.** Die schon durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstehende Oberflächenoxydschicht von etwa 0,00004 mm Dicke kann durch technische Verfahren noch besonders verstärkt und widerstandsfähig gemacht werden. Das wichtigste Verfahren dieser Art ist das *Eloxalverfahren* (elektrische Oxydation des Aluminiums). Die kursiv gedruckten Anfangsbuchstaben ergeben zusammengezogen den Namen „Eloxal“.

Beim Eloxalverfahren wird kein Metall abgeschieden wie beim Galvanisieren, sondern die Oberflächenschicht des Metalls wird chemisch verändert. Die Gegenstände aus reinem Aluminium oder aus Aluminiumlegierungen werden mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden und als Anode in einen Elektrolyten (z. B. Schwefelsäure) gehängt. Die oberste Metallschicht wandelt sich hierbei in Oxyd um. *Das Eloxalverfahren ist also eine anodische Oxydation des Aluminiums.* Es entsteht ein Oxydfilm von durchschnittlich 0,02 mm Stärke, der unlöslich mit dem Grundmetall verbunden ist und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser, Rauchgase und zahlreiche Chemikalien aufweist. Auf Reinaluminium und den kupferfreien und siliziumarmen Legierungen besitzt die Eloxalschicht eine große Härte. Sie kann hochglänzend hergestellt und außerdem eingefärbt werden. Durch Behandlung der Oxydschicht mit Fett oder Wachs wird der Korrosionsschutz noch wesentlich erhöht. Besonders im Baugewerbe nimmt die Verwendung von eloxiertem Aluminium rasch zu (Treppengeländer, Beleuchtungskörper, Beschläge, Türgriffe, Haken usw.).

Die oberflächliche Oxydation des Aluminiums kann durch anodische Oxydation verstärkt werden. Dieser Prozeß ist unter dem Namen „Eloxalverfahren“ bekannt. Die Aluminiumwerkstücke werden hierbei als Anode in die Badssäure gehängt. Bei Stromdurchgang oxydieren die Oberflächenschichten des Metalls zu Al_2O_3 . Die Eloxalschicht ist farblos durchsichtig, besitzt eine hohe Festigkeit gegen viele Chemikalien und kann angefärbt oder mit Wachs behandelt werden (erhöhter Korrosionsschutz).

[608] **Das Aluminiumhydroxyd.** Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ ist amphoter¹⁾, d. h. es zeigt sowohl sauren wie basischen Charakter, denn es löst sich in Säuren und auch in Basen auf. Starken Säuren gegenüber verhält es sich basenbildend:



Durch chemische Umsetzung mit Säuren entstehen die *Aluminiumsalze*.

Starken Basen gegenüber verhält es sich als Säure:

Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ ist eine amphotere Verbindung. Säuren gegenüber verhält sie sich wie eine Base; entstehen die Aluminiumsalze. Basen gegenüber verhält sie sich wie eine Säure; es entstehen die Aluminate.

¹⁾ amphoteros (griech.) = auf beiderlei Weise; (sprich: amphotér).



Durch chemische Umsetzung mit Basen entstehen die *Aluminate*. Natriumaluminat bildet sich auch bei Einwirkung von Natronlauge auf Aluminium, wie wir bei der Aluminiumgewinnung nach dem Bayer-Verfahren sahen [603]:



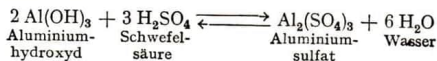
Diese Reaktion erklärt auch die starke Empfindlichkeit von Aluminiumgeschirr gegen Laugen, so z. B. beim Aufwaschen mit Sodawasser.

[609] **Das Aluminiumoxyd.** Erwärmt man Aluminiumhydroxyd längere Zeit auf 150° C, so geht es in das wasserärmere, kristallisierte $\text{AlO}(\text{OH})$ über, das in der Natur als Bauxit vorkommt, und das man durch Erhitzen in Aluminiumoxyd überführen kann.

Aluminiumoxyd Al_2O_3 ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver. In der Natur findet es sich kristallin als Korund in großen Lagern in Kanada, in den USA und in Indien, in unreiner Form als Schmirgel auf Naxos und in Kleinasien. Wegen seiner ausgesprochen großen Härte dient es als Schleif- und Poliermaterial. Korund ist nach dem Diamanten das härteste Mineral. In reinem Zustande ist kristallisiertes Aluminiumoxyd farblos. Zur Herstellung künstlicher Edelsteine versetzt man es mit Spuren von Metalloxyden und schmilzt es bei 2000° C in der Knallgasflamme oder im elektrischen Flammenbogen. Es bilden sich einheitlich gefärbte, klare Kristalle, die dann in der gewünschten Form geschliffen werden. So entstehen die synthetischen Rubine und Saphire für die Schmuckwarenindustrie und die Rubine als Lagersteine für Uhren. Die künstlich erzeugten Edelsteine sind heute kaum noch von den natürlichen zu unterscheiden.

Aluminiumoxyd Al_2O_3 kommt als Schmirgel und Korund in der Natur vor, die als Schleif- und Poliermittel Verwendung finden (große Härte!). Kristallisiertes Aluminiumoxyd ist in reinem Zustande farblos. Mit Metalloxyden angefärbt, liefert es zahlreiche künstliche Edelsteine. Diese werden durch Niederschmelzen von angefarbtem Al_2O_3 bei 2000° C im elektrischen Flammenbogen hergestellt (Rubin, Saphir).

[610] **Das Aluminiumsulfat.** Das Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ stellt man aus reinem Aluminiumhydroxyd durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure dar:



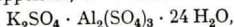
Aluminiumsulfat entsteht beim Auflösen von Aluminiumhydroxyd in konzentrierter Schwefelsäure. Die wässrige Lösung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ reagiert durch Hydrolyse sauer.

Die wässrige Lösung des Salzes reagiert infolge teilweiser Hydrolyse sauer ($\leftarrow$); dieser Vorgang stellt die Umkehr der Bildungsgleichung dar. Das Aluminiumsulfat wird hauptsächlich zum Leimen des Papiers, zum Gerben von Häuten (Weißgerbung) und als Beize in der Zeugfärberei verwendet.

● Versuch 261: Herstellung von Alaun. *Mischen Sie eine gesättigte Lösung von Kaliumsulfat mit einer gesättigten Lösung von Aluminiumsulfat im Verhältnis 2:1! Beim Schütteln setzen sich kleine Kristalle in Oktaederform ab (Lupe!).*

● Versuch 262: Auskristallisation des Alauns. *Bringen Sie eine gesättigte Alaunlösung in ein Becherglas, und hängen Sie an einem Zwirnsfaden einen Kristallsplitter von Alaun oder ein Sandkörnchen in die Lösung! Nach wenigen Tagen hat sich ein großer Alaukristall in Oktaederform um den eingehängten Kristallisationsmittelpunkt gebildet (Abb. 188).*

Mit Kaliumsulfat vereinigt sich das Aluminiumsulfat zu einem Doppelsalz, dem *Alaun*



der aus seinen Lösungen in Form regelmäßig gebauter, großer Oktaeder auskristallisiert.

In der wässrigen Lösung des Alauns zeigen sich alle chemischen Reaktionen, die sowohl in der Lösung von Kaliumsulfat, als auch in der Lösung von Aluminiumsulfat allein auftreten. Die physikalischen Eigenschaften des Alauns setzen sich aus den Eigenschaften der beiden Komponenten zusammen. Der Alaun ist also ein Doppelsalz, denn bei komplexen Verbindungen zeigen sich durch die Bildung komplexer Ionen ([516] und [517]) ganz neue physikalische und chemische Eigenschaften.

Sämtliche Erdmetalle zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Sulfate mit anderen Metallsulfaten als Doppelsalze Alaune bilden. Alle Alaune sind schwerer wasserlöslich als die einfachen Sulfate. Sie kristallisieren sämtlich mit 12 Mol H_2O , und zwar alle in der gleichen Kristallform des Oktaeders; man sagt, sie sind „isomorph“¹⁾. Medizinisch verwendet man Alaun als Ätz- und Blutstillungsmittel (Rasierstift) und als Gurgelmittel; technisch dient es als Beizmittel in der Färberei und zum Leimen des Papiers.

Die Verbindung wird zum Leimen von Papier, zum Gerben von Häuten und als Beize in der Zeugfärberei verwendet.

Mit Kaliumsulfat bildet es das Doppelsalz Alaun, das in schönen, großen Oktaedern auskristallisiert.

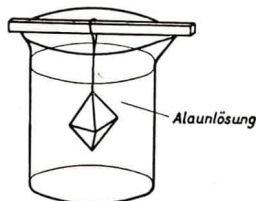


Abb. 188. Züchten eines Alaukristalles in einer konzentrierten Alaunlösung

¹⁾ isos (griech.) = gleich; morphe (griech.) = Gestalt

[611] **Die Entdeckung der radioaktiven Strahlung.** Im Jahre 1896 entdeckte der französische Physiker Becquerel (1852–1908), daß Uransalze eine besondere Art von Strahlen aussenden, die vom Urangehalt der Verbindungen abhängig ist. Diese Strahlen durchdringen und undurchsichtige Stoffe, beeinflussen photographische Schichten, bringen eine Reihe von Verbindungen zum Leuchten und machen die Luft leitend. Auf seine Anregung untersuchte auch das französische Forscherehepaar Curie die Strahlungseigenschaften der Uranminerale. Marie Curie entdeckte hierbei 1898, daß Uranpechblende eine stärkere Strahlung aussendet, als ihrem Gehalt an Uransalzen entspricht. So wurden im gleichen Jahre durch das Ehepaar Curie zwei neue Elemente mit besonders großer radioaktiver Strahlung in der Pechblende entdeckt, das *Polonium* (zu Ehren des Heimatlandes der Marie Curie, einer gebürtigen Polin, benannt) und das *Radium*.

Die Strahlung des Radiums ist etwa 1 Million mal so stark wie die Strahlung des Urans. Bei seiner Strahlung tritt eine ständige Erwärmung der Umgebung ein. Das Radium ist imstande, eine größere Menge Wasser, als sein eigenes Gewicht beträgt, in einer Stunde vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt zu erwärmen. Da eine merkliche Gewichtsverminderung des Radiums hierbei nicht festzustellen war, schien diese immer neu entstehende Energie in Widerspruch zu dem Gesetz von der Erhaltung der Energie [589] zu stehen.

[612] **Rutherfords Hypothese vom radioaktiven Zerfall.** Schon 1900 fand man, daß aus Radium sich ständig ein Gas entwickelt, das selbst radioaktiv ist und das Element *Radon* darstellt. Kurz darauf entdeckten Ramsay und Soddy die Neubildung des schon bekannten Elementes Helium aus Radium und Radon. Man stellte schließlich fest, daß Radium allmählich an Gewicht abnimmt, und errechnete, daß es im Laufe von 1600 Jahren zur Hälfte zerfällt.

Rutherford untersuchte die Strahlungserscheinungen. Er fand, daß die von radioaktiven Stoffen ausgehende Strahlung nicht einheitlich ist, sondern daß sie in α -Strahlen (sprich: Alphastrahlen), in β -Strahlen (sprich:

1896 entdeckte Becquerel an Uransalzen eine neuartige Strahlung. Die Untersuchung von Uranpechblende durch das Forscherehepaar Curie führte im Jahre 1898 zur Entdeckung zweier neuer Elemente, des Poloniums und des Radiums.

Bald darauf fand man, daß aus Radium ständig das Radon neu entsteht und daß aus Radium und aus Radon immer neues Helium hervorgeht.

Rutherford untersuchte die radioaktive Strahlung genauer und fand, daß sie aus drei Strahlenarten, den α -Strahlen, den β -Strahlen und den γ -Strahlen besteht.

1903 stellten Rutherford und Soddy die Hypothese vom radioaktiven

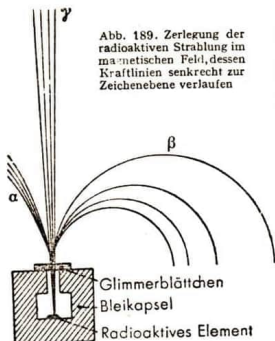


Abb. 189. Zerlegung der radioaktiven Strahlung im magnetischen Feld, dessen Kraftlinien senkrecht zur Zeichenebene verlaufen

Betastrahlen) und in γ -Strahlen (sprich: Gammastrahlen) zerfällt (Abb. 189).

Die genaue Untersuchung der Strahlungserscheinungen führte Rutherford und Soddy 1903 zu der Aufstellung einer kühnen Hypothese, daß nämlich die drei Strahlenarten dem freiwilligen Zerfall der radioaktiven Elemente entstammen.

So erklärten sie mit Hilfe der Hypothese vom radioaktiven Zerfall den scheinbaren Widerspruch der sich immer neu bildenden Strahlungsenergie.

[613] **Die Erscheinungen des natürlichen radioaktiven Zerfalls.** Die Erscheinungen des natürlichen radioaktiven Zerfalls finden sich hauptsächlich bei den Elementen mit hoher Kernladungszahl, da offenbar die Anhäufung sehr vieler positiver Ladungen den Atomkern instabil macht. Durch den Zerfall werden einzelne Bausteine des Kernes herausgeschleudert, und zwar handelt es sich beim natürlichen Zerfall entweder um das Ausschleudern von Heliumkernen ([500] und [501]), die aus zwei Protonen und zwei Neutronen bestehen, oder um das Ausschleudern von negativ geladenen Elektronen, die beim Übergang von Kern-Neutronen in Kern-Protonen frei werden.

Die α -Strahlen bestehen aus Heliumkernen, die zwei positive Ladungen tragen. Daher nimmt beim Aussenden eines α -Teilchens die positive Ladung des ursprünglichen Atomkernes um zwei Einheiten und seine Masse um vier Einheiten ab. Es entsteht also der Kern eines Elementes, das im Periodensystem (Tafel III) zwei Stellen vor dem Ausgangselement steht und dessen Atomgewicht um vier geringer ist als das Atomgewicht des Ausgangselementes. So geht z. B. das Radium mit dem Atomgewicht 226 und der Kernladungszahl 88 durch Heliumabgabe (α -Strahlung) in das Edelgas Radon über, dessen Atomgewicht $226 - 4 = 222$ und dessen Kernladungszahl $88 - 2 = 86$ beträgt (Tab. 14).

Zerfall der Elemente auf, nach der die Strahlen dem freiwilligen Zerfall der radioaktiven Elemente entstammen.

Die Erscheinungen des natürlichen radioaktiven Zerfalls finden sich bei den Elementen mit hoher Kernladungszahl, da die Anhäufung vieler positiver Ladungen den Kern instabil macht. Es werden Heliumkerne oder Elektronen als Zerfallsprodukte ausgeschleudert.

Die α -Strahlen bestehen aus Heliumkernen. Daher nimmt bei α -Strahlung die Kernladungszahl um zwei Einheiten und die Masse des Kernes um vier Einheiten ab.

Die β -Strahlen bestehen aus Elektronen. Daher macht sich bei der Ausstrahlung eines β -Teilchens eine Vermehrung der positiven Ladungen des ursprünglichen Atoms um eine Einheit geltend. Das neu entstehende Element gehört also der nachfolgenden Gruppe des Periodensystems an. Hierbei ändert sich das Atomgewicht nicht, da das Elektron nur ein verschwindend geringes Gewicht besitzt.

Die γ -Strahlung ist eine Röntgenstrahlung von außerordentlich kleiner Wellenlänge.

Die β -Strahlen bestehen aus negativen Elektronen, die selbst fast masselos sind. Daher bleibt bei β -Strahlung das Atomgewicht erhalten, und die Zahl der positiven Ladungen vermehrt sich um eins.

Die γ -Strahlung ist eine Röntgenstrahlung von sehr kleiner Wellenlänge.

Name	Isotop	Atomgewicht	Kernladungszahl	Halbwertszeit	Strahlung
Uran I	U 238	238	92	$4,56 \cdot 10^9$ a	α
Uran X ₁	Th 234	234	90	24,5 d	β
Uran X ₂	Pa 234	234	91	1,14 m	β
Uran II	U 234	234	92	$2,7 \cdot 10^5$ a	α
Ionium	Th 230	230	90	$8,3 \cdot 10^4$ a	α
Radium	Ra 226	226	88	1590 a	α
Radon	Rn 222	222	86	3,825 d	α
Radium A	Po 218	218	84	3,05 m	α
Radium B	Pb 214	214	82	26,8 m	β
Radium C	Bi 214	214	83	19,7 m	β
Radium G	Po 214	214	84	$1,50 \cdot 10^{-4}$ s	α
Radium D	Pb 210	210	82	22 a	β
Radium E	Bi 210	210	83	5,0 d	β
Radium F (Polonium)	Po 210	210	84	140 d	α
Radium G (Uranblei)	Pb 206	206	82	∞	inaktiv

Tabelle 14. Die Uran-Zerfallsreihe

Meist sind die durch radioaktive Umwandlung neu entstehenden Elemente selbst wieder radioaktiv und zerfallen weiter, so daß ganze Zerfallsreihen aufgestellt werden können (Tabelle 14). So geht z. B. das Uran über eine Anzahl von Zwischenstufen, von denen uns Radium und Radon bereits namentlich bekannt sind, zuletzt in inaktives Blei als Endprodukt über (Tabelle 14). Die durch Rutherford und andere Forscher aufgestellten radioaktiven Zerfallsreihen führten zur Auffindung zahlreicher radioaktiver Elemente, die in dem natürlichen System nicht eher untergebracht werden konnten, bis Soddy den Begriff der isotopen Elemente [502] geschaffen hatte. Gleichzeitig zwang die Rutherfordsche Hypothese des radioaktiven Zerfalls zur Aufgabe der Theorie von der Unzerstörbarkeit der Atome und der Unmöglichkeit einer Umwandlung der Elemente.

Die Produkte des radioaktiven Zerfalls sind meist wieder radioaktiv und zerfallen weiter, bis sie zuletzt in inaktives Blei übergehen, das die Endstufe des natürlichen radioaktiven Zerfalls darstellt.

Die Rutherfordsche Hypothese vom radioaktiven Zerfall zwang zur Aufgabe der Theorie von der Unzerstörbarkeit der Atome.

[614] **Die künstliche Umwandlung von Elementen.** Nachdem die Grundprinzipien des natürlichen radioaktiven Zerfalls erforscht waren, gelang sehr bald auch die künstliche Umwandlung von Elementen. Will man ein Element künstlich in ein anderes verwandeln, so muß man die Zahl der Kernprotonen verändern. Man kann sie durch Hineinschießen von Protonen in den Kern vergrößern. Dann entsteht das im Periodensystem auf das Ausgangselement folgende Element. Schießt man Protonen aus dem Kerne heraus, so entsteht ein Element mit kleinerer Kernladung. Als Geschosse wurden zunächst Wasserstoff- oder Heliumkerne verwendet. Beide haben ebenso wie die Kerne der umzuwandelnden Substanz eine positive Ladung. Daher müssen die als Geschosse verwendeten Kerne einen sehr hohen Energieinhalt haben, um die bei der Annäherung wachsende gegenseitige Abstoßung zu überwinden. Heliumkerne mit genügend hohem Energiegehalt liegen nur in den α -Strahlen radioaktiver Elemente vor, deren Energie mehrere Millionen e-Volt¹⁾ beträgt.

Die Elemente können auch künstlich in andere Elemente umgewandelt werden, indem man durch Hineinschießen von Protonen in den Kern oder durch Herausschießen von Protonen aus dem Kern die Kernladungszahl und die Kernmasse künstlich verändert. Als Geschosse verwendete man zunächst Wasserstoffkerne und Heliumkerne.

[615] **Zyklotron – Betatron – Synchrotron.** Da die Zahl der erfolgenden Kernreaktionen durch Protonen und Deuteronen²⁾ mit ihrer Geschwindigkeit sehr stark wächst, mußte man Mittel und Wege finden, die Geschwindigkeit dieser Teilchen zu erhöhen. Man ging von dem Gedanken aus, daß eine Schaukel durch eine Reihe kleiner, im Rhythmus des Pendelns erfolgreicher Anstöße schließlich zu einem starken Ausschlag gebracht werden kann. In ähnlicher Weise werden den Teilchen in einem Beschleuniger, dem *Zyklotron*, elektrische Impulse in rhythmischer Aufeinanderfolge erteilt, wodurch sie in ihrer Bewegung immer mehr beschleunigt werden. Um die Teilchen am Entrinnen zu verhindern, bringt man sie in ein kräftiges Magnetfeld, das stark und ausgedehnt genug ist, um die hineingeschossenen geladenen Teilchen in eine Kreisbahn zu zwingen. Je kräftiger der Magnet ist, desto enger ist die Kreisbahn der Teilchen. Je schneller andererseits das Teilchen

Um die Zahl der Kernreaktionen zu steigern, mußte die Geschwindigkeit der als Geschosse angewendeten Teilchen gesteigert werden. Dies geschah zunächst im Zyklotron, in dem beim Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung die positiv geladenen Partikel von der negativ geladenen Hohl Elektrode angezogen und in ihrem Inneren durch das Magnetfeld auf halbkreisförmiger Bahn zum Ausgangspunkt, dem Elektrodenschlitz, zurückgeführt werden. Nun kehrt die Spannung um, so daß sich der gleiche Vorgang

¹⁾ Die Energieeinheit der Atomphysik ist das Elektronenvolt (= e-Volt). Es ist die durch eine Spannung von einem Volt hervorgerufene kinetische Energie des Elektrons.

²⁾ Das Proton ist der einfach positiv geladene Wasserstoffkern mit der Masse 1,0076.

Das Deuteron ist ein Doppelpartikel mit der Masse 2,0142, der Kern des doppelgewichtigen Wasserstoffisotops, der außer dem Proton noch ein Neutron besitzt.

umläuft, desto größer ist seine Zentrifugalkraft und desto größer fällt auch die Kreisbahn seiner Bewegung aus. So werden die Teilchen durch die rhythmisch erfolgende Beschleunigung in eine spiralförmig verlaufende Bahn hineingezwungen. Hierbei ergibt sich die Gesetzmäßigkeit, daß durch die Beschleunigung eine immer größer werdende Bahn in gleichbleibender Umlaufzeit durchmessen wird, so daß die Teilchen auf ihrer Spiralbahn in immer gleichbleibenden Zeitabständen auf einem einmal festgelegten Durchmesser ankommen.

Das Zyklotron, das von dem Amerikaner Ernest Orlando Lawrence konstruiert wurde, ist nach folgenden Gesichtspunkten aufgebaut: Ein flacher, dosenförmiger Hohlzylinder ist durch einen schmalen, senkrechten Spalt in zweigleiche Teile zerlegt (Abb. 190), die an einen Hochfrequenzschwingungskreis angeschlossen sind und als Entladungsraum dienen. Dieser ist in einer Vakuumkammer eingelagert, die so luftleer wie irgend möglich gepumpt wird, damit die in ihm schwingenden Teilchen nicht durch zu viele Zusammenstöße mit Gasmolekülen der Luft abgebremst werden. Die geladenen Teilchen treten durch die Ionenquelle in den Mittelpunkt des Spaltes zwischen den Elektroden ein (Abb. 191). Da gleichzeitig die hochfrequente Wechselspannung in Tätigkeit tritt, werden die positiv geladenen Partikel von der negativ geladenen Elektrode angezogen. Im Inneren der Hohl Elektrode werden sie durch ein kräftiges Magnetfeld in eine halbkreisförmige Bahn gezwungen und zum Elektrodenspalt zurückge-

wiederholt. Durch die rhythmisch erfolgenden Beschleunigungsstöße wird der Halbmesser der Kreisbahn immer größer; ebenso vergrößert sich die Geschwindigkeit der Teilchen. So gelangen die Teilchen auf einer Spiralbahn schließlich an die Außenwand der Elektrode, wo sie durch einen Hilfsmagneten aus der Kreisbahn abgelenkt werden. Das von Lawrence konstruierte Zyklotron dient zur Beschleunigung von Protonen und Deuteronen, das von Donald W. Kerst gebaute Betatron zur Beschleunigung von Elektronen (Betapartikeln). In ihm werden die Elektronen von einem sich aufbauenden Magnetfeld mit steigender Geschwindigkeit im Kreise durch eine Vakuumringkammer bewegt und mit 16 000 000 eV auf ihr Ziel abgeschossen. Das von J. Veksler und McMillan vorgeschlagene Synchrotron, welches das Prinzip des Betatrons mit der Resonanzver-

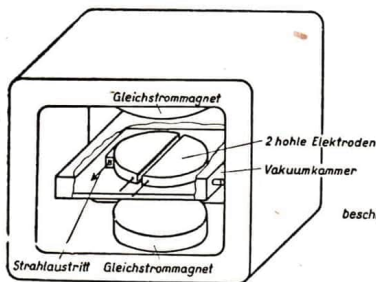


Abb. 190. Aufbau des Zyklotrons (schematisch) mit aufgebrochener Vakuumkammer, in der die Hohl elektroden liegen

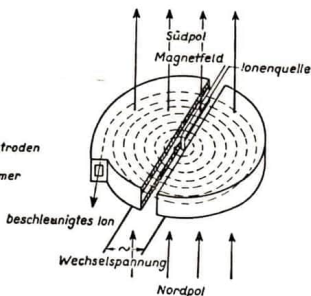


Abb. 191. Wirkungsweise des Zyklotrons mit eingezeichneter Bahn des beschleunigten Teilchens

führt. Nun kehrt die Spannung um. Die Frequenz der Schwingung ist so abgestimmt, daß das Ion während des Scheitelwertes der Spannung durch den Spalt hindurchtritt, eine Energievermehrung erfährt, dadurch seine Kreisbahn ausweitet und auf dem neuen Halbkreis innerhalb der Elektrode den Spalt gerade dann wieder erreicht, wenn an ihm wieder die maximale Spannung bei umgekehrter Feldrichtung besteht. Halbe Umlaufsdauer und halbe Schwingungsdauer der Wechselspannung stimmen also miteinander überein, wodurch erreicht wird, daß das Ion auf seiner Spiralbahn immer dann in den Spalt eintritt, wenn es durch die Spannung im richtigen Sinne wieder einen neuen Beschleunigungsimpuls erhält. Immer rascher, in vielen hundert Umläufen, durchjagt es seine Spiralbahn (Abb. 191), gelangt schließlich zum Rande der Hohl-elektrode und verläßt sie durch ein Fenster als beschleunigtes Ion. Betrug die Anfangsgeschwindigkeit $\sim 10000 \text{ km/s}$, so wird sie innerhalb des Zyklotrons auf 50000 km/s erhöht. Die Teilchen besitzen nun einen Energiegehalt von $16\,000\,000 \text{ eV}$, wenn sie durch eine elektrische Ablenkungsvorrichtung aus dem Magnetfeld herausgezogen und auf ihr Ziel gerichtet werden. Durch diese künstliche Beschleunigung der Teilchen im Zyklotron hat man sich unabhängig von den natürlichen radioaktiven Stoffen gemacht.

Das Zyklotron eignet sich nicht zur Beschleunigung von Elektronen. Für diese wurde von Donald W. Kerst im *Betatron*¹⁾ ein Elektronenbeschleuniger entwickelt. Sein Bau ähnelt äußerlich dem des Zyklotrons. Durch einen starken Magneten wird ein Wechselfeld erzeugt, zwischen dessen Polen eine Vakuumringkammer liegt. Elektronen werden in rhythmischer Folge in die Ringkammer eingeschossen, wenn die Spannung am Magneten vom Nullpunkt eben anzusteigen beginnt. Die Elektronen werden von dem sich aufbauenden Magnetfeld mitgerissen und mit steigender Geschwindigkeit im Kreise durch die Ringkammer bewegt. Wenn die Spannung am Ende der ersten Viertelperiode ihren Scheitelwert erreicht hat, sind die Elektronen bereits mehrere tausendmal in der Ringkammer herumgewirbelt worden und haben ihre volle Geschwindigkeit erreicht. Nun wird der Elektronenstrahl durch einen Hilfsmagneten abgelenkt und auf sein Ziel gerichtet. In einem moder-

stärkung verbindet, soll Elektronen mit einer Energie von fünfhundert Millionen Elektronenvolt liefern.

¹⁾ Elektronen nennt man auch Betapartikel.

nen Betatron werden Elektronenstrahlen mit Energien von 160 000 000 Elektronenvolt erzeugt.

Schon ist die technische Entwicklung weiter vorangeschritten. Eine neue Beschleunigungsmaschine, das *Synchrotron*, welche das Prinzip des Betatrons mit dem der Resonanzverstärkung verbindet, wurde von dem sowjetrussischen Physiker J. Veksler und dem Amerikaner McMillan vorgeschlagen; mit ihm sollen Elektronen von 500 000 000 Elektronenvolt erzeugt werden.

[616] Einführung des Neutronen-Beschusses. Wegen der positiven Ladung der Helium- und Wasserstoffkerne ist die Umwandlung eines Atomkernes durch Beschießen mit Wasserstoff- oder Heliumkernen um so schwieriger, je höher die positive Kernladung des umzuwandelnden Atomes ist. Daher kann man diese Geschosse nur zur Umwandlung leichterer Elemente (bis zur Kernladung 20) verwenden. Aber selbst die schwersten Atomkerne können erfolgreich mit Neutronen beschossen werden, welche als elektrisch ungeladene Teilchen durch die positiven Ladungen der Kerne nicht abgestoßen werden. Mit Hilfe von Neutronen konnte im Rutherford'schen Laboratorium im Jahre 1932 die erste Atomumwandlung mit künstlichen Mitteln ohne Radium erzielt werden. Die Neutronen erwiesen sich als besonders wirksam zur Erzeugung zahlreicher radioaktiver Atomarten.

Hierbei wurde durch das französische Forscherehepaar Irène Curie¹⁾ und Frédéric Joliot die künstliche Radioaktivität entdeckt. Damit ist die Monopolstellung des Radiums endgültig gebrochen. Schon sind viele radioaktive Isotope der Elemente künstlich erzeugt worden, bei deren Zerfall Strahlungen frei werden, welche die Radiumstrahlungen bei weitem übertreffen.

[617] Herstellung der Transurane. Inzwischen entdeckte man auch die Quellen der Sonnenenergie in Kernreaktionen, bei denen Helium aus Wasserstoff gebildet wird.

1938 gelang den deutschen Atomforschern Otto Hahn und Fritz Straßmann die Spaltung des Urankernes durch Neutronen, wobei aus Uran die Elemente Barium und Krypton oder Strontium und Xenon ent-

Wegen der positiven Eigenladung der Wasserstoff- und Heliumkerne können mit ihnen nur die leichteren Atome umgewandelt werden. Zur Atomumwandlung der schweren Atomarten sind die elektrisch neutralen Neutronen notwendig. Durch Neutronenbeschuß wurden zahlreiche radioaktive Atomarten künstlich erzeugt.

1938 gelang Hahn und Straßmann die Zerschlagung des Urankernes, wodurch der Weg frei wurde zur Herstellung zahlreicher radioaktiver Isotope der Elemente und zur Herstellung der Transurane.

¹⁾ Irène Curie ist die Tochter der 1934 in Paris verstorbenen Marie Curie [611], welche die natürliche Radioaktivität erforschte.

stehen. Die sich bildenden neuen Elemente sind wegen ihres großen Neutronenüberschusses radioaktiv und zerfallen unter Aussendung von β -Strahlen, wobei sich Kernneutronen in Kernprotonen umwandeln. So wurden bis heute eine große Zahl von Elementen in einer Unmenge von Isotopen als direkte und indirekte Kerntümmer der Uranspaltung gewonnen.

Durch Bestrahlung des Urans mit Neutronen entsteht durch Kernumwandlung über ein Uran-Isotop hinweg auch ein Element mit der Kernladungszahl 93, das *Neptunium*. Ebenso ist es gelungen, aus Uran Elemente mit den Kernladungszahlen 94, 95 und 96 herzustellen, die man zusammen mit dem Element 93 als *Transurane* zusammenfaßt.

Wie wir bei Besprechung des Periodensystems sahen, bricht die letzte Elementenperiode unvermittelt mit Element 96 ab. Alle Elemente von 84 an sind radioaktiv (Tafel III) und zerfallen auf natürlichem Wege. So müssen wir uns vorstellen, daß früher die Anzahl der Elemente auf der Erde größer war als heute. Die Transurane als Elemente mit der höchsten Kernladungszahl sind bereits durch natürlichen radioaktiven Zerfall in andere Elemente übergegangen. Heute gelingt es, die Transurane aus dem Uran wieder neu aufzubauen und damit die Reihe der Elemente künstlich zu erweitern.

Als Nebenprodukte bei der Schaffung der Transurane entstehen radioaktive Isotope zahlreicher leichter Elemente, die sonst nicht radioaktiv in der Natur vorkommen. Sie besitzen einen ungeheuren Wert als Ersatzstoffe für die Erzeugung von Radium- und Röntgenstrahlen und als Katalysatoren in der chemischen Industrie. Diese radioaktiven Isotope kann man als Markierungselemente z. B. mit der Nahrung in den menschlichen Körper einführen. Durch ihre Strahlung können die Stoffwechselvorgänge im lebenden Organismus in gesundem und krankem Zustande erforscht werden. Hier ergeben sich ungeahnte Möglichkeiten, in das Geheimnis der Stoffwechselvorgänge einzudringen und die gewonnenen Erkenntnisse medizinisch auszuwerten. So sind wir heute in der Lage,

1. die in der Natur vorkommenden Elemente künstlich aus anderen Elementen zu erzeugen,
2. neue Elemente mit höherer Kernladung künstlich herzustellen,
3. radioaktive Isotope der normalerweise inaktiv auftretenden Elemente zu gewinnen,
4. mit Hilfe dieser radioaktiven Isotope als Markierungselemente komplizierte

Als Transurane faßt man die Elemente mit einer Kernladungszahl von 93 und mehr zusammen. Sie haben zweifellos früher bereits auf der Erde bestanden, sind aber durch radioaktiven Zerfall in andere Elemente übergegangen. Heute werden sie künstlich aus Uran neu erzeugt.

Bei der Gewinnung von Transuranen entstehen als Nebenprodukte radioaktive Isotope zahlreicher leichter Elemente. Sie werden verwendet als Katalysatoren in der chemischen Industrie, als Erzeuger von Radium- und Röntgenstrahlen in der Medizin und in der Technik und als Markierungselemente zur Erforschung komplizierter chemischer Reaktionen im Stoffwechsel von Pflanze, Tier und Mensch und in technologischen Prozessen.

chemische Reaktionen innerhalb und außerhalb des lebendigen Körpers zu erforschen,

5. die ungeheuren Energiequellen, die in den Atomen stecken, dem Menschen zu erschließen und nutzbar zu machen.

84. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen I bis III (Leichtmetalle)

A. Lehrgang

B. Kurzfassung

Arbeiten mit dem Periodensystem. Ehe wir das Gebiet der anorganischen Chemie verlassen, wollen wir uns noch einmal eine Übersicht über das Gesamtgebiet verschaffen und hierbei die wichtigsten Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten wiederholen, die wir im Laufe des Lehrganges kennengelernt haben. Wir nehmen jetzt die Langperiodendarstellung (Tafel III) zur Hand. Auf der linken Seite sind die acht Hauptgruppen des Periodensystems dargestellt. Die ersten drei Hauptgruppen umfassen die basenbildenden Leichtmetalle; ihnen wollen wir uns jetzt zuwenden.

[618] **Erste Hauptgruppe: Die Alkalimetalle.** Die Alkalimetalle umfassen folgende Elemente:

Element	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Zäseum	Franzium
Symbol	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Atomgewicht	6,9	23,0	39,1	85,5	132,9	~223

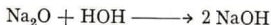
Es sind *einwertige Leichtmetalle*: Na^+Cl , K^+Cl .

Die freien Metalle sind äußerst *unbeständig*. Wegen ihrer *großen Verbindungsneigung zu O* werden sie an feuchter Luft sehr rasch oxydiert: $\text{Na} \xrightarrow{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{NaOH}$.

Man bewahrt sie daher in Petroleum auf.

Sie *zersetzen Wasser* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung; hierbei bilden sich die Hydroxyde: $2\text{Na} + 2\text{HOH} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$.

Ihre *Oxyde* sind ebenfalls *basenbildend*:



Ihre *Hydroxyde* sind die *stärksten Basen*: NaOH , KOH . Die Hydroxyde lösen sich leicht in Wasser zu Laugen:

NaOH aq = Natronlauge, KOH aq = Kalilauge.

Ihre Salze sind meist weiß und lösen sich leicht in Wasser.

Wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit werden die Alkalimetalle als metallische Werkstoffe nicht verwendet. Der Metallcharakter, die Stärke der Basen und die Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, Wasser und den Halogenen nehmen mit steigendem Atomgewicht zu.

Die Alkalimetalle sind ausgesprochene Leichtmetalle, die stets einwertig auftreten. Sie werden an feuchter Luft leicht oxydiert. Die Metalle und ihre Oxyde zersetzen Wasser unter Basenbildung. Ihre Hydroxyde sind die stärksten Basen. Die Reaktionsfähigkeit und der Metallcharakter nehmen mit steigendem Atomgewicht zu.

[619] Zweite Hauptgruppe: Die Erdalkalimetalle.
Die zweite Hauptgruppe umfaßt folgende Elemente:

Element	Beryllium	Magnesium	Kalzium	Strontium	Barium	Radium
Symbol	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Atomgewicht	9,0	24,3	40,1	87,6	137,4	226,1

Die Erdalkalimetalle sind *zweiwertig*: $\text{Mg}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. An feuchter Luft werden sie oxydiert, aber nicht so rasch und so stark wie die Elemente der ersten Gruppe. Sie bilden auf ihrer Oberfläche eine dünne Oxydschutzhaut aus, die sie bei normaler Temperatur vor weiterer Oxydation schützt: $\text{Mg} + \text{O} \longrightarrow \text{MgO}$.

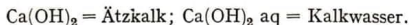
Sie *zersetzen Wasser* unter Wasserstoffentwicklung und Basenbildung:



Ihre *Oxyde* sind *basenbildend*:



Ihre *Hydroxyde* sind *starke Basen*, jedoch schon bedeutend schwächer als die Alkalihydroxyde:



Unter den Salzen sind die Karbonate ($\text{CaCO}_3 = \text{Kalk}$), die Sulfate ($\text{CaSO}_4 = \text{Anhydrit}$), die Phosphate ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2 = \text{Phosphorit}$) und die Silikate in Wasser schwer löslich oder unlöslich.

Mit steigendem Atomgewicht nehmen der Metallcharakter, die Stärke der Basen und das Reaktionsvermögen mit Sauerstoff, Wasser und den Halogenen zu. *Radium*, das letzte Glied der Gruppe, ist *radioaktiv*.

[620] Dritte Hauptgruppe: Die Erdmetalle. Die dritte Hauptgruppe umfaßt folgende Elemente:

Element	Bor	Aluminium	Galium	Indium	Thallium
Symbol	B	Al	Ga	In	Tl
Atomgewicht	10,8	27,0	69,7	114,8	204,4

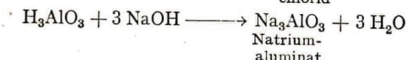
Die Erdmetalle sind *dreiwertig*: AlCl_3 .

Bor ist wenig metallähnlich. Sein Hydroxyd $\text{B}(\text{OH})_3$ hat ausschließliche *Säureeigenschaften* (H_3BO_3) und bildet als Salze die *Borate*.

Die Erdalkalimetalle sind *zweiwertige Leichtmetalle*. Sie und ihre Oxyde reagieren mit Wasser unter Basenbildung. Der Metallcharakter und das Reaktionsvermögen nehmen mit steigendem Atomgewicht zu.

Die Erdmetalle sind *dreiwertig*. Bor ist *säurebildend*, Aluminium *amphot*.

Aluminiumhydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist *amphoter* und verhält sich sowohl wie eine schwache Säure als auch wie eine schwache Base:



Die übrigen Elemente der Gruppe sind ziemlich selten.

85. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen IV bis VIII

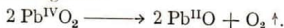
A. Lehrgang

B. Kurzfassung

[621] **Vierte Hauptgruppe: Kohlenstoffgruppe und Bleigruppe.** Die vierte Hauptgruppe umfaßt folgende Elemente:

Element	Kohlenstoffgruppe		Bleigruppe		
	Kohlenstoff	Silizium	Germanium	Zinn	Blei
Symbol	C	Si	Ge	Sn	Pb
Atomgewicht	12,0	28,1	72,6	118,7	207,2

Die Elemente der *Kohlenstoffgruppe* sind *vierwertig*: CH_4 . Die Wertigkeitsstufe 4 nimmt mit steigendem Atomgewicht an Beständigkeit ab, während die Beständigkeit der Wertigkeitsstufe 2 zunimmt. Das Endglied der *Bleigruppe* ist daher vorwiegend *zweiwertig*: PbO . Beim Zinn halten sich der zweiwertige und der vierwertige Zustand die Waage: SnCl_2 ; SnCl_4 . Die vierwertigen Bleiverbindungen (PbO_2) sind kräftige Oxydationsmittel, da Blei bestrebt ist, in den zweiwertigen Zustand überzugehen:



Die Elemente der *Kohlenstoffgruppe* sind *Säurebildner*. Sie bilden *schwache Säuren*: H_2CO_3 , H_2SiO_3 . Zinn als Übergangselement ist *amphoter*:



Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$ reagiert vorwiegend basisch. Die Elemente der Bleigruppe sind Schwermetalle.

Die Kohlenstoffgruppe umfaßt vierwertige Nichtmetalle; es sind schwache Säurebildner. Die Bleigruppe setzt sich aus Schwermetallen zusammen, die zwei- und vierwertig auftreten. Sie sind amphoter; der Basencharakter nimmt mit steigendem Atomgewicht zu.

[622] **Fünfte Hauptgruppe: Die Stickstoffgruppe.**
Die fünfte Hauptgruppe umfaßt folgende Elemente:

Element	Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon	Wismut
Symbol	N	P	As	Sb	Bi
Atomgewicht	14,0	31,0	74,9	121,8	209,9

In der Stickstoffgruppe zeigt sich mit besonderer Deutlichkeit die *Zunahme des Metallcharakters* mit zunehmendem Atomgewicht. Während das Grundglied Stickstoff ein reines Nichtmetall ist, nehmen über Phosphor, Arsen und Antimon die metallischen Eigenschaften derart zu, daß Wismut uns schon als ausgesprochenes Metall entgegentritt.

Die Elemente der Stickstoffgruppe verhalten sich gegenüber elektropositiven Elementen (Wasserstoff und Metalle) *negativ dreiwertig*, gegenüber elektro-negativen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Chlor) *positiv dreiwertig* und *positiv fünfwertig*:



Die Beständigkeit der *Wasserstoffverbindungen* nimmt mit steigendem Atomgewicht ab: NH_3 ist sehr beständig, BiH_3 sehr zersetzlich.

Die Beständigkeit der Oxyde, Sulfide und Halogenide nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Die *Oxyde der dreiwertigen Stufe* sind bei den Anfangsgliedern Säureanhydride, beim Endglied basenbildend: N_2O_3 und P_2O_3 sind nur säurebildend; As_2O_3 und Sb_2O_3 zeigen schwach sauren und schwach basischen Charakter; Bi_2O_3 ist ausgesprochen basenbildend.

Die *Oxyde der fünfwertigen Stufe* (N_2O_5) sind nur Säureanhydride.

Die Stärke der Säuren nimmt vom Stickstoff bis zum Wismut sehr stark ab.

Das Anfangsglied der Reihe ist gasförmig (N); die übrigen Elemente sind fest.

[623] **Sechste Hauptgruppe: Die Sauerstoffgruppe.**
Die sechste Hauptgruppe umfaßt folgende Elemente:

Element	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur	Polonium
Symbol	O	S	Se	Te	Po
Atomgewicht	16,0	32,1	79,0	127,6	210,0

Die Elemente der Stickstoffgruppe verhalten sich -3 wertig, bzw. +dreiwertig und +fünfwertig. Mit steigendem Atomgewicht nehmen der Metallcharakter und die Beständigkeit der Oxyde, Sulfide und Halogene zu, während die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen abnimmt. Die Oxyde der fünfwertigen Stufe sind stets säurebildend; die Oxyde der dreiwertigen Stufe sind in den Anfangsgliedern schwach säurebildend, in den Endgliedern schwach basenbildend.

Die Elemente der Sauerstoffgruppe verhalten sich -zweiwertig, bzw. +zwei-, +vier- und +sechswertig. Mit steigendem Atomgewicht nehmen der Metallcharakter und die Affinität zu elektronegativen Elementen

Wiederum nimmt der *Metallcharakter* innerhalb der Gruppe mit steigendem Atomgewicht zu. Die Anfangsglieder (O und S) sind reine Nichtmetalle, während die Endglieder mehr metallischen Charakter haben.

Die Elemente der Sauerstoffgruppe verhalten sich gegenüber den elektropositiven Elementen (Wasserstoff und Metalle) stets *negativ zweiwertig*, gegenüber den elektronegativen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Chlor) *positiv zweiwertig, vierwertig und sechswertig*.

Die *Affinität zu elektropositiven Elementen* nimmt mit steigendem Atomgewicht ab, die *Affinität zu elektronegativen Elementen* hingegen zu. So nimmt z. B. die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen stark ab. (Das Grundelement Sauerstoff bildet das beständige H_2O = Wasser.)

Der *Säurecharakter* nimmt innerhalb der Gruppe stark ab. (Schwefelsäure gehört zu den sehr starken Säuren).

[624] Siebente Hauptgruppe: Die Halogensgruppe.
Die siebente Hauptgruppe umfaßt folgende Elemente:

Element	Fluor	Chlor	Brom	Jod	Astatin
Symbol	F	Cl	Br	J	At
Atomgewicht	19,0	35,5	79,9	126,9	~ 211

Die Elemente der Halogensgruppe sind ausgeprägte *Nichtmetalle*. Gegenüber Wasserstoff verhalten sie sich *einwertig* (HCl^I), gegenüber Sauerstoff hingegen bis *siebenwertig* (Cl_2O_7).

Die Affinität zu Wasserstoff ist bei den Anfangsgliedern, die zu Sauerstoff bei den Endgliedern am größten. Die allgemeine Reaktionsfähigkeit nimmt mit steigendem Atomgewicht ab; somit ist *Fluor das reaktionsfähigste Nichtmetall*.

Mit steigendem Atomgewicht wird der Aggregatzustand fester (F und Cl sind Gase, Brom ist flüssig, Jod und Astatin sind fest), die Farbe wird dunkler (F weißlich, Cl grüngelb, Br rotbraun, J schwarzviolett), der Metallcharakter nimmt zu (Jod ist metallglänzend).

Die Wasserstoffverbindungen der Halogene sind unterschiedene *Säuren* (HF die stärkste und HJ die schwächste Halogensäure).

Die Halogene *verbinden sich direkt mit Metallen zu Salzen* (Salzbildner).

zu, der Säurecharakter und die Affinität zu elektropositiven Elementen (H) hingegen ab.

Die Halogene sind ausgesprochene Nichtmetalle und verhalten sich -einwertig und +ein- bis +siebenwertig. F ist das reaktionsfähigste Nichtmetall. Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Affinität zu H ab, die Affinität zu O hingegen zu, der Aggregatzustand wird fester, die Farbe dunkler, und der Metallcharakter nimmt zu. Es sind ausgesprochene Säurebildner.

[625] **Achte Hauptgruppe: Die Edelgase.** Die achte Hauptgruppe umfaßt folgende Elemente:

Element	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Symbol	He	Ne	Ar	Kr	X	Rn
Atomgewicht	4,0	20,2	39,9	83,7	131,3	222,0

Die Edelgase sind *nullwertig*; sie bilden keine Verbindungen. Es sind farblose, geruchlose, *einatomige Gase*.

[626] **Die Wandlungen innerhalb der Perioden.** Werfen wir noch einmal einen Blick auf die periodischen Wandlungen der Eigenschaften! *Die erste Periode* ist zugleich die kürzeste des ganzen Systems. Sie beginnt mit dem *Neutron* (Nn), das bei der Beschießung von Atomkernen mit Heliumkernen entsteht. Das Neutron hat die Kernladung 0, besitzt kein Außenelektron und kann daher auch keine Verbindungen eingehen. Es ist chemisch inaktiv, ist also in die Gruppe der Edelgase einzureihen. Der *Wasserstoff* mit der Masse 1 (ein Proton; ein Außenelektron) leitet zum nächsten Edelgas, dem *Helium*, über. Das Helium hat mit zwei Außenelektronen die erste Elektronenschale gefüllt und stellt daher wiederum ein reaktionsunfähiges Edelgas dar. Das Helium leitet gleichzeitig *die zweite Periode* ein. Sie beginnt mit dem stark basenbildenden, einwertigen Leichtmetall *Lithium*, an das sich das weniger stark basenbildende, zweiwertige Leichtmetall *Beryllium* anschließt. Nunmehr setzt das schwach säurebildende dreiwertige *Bor* an, das zu dem säurebildenden, vierwertigen *Kohlenstoff* überleitet. Der Säurecharakter verstärkt sich nun innerhalb der Periode von Glied zu Glied mehr. Vom *Kohlenstoff*, der die schwache Kohlensäure bildet, gelangen wir über den *Stickstoff*, den Bildner der starken Salpetersäure, zum *Sauerstoff*, der mit dem Schwefel, dem Bildner der sehr starken Schwefelsäure, in einer Gruppe steht. Nunmehr schließt sich das reaktionsfähigste Nichtmetall, das einwertige *Fluor* an, das zu den ausgeprägtesten Säurebildnern, den Halogenen, gehört. Das Endglied der zweiten Periode ist das Edelgas *Neon*, bei dem die zweite Edelgasschale mit acht Außenelektronen voll besetzt ist. Es ist zugleich das Übergangsglied zur dritten Periode der Elemente.

Die Edelgase sind nullwertige, einatomige Gase.

Die erste Periode ist die kürzeste des Systems und umfaßt die Edelgase Neutron und Helium und zwischen beiden den Wasserstoff. Die zweite Periode beginnt mit den stärksten Basenbildnern, den einwertigen Leichtmetallen, und geht über zu den schwächeren Basenbildnern, wobei gleichzeitig die Wertigkeit ansteigt. Es folgen die schwächsten Säurebildner, die gleichzeitig Nichtmetalle sind. Im *Kohlenstoff* ist die höchste Wertigkeitsstufe (4) gegenüber Wasserstoff erreicht. Mit Abnahme der Wertigkeit (gegen H) steigt gleichzeitig der Säurecharakter bis zum Ende der Periode, zur Halogengruppe, an.

Warum erscheinen die Edelgase sowohl am Ende der einen als auch am Anfang der nächsten Periode? Die Edelgase sind die Übergangsglieder von einer Periode zur anderen. Es sind die Glieder, in denen wir im fortlaufenden Band der Elemente den trennenden Scherenschnitt vollzogen haben, um dann eine Periode tabellenmäßig unter die vorhergehende setzen zu können.

K. Zusammenfassung (79.–85. Kapitel)

79. Kapitel: Die Bleigruppe I: Das Blei

Blei kommt hauptsächlich als Bleiglanz PbS vor, der gleichzeitig geringe Mengen von Silberglanz enthält. Durch Röstreduktion wird das Erz auf Blei verarbeitet. Blei ist ein weiches, oberflächlich leicht oxydierendes Schwermetall, das durch die gebildete Oxydhaut vor chemischen Angriffen der Luft geschützt wird. Blei und die Bleiverbindungen sind gefährliche Giftstoffe; die meisten gewerblichen Vergiftungen sind schleichende Bleivergiftungen. Blei dient zur Herstellung von Wasserleitungsrohren, Laboratoriumsgeräten, Bleiplatten für Akkumulatoren, Kabelumhüllungen und zahlreichen Bleilegierungen (Letternmetall, Bleilagermetalle, Weichlot). Der Bleiakkumulator ist ein galvanisches Element, das zur Stromspeicherung dient.

80. Kapitel: Die Bleigruppe II: Die Bleiverbindungen — Das Zinn

Blei ist in seinen Verbindungen vorwiegend zweiwertig. Beim Erhitzen von Blei an der Luft entsteht Blei(2)oxyd = Bleiglätte PbO , das bei stärkerem Erhitzen in Mennige Pb_3O_4 übergeht. Durch Behandlung mit Salpetersäure kann aus Mennige Blei(4)oxyd PbO_2 gewonnen werden, das stark oxydierend wirkt. Blei wird durch Fällungen von weißem Bleichlorid, weißem Bleisulfat oder gelbem Bleichromat nachgewiesen. Bleiweiß und Chromgelb sind bekannte bleihaltige Malerfarben.

Zinn wird besonders als Zinnstein SnO_2 auf Malakka und einigen Inseln des Indomalaiischen Archipels sowie in Bolivien gewonnen. Durch Reduktion des Zinnsteins in Schachtöfen erhält man das Metall. Da Zinn bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist, dient es zur Herstellung von Weißblech, aus dessen Abfällen es durch Chlorentzinnung zurückgewonnen werden kann. Zinn ist in seinen Verbindungen zweiwertig und vierwertig.

81. Kapitel: Die leichten Gebrauchsmetalle I: Das Magnesium

Magnesium kommt als Magnesit MgCO_3 und als Dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ in der Natur vor; es bildet zahlreiche Doppelsalze in den Salzlagerstätten und findet sich im Meerwasser und in den Bitterwässern als Bittersalz MgSO_4 gelöst. Das silberweiße Leichtmetall wird durch Schmelzflußelektrolyse aus wasserfreiem,

geschmolzenem Magnesiumchlorid gewonnen und hat eine Dichte von $1,7 \text{ g/cm}^3$. Bei normaler Temperatur überzieht es sich an feuchter Luft mit einer schützenden Oxydhaut. Bei höherer Temperatur verbrennt es mit blendendweißem Lichte (Blitzlichtpulver). Wichtige Magnesiumlegierungen sind Elektron und Magnewin, die durch Beizen in einem Bad von Salpetersäure und Kaliumbichromat noch besonders oberflächenbeständig gemacht werden.

82. Kapitel: Die leichten Gebrauchsmetalle II: Das Aluminium

Aluminium findet sich in zahlreichen Silikaten und ist mit 7% am Aufbau der Erdkrinde beteiligt. Man gewinnt es in umständlichen Verfahren aus Bauxit durch Überführen in Natriumaluminat, aus dem Aluminiumhydrat und schließlich wasserfreie Tonerde Al_2O_3 gewonnen wird. Aus dem reinen Aluminiumoxyd entsteht durch Schmelzflußelektrolyse das silberweiße Metall mit der Dichte $2,7 \text{ g/cm}^3$. An der Luft überzieht sich Aluminium mit einer schützenden Oxydhaut, die durch anodische Oxydation (Eloxalverfahren) verstärkt werden kann. Aluminium wird als Desoxydationsmittel in der Eisenverhüttung und als Reduktionsmittel in der Aluminothermie verwendet. Zahlreiche Aluminiumlegierungen bilden wertvolle Werkstoffe.

Aluminiumhydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist amphoter; es bildet mit Säuren die Aluminiumsalze und mit Basen die Aluminate. Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wird zum Leimen von Papier, zum Gerben von Häuten und zur Herstellung des Doppelsalzes Alaun $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ verwendet.

83. Kapitel: Radioaktivität

Die Elemente mit hoher Kernladung (ab 84) sind radioaktiv und zerfallen selbsttätig unter Aussendung von α -Strahlen (= Heliumkernen), β -Strahlen (= Elektronen) und γ -Strahlen (= Röntgenstrahlen kleiner Wellenlänge) über zahlreiche Zwischenglieder zu inaktivem Blei. Der radioaktive Zerfall läßt sich mit gewöhnlichen Mitteln weder beschleunigen noch hemmen.

Durch Veränderung der Zahl der Kernprotonen kann man heute die Elemente ineinander umwandeln. Man erreicht dies, indem man Wasserstoffkerne oder Heliumkerne in den Kern des umzuwandelnden Atoms hinein- oder aus diesem herausschießt. Neuerdings kann man durch Neutronenbeschuß auch die schwersten Atomkerne zerschlagen und zahlreiche radioaktive Isotope der Elemente herstellen. Außerdem gelang die Herstellung der Transurane, deren Kernladungszahl 93 bis 96 beträgt.

84. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen I bis III (Leichtmetalle)

Erste Hauptgruppe: Alkalimetalle. Einwertige Leichtmetalle; stärkste Basenbildner. Große Affinität zu O. Die reaktionsfähigsten Metalle. Natrium, Kalium.

Zweite Hauptgruppe: Erdalkalimetalle. Zweiwertige Leichtmetalle; kräftige Basenbildner. Noch ziemlich große Affinität zu O und ziemlich ausgeprägtes Reaktionsvermögen. Letztes Glied radioaktiv. Magnesium, Kalzium, Radium.

Dritte Hauptgruppe: Erdmetalle. Dreiwertige Leichtmetalle; amphotere Elemente; Anfangsglied säurebildend. Bor, Aluminium.

85. Kapitel: Übersicht über die Hauptgruppen IV bis VIII

Vierte Hauptgruppe: Kohlenstoffgruppe und Bleigruppe.

Kohlenstoffgruppe: Vierwertige Nichtmetalle; schwache Säurebildner. Kohlenstoff, Silizium.

Bleigruppe: Zwei- und vierwertige Schwermetalle; amphoter. Zinn, Blei.

Fünfte Hauptgruppe: Stickstoffgruppe. Drei- und fünfwertige Nichtmetalle.

Anfangsglieder säurebildend (N, P). Bei den Endgliedern Übergang zu Basen- und Metallcharakter. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut.

Sechste Hauptgruppe: Sauerstoffgruppe. Zweiwertige Nichtmetalle; starke Säurebildner. Sauerstoff, Schwefel.

Siebente Hauptgruppe: Halogensgruppe. Einwertige Nichtmetalle; die reaktionsfähigsten Nichtmetalle und die stärksten Säurebildner; verbinden sich direkt mit Metallen. Fluor, Chlor, Brom, Jod.

Achte Hauptgruppe: Edelgase. Nullwertige, einatomige Gase; bilden keine Verbindungen. Helium, Neon, Argon.



DIE DEUTSCHE FERNSCHULE

LEHRBRIEFE FÜR FERN- UND SELBSTUNTERRICHT

VOLK UND WISSEN VERLAG · BERLIN/LEIPZIG

Überblick über die anorganische Chemie

86. Kapitel: Überblick über die einwertigen und zweiwertigen Nichtmetalle

Sonderanweisung für den Studiengang

Der 20. Chemie-Lehrbrief weicht in seiner Gliederung und in seinem Aufbau von den bisherigen Lehrbriefen ab; es fehlen die Arbeitsstufen B. Kurzfassung und K. Zusammenfassung. Der Text stellt eine Zusammenfassung des gesamten bisher behandelten Lehrstoffes dar und bringt darüber hinaus noch einige Erweiterungen stofflicher Art, welche den Gesamtüberblick abrunden.

In dieser Form gibt Ihnen der Lehrbrief 20 ein willkommenes Nachschlagewerk an die Hand, in dem Sie wichtige Einzelheiten schnell und sicher auffinden können und das Ihnen durch zahlreiche Hinweise auf die entsprechenden Lehrabschnitte und Versuche das Wiederholen des Lehrganges erleichtern wird.

Die Durcharbeitung des Lehrbriefes weicht daher von der bisher üblichen ab. Lesen Sie Satz für Satz! Arbeiten Sie jeden der angegebenen Hinweise wiederholend durch und machen Sie sich hierbei Notizen in Ihr Übungsheft! Versuchen Sie, nach dem Durcharbeiten eines jeden Lehrabschnittes eine Zusammenfassung aus dem Kopfe zu geben! Klären Sie auftauchende Fragen durch Wiederholung der entsprechenden früheren Kapitel! Die Bearbeitung des 20. Lehrbriefes dauert so zwar länger als die jedes der vorangegangenen Lehrbriefe, aber diese Art der Wiederholung festigt Ihr Wissen!

[627] **Rückblick auf die anorganische Chemie.** Nachdem wir im Periodensystem eine Gesamtschau der Elemente gewonnen haben, ist es unsere Aufgabe, mit Hilfe dieses Lehrbriefes die Elemente und die Verbindungen wiederholend in ihren Zusammenhängen zu erfassen und in ihren Unterschieden zu trennen. Die aus den einzelnen Versuchen und Lehrabschnitten gewonnenen Kenntnisse werden sich zum System der anorganischen Chemie zusammenschließen und damit zum sicheren Bestande unseres Wissens werden.

Die Chemie als Lehre von den Stoffen und den stofflichen Umwandlungen bespricht die Stoffe

- a) nach ihren Eigenschaften und
- b) nach ihren gegenseitigen Beziehungen.

Sie lernten, daß bei chemischen Vorgängen Stoffe scheinbar verschwinden, indem sie in anderen Stoffen aufgehen ([15] und [16]; Versuche 22 und 23), wobei

ihre Eigenschaften ausgelöscht werden. An ihre Stelle treten dann völlig neue Stoffe mit neuen Eigenschaften, denen man rein äußerlich ihre Zusammensetzung aus den Einzelbestandteilen nicht mehr ansehen kann. Bei analytischer Betrachtung [27] entdecken wir, daß die eine Gruppe von Stoffen nur aus je einer Atomart besteht, während eine zweite Gruppe von Stoffen jeweils aus verschiedenartigen Atomen zusammengesetzt ist. Stoffe, die aus nur einer Atomart bestehen, sind (im wesentlichen) die Grundstoffe oder Elemente [28], die wir in Nichtmetalle und Metalle einteilen [30]. Stoffe aus mehreren Atomarten sind die Verbindungen, die wir in anorganische und organische Verbindungen gliedern. Organische Verbindungen erkennen Sie meist daran, daß sie beim Verbrennen Kohlendioxyd und Wasser ergeben (Versuche 50 und 51); daneben treten häufig auch noch andere Verbrennungsprodukte auf. Beim Erhitzen unter Luftabschluß (Trockendestillation) verkohlen die organischen Verbindungen (Versuch 168).

Einteilung der Stoffe			
1. Grundstoffe (Elemente)		2. Verbindungen	
a) Nicht-metalle	b) Metalle	a) anorganische Verbindungen	b) organische Verbindungen
	ba) Leichtmetalle bb) Schwermetalle		

[628] **Chemische Vorgänge.** Bei den chemischen Vorgängen unterscheiden wir:

- a) die Synthesen = Vereinigungen mehrerer Stoffe zu einem neuen, komplizierter gebauten Stoff [45];
- b) die Analysen = Zerlegungen komplizierter gebauter Stoffe in einfacher gebaute Stoffe [27];
- c) die Umsetzungen zwischen mehreren Stoffen.

Synthesen, Analysen und gegenseitige Umsetzungen erfolgen nach streng gültigen, allgemeinen Naturgesetzen, welche die Erhaltung der Masse und der Energie sowie das Zahlenverhältnis bei den Umsetzungen klarlegen. Das Gesetz von der Erhaltung der Masse besagt, daß bei chemischen Umsetzungen Masse weder verschwinden noch neu entstehen kann [88]. Die Stoffe können sich nur mannigfaltig ineinander umwandeln. Der Chemiker kann nicht neue Materie schaffen, sondern nur mit der vorhandenen Materie arbeiten. Es bleibt bei allen chemischen Vorgängen die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer unverändert. Auch die Energie ist ihrer Menge nach konstant. Wir können nicht neue Energie schaffen, wir können nur die einzelnen Energieformen ineinander umwandeln [589].

Die Gase reagieren nach einfachen, ganzzahligen Raumverhältnissen miteinander [455]. Die Stoffe reagieren nach festen Gewichtsverhältnissen miteinander [90]. Verschiedene Gewichtsmengen eines Elementes, die sich mit der gleichen Gewichtsmenge eines anderen Elementes verbinden, stehen untereinander im Verhältnis kleiner, ganzer Zahlen [178]. Diese Grundgesetze beherrschen die gesamte Chemie.

[629] Der Wasserstoff. Das leichteste aller Elemente ist der Wasserstoff, ein einwertiges Nichtmetall.

Vorkommen: Wasserstoff findet sich hauptsächlich gebunden im Wasser und in vielen anderen Verbindungen; er ist in fast allen organischen Verbindungen enthalten.

Eigenschaften: Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas [83]. Bei 560° C entzündet er sich und verbrennt mit fahler, bläulicher, sehr heißer Flamme zu Wasser: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Bei erhöhter Temperatur vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 unter starker Temperatursteigerung (Knallgasexplosion [83]). Der Wasserstoff reagiert nicht nur mit dem freien Sauerstoff, sondern kann bei höherer Temperatur oder im Entstehungszustand vielen Sauerstoffverbindungen den gebundenen Sauerstoff entziehen, wobei er sich mit ihm zu Wasser vereinigt. Diesen Sauerstoffentzug bezeichnet man als Reduktion; Wasserstoff ist ein Reduktionsmittel [85].

Darstellung: Im Laboratorium stellt man Wasserstoff im Kippschen Apparat aus Zink und Schwefelsäure her [78]: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$. In der Technik wird der Wasserstoff gewonnen

- a) durch Elektrolyse von Wasser, das durch Alkali- oder Säurezusatz leitend gemacht wird [76];
- b) durch Reduktion des Wassers mit Hilfe von Kohlenstoff.

Hierbei wird Wasserdampf durch glühenden Koks geblasen, wobei der glühende Kohlenstoff als Reduktionsmittel den Sauerstoff des Wassers an sich reißt: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \longrightarrow \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\uparrow$. Das entstehende Gemenge von $\text{CO} + \text{H}_2$ bezeichnet man als Wassergas [267]. Man entzieht ihm das Kohlenmonoxyd durch Einwirkung von Wasser bei erhöhter Temperatur und bei Gegenwart eines Katalysators [270], wobei CO zu CO_2 oxydiert und das Wasser zu Wasserstoff reduziert wird: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow$. Das gebildete Kohlendioxyd löst sich unter Druck leicht in Wasser und wird mit diesem entfernt (Anwendung: Haber-Bosch-Verfahren [265 ff.]).

Verwendung: Wasserstoff dient als Heizgas zum autogenen Schweißen und Schneiden, wobei das Schneiden unter Sauerstoffüberschuß [58] und das Schweißen unter Wasserstoffüberschuß [84] erfolgt. Technisch wird der Wasserstoff in großem Ausmaße zur Anlagerung an wasserstoffarme Verbindungen gebraucht (Hydrierung), so z. B. zur Hydrierung von Kohle [376 ff.], Erdöl [389] und Teer [378] zu Benzin, zur Hydrierung von Kohlenmonoxyd zu Alkoholen, zur Hydrierung von Ölen zu festen Fetten (Fetthärtung) und ferner zur Ammoniak-synthese nach Haber-Bosch [265 ff.].

[630] Das Fluor. Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden die Gruppe der einwertigen Nichtmetalle (7. Gruppe des Periodensystems). Gegenüber dem Wasserstoff verhalten sie sich einwertig. Sie vereinigen sich mit Metallen direkt zu Salzen (Versuch 93); man nennt sie daher Halogene (Salzbildner). Wegen ihrer

ausgesprochen großen Affinität zu anderen Elementen findet man sie nirgends in der Natur in freiem Zustande, sondern nur gebunden in ihren Salzen.

Vorkommen: Vor allem im Flußspat CaF_2 .

Eigenschaften: Fluor ist ein grünlichgelbes Gas von durchdringendem Geruch; es ist das reaktionsfähigste aller Elemente. Mit Wasserstoff vereinigt es sich schon im Dunkeln zu Fluorwasserstoff: $\text{H}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{HF}$. Wegen seiner großen Affinität zu Wasserstoff entzieht das Fluor allen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff. So zersetzt es z. B. auch das Wasser:



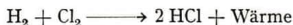
Darstellung: Die Darstellung des Fluors bereitet Schwierigkeiten; sie erfolgt durch Schmelzflußelektrolyse von wasserfreiem flüssigem Fluorwasserstoff.

Anwendung: Fluor ist so reaktionsfähig, daß es in der Praxis keine Anwendung finden kann.

[631] **Das Chlor.** Auch das Chlor gehört zu den reaktionsfähigsten Nichtmetallen.

Vorkommen: Besonders im Steinsalz NaCl , im Sylvit KCl und im Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Eigenschaften: Chlor ist ein gelbgrünes, stechend riechendes Gas [129], das die Schleimhäute stark ätzt und daher sehr giftig ist [125]. In Wasser löst es sich leicht zu Chlorwasser [120]. Es ist 2,5mal so schwer wie Luft [126]. Mit Wasserstoff reagiert es bei Belichtung oder lokaler Erhitzung unter starker Temperatursteigerung (Chlorknallgasexplosion):

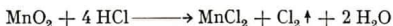


Bei Gegenwart von Wasser wirkt Chlor stark oxydierend, indem es den Wasserstoff an sich reißt und Sauerstoff im Entstehungszustande freimacht:

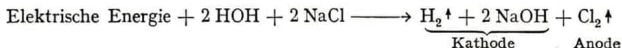


(Chlorbleiche; Desinfektionswirkung [130]).

Darstellung: Im Laboratorium stellt man Chlor durch Oxydation von Chlorwasserstoff, z. B. durch Erhitzen von Salzsäure mit Braunstein MnO_2 dar:



Braunstein wirkt als Oxydationsmittel und oxydiert den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser, wobei Chlor in Freiheit gesetzt wird. – In der Technik stellt man Chlor hauptsächlich durch Elektrolyse von Kochsalzlösung dar ([116]; Abb. 49):



Anwendung: Man verwendet die Bleichwirkung des Chlors zum Bleichen von Leinen [127], von Baumwollgewebe und Zellulose. Nach der Bleiche müssen die Gewebe und Fasern durch gründliches Waschen oder durch Behandlung mit Antichlor (= Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [661]) von zurückgebliebenen Chlorresten befreit werden, welche nachträglich die Fasern zerstören würden. Heute wird vielfach die Chlorbleiche durch die Bleiche mit Wasserstoffperoxyd H_2O_2 ersetzt. Die desinfizierende Wirkung des Chlors nutzt man zum Sterilisieren von Trinkwasser (Chlorierung [75]) und zur Desinfektion von Badewasser in öffentlichen Hallenbädern aus. Auch Abwässer werden gechlort, um Fäulnisstoffe und üble Geruchsstoffe chemisch zu binden.

[632] **Brom und Jod.** Brom und Jod zeigen im wesentlichen die gleichen Reaktionen wie das Chlor, doch verlaufen die chemischen Umsetzungen wesentlich langsamer und weniger kräftig. Die Reaktionsfähigkeit nimmt also in der Gruppe der Halogene vom Fluor über das Chlor zum Brom und Jod deutlich ab.

B r o m

Vorkommen: Vor allem in Bromsalzen, die im Meerwasser gelöst sind. Sie haben sich in den Kalischichten der Salzlager niedergeschlagen.

Eigenschaften: Neben dem Quecksilber ist Brom das einzige Element, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Die Flüssigkeit ist tiefbraun gefärbt und entwickelt giftige rotbraune Dämpfe.

Darstellung: Man gewinnt das Brom aus Bromcarnallit $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der in größeren Mengen in den Endlaugen (Mutterlaugen) der Kalisalze bei der Kaliumchloridgewinnung zurückbleibt [111]. Man läßt die bromhaltige Endlauge in Rieseltürmen langsam herabrieseln und schickt ihr einen Chlorstrom entgegen: $\text{MgBr}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Br}_2$. Das chemisch reaktionsfähigere Chlor treibt das Brom aus seinen Verbindungen aus.

Anwendung: Technisch braucht man das Brom zur Herstellung von Bromsalzen für die Medizin und die Photographie.

J o d

Vorkommen: Vor allem in den Jodsalzen des Meerwassers. Besonders jodreich sind die Tange des Meeres und die Mutterlaugen des Chilesalpeters.

Eigenschaften: Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und bildet grauschwarze, metallglänzende Schuppen. Bei 113°C schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und siedet bei 185°C unter Ausbildung violetter Joddämpfe. Bei allmählicher Erwärmung sublimiert das Jod, ehe es schmilzt (Anwendung: Reinigung des Jods). Es reagiert noch weniger kräftig als das Brom und löst sich nur in geringen Mengen im Wasser.

Darstellung: Durch Auslaugung der Asche von Tangen oder aus der Mutterlauge des Chilesalpeters.

Anwendung: Technisch wird Jod zur Herstellung von Jodtinktur und Jodverbindungen für die Medizin und zur Darstellung von Silberjodid für die Photographie verwendet.

[633] **Die Sauerstoffgruppe und der Sauerstoff.** Die Sauerstoffgruppe (6. Hauptgruppe des Periodensystems) enthält von bekannteren Elementen nur den Sauerstoff und den Schwefel. Beide verhalten sich gegenüber Wasserstoff und anderen elektropositiven Elementen zweiwertig; gegenüber elektronegativen Elementen verhält sich Schwefel zwei-, vier- und sechswertig. Die Allgemeinaffinität beider Elemente ist wesentlich geringer als diejenige der Halogene. Hieraus erklärt sich auch, daß beide elementar vorkommen.

Sauerstoff

Eigenschaften: Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas [49]. Bei erhöhter Temperatur verbindet sich der Sauerstoff mit zahlreichen Stoffen unter Licht- und Wärmeentwicklung. Diese Erscheinung nennt man Verbrennung [51]. Chemisch sind die Verbrennungen schnell ablaufende Oxydationsvorgänge. Bei normaler Temperatur laufen zahlreiche Oxydationen ohne ausgesprochene Licht- und Wärmeentwicklung ab. Zu diesen „stillen Verbrennungen“ gehört das Rosten des Eisens [560], das Anlaufen von Metallen (Versuch 38), das Vermodern und Verwesen tierischer und pflanzlicher Substanzen (Abb. 24) und die Atmung von Mensch, Tier und Pflanze [55]. Die Endprodukte der Oxydationen sind die Oxyde [27]. Die Metalloxyde sind meist basenbildende Oxyde [210], die Nichtmetalloxyde hingegen säurebildende [154].

Darstellung: Im Laboratorium stellt man Sauerstoff im kleinen durch Spaltung sauerstoffreicher Verbindungen beim Erhitzen dar [48], z. B. durch Erhitzen von Salpeter oder von Kaliumchlorat: $2 \text{KClO}_3 \xrightarrow{\text{erhitzen}} 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2 \uparrow$; dies geschieht am besten unter Zusatz von etwas Braunstein als Katalysator. Technisch gewinnt man den Sauerstoff durch Elektrolyse des Wassers [76]: $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$, oder durch fraktionierte Destillation verflüssigter Luft [57].

Nachweis des Sauerstoffs: Ein glimmender Span flammt im Sauerstoffstrom hell auf [48].

Anwendung: Sauerstoff dient zur künstlichen Atmung. Die Intensivierung der Verbrennungserscheinungen in reinem O wird beim autogenen Schweißen und Schneiden ausgenutzt, indem man mit Hilfe des Sauerstoffs heiße Stichflammen erzeugt ([58] und [84]).

[634] **Der Schwefel.** Obwohl Sauerstoff und Schwefel in der gleichen Gruppe des Periodensystems stehen, zeigt doch der Schwefel gegenüber dem Sauerstoff viele Besonderheiten.

Vorkommen: Elementar findet sich der Schwefel häufig in vulkanischen Gegenden. Seine Hauptlagerstätten befinden sich in den USA (Texas und Louisiana), in Italien und Japan [138]; ferner kommt er gebunden in den sulfidischen Erzen (Kiese, Glanze, Blenden; [169] bis [175]) und in den Salzen der Schwefelsäure vor, die zum Teil weit verbreitet sind (Gips; [187] bis [195]). Er ist ein wesentlicher Bestandteil der Eiweißstoffe.

Eigenschaften: Wir kennen verschiedene Modifikationen des Schwefels, die sich durch ihre Molekülgröße unterscheiden [135]. Der gewöhnliche Schwefel ist

gelb, spröde, fest, geruch- und geschmacklos und löst sich in Schwefelkohlenstoff auf [136]. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt er mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd [137]. Bei mäßig erhöhter Temperatur verbindet er sich mit vielen Metallen zu Schwefel-Metall-Verbindungen, die man Sulfide nennt [137].

Gewinnung: Auf Sizilien gewinnt man den Schwefel meist durch Ausschmelzen aus dem Gestein in meilerartigen Haufen. Durch Destillation in gußeisernen Retorten wird der Rohschwefel gereinigt; teils verdichten sich die Schwefeldämpfe als feines Schwefelpulver (Schwefelblume), teils entsteht flüssiger Schwefel, der in Holzformen gegossen wird (Stangenschwefel [139]). In Nordamerika erbohrt man den Schwefel durch Niedertreiben von Bohrlöchern und schmilzt ihn aus dem Gestein mit überhitztem Wasserdampf aus (Abb. 55).

In Deutschland gewinnt man den Schwefel durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs (unter Mitwirkung von Katalysatoren), der im Gaswerk [364] dem Rohgas entzogen wird: $3 \text{H}_2\text{S} + 3 (\text{O}) \xrightarrow[\text{Katalysator}]{\text{Katalysator}} 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S} \downarrow$. Dem Schwefeldioxyd der Röstgase [179] und der Konvertergase ([547] und [568]) entzieht man den Sauerstoff durch Einblasen der Gase in glühende Kohlen, wobei das Schwefeldioxyd zu Schwefeldämpfen reduziert wird: $\text{SO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow$.

Nachweis: Schwefel läßt sich leicht daran erkennen, daß er in der Hitze durch Luftsauerstoff zu dem stechend riechenden Schwefeldioxyd oxydiert wird [137].

Anwendung: Technisch verwendet man den Schwefel zur Vulkanisation des Kautschuks [140] und zum Ausschwefeln von Weinfässern usw.; das beim Abbrennen von Schwefelfäden sich bildende Schwefeldioxyd wirkt keimtötend und damit desinfizierend [145].

87. Kapitel: Überblick über die dreiwertigen und vierwertigen Nichtmetalle

[635] **Die Elemente der Stickstoffgruppe – Der Stickstoff.** Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut sind die Elemente der Stickstoffgruppe (5. Gruppe im Periodensystem). Gegenüber positiven Elementen (Wasserstoff und Metallen) sind diese Elemente dreiwertig, gegenüber elektronegativen Elementen hingegen drei- bis fünfwertig. Die Anfangsglieder Stickstoff und Phosphor sind reine Nichtmetalle, während beim Arsen und Antimon der metallische Charakter überwiegt und Wismut bereits ein ausgesprochenes Metall ist.

Stickstoff

Vorkommen: Stickstoff findet sich in freiem Zustande zu 78 Vol.% in der Luft [45], in gebundenem Zustande in den Nitraten (Salpeter [242]) und in den Eiweißstoffen.

Eigenschaften: Stickstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas [228]. Er brennt nicht und unterhält auch die Verbrennung nicht; Lebewesen

ersticken im N_2 -Gas. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Stickstoff sehr reaktionsträge, da die beiden im Stickstoffmolekül vereinigten N-Atome sehr fest aneinandergelagert sind. Erst bei hoher Temperatur vereinigt sich N mit anderen Elementen.

Darstellung: Man gewinnt den Stickstoff technisch durch fraktionierte Verdampfung flüssiger Luft, wobei zuerst das Stickstoffgas entweicht, das einen niedrigeren Siedepunkt als Sauerstoff hat [57].

Anwendung: Das Stickstoffgas dient technisch zur Haber-Bosch-Ammoniak-synthese [265 ff.]: $N_2 + 3 H_2 \xrightarrow{\text{Katalysator}} 2 NH_3 \uparrow$.

[636] **Der Phosphor.** Der Phosphor bildet, wie der Schwefel, mehrere Modifikationen aus [289].

Vorkommen: Phosphor kommt nur in gebundenem Zustande vor [282], und zwar vor allem in den Kalziumsalzen der Phosphorsäure [294]. Wir kennen große Vorkommen von Phosphorit und Apatit; diese sind Mineralien auf der Grundlage des Trikalziumphosphats $Ca_3(PO_4)_2$. Die lothringischen Eisenerze (Minette; [535], 1c) und die nordschwedischen Eisenerze (Magnetit; [535], 1a) weisen einen beachtlichen Phosphorgehalt auf. Weiterhin findet sich Phosphor in den Eiweißstoffen und in den Zähnen und Knochen der Wirbeltiere (Trikalziumphosphat). Reich an Phosphorverbindungen sind auch die Abfallprodukte des tierischen Stoffwechsels [298]. Die Guanolager Chiles [262] und der Südsee sind Kotablagerungen von Seevögeln; sie bestehen hauptsächlich aus Kalziumphosphat und aus harnsauren Salzen.

Eigenschaften: Man unterscheidet den gelben (weißen) und den roten Phosphor. Der gelbe Phosphor bildet gelblichweiße, durchscheinende, wachsweiche Massen [283]. Er ist sehr giftig [284], schmilzt bei $44^\circ C$ und siedet bei $290^\circ C$. In Wasser löst er sich nur spurenweise, in Schwefelkohlenstoff hingegen leicht [286]. Er hat das Bestreben, in die stabilere Form des roten Phosphors überzugehen [288]. Bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Umwandlung nur sehr langsam vor sich, bei höherer Temperatur hingegen rasch. Der gelbe Phosphor ist chemisch sehr reaktionsfähig [285]. In fein verteiltem Zustande entzündet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur [286], bei $50^\circ C$ auch in kompakten Massen, und verbrennt zu Phosphorpentoxyd: $4 P + 5 O_2 \longrightarrow 2 P_2O_5 + \text{Wärme}$ [287]. Man bewahrt den gelben Phosphor unter Wasser auf. Er erzeugt auf der Haut gefährliche, schwer heilende Brandwunden [284]. Im Dunkeln leuchtet er durch allmähliche Oxydation [285]. An feuchter Luft raucht er; hierbei können wir Ozongeruch wahrnehmen; das sich bildende Phosphorpentoxyd zerfließt allmählich.

Der rote Phosphor ist ein dunkelrotes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist [290]. Er ist viel weniger reaktionsfähig als der gelbe Phosphor und entzündet sich erst oberhalb $200^\circ C$. Er ist ungiftig und leuchtet auch nicht im Dunkeln.

Darstellung: Der gelbe Phosphor wird durch Erhitzen eines Gemisches von Kalziumphosphat (Phosphorit), Quarzsand und Koks im elektrischen Ofen bei etwa

1400° C gewonnen. Da die Kieselsäure weniger flüchtig als die Phosphorsäure ist, setzt sie diese in Freiheit. Es entsteht Phosphorpentoxyd, das durch Kohlenstoff zu Phosphor reduziert wird. Roter Phosphor entsteht beim Erhitzen von gelbem Phosphor unter Luftabschluß auf 250° C.

Anwendung: Der rote Phosphor ist der Zündstoff für die Zündholzindustrie. In einer Mischung mit Glaspulver bildet er die Reibfläche der Zündholzschachteln. Die Zündkuppe des Zündholzes besteht aus Kaliumchlorat und Antimonsulfid; sie fängt beim Reiben an der Zündfläche Feuer [296].

[637] Arsen, Antimon und Wismut. Arsen (As) und Antimon (Sb) sind typische Übergangselemente zwischen den Nichtmetallen und den Metallen. Beide treten teils mit nichtmetallischem, teils mit metallischem Charakter auf, während das Wismut (Bi) bereits ein ausgesprochenes Metall ist. So zeigt sich innerhalb der Stickstoffgruppe mit steigendem Atomgewicht der typische Übergang von nichtmetallischen zu metallischen Eigenschaften.

A r s e n

Vorkommen: Arsen kommt gediegen als Scherbenkobalt vor, ferner gebunden als Sulfid (Realgar = As_4S_4 ; Auripigment = As_2S_3). Arsen bildet zahlreiche gemischte Sulfide aus, so z. B. den Arsenkies FeAsS , den Glanzkobalt CoAsS und den Arsennickelkies NiAsS [306].

Eigenschaften: Die beständige Modifikation des Arsens ist die graue metallische Form [308]. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt Arsen mit bläulicher Flamme zu weißem Arsentrioxyd As_2O_3 [309], wobei sich ein starker Knoblauchgeruch verbreitet. Arsen gehört zu den starken Giften [311].

Darstellung: Man gewinnt das Arsen durch Erhitzen von Arsenkies unter Luftabschluß [307]. Das Arsen sublimiert und wird in einer kalten Vorlage verdichtet: $\text{FeAsS} \longrightarrow \text{FeS} + \text{As}$. Ferner kann man Arsen durch Reduktion von As_2O_3 darstellen.

Anwendung: Arsen und Arsenverbindungen werden zu Fliegengiften verarbeitet [311]. Bleischrot erhält einen Arsenzusatz, der das Blei formbeständig und härter macht.

A n t i m o n kommt in der Natur hauptsächlich in Form von Sulfiden vor, so besonders als Grauspießglanz Sb_2S_3 . Es ist ein wichtiger Legierungsbestandteil (Hartblei, Letternmetall).

W i s m u t, das sowohl gediegen als auch in Form seines Sulfids und seines Oxyds vorkommt, ist nur in geringen Mengen vorhanden. Es ist ein rötlichweißes Schwermetall, das einen Legierungszusatz zu leicht schmelzenden Legierungen bildet (Woodmetall, Rosemetall u. a.).

[638] Die Kohlenstoffgruppe – Der Kohlenstoff. Zur Kohlenstoffgruppe gehören die Elemente Kohlenstoff und Silizium, die im wesentlichen vierwertig auftreten.

Vorkommen: Der Kohlenstoff findet sich sowohl frei als kristallisierter Diamant ([320] und [321]) und Graphit [317] als auch gebunden im Kohlendioxyd der

Luft (0,03 Vol. %; [45]) und in den kohlen-sauren Salzen, den Karbonaten [348]. Der Kohlenstoff ist der wesentlichste Bestandteil aller organischen Verbindungen [312]. Da die Zahl der organischen Verbindungen ($\sim 300\,000$) die Zahl der Verbindungen aller übrigen Elemente ($\sim 60\,000$) wesentlich übersteigt, trennt man die Kohlenstoffchemie als „organische Chemie“ von der „anorganischen Chemie“ der übrigen Elemente ab. Kohlenstoffatome schließen sich in den organischen Verbindungen zu Kohlenstoffketten und Kohlenstoffringen zusammen. Als Produkte der Inkohlung urweltlicher Pflanzen [323] treten uns die Kohlen entgegen, als Zersetzungsprodukte urweltlicher tierischer Organismen die Erdöle [383].

Eigenschaften: Kohlenstoff leitet den elektrischen Strom [314]. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Kohlenstoff sehr beständig und reagiert träge. Bei höherer Temperatur bildet er zwei Oxyde ([314] und [353]), das Kohlenmonoxyd CO und das Kohlendioxyd CO₂. In der Hitze des elektrischen Lichtbogens vereinigt er sich mit Wasserstoff zu Azetylen C₂H₂, mit Stickstoff zu Zyan (CN)₂, und beim Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen bildet sich Schwefelkohlenstoff CS₂.

Bildung: Kohlenstoff entsteht beim Erhitzen organischer Stoffe unter Luftabschluß (Trockendestillation [312]). Aus kohlenstoffhaltigem geschmolzenem Roheisen scheidet er sich beim Erkalten als Graphit aus (Graues Roheisen – [542]), bei der Entgasung der Kohle als Retortengraphit [361].

Anwendung: Die technische Verwendung des Kohlenstoffes ist mannigfaltig. Diamant ist ein wertvoller Schmuckstein [320]. Als härtester Stoff dient er zum Glasschneiden und Gesteinsbohren [321]. Der Graphit findet wegen seiner Weichheit und wegen seines schwarzen Striches in der Bleistiftfabrikation Verwendung [318]. Er dient als Schmiermittel (fettige Kristallschuppen) und zur Herstellung feuerfester Tiegel [317]. Kohlenstoff ist ein vielverwendetes Reduktionsmittel (Hochofen [541]). Die künstlich hergestellten Aktivkohlen [315] dienen als Filterkohlen (Abb. 78), als Entfärbungsmittel (Versuch 170), zur Rückgewinnung von Dämpfen (Benzin) und zur Reinigung von Flüssigkeiten (Trinkwasser [75]).

[639] **Das Silizium.** Si ist nach dem Sauerstoff das weitestverbreitete Element; es bildet 25% der uns zugänglichen Teile der Erdrinde [393].

Vorkommen: Si kommt nur gebunden im Siliziumdioxyd (Quarz, Sand) SiO₂ und in den kieselsauren Salzen vor.

Eigenschaften: Silizium leitet, wie der Kohlenstoff, den elektrischen Strom. An der Luft verbrennt Si nur bei sehr hoher Temperatur zu SiO₂. Silizium ist in Säuren praktisch unlöslich, doch löst es sich unter Wasserstoffentwicklung in heißen Laugen auf, wobei Silikate entstehen [396]:



Darstellung: Technisch erhält man das Silizium durch Reduktion von Quarz SiO₂ mit Kohle im elektrischen Ofen: SiO₂ + 2 C $\longrightarrow$ Si + 2 CO $\uparrow$.

Anwendung: Siliziumgehalt ($> 13\%$ Si) macht Eisen und Stahl säurebeständig, aber gleichzeitig auch spröde (Bau chemischer Apparate). – Siliziumbronze enthält 1–2% Si; sie ist besonders hart und widerstandsfähig und dient zur Herstellung von Oberleitungsdrähten und Schleifkontakten für Straßenbahnen.

[640] **Das Bor.** Noch ein Element müssen wir an dieser Stelle besprechen, das Bor (B). Obgleich es in die Gruppe der dreiwertigen Leichtmetalle (3. Elementengruppe) gehört, hat es doch rein säurebildende Eigenschaften.

Vorkommen: Bor findet sich nur in gebundenem Zustande in der Borsäure H_3BO_3 und in den Boraten.

Eigenschaften: Bor ist schwarzgrau und nach dem kristallisierten Kohlenstoff in Form des Diamanten das härteste aller Elemente. Chemisch ist Bor sehr beständig und setzt sich erst bei höheren Temperaturen mit anderen Stoffen um. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Bor zu Bortrioxyd B_2O_3 .

Darstellung: Bor entsteht als braunes Pulver durch Reduktion von Bortrioxyd mit metallischem Natrium oder Magnesium: $B_2O_3 + 3 Mg \longrightarrow 2 B + 3 MgO$.

Anwendung: Borkarbid-Kristalle sind so hart, daß sie selbst Diamanten ritzen; daher verwendet man B_4C zum Schneiden und Bohren harter Gesteine. – Perborate sind in Waschmitteln, in Bleichmitteln (für Haare) und in Zahnpasten enthalten. – Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ wird in Wäschereien, zur Herstellung leichtschmelzender Glasuren (Steingut- und Porzellanwaren; Emaille-Überzug auf Blechgeschirr), zur Herstellung optischer Gläser und des Jenaer Geräteglases und zum Löten (Beseitigung der Oxydhäute auf Metallen) gebraucht.

88. Kapitel: Die Nichtmetall-Wasserstoff-Verbindungen und ihre Salze

[641] **Chlorwasserstoff HCl.** Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das an der Luft raucht (Ausbildung von Salzsäuretröpfchen [119]). Es entsteht beim Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure (Versuch 81) und löst sich sehr leicht in Wasser (Versuch 85). Die wässrige Lösung ist die Salzsäure [118].

Die Salzsäure ist stark dissoziiert [487], sie gehört zu den starken Säuren. Eine bei $15^\circ C$ an Chlorwasserstoff gesättigte Lösung enthält 42,7% HCl in 100 Gewichtsteilen Lösung. Die „konzentrierte“ Salzsäure des Handels enthält etwa 38% HCl [123]; sie raucht stark an der Luft (Versuch 84). Salzsäure findet sich in geringen Mengen im Magensaft (zur Eiweißverdauung mit Hilfe des Pepsins). Sie dient zur Herstellung von Chlor (Elektrolyse [122]) und von Chloriden. Man verwendet sie zum Beizen von Metallen und im Haushalt als Reinigungsmittel (löst Kesselsteinansatz [437]). Königswasser ist eine Säuremischung aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure und drei Teilen konzentrierter Salzsäure; sie löst fast alle Metalle, sogar das Gold auf [240]. Die Salze der Salzsäure sind die Chloride [132].

[642] **Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff.** Beim Zersetzen von Bromsalzen mit Säuren entsteht der Bromwasserstoff HBr. Es ist ein farb-

loses Gas mit stechendem Geruch; seine Salze sind die Bromide. Jod bildet entsprechend Jodwasserstoff HJ und dieser als Salze die Jodide. Von besonderer Bedeutung ist der Fluorwasserstoff (= Flußsäure) HF, der durch Erhitzen von gemahlenem Flußspat CaF_2 mit Schwefelsäure entsteht. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich sehr leicht in Wasser löst und äußerst giftig ist. HF löst fast alle Metalle auf und greift außerdem das Glas an. Die Salze des Fluorwasserstoffs heißen Fluoride und sind ebenfalls giftig. Flußsäure dient zum Ätzen von Glas und Porzellan, da sie als einzige Säure die Silikate auflöst.

[643] **Der Schwefelwasserstoff.** Bei der Einwirkung starker Säuren auf Sulfide entwickelt sich Schwefelwasserstoff H_2S (Versuch 101, [141]). Man stellt ihn im Laboratorium aus Salzsäure und Schwefeleisen im Kippischen Apparat her. In der Natur bildet er sich bei der Fäulnis von Eiweißstoffen und kommt in den Schwefelwässern (Aachen) vor, in die er durch Reduktion von Gips gerät. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas, das sehr giftig ist, weil es die roten Blutkörperchen zersetzt [142]. In Wasser löst er sich (Schwefelwasserstoffwasser [143]). In der chemischen Analyse dient er zur Trennung gelöster Metalle. Die natürlichen Schwefelwässer (Aachen) finden als Heilwässer Verwendung. Die Salze des Schwefelwasserstoffs sind die Sulfide [169]. Entsprechend dem Besitz von zwei Wasserstoffatomen im Molekül bildet der Schwefelwasserstoff auch zwei Reihen von Salzen aus [350]. Der Schwefelwasserstoff gehört zu den schwachen Säuren [487].

[644] **Die Blausäure HCN.** Zyanwasserstoff oder Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 26°C siedet; sie ist äußerst giftig und gehört zu den sehr schwachen Säuren [487]. Ihre Salze sind die Zyanide, aus denen HCN durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Aber auch die schwache Kohlensäure der Luft macht aus den Zyaniden Blausäure frei.

[645] **Natriumchlorid und Kaliumchlorid.** Das Natriumchlorid NaCl ist das bekannteste aller Chloride. Man findet es in großer Menge als Steinsalz ([102]; Abb. 43); gelöst kommt es zu 2,7% im Meerwasser vor [106], ferner in den Solewässern [105] und im Blute. Man gewinnt es durch Auflösen von Steinsalz und Eindampfen der Lösung [108]. Natriumchlorid kristallisiert würfelförmig [10]; in 100 g Wasser lösen sich 36 g NaCl auf. Großtechnisch dient es zur Gewinnung von Chlor, Wasserstoff und Natronlauge [116], zur Darstellung von Natriumsulfat [118], Salzsäure [118] und Natriumkarbonat [428], als Speisesalz für Mensch und Tier [113], zur Konservierung von Lebensmitteln (Salzheringe, Sauerkraut), zur Bereitung von Kältemischungen und zum Auftauen von Eis (Viehsalz). Kaliumchlorid KCl findet sich als Sylvin in den Staßfurter Salzlagern [112] und bildet eine Anzahl Doppelsalze aus, so z. B. den Carnallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und den Kainit $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kaliumchlorid kristallisiert ebenso wie Natriumchlorid würfelförmig und löst sich besonders leicht im Wasser [112]. Die Abraumsalze werden auf Kalidüngemittel für die Landwirtschaft verarbeitet [304]; außerdem dienen sie zur Darstellung anderer Kalisalze, zur Gewinnung von Kalilauge und Kaliummetall durch Schmelzflußelektrolyse [598].

[646] **Andere Chloride.** Das *Ammoniumchlorid* NH_4Cl ist unter dem Namen *Salmiak* bekannt. Man erhält es technisch durch Vereinigung von Ammoniak und Salzsäure [258] ($\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$) oder als Nebenprodukt im Ammoniaksoda-Verfahren ([427] bis [429]) und auch im Gaswerk durch Auflösung von Ammoniakgas in Wasser und Sättigen des entstandenen Ammoniumhydroxyds mit Salzsäure [363]. Salmiak ist in Wasser leicht löslich; er sublimiert beim Erhitzen. Man verwendet das Ammoniumchlorid beim Löten von Metallen als Lötstein, zur Herstellung von Trockenelementen [563], für Kältemischungen und medizinisch als schleimlösendes Mittel (Salmiakpastillen).

Kalziumchlorid CaCl_2 entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf Kalk. Es ist sehr hygroskopisch und wird im Laboratorium als Trockenmittel verwendet (Trockenröhre, Trockenturm; [183]).

Magnesiumchlorid MgCl_2 ist ein Bestandteil des Carnallits $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [597] in den Kalisalzlagern. Man stellt es durch Eindampfen der Endlaugen bei der Kaliumchloridgewinnung her. An der Luft ist es stark hygroskopisch. Wenn es im Speisesalz enthalten ist, bewirkt es daher das Feuchtwerden und Zusammenklumpen des Salzes [132]. Durch Schmelzelektrolyse des wasserfreien Chlorides gewinnt man das Leichtmetall Magnesium [598].

Eisen(3)chlorid FeCl_3 ist ein braunrotes Salz [556], das an feuchter Luft stark hygroskopisch ist und zerfließt. Es dient als Beize in der Färberei und zur Herstellung von Berliner Blau. Es ist der wirksame Bestandteil der blutstillenden Watte, die das Blut zum Gerinnen bringt.

Kobalt(2)chlorid $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet rote, wasserlösliche Kristalle. Es ist der wirksame Bestandteil der sogenannten sympathetischen Tinte. Die leicht rot getönte, verdünnte Lösung dient hierbei als Tintenflüssigkeit und trocknet fast unsichtbar auf dem Papiere auf. Beim Erwärmen der Schriftzüge werden diese blau sichtbar, weil das wasserfreie Kobalt(2)chlorid blau gefärbt ist.

Silberchlorid AgCl fällt man aus Silbersalzlösungen durch Salzsäure aus. Allgemein dient Silbernitratlösung als Reagens auf Chlor-Ionen [249], weil sie mit diesen weiße, käsige Fällungen von Silberchlorid ergibt. Chlorsilber ist einer der lichtempfindlichen Bestandteile [576] photographischer Platten und Papiere (besonders Gaslichtpapiere).

[647] **Bromide und Jodide.** Kaliumbromid, ein weißes, wasserlösliches Salz, wird medizinisch als Nervenberuhigungsmittel und in der Photographie zur Herstellung des lichtempfindlichen Silberbromids verwendet [577]. Die gleichen Anwendungsgebiete findet das wasserlösliche Kaliumjodid. Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid sind unlösliche Halogenverbindungen. Sie sind die lichtempfindlichen Bestandteile photographischer Filme, Platten und Papiere. Beim Einwirken von Licht und durch nachfolgende Reduktionswirkung des photographischen Entwicklers werden ihre Moleküle unter Abscheidung von schwarzem, metallischem Silber zerstört [578].

[648] **Die Sulfide.** Kalziumsulfid CaS , Strontiumsulfid und Bariumsulfid erhalten durch starkes Glühen mit Spuren eines Schwermetallsalzes die Eigen-

schaft, nach intensiver Belichtung längere Zeit im Dunkeln nachzuleuchten. Sie ergeben billige Leuchtfarben für die Zifferblätter unserer Uhren. Ein Zusatz von Mesothorium regt Zinksulfid durch die ausgesandten unsichtbaren Radiumstrahlen zu gleichmäßigem Leuchten an. Es entsteht eine Leuchtfarbe, die auch ohne vorherige Beleuchtung jahrelang gleichmäßig strahlt.

Die *Schwermetallsulfide* gehören zu unseren wichtigsten Erzen ([170] bis [175]). Man bezeichnet sie bergmännisch als Glanze, Kiese und Blenden. Durch Rösten und nachfolgende Reduktion der entstehenden Metalloxyde werden die Schwermetalle aus ihnen gewonnen [179]. Das SO_2 -haltige Röstgas gelangt in den Kontaktofen, wird mit O zu Schwefeltrioxyd oxydiert und mit Wasser zu Schwefelsäure umgesetzt [180].

Das *Zinksulfid* ZnS ist als Zinkblende weit verbreitet, besonders in Mischung mit Bleiglanz [171]. Zinksulfid bildet zusammen mit Bariumsulfat BaSO_4 die weiße Anstrichfarbe Lithopone [191]. *Kadmiumsulfid* CdS ist als gelbe Malerfarbe (Kadmiumgelb) bekannt und dient zur Färbung von Papier, Glas und Porzellan.

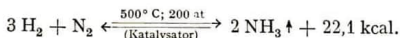
Zinn(2)sulfid bildet goldgelbe, glänzende Blättchen; man verwendet es als „unechtes Gold“ zum Bronzieren von Gips, Holz und anderen Werkstoffen.

Bleisulfid PbS ist der bekannte Bleiglanz [170], welcher dunkel metallisch glänzt und unser wichtigstes Bleierz darstellt. Meist ist er silberhaltig [172]. Das Eisen bildet zwei Sulfide aus, FeS und FeS_2 [174]. Das *Schwefeleisen* FeS wird im Laboratorium zur Bereitung von Schwefelwasserstoff im Kippischen Apparat verwendet [141]. Man findet es als Magnetkies in Norwegen und Kanada; es ist stets nickelhaltig. Eisenkies, Schwefelkies oder Pyrit FeS_2 bildet messinggelbe Würfel [174]. Er ist das Ausgangsmaterial für die Schwefelsäurefabrikation [180]. Das beim Rösten anfallende Eisen(3)oxyd Fe_2O_3 wird im Hochofen verhüttet und zum Teil auch als Malerfarbe (Englischrot) und als Poliermittel (Polierrot) verwendet.

Die sulfidischen Kupfererze *Kupferglanz* Cu_2S (Mansfelder Kupferschiefer), *Kupferkies* CuFeS_2 und Buntkupfererz Cu_3FeS_3 sind für die Kupfergewinnung von Bedeutung [173]. *Silberglanz* Ag_2S ist das wichtigste Silbererz [172] und findet sich meist als Gemengteil in anderen Sulfiden, vor allem in sulfidischen Kupfer-, Blei- und Zinkerzen. Zinnober HgS ist das einzige Quecksilbererz [175]; es ist ein rotes Pulver, das durch Rösten auf Quecksilber verarbeitet wird.

[649] **Das Ammoniak.** Die wichtigste Wasserstoffverbindung des Stickstoffs ist das Ammoniak NH_3 . Es entsteht im Erdboden bei der Fäulnis und Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Abb. 74 in [261]). Technisch gewinnt man das Ammoniak als Nebenprodukt im Gaswerk [363] aus dem Gaswasser durch Erhitzen in Gegenwart von Kalkmilch, wobei das gelöste Ammoniak entweicht und die Ammoniumsalze (NH_4X) unter Bildung von Ammoniak zersetzt werden ($2\text{NH}_4\text{X} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaX}_2$). 70% der Welt-erzeugung werden durch die Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren – [265], [272]) hergestellt, wobei sich Luftstickstoff mit Wasserstoff bei hoher Tem-

peratur und unter Druck im Ammoniakkontaktofen unter Mitwirkung einer Kontaktmasse zu Ammoniak vereinigen:



Ammoniak ist ein farbloses Gas von charakteristischem, intensivem Geruch [250]. Es löst sich sehr leicht in Wasser [252]. Die wässrige Lösung reagiert schwach basisch [251], da Ammoniak Protonen aufnimmt und hierdurch Ammonium-Ionen bildet: $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Das Gleichgewicht [255] der Reaktion liegt auf der linken Seite (Dissoziationsgrad: 1,3% für 0,1-n-Lösung; [487]). Das sich bildende Ammoniumhydroxyd $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ ist also eine ziemlich schwache Base. Die Ammoniumgruppe (NH_4^+) läßt sich mit dem K^+ oder Na^+ der Kalilauge bzw. Natronlauge vergleichen [256]. Im Laboratorium wird Ammoniumhydroxyd als Base viel verwendet. Beim Ersatz aller drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Metall entstehen die *Nitride*.

Ammoniak läßt sich durch Kälte und Druck leicht verflüssigen. Seine hohe Verdampfungswärme macht es zur Kälteerzeugung (Eismaschinen) geeignet. Als schwache Base dient Ammoniumhydroxyd zur Reinigung der Kleider von Fett und Schweiß und als Mittel gegen Insektenstiche (Neutralisationswirkung; [257]).

[650] **Die Ammoniumsalsze.** Ammoniak und Ammoniumhydroxyd bilden mit Säuren die Ammoniumsalsze [258]:



Salmiak = *Ammoniumchlorid* NH_4Cl entsteht technisch durch Vereinigung von Salzsäure mit Ammoniak [258] und als Nebenprodukt im Ammoniak-Soda-Prozeß [429]. Es ist ein farbloses Salz von bitter-salzigem Geschmack, das leicht sublimiert [259]. Als Lötstein wird es beim Löten der Metalle benutzt (Zersetzung in Ammoniak und Salzsäure, welche die Oxydhäute der Metalle auflöst). Man verwendet Salmiak außerdem in Trockenelementen [563], für Kältemischungen, zur Herstellung von Eisenkitt und Salmiaktabletten.

Ammoniumsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entsteht technisch durch Vereinigung von Ammoniak mit Schwefelsäure [260]: $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, oder durch Umsetzung von Ammoniumkarbonat mit Gips [277]:



Durch das Gips-Ammonsulfat-Verfahren wird Schwefelsäure eingespart, die aus dem vom Ausland eingeführten Pyrit hergestellt werden muß.

Ammoniumsulfat ist ein farbloses, wasserlösliches Salz, das in großen Mengen als Stickstoffdüngemittel Verwendung findet (hoher N-Gehalt; [277], [302]).

Ammoniumkarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bildet sich im Stalldünger und im Ackerboden. Technisch entsteht es durch Einleiten von Kohlendioxyd in Ammoniakwasser [429]: $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, oder durch Erhitzen eines Gemisches von Ammoniumsulfat und Kalziumkarbonat (Umkehr des Gips-Ammonsulfat-Verfahrens [277]).

Ammoniumkarbonat ist ein leicht flüchtiges Salz. Beim Liegen an der Luft spaltet es Ammoniak ab und geht in Ammoniumbikarbonat über:

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{an der Luft}} \text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_3 + \text{NH}_3 \uparrow$. Das Ammoniumbikarbonat zerfällt bei etwa 60° C weiter in Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser:

$\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_3 \xrightarrow{60^\circ \text{C}} \text{NH}_3 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$. Daher verwendet man Ammoniumbikarbonat in der Bäckerei (Hauptbestandteil des Hirschhornsalzes) als Treibmittel, da es beim Erhitzen vergast und den Teig auflockert.

Das *Ammoniumnitrat* NH_4NO_3 bildet sich im gelagerten Stallmist, in der Jauche und im Ackerboden nach Fäulnis- und Verwesungsprozessen (Abb. 74). Technisch gewinnt man es aus Ammoniak und Salpetersäure:

$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$. Das wasserlösliche Salz wird für Kältemischungen verwendet. Da es sehr hygroskopisch und außerdem explosiv ist, kommt es nicht rein, sondern in Mischung mit Zuschlägen in den Handel. So ist z. B. der Leunasalpeter = Ammonsulfatsalpeter ein Ammoniumsulfat-Ammoniumnitrat-Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$ (Abb. 90).

[651] **Phosphorwasserstoff PH_3 und Arsenwasserstoff AsH_3 – Die Kohlenwasserstoffe.** Entsprechend dem Stickstoff bildet auch der Phosphor eine Verbindung PH_3 , den *Phosphorwasserstoff* = *Phosphin*, der in der gleichen Weise wie Ammoniak gewonnen werden kann. Er entsteht synthetisch aus den Elementen bei hohem Druck und bei 300° C oder auch durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi [130] auf P. Das sehr giftige, farblose Gas riecht unangenehm. Es wirkt stärker reduzierend als Ammoniak und hat einen schwächeren Basencharakter als dieses.

Arsenwasserstoff = *Arsin* AsH_3 entsteht bei Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf lösliche Arsenverbindungen. Es ist ein farbloses, außerordentlich giftiges Gas, das unangenehm nach Knoblauch riecht und sich beim Erhitzen wieder in seine Bestandteile aufspaltet [310].

Der Antimonwasserstoff SbH_3 zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, bei höherer Temperatur explosionsartig. Auch er ist ein farbloses, übelriechendes, giftiges Gas.

Wismutwasserstoff bildet sich nur noch spurenweise (Verstärkung des Metallcharakters mit zunehmendem Atomgewicht!)

Die Kohlenwasserstoffe sind weder anorganische Säuren, noch bilden sie Basen. Wir kennen eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen, da der Kohlenstoff die Fähigkeit besitzt, sich mit seinesgleichen zu Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringen zusammenzuschließen; wir besprechen diese Kohlenwasserstoffe in einer Zusammenfassung in der letzten Lieferung dieses Lehrgangs.

Die Kohlenwasserstoffe verbrennen unter starker Wärmeentwicklung zu Kohlendioxyd und Wasser; daher dienen die gasförmigen Kohlenwasserstoffe (z. B. im Stadtgas [359]) und die flüssigen Kohlenwasserstoffe (Benzol, im Benzin, im Petroleum u. a.) in der Technik vielfach als Heiz- und Treibstoffe.

[652] **Wasser und Wasserstoffperoxyd.** Das Wasser H_2O ist chemisch Wasserstoffoxyd. Es findet sich in der Natur in allen drei Aggregatzuständen [67]. Die Lebewesen bestehen zu 75–90% aus Wasser. Als Kristallwasser ist es in lockerer chemischer Bindung in vielen Kristallen enthalten [156]. Wasser ist ein Endprodukt der Verbrennung (Versuch 50) und der Atmung (Versuch 52). Die natürlichen Wässer enthalten viele gelöste Bestandteile ([69] bis [71]); unter ihnen haben wir die Kalzium- und Magnesiumsalze als Härtebildner kennengelernt [435]; sie setzen sich zum Teil beim Erhitzen des Wassers als Kesselstein ab [437]. Natürliche Wässer mit großen Mengen gelöster Bestandteile nennt man Mineralwässer (Säuerlinge, Solen, Stahlwässer, Schwefelwässer usw. [74]). Durch Sand-, Kies- und Holzkohlefilter wird das Wasser gereinigt und durch Berkefeldfilter entkeimt [75]. Bei Stromdurchgang (Elektrolyse) wird leicht angesäuertes Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt [76].

Wir kennen noch eine zweite Oxydform des Wasserstoffs, das *Wasserstoffperoxyd* H_2O_2 . Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter Sauerstoffabgabe zerfällt: $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{O})^\dagger$. Daher wirkt es kräftig oxydierend, bleichend und desinfizierend; es kommt auch unter dem Namen „Perhydrol“ in den Handel.

[653] **Die Oxyde des Schwefels.** Der Schwefel bildet zwei Oxydformen aus, das Schwefeldioxyd SO_2 und das Schwefeltrioxyd SO_3 . Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas [137]. Es brennt nicht und unterhält auch die Verbrennung nicht; daher wird es gelegentlich zum Löschen von Kaminbränden benutzt. Es tritt in den Vulkangasen auf und entsteht beim Rösten sulfidischer Erze [179]. Es wirkt bleichend [144], desinfizierend [145] (keimtötend) und reduzierend. Man verwendet es zum Sterilisieren (Ausschwefeln von Weinfässern [145]) und als Bleichmittel für tierische Gewebe [144]. In der Technik vereinigt man es katalytisch mit dem Sauerstoff der Luft zu Schwefeltrioxyd [147]. Dieses raucht an der Luft und zieht gierig Wasser an.

[654] **Die Oxyde der Stickstoffgruppe.** Auch der *Stickstoff* bildet mehrere Oxyde. Das *Stickoxyd* NO entsteht bei Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure und bei der Oxydation des Ammoniaks (Ostwaldverfahren – [275]). Es ist ein farbloses, giftiges Gas, das bei Luftzutritt braun wird, da es unter Sauerstoffbindung in Stickstoffdioxyd NO_2 übergeht. Auch *Stickstoffdioxyd* ist giftig. Im Gegensatz zum farblosen NO ist es dunkelrotbraun gefärbt.

Der *Phosphor* bildet beim Verbrennen *Phosphorperoxyd* P_2O_5 [291]. Dieses ist ein stark hygroskopisches Pulver, das zum Trocknen von Gasen verwendet wird. *Arsentrioxyd* oder Arsenik As_2O_3 findet sich als Arsenikblüte in der Natur und entsteht fabrikmäßig als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Nickel und Kobalt aus ihren Arsenverbindungen sowie beim Abrösten sulfidischer Erze (Giftmehl – [306]). Es ist ein sehr starkes Gift. Das weiße Pulver ist in Wasser schwer löslich; es wirkt stark reduzierend. Es wird als Ratten-, Mäuse- und Fliegengift viel verwendet und dient auch zur Vernichtung von Forstschädlingen [311].

[655] **Die Oxyde der Kohlenstoffgruppe und des Bors.** *Kohlenstoff* bildet die beiden Oxydformen CO und CO₂. *Kohlenmonoxyd* ist ein farbloses und geruchloses, sehr giftiges Gas, das mit dem Blutfarbstoff Kohlenoxydhämoglobin bildet und somit die Übertragung von Sauerstoff aus der Atemluft in die Gewebe unterbindet [355]. Es vereinigt sich bei höherer Temperatur mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd [356]. Von technischer Bedeutung ist seine Umsetzung mit Wasserstoff bei höherer Temperatur und hohem Druck unter Mitwirkung von Katalysatoren zu Methylalkohol.

Das *Kohlendioxyd* CO₂, das in der Luft zu 0,03% enthalten ist [45], findet man in den Sauerlingen in Wasser gelöst [69]. Es entsteht bei der Atmung [55], bei der Gärung, bei Fäulnis und Verwesung (Abb. 24) in großen Mengen und kann technisch durch Brennen von Kalk gewonnen werden: $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, das 1,5mal so schwer wie Luft ist [345]; unter Druck löst es sich leicht in Wasser [270]. Die Pflanzen brauchen es als Rohstoff zur Durchführung der Assimilation, d. h. zum Aufbau von Stärke in den Blattgrünkörnern [56]. CO₂ ist unbrennbar [344] und ungiftig.

Siliziumdioxyd SiO₂ ist der in der Natur sehr weit verbreitete Quarz (Sand, Bergkristall usw. [393]). Siliziumdioxyd ist in Wasser unlöslich und wird nur von Flußsäure [642] und von heißen Laugen [396] gelöst. Aus Quarz wird das Quarzglas hergestellt [425]. SiO₂ ist außerdem ein wichtiger Rohstoff der Glasindustrie [417] und der Porzellanindustrie [448]. Wichtig ist die Verwendung des Sandes zur Mörtelbereitung und als Schleifmittel (Sandstrahlgebläse).

Das *Bortrioxyd* B₂O₃ ist sehr hygroskopisch. Chemisch ist es sehr beständig und wird selbst durch Kohlenstoff bei Weißglut nicht mehr reduziert.

90. Kapitel: Die Sauerstoffsäuren der Nichtmetalle

[656] **Die Benennung der Säuren und Salze.** Die meisten Nichtmetalloxyde sind säurebildende Oxyde; sie bilden mit Wasser Säuren aus. Der Oxydsauerstoff findet sich dann im Säuremolekül wieder, weshalb man diese Säuren als „Sauerstoffsäuren“ den im 3. Kapitel besprochenen „Wasserstoffsäuren“ gegenüberstellt, deren Moleküle außer dem Nichtmetall nur Wasserstoff enthalten. Die säurebildenden Oxyde bezeichnet man auch als Säureanhydride, da sie aus den Säuremolekülen durch Herausnehmen von H₂O entstehen [155].

Existieren von einem Nichtmetall mehrere Oxyde, welche zugleich Säureanhydride sind, so müssen auch mehrere Sauerstoffsäuren vorhanden sein. Wir finden z. B. beim Chlor eine größere Anzahl verschiedener Säureanhydride und Sauerstoffsäuren. Chlor bildet mit Sauerstoff 5 Oxydformen, die man bei der Nomenclatur durch die Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül unterscheidet:

	Cl ₂ O	Cl ₂ O ₂	Cl ₂ O ₃	Cl ₂ O ₄	Cl ₂ O ₅	Cl ₂ O ₇
Anzahl der O-Atome:	1	2	3	4	5	7
Benennung:	-mon-	-di-	-tri-	-tetr-	-pent-	-hept-
Name:	Chlor-monoxyd	Chlor-dioxyd	Chlor-trioxyd	Chlor-tetroxyd	Chlor-pentoxyd	Chlor-heptoxyd

Man kennt fünf Säuren des Chlors: HC¹l, HOCl, HClO₂, HClO₃ und HClO₄.

Die sauerstofffreie Säure HCl haben wir als Chlorwasserstoffsäure (= Salzsäure) bereits besprochen. Die Salze der sauerstofffreien Säuren tragen die Endung „-id“ am Namen des Nichtmetalls: NaCl = Natrium-chlor-id.

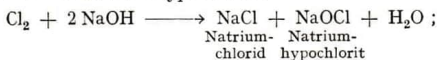
Der Name der wichtigsten Sauerstoffsäure eines Elementes wird durch Anfügen der Endung „-säure“ an den Elementennamen gebildet. Beim Chlor erhält die Verbindung HClO₃ den Namen Chlor-säure. Die Salze dieser Säure erhalten die Endung „-at“. NaClO₃ = Natrium-chlor-at.

Die um ein Sauerstoffatom im Molekül ärmere Säure erhält die Endsilbe „-ige“: HClO₂ ist also die chlor-ige Säure. Ihre Salze bezeichnet man durch die Endung „-it“. NaClO₂ = Natrium-chlor-it.

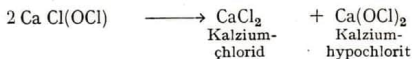
Die um zwei Sauerstoffatome im Molekül ärmere Säure erhält zusätzlich die Vorsilbe „Unter-“. HOCl ist die unter-chlor-ige Säure. Ihre Salze erhalten die zusätzliche Vorsilbe „Hypo-“. NaOCl = Natrium-hypo-chlor-it.

Die um ein Sauerstoffatom im Molekül reichere Säure erhält die Vorsilbe „Über-“ oder „Per-“. HClO₄ ist die Über-chlor-säure oder Per-chlor-säure. Ihre Salze erhalten die Vorsilbe „Per-“. NaClO₄ = Natrium-per-chlor-at.

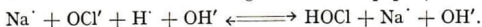
[657] **Die unterchlorige Säure und die Hypochlorite.** Chlor löst sich in Wasser in beträchtlicher Menge zu Chlorwasser [429]. Hierbei bilden sich gleichzeitig in geringem Grade Salzsäure und unterchlorige Säure: $\text{Cl}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl}$. Durch chemische Bindung (Neutralisation) der Salzsäure kann das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben werden, wodurch ziemlich konzentrierte Lösungen der unterchlorigen Säure entstehen. Auch durch Neutralisation beider Säuren [491] wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben; es entstehen dann Chloride und Hypochlorite:



CaCl(OCl) zusammen mit unverändertem Ca(OH)₂ bildet den Chlorkalk, aus dessen konzentrierter Lösung beim Eindampfen reines Kalziumhypochlorit entsteht



Die unterchlorige Säure HOCl ist unbeständig und nur in wässriger Lösung bekannt. Sie zersetzt sich im Lichte unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff: $2\text{HOCl} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2^\dagger$. Daher gehört die unterchlorige Säure zu den stärksten Oxydationsmitteln und kann zum Bleichen und Desinfizieren Verwendung finden. Da die unterchlorige Säure eine sehr schwache Säure [486] ist, zeigt sich bei ihren Salzen, den Hypochloriten, die Erscheinung der Hydrolyse [495], wobei freie unterchlorige Säure gebildet wird. (Nachweis der gleichzeitig gebildeten OH-Ionen durch Blaufärbung von Lackmuspapier):



Hierdurch sind auch die Hypochlorite in wässriger Lösung starke Oxydationsmittel. So dienen Natriumhypochlorit NaOCl und Kaliumhypochlorit KOCl

seit langem als Bleichmittel für Papier, Zellstoff und andere Faserstoffe (Textilien); man kauft sie in der Drogerie als Fleckenwasser (Eau de Javelle = Kaliumhypochloritlösung).

$\text{CaCl}(\text{OCl})$, der wesentliche Bestandteil des Chlorkalkes, ist ein gemischtes Kalziumsalz der Salzsäure und der unterchlorigen Säure. Durch Säureeinwirkung spaltet es Chlor ab, das bei Anwesenheit von Wasser aus diesem Sauerstoff frei macht [130]. Daher gehört auch der Chlorkalk zu den Oxydationsmitteln und wirkt bleichend und desinfizierend.

[658] Chlorige Säure, Chlorsäure und Perchlorsäure. Das Chlordioxyd ClO_2 bildet beim Einleiten in Wasser chlorige Säure und Chlorsäure:



Die *chlorige Säure* HClO_2 ist sehr unbeständig und zersetzt sich sehr schnell. Beständiger sind ihre Salze, die Chlorite, deren Lösungen wie die Hypochloritlösungen stark oxydierend wirken.

Die *Chlorsäure* HClO_3 gewinnt man durch Umsetzung von Bariumchlorat mit Schwefelsäure: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{HClO}_3 + \text{BaSO}_4$. Hierbei läßt sich das entstehende Bariumsulfat leicht abfiltrieren, da es praktisch unlöslich ist. Die Chlorsäure ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Wichtig ist das *Kaliumchlorat* als Oxydationsmittel [48]. Es liefert die Zündmasse der Zündhölzer [296] und findet medizinisch in Lösung als Gurgel- und Mundwasser Verwendung; es ist in vielen Zahnpasten enthalten („Antiseptikum“ = keimtötendes Mittel). Natriumchlorat wird landwirtschaftlich zur Unkrautbekämpfung (Gartenwege) angewendet.

Die Chlorsäure ist eine starke Säure [486]; sie ist praktisch vollkommen dissoziiert. Daraus erklärt sich ihre Beständigkeit und die Tatsache, daß ihre Salze nicht hydrolysieren. Beständiger noch als die Chlorsäure ist die *Perchlorsäure* HClO_4 , die zu den stärksten Säuren gehört. Ihre Salze, die Perchlorate, sind die beständigsten Sauerstoffsalze des Chlors.

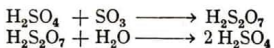
[659] Die schweflige Säure H_2SO_3 . Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Wasser entsteht schweflige Säure [146]: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt fast ganz auf der linken Seite; es ist viel unverändertes Schwefeldioxyd gelöst vorhanden, während sich nur geringe Mengen schwefliger Säure bilden. Die schweflige Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und nicht isolierbar, da sie leicht nach der Bildungs-gleichung zerfällt. Sie reagiert ausgesprochen sauer und bildet als zweibasische [352] Säure zwei Reihen von Salzen: die Sulfite und die Bisulfite.

Man gewinnt die Salze durch Einleiten von Schwefeldioxyd in wässrige Lösungen oder Aufschwemmungen von Hydroxyden ($2 \text{NaOH} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) oder Karbonaten ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$).

Die Bisulfite sind allgemein in Wasser leicht löslich. Von den Sulfiten lösen sich die Alkalisulfite und das Ammoniumsulfite leicht, alle übrigen hingegen schwer. Die schweflige Säure und ihre Salze haben reduzierende Eigenschaften, da sie leicht in die höhere Oxydationsstufe der Schwefelsäure bzw. der Sulfate übergehen; diese Umwandlung vollzieht sich bereits beim Stehen an der Luft.

Technisch ist vor allem das Kalziumbisulfid $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ wichtig. Man gewinnt es durch Lösen von SO_2 in Wasser und Einwirkung der gebildeten schwefligen Säure auf Kalziumkarbonat. Die Kalziumbisulfidlauge löst bei der Zellstoffgewinnung aus dem zerfaserten Holze die Ligninstoffe heraus, so daß reine Zellulose übrigbleibt. In der photographischen Technik wird die reduzierende Wirkung des Natriumsulfits ausgenutzt, um Entwicklersubstanzen vor der oxydierenden Einwirkung des Luftsauerstoffes zu schützen und ihre Lösungen haltbar zu machen [195].

[660] **Die Schwefelsäure H_2SO_4 .** Die Schwefelsäure bildet sich beim Einleiten von Schwefeltrioxyd in Wasser [147]: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$. Schwefeltrioxyd ist also Schwefelsäureanhydrid [154]. Technisch gewinnt man die Schwefelsäure nach dem älteren Bleikammerverfahren oder nach dem neueren Kontaktverfahren [180]. Nach dem Bleikammerverfahren wird mäßig konzentrierte Säure, nach dem Kontaktverfahren die hochkonzentrierte Säure hergestellt. Beide Verfahren gehen vom Pyrit [174] als Rohstoff aus. Das durch Abrösten von Pyrit oder anderen sulfidischen Erzen gewonnene Schwefeldioxyd [179] wird durch Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxyd oxydiert. Beim Bleikammerverfahren dienen Stickstoffoxyde als Sauerstoffüberträger, beim Kontaktverfahren hingegen Vanadinverbindungen oder Platin. Das gebildete SO_3 leitet man in 98%ige H_2SO_4 ein, welche das Gas vollständig absorbiert und sich mit ihm zu Dischwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ umsetzt. Diese liefert beim Zufließen von Wasser durch Hydrolyse wieder Schwefelsäure:



Die konzentrierte Schwefelsäure ist eine ölige, farblose Flüssigkeit [181]. Sie wirkt stark wasseranziehend [182], wobei sich beträchtliche Wärmemengen entwickeln. Verwendung findet sie daher zum Trocknen von Stoffen in Trockenflaschen und Exsikkatoren [183]. Durch die wasseranziehende Wirkung verkohlt die Schwefelsäure organische Stoffe, wie Holz, Papier, Textilien, Zucker usw. ([184], [185]). Die rohe Säure des Handels ist meist durch verkohlte Strohteilchen des Verpackungsmaterials gelb bis braun gefärbt. Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt außerdem durch ihren hohen Sauerstoffgehalt in der Hitze oxydierend.

Die Schwefelsäure ist eine starke zweibasische Säure; sie ist schwächer dissoziiert als die Salzsäure [487]. Die 100%ige Säure ist praktisch nicht elektrolytisch gespalten und leitet den elektrischen Strom fast nicht. Erst mit der Verdünnung steigt der Dissoziationsgrad stark an. Lösliche Bariumsalze dienen als Reagens auf Schwefelsäure, da sie mit dem Sulfat-Ion das praktisch unlösliche Bariumsulfat BaSO_4 [191] ergeben.

Die Salze der Schwefelsäure heißen Sulfate [187] und Bisulfate (saure Salze). Vitriole nennt man die Sulfate gewisser Schwermetalle, die eine bestimmte Menge Kristallwasser gebunden enthalten (Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ [193]).

Die Schwefelsäure ist Rohstoff vieler chemischer Industrien. Die Hauptmenge der Säure dient zur Herstellung von Stickstoff- und Phosphordüngemitteln (Ammoniumsulfat [260]; Superphosphat [299], [352]). Man verwendet die Schwefelsäure zur Darstellung vieler anorganischer Säuren (Salzsäure [118], Phosphorsäure [294]), ferner als Akkumulatorensäure [590]. Im Laboratorium dient sie als wichtiges Reagens und Trockenmittel [183]. In der organischen Chemie führt man mit der Schwefelsäure die Sulfogruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ an Stelle von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffverbindungen ein (= Sulfurierung).

[661] **Die Thioschwefelsäure und die Thiosulfate.** Aus der Reihe der Schwefelsäuren wollen wir noch die Thioschwefelsäure¹⁾ kennenlernen. Wie ihr Name besagt, leitet sie sich von der Schwefelsäure durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom ab:

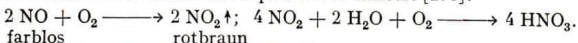


Die Thioschwefelsäure ist weder in freiem noch in gelöstem Zustande beständig, da sie in schweflige Säure und Schwefel zerfällt: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$. Man kennt sie nur aus ihren Salzen, den *Thiosulfaten*.

Das bekannteste Thiosulfat ist das Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Dieses farblose Salz dient in der photographischen Praxis als Fixiersalz [579]. Es löst die beim Belichten und Entwickeln unverändert gebliebenen Bromsilberteile und andere Silberhalogenide aus den Platten, Filmen und Papieren heraus, so daß diese dann lichtbeständig werden. In den Bleichereien verwendet man Natriumthiosulfat (= Antichlor) zum Entfernen des überschüssigen Chlors in den Geweben, das von der Chlorbleiche zurückgeblieben ist; es reduziert das Chlor zu Chlorid und geht hierbei in Sulfat über.

[662] **Die salpetrige Säure HNO_2 und die Salpetersäure HNO_3 .** Stickstofftrioxyd N_2O_3 ist das Salpetrigsäureanhydrid, da es mit Wasser die salpetrige Säure bildet: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HNO}_2$. Die salpetrige Säure gehört zu den mittelstarken Säuren [486]. Sie ist nur in verdünnter, kalter, wässriger Lösung beständig und zersetzt sich beim Erwärmen. Die Salze der salpetrigen Säure heißen *Nitrite*.

Das Stickstoffpentoxyd N_2O_5 ist das Salpetersäureanhydrid; beim Einleiten in Wasser ergibt es Salpetersäure: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HNO}_3$. Die Salpetersäure HNO_3 gehört zu den starken Säuren [487] und ist in verdünnten Lösungen praktisch vollkommen dissoziiert. Man gewinnt die Salpetersäure durch Erhitzen von Chilesalpeter mit Schwefelsäure [229]: $2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HNO}_3$. Großtechnisch wird die Salpetersäure durch katalytische Ammoniakverbrennung nach dem Ostwaldverfahren dargestellt [275-276]: $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{NO} \uparrow + 6 \text{H}_2\text{O} + 279 \text{ kcal}$. Das entstehende Stickoxyd wird durch Sauerstoff zu NO_2 oxydiert [276], das sich in Rieseltürmen mit Luftsauerstoff und Wasser zu Salpetersäure umsetzt [276]:

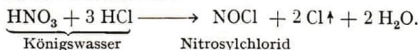


¹⁾ thejon (griech.) = Schwefel

Man kann die Salpetersäure auch direkt aus der Luft gewinnen, indem man einen starken Luftstrom durch einen Flammenbogen von 3000° C treibt (Elektrische Sonne von Birkeland-Eyde; Flammenbogen von Schönherr), wobei 2% des Luftstickstoffes zu NO oxydiert werden [279].

Die Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die sich schon bei Zimmertemperatur im Lichte teilweise unter Bildung von NO₂ zersetzt [231]. Dieses bleibt in der Säure gelöst und färbt sie gelb bis rotbraun: $2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}_2 \uparrow + \text{O} \uparrow$. Die rote rauchende Salpetersäure enthält sehr viel NO₂.

Die Salpetersäure ist charakterisiert durch ihre oxydierenden und ihre sauren Eigenschaften [234]. Die oxydierenden Eigenschaften treten vor allem in der konzentrierten, die sauren Eigenschaften in der verdünnten Säure hervor. Die Salpetersäure ist eines der stärksten Oxydationsmittel der chemischen Technik [232]. Sie oxydiert viele Metalle [235] und löst sie unter Bildung von Nitraten auf. Salpetersäure löst Silber, aber nicht das Gold auf (Scheidewasser [239]). Besonders stark oxydierend wirkt ein Gemisch von einem Raumteil konzentrierter Salpetersäure und drei Raumteilen konzentrierter Salzsäure, das als *Königswasser* bekannt ist [240]. Es entwickelt freies Chlor, das auch die Edelmetalle Gold und Platin zu Chloriden löst:



Eine Reihe unedler Metalle (Eisen, Chrom, Nickel, Aluminium) werden von der Salpetersäure nicht angegriffen, da sich auf ihnen eine sehr dünne, zusammenhängende Oxydhaut bildet, welche die Metalle vor weiteren oxydierenden Angriffen der Säure schützt. Die Salze der Salpetersäure heißen *Nitrate* [242]. Alle Nitrate sind wasserlöslich. Die Salpetersäure zerstört organische Stoffe und ruft auf der Haut gelbe Flecken hervor [233].

[663] **Die Phosphorsäure H₃PO₄.** Unter den verschiedenen Sauerstoffsäuren des Phosphors ist die Orthophosphorsäure H₃PO₄ die wichtigste. Sie wird technisch aus den natürlichen Mineralphosphaten auf nassem oder trockenem Wege gewonnen. Auf nassem Wege behandelt man das gemahlene Phosphat mit verdünnter Schwefelsäure [294]:



und filtriert das wasserunlösliche Kalziumsulfat ab. Konzentrierte Säure erhält man nach dem trockenen Verfahren, bei dem das Phosphat mit Koks und Siliziumdioxid im elektrischen Ofen verschmolzen wird:



Es entweicht ein Gasgemisch aus Kohlenoxyd und Phosphordämpfen, das mit Luftüberschuß verbrannt wird: $4 \text{P} + 5 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{P}_2\text{O}_5$. Hierbei verbrennt der Phosphor zu Phosphorpentoxyd, das sich als Phosphorsäureanhydrid mit Wasser zu Phosphorsäure umsetzt [292]: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$.

Die Phosphorsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur wasserklare, harte Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Die konzentrierte Säurelösung ist eine sirupartige Flüssigkeit. Die Orthophosphorsäure H₃PO₄ ist eine dreibasische, mittelstarke Säure [487]. Sie bildet drei Reihen von Salzen [352], je nachdem,

ob ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome des Säuremoleküls durch Metall ersetzt sind. Man bezeichnet die entsprechenden Salze als primäre (1 H-Atom ersetzt), sekundäre (2 H-Atome ersetzt) und tertiäre Phosphate (3 H-Atome ersetzt). Alle primären Phosphate lösen sich in Wasser; von den sekundären und tertiären sind nur die Alkaliphosphate wasserlöslich.

Entsprechend dem Stickstoff und dem Phosphor bildet das Arsen die Arsensäure H_3AsO_4 [309] und das Antimon die Antimonsäure H_3SbO_4 . Ihre Salze sind die Arsenate und die Antimonate. Wismut bildet keine Säure.

[664] **Die Kohlensäure H_2CO_3 .** Kohlendioxyd CO_2 ist Kohlensäureanhydrid. Es setzt sich mit Wasser in geringen Mengen (etwa 0,1%) zu Kohlensäure um [342]: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$.

Die Kohlensäure ist eine mittelstarke [487] Säure. Da aber nur 0,1% des vorhandenen Kohlendioxyds Kohlensäure bildet, erscheint die Gesamtlösung nur als schwache Säure. Die Kohlensäure ist nur in wässriger Lösung bekannt, da sie sich beim Entwässern wieder aufspaltet (Gegenreaktion ihrer Bildung). Die Kohlensäure bildet als zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen: die Karbonate [348] und die Bikarbonate [351].

Von den Karbonaten lösen sich nur die Alkalikarbonate leicht, alle übrigen hingegen schwer in Wasser. Alle Bikarbonate mit Ausnahme des Natriumbikarbonats sind in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen spalten die Bikarbonate Kohlendioxyd ab und gehen in die Karbonate über [428]: $2 \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$. In Umkehr dieser Reaktion kann man durch Einleiten von Kohlendioxyd in Karbonatlösungen Bikarbonate herstellen [349]: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Säuert man Karbonatlösungen an, so führt dies zur Entwicklung von Kohlendioxyd, da die zunächst gebildete Kohlensäure weiter in Wasser und CO_2 zerfällt, dessen Löslichkeit im Wasser bald überschritten wird (CO_2 -Darstellung; Versuch 180).

[665] **Die Kieselsäuren.** Siliziumdioxyd SiO_2 ist das Kieselsäureanhydrid [395]. Die Kieselsäure selbst hat keine feste Formel wie die anderen Säuren, da sie leicht Wasser verliert. Man schreibt ihre Formel am besten $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, wobei n die wechselnde Zahl von Wassermolekülen ist, mit denen sich das Säureanhydrid vereinigt.

Man unterscheidet die Metakieselsäure H_2SiO_3 , die Orthokieselsäure H_4SiO_4 und die Polykieselsäuren, zu denen z. B. die Trikieselsäure $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ gehört. Die Einzelmoleküle der Kieselsäure treten unter Wasseraustritt zu größeren Molekülen zusammen [400]. Mit dieser Molekülvergrößerung unter Wasseraustritt nimmt gleichzeitig die Löslichkeit der Kieselsäure ab; sie fällt aus ihren Lösungen aus. Kieselsäure kommt in der Natur als Mineral (Opal) vor. Durch Salzsäure wird sie aus Wasserglaslösungen ausgefällt [399].

Die Salze der Kieselsäure heißen Silikate. Nur die Alkalisilikate sind wasserlöslich [397]; alle übrigen Silikate werden nur von Flußsäure unter Zersetzung gelöst. Viele Silikatminerale sind Doppelsilikate [405]. Die Kieselsäure und die löslichen Silikate gehören zu den Kolloiden [402].

[666] **Die Borsäure H_3BO_3 .** Die Borsäure bildet weiße, schuppige, perlmutterglänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich; die Lösung dient medizinisch als schwaches Antiseptikum (Borwasser). Beim Erhitzen geht die Borsäure unter Wasserabgabe in die Metaborsäure HBO_2 und weiterhin in Bortrioxyd B_2O_3 über. Borsäure ist eine sehr schwache Säure. Ihre Salze sind die *Borate*.

Die Tetraborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bildet als Salze die Tetraborate, von denen Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ das bekannteste ist. Große Mengen Borax werden zur Herstellung leichtschmelzender Glasuren in der Steingut- und Porzellanindustrie und für den Emailüberzug von Blechgeschirren verwendet [425]. Auch in der Wäscherei wird Borax viel verbraucht. Es dient ferner als Rohstoff zur Herstellung optischer Gläser und des Jenaer Geräteglases [425].

91. Kapitel: Die Salze wichtiger Sauerstoffsäuren

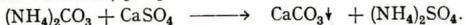
[667] **Die Sulfate.** Das *Natriumsulfat* Na_2SO_4 bildet am Kaspischen Meer, in Kanada und Nevada große Lager und findet sich gelöst im Meerwasser und in den Solewässern. Technisch wird es durch Umsetzung aus dem Steinsalz gewonnen. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von Salzsäure aus Natriumchlorid [118]: $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Als Hauptprodukt wird es in Deutschland hauptsächlich durch Umsetzung von Steinsalz mit Magnesiumsulfat gewonnen, das sich bei der Herstellung von Kaliumchlorid aus Carnallit oder Hartsalz im Löserückstand findet:



Außer dem wasserfreien Natriumsulfat kennen wir noch das Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, dessen große, farblose Kristalle pro Molekül Substanz 10 Moleküle Kristallwasser enthalten [188]. Natriumsulfat wird in der Glas-, Farbstoff-, Textil- und Papierindustrie sowie medizinisch als Abführmittel verwendet.

Das *Kaliumsulfat* K_2SO_4 kann man entsprechend durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit Magnesiumsulfat gewinnen.

Das *Ammoniumsulfat* $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist das wichtigste Ammoniumsalz [260]. Es dient ausschließlich als Stickstoffdüngemittel. Technisch gewinnt man es durch Vereinigung von Ammoniak mit Schwefelsäure: $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder durch Umsetzung von Ammoniumkarbonat mit Gips (Gips-Ammonsulfat-Verfahren) [277]:



Die farblosen Kristalle des Ammoniumsulfats lösen sich leicht in Wasser.

Kalziumsulfat kristallisiert aus reiner wässriger Lösung unterhalb 66°C stets als Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, oberhalb 66°C als Anhydrit CaSO_4 aus.

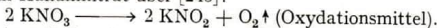
Durch Erhitzen in Gipskochern auf etwa 150°C spaltet Gips $\frac{3}{4}$ seines Kristallwassers ab [190]; es entsteht das Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, das als *gebrannter Gips* im Baugewerbe und in der Bildhauerei viel verwendet wird. Der gebrannte Gips wird mit Wasser zu einem Brei angerührt, der rasch wieder erstarrt und hierbei $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zurückbildet (Volumenvergrößerung, gute Hohlraumausfüllung. – Gipsabgüsse, Eingipsen von Haken; Gipsverbände).

Durch Brennen des Gipses in Schächtföfen bei 800–900° C entsteht der *Estrichgips*, der beim Anrühren sehr langsam zu einer harten, festen Masse abbindet. Er ist gegen Wasser widerstandsfähiger als das Halbhydrat und wird zum Verputz und als Mauermörtel verwendet.

[668] **Die Nitrate.** Das wichtigste natürlich vorkommende Nitrat ist das *Natriumnitrat* = Natronsalpeter NaNO_3 . Es findet sich vor allem in Chile und wird daher auch Chilesalpeter genannt [243]. Aus den stark verunreinigten Lagern wird das Salz durch Auslaugen, Filtrieren und Auskristallisieren gewonnen (Abb. 75c). In Deutschland stellt man Natriumnitrat vorwiegend durch Umsetzung von Soda mit synthetisch gewonnener Salpetersäure her: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HNO}_3 \longrightarrow 2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Natriumnitrat bildet farblose, würfelförmliche Kristalle, die sich in Wasser leicht lösen. Früher war Chilesalpeter ein wichtiges Stickstoffdüngemittel, das außerdem zur Herstellung von Salpetersäure (Versuch 143) und von Kalisalpeter verwendet wurde. Heute ist es durch andere Stickstoffverbindungen (Ammoniumsulfat u. a.) weitgehend in seiner Anwendung zurückgedrängt worden.

Kaliumnitrat = Kalisalpeter KNO_3 ist nicht hygroskopisch [244] wie der Natronsalpeter. Kaliumnitrat entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrat auf Kaliumchlorid: $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$. Man kann es auch durch Umsetzung von Kaliumverbindungen mit synthetisch gewonnener Salpetersäure erhalten. Die farblosen Kristalle des Kaliumnitrats sind sehr leicht löslich. Bei höherer Temperatur schmelzen sie, und die Substanz geht unter Sauerstoffabgabe in Kaliumnitrat über [245]:



Das *Ammoniumnitrat* = Ammonsalpeter NH_4NO_3 entsteht technisch durch Sättigung von Salpetersäure mit Ammoniakgas oder Ammoniakwasser: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$. Das farblose, kristalline Salz ist hygroskopisch; es löst sich in Wasser unter starker Abkühlung. Wegen seines hohen Stickstoffgehaltes ist Ammoniumnitrat ein wichtiger Stickstoffdünger für die Landwirtschaft, der, mit Zuschlägen versehen, als Ammonsulfatsalpeter, Kalkammonsalpeter usw. in den Handel kommt (Abb. 90).

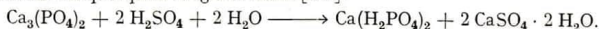
Kalziumnitrat = Kalksalpeter $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bildet sich als Mauersalpeter [246] in Viehställen (Mauerfraß); technisch wird er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kalk gewonnen: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$. Als Kalksalpeter oder Norgesalpeter kommt er als Düngemittel in den Handel. Das hygroskopische Salz ist in Wasser leicht löslich.

Silbernitrat = Höllenstein AgNO_3 entsteht beim Auflösen von Silber in Salpetersäure [576]: $3 \text{Ag} + 4 \text{HNO}_3 \longrightarrow 3 \text{AgNO}_3 + \text{NO} \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$. Die farblosen Kristalle lösen sich leicht in Wasser. Silbernitrat wirkt auf die Haut oxydierend und ätzend ein, wobei sich dunkles Silber abscheidet (Verwendung als Höllenstein in der Medizin zu Hautätzungen [248]). Silbernitrat ist Ausgangsverbindung zur Herstellung von Silberhalogeniden für die Photographie [576], [577].

[669] **Die Phosphate.** Das *Diammoniumphosphat* $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ entsteht durch Einleiten von Ammoniak in Phosphorsäurelösung: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Es ist als Bestandteil in Mischdüngern enthalten, die als Voll-

dünger Stickstoff, Phosphor und Kalium enthalten. So ist Nitrophoska (Abb. 90) eine Mischung von Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat und Kaliumnitrat. Hakaphos ist eine Mischung von Harnstoff, Kaliumnitrat und Ammoniumphosphat.

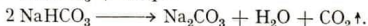
Das *tertiäre Kalziumphosphat* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kommt in der Natur als Phosphorit [297] vor und bildet die Grundlage des Apatits; es findet sich auch in den Knochen. Es ist in Wasser praktisch unlöslich und kann von den Pflanzen daher nicht ohne weiteres aufgenommen werden. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird das Rohphosphat aufgeschlossen [352]:



Es entsteht ein Gemisch von primärem Kalziumphosphat = Kalziumdihydrophosphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und Gips, das als *Superphosphat* in den Handel kommt und ein wichtiger Phosphordünger [299] ist. Er wird als schnell wirkender Frühlingsdünger verwendet. Zum Aufschluß der Rohphosphate wird 60% der Welt-erzeugung an Schwefelsäure verbraucht.

Auch auf trockenem Wege kann der Aufschluß der Phosphate erfolgen, indem man ein Gemisch von Phosphat mit Soda, Kalk und natürlichen Alkalisilikaten im Drehrohrofen bis zum Sintern erhitzt. Es entsteht das „Glühphosphat“, ein Doppelsalz aus Kalziumphosphat und Kalziumsilikat, das als „Rhenianaphosphat“ in den Handel kommt. Es wird durch organische Säuren, die von den Wurzelhaaren der Pflanzenwurzel ausgeschieden werden, allmählich zersetzt und ist ein langsam wirkender Herbstdünger. Auch die beim Thomasstahlprozeß anfallende Thomasschlacke [548] ist Trikalziumphosphat mit einem Gehalt von 10–25% Phosphorsäure. In fein gemahlenem Zustande kommt sie als Thomasmehl (Herbstdünger) in den Handel.

[670] **Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat.** Natriumkarbonat = Soda Na_2CO_3 findet sich in der Natur in den großen Natronseen Nordamerikas und Ostafrikas, ferner als Salzsteppenausblühung (südliche UdSSR) und in der Asche vieler Seestrand- und Salzsteppenpflanzen (Mittelmeer, Armenien [427]). Man gewinnt Soda nach dem Ammoniaksoda-Verfahren von Solvay aus Kochsalz und Kohlensäure, wobei Ammoniak als Hilfsstoff dient [428]. Es entsteht Natriumbikarbonat [429], das sich durch Glühen in Natriumkarbonat ver-wardelt:



Wir unterscheiden wasserfreie = *kalzinierte Soda* Na_2CO_3 , ein weißes Pulver [431], und die Kristallsoda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, die große, durchscheinende Kristalle bildet. Natriumkarbonat ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagiert infolge Hydrolyse [495] basisch. Soda wird in großen Mengen in der Seifen- und in der Glasindustrie [417] verwendet. Im Haushalt und in den Wäschereien dient sie als Reinigungs- und Waschmittel und in der chemischen Industrie als Neu-tralisationsmittel.

Natriumbikarbonat NaHCO_3 zerfällt in der Hitze unter Bildung von Gasen. Es ist unter dem Namen „doppeltkohlensaures Natron“ bekannt und dient zusammen mit Weinsäure (bzw. Zitronensäure) als Backpulver zum Treiben des Teiges und als Brausepulver (Entwicklung von Kohlendioxyd); medizinisch wird es zum Abstumpfen von Magensäure verwendet (basische Reaktion).

Das **Kaliumkarbonat** (= Pottasche) gewinnt man durch Einleiten von Kohlendioxyd in elektrolytisch gewonnene Kalilauge (Karbonisierung) [432]:

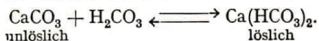
$2 \text{KOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Es ist eine weiße, körnige, hygroscopische Masse, deren wässrige Lösung basisch reagiert. Kaliumkarbonat dient zur Herstellung von Schmierseife, zur Fabrikation von Kaliglas [425] und Kaliwasserglas.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in Ammoniakwasser entsteht das Ammoniumkarbonat: $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Es ist ein leicht flüchtiges Salz, das beim Liegen an der Luft unter Ammoniakabspaltung in Ammoniumbikarbonat NH_4HCO_3 übergeht.

Ammoniumbikarbonat ist im Hirschhornsalz enthalten. Es zerfällt in der Hitze in Gase: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \longrightarrow \text{NH}_3\text{-Gas} + \text{CO}_2\text{-Gas} + \text{H}_2\text{O-Dampf}$. Daher dient es in der Bäckerei als Backpulver zum Auflockern des Teiges während des Backens.

[671] **Kalziumkarbonat** CaCO_3 . Kalziumkarbonat ist in der Natur ein weitverbreitetes Mineral. Es kristallisiert in zwei Modifikationen, von denen der Kalkspat am bekanntesten ist [433]. Sehr reines, feinkristallines Kalziumkarbonat ist der Marmor. Der Kalkstein ist ein hauptsächlich durch Ton verunreinigtes Kalziumkarbonat, das bei stärkerem Tongehalt als Kalkmergel, Mergel und Tonmergel bezeichnet wird. Die Kreide ist eine erdige Form des Kalziumkarbonats, die vorwiegend aus den Kalkschalenresten urweltlicher Einzeller (Foraminiferen) besteht; in der gleichen Weise bildete sich der Muschelkalk aus den Schalenresten vorzeitlicher Meerestiere.

Kalziumkarbonat ist in reinem Wasser praktisch unlöslich. Kohlensäurehaltige Wasser hingegen lösen Kalk in beträchtlichem Ausmaß, indem sie das Kalziumkarbonat in das lösliche Kalziumbikarbonat überführen [434]:



Beim Kochen des kalkhaltigen Wassers verschiebt sich das Gleichgewicht der Lösungsgleichung durch Zerfall der Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$) und Entweichen des entstehenden Kohlendioxyds wieder völlig nach links, so daß das Kalziumkarbonat ausfällt. Hierauf beruht die Abscheidung von Kesselstein beim Erhitzen von kalkhaltigem Wasser in Dampfkesseln [437] und die Bildung von Tropfsteinen durch Verdunsten von Lösungswasser in den Höhlen unserer Kalkgebirge [436].

Fast jedes Fluß- und Quellwasser enthält Kalzium- und Magnesiumsalze (besonders Bikarbonate und Sulfate) gelöst [435]. Ein an solchen Salzen reiches Wasser wird als „hartes Wasser“, ein an Kalzium- und Magnesiumsalzen armes Wasser als „weiches Wasser“ bezeichnet. Die Wasserhärte wird in Härtegraden gemessen, wobei ein Härtegrad den Gehalt an 1 g CaO in 100 l Wasser bezeichnet. Die Gesamthärte des Wassers gliedert sich in Karbonathärte und Sulfat-

härte. Die Karbonathärte oder vorübergehende Härte fällt beim Kochen des Wassers aus (Kesselsteinbildung). Die Sulfathärte oder bleibende Härte bleibt beim Kochen des Wassers in Lösung und kann nur durch chemische Mittel ausgefällt werden (Kalk-Soda-Verfahren zur Wasserenthärtung [439]).

Kalziumkarbonat ist in fast allen Säuren unter Kohlendioxydentwicklung löslich [341]: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$. Daher dient die Salzsäure zum Nachweis von Kalkstein in der Mineralogie (Aufschäumen des gebildeten CO_2) und zur Kohlendioxydgewinnung im Kippschen Apparat (Versuch 180 in [341]). Kalziumkarbonat ist eine Ausgangsverbindung für die Sodafabrikation [429]; es dient zur Kohlensäuregewinnung und zur Herstellung von gebranntem Kalk [205] (Baugewerbe), ferner als leicht bearbeitbarer Baustein. Kreide ist Schreibmaterial und Malerfarbe (feingeschlämmt).

Magnesiumkarbonat tritt in der Natur als Magnesit MgCO_3 und als Dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (= Magnesium-Kalzium-Karbonat; Doppelsalz) gebirgsbildend auf [597]. Magnesiumkarbonat ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver. Es wird zur Herstellung feuerfester Steine verwendet. Dolomit ist außerdem ein wertvoller Baustein. Magnesit dient als Rohstoff zur Herstellung zahlreicher Magnesiumverbindungen, des Leichtmetalles Magnesium und seiner technisch sehr wichtigen Legierungen (Auto-Industrie, Photoindustrie).

[672] **Die Karbonate der Schwermetalle Kupfer und Zink.** Kupfer bildet basische Karbonate wechselnder Zusammensetzung, die beim Umsetzen von Kupfersalzlösungen mit Alkalikarbonaten entstehen. So bilden sich bei der Verwitterung sulfidischer Kupfererze in der Natur der grüne Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ und der blaue Kupferlasur $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ [173]. Malachit wird im Ural bergmännisch gewonnen und als Halbedelstein verarbeitet.

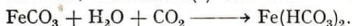
Unter der Einwirkung feuchter Luft bildet sich auf Kupferdächern und Kupfergegenständen eine schützende Schicht von grünem, basischem Kupferkarbonat aus, die man als *Patina* oder *Edelrost* bezeichnet. Diese Verbindung darf nicht mit dem Grünspan verwechselt werden. Der sehr giftige *Grünspan* ist basisches Kupferazetat $\text{CH}_3\text{COOCuOH}$, also ein basisches Salz der Essigsäure, das sich durch Einwirkung von Essigsäure auf Kupfer bei Luftzutritt bildet. Beide Verbindungen sehen ähnlich aus, haben aber ganz andere Entstehungsursachen und auch grundverschiedene chemische Zusammensetzung.

Zinkkarbonat ZnCO_3 ist als Zinkspat oder Galmei ein wichtiges Zinkerz, das in besonders reichen Lagern in den UdSSR und in den USA gefunden wird.

Manganspat MnCO_3 ist ein wichtiges Manganerz, das meist mit Eisenerzen vergesellschaftet vorkommt.

[673] **Eisenkarbonat.** Als Spateisenstein bildet das Eisen(2)karbonat FeCO_3 ein wichtiges Eisenerz [535], das in Deutschland vor allem im Siegerland gefunden wird. Ein besonders reiches Vorkommen an Spateisenstein ist der Erzberg bei Eisenerz in der Obersteiermark (Österreich), wo das Erz mit 40% Eisengehalt im Tagebau gewonnen wird.

Ähnlich dem Kalziumkarbonat löst sich auch Eisen(2)karbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser auf, wobei Eisen(2)bikarbonat entsteht [559]:



Die Stahlwässer enthalten größere Mengen gelöstes Eisenbikarbonat und dienen medizinisch zur Bekämpfung der Bleichsucht. Fast alle natürlichen Wässer haben einen mehr oder weniger hohen Prozentgehalt an Eisenbikarbonat gelöst, das sie bei der Verwitterung eisenhaltiger Silikate im Boden aufnehmen. Durch Einwirkung von Luftsauerstoff wandelt sich das Bikarbonat allmählich in das unlösliche Eisen(3)hydroxyd um [559]:



Dieses setzt sich bei eisenhaltigen Wässern am Grunde von Bächen und Seen ab und führt zur Entstehung von Raseneisenerzlagerstätten und von Eisenocker. Durch allmählichen Wasserverlust gehen die Lager im Laufe geologischer Zeiträume in Fe_2O_3 über.

Das im natürlichen Wasser gelöste Eisenbikarbonat beeinflusst den Geschmack und die Verwendbarkeit des Wassers. Durch den Absatz von Eisen(3)hydroxyd, der besonders durch Eisenbakterien veranlaßt wird, werden Wasserleitungsrohre verstopft. Eine Anzahl chemischer Industrien können eisenhaltiges Wasser nicht verwenden. Daher wird Trink- und Industrierwasser in besonderen Enteisungsanlagen vom Eisengehalt befreit. Man belüftet das Wasser in Rieseltürmen (Sättigung mit Luftsauerstoff), wodurch Eisen(3)hydroxyd als Schlamm ausfällt.

Auch die Rostbildung des Eisens beruht zunächst auf einer Aufnahme von CO_2 , H_2O und O und einer Umsetzung mit diesen Stoffen zu Eisenkarbonat FeCO_3 [560]. Dieses wird von kohlendioxidgehaltigen Wassertröpfchen zu Eisenbikarbonat $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ gelöst und an Ort und Stelle durch Luftsauerstoff in Eisen(3)hydroxyd verwandelt. Da $\text{Fe}(\text{OH})_3$ keine fest zusammenhängende Schutzschicht bildet, sondern abbröckelt, wird immer neues Eisen durch feuchte Luft angegriffen. Das bei der chemischen Umsetzung in Freiheit gesetzte CO_2 kann sofort neues Eisen in Eisenkarbonat verwandeln, so daß der Rostvorgang bis zum völligen Aufbrauch des Eisens weitergeht.

[674] **Die Silikate.** *Natriumsilikat* Na_2SiO_3 und *Kaliumsilikat* K_2SiO_3 lassen sich durch Zusammenschmelzen von gemahlenem Quarzsand und Alkalikarbonat darstellen [396]: $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$. Daneben bilden sich noch andere Alkalisilikate als Salze weiterer Kieselsäuren aus. Die wässrigen Lösungen der Alkalisilikate sind unter dem Namen „Wasserglas“ im Handel [397]. Sie haben wechselnde Zusammensetzung und bestehen in der Hauptsache aus Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bzw. aus den entsprechenden Kaliumsalzen. Sie dienen als mineralischer Leim zum Verkitten von Glas- und Porzellanbruchstücken, ferner zum Leimen von Papier, zum Strecken billiger Seife, zum Konservieren von Eiern und zur Feuerschutzimprägnierung von Theaterdekorationen. Die Lösungen der Alkalisilikate reagieren stark alkalisch, da die Kieselsäuren zu den sehr schwachen Säuren gehören.

Die Silikatmineralien sind meist Doppelsilikate [405]; sie spielen beim Aufbau der festen Erdkruste eine große Rolle. Magnesiumsilikate stellen die weichen Mineralien Talk, Speckstein und Meerscham dar, von denen der Speckstein als Schneiderkreide verwendet wird. Feldspat, Glimmer und viele andere Mineralien sind Doppelsilikate, bei deren Verwitterung unter Abscheidung von Al-

kalikarbonat der Ton (ein Aluminiumsilikat) entsteht ([406] und [440]). In reiner Form bildet der Ton als Kaolin die Grundlage der Porzellanindustrie [448]. Unreiner Ton ist der Lehm, der stark mit Kalk, Eisenoxyd usw. verunreinigt ist. Ton bildet mit Wasser plastische Massen, die beim Trocknen und Glühen porös, hart und formbeständig werden (Töpferwaren [440]). Beim Anbringen einer oberflächlichen Glasur [445] oder durch Zusammensintern der Einzelteilchen [446] kann man die Tonwaren wasserdicht machen (keramische Industrie). Ein Natrium-Kalzium-Doppelsilikat ist das gewöhnliche Fensterglas [416].

92. Kapitel: Die Leichtmetalle und die Basen

[675] **Die Alkalimetalle.** Die wichtigsten Alkalimetalle sind Kalium und Natrium. Sie sind einwertig und gehören zu den reaktionsfähigsten Elementen.

Kalium

Vorkommen: K kommt wegen seiner großen Affinität zu O [202] nicht frei vor. Der Gehalt der Erdrinde an K in chemischer Bindung beträgt etwa 2,4%. Weit verbreitete Kaliumminerale sind Kalifeldspat [405] und Kaliglimmer. Kaliumchlorid und Kalidoppelsalze finden sich in den Kalisalzlagern [112].

Darstellung durch Elektrolyse von geschmolzenem KOH [481].

Eigenschaften: Silberweißes, wachswiechartiges Leichtmetall [202] mit der Dichte $0,86 \text{ g/cm}^3$. An feuchter Luft oxidiert es außerordentlich leicht (Aufbewahrung unter Petroleum). Es zersetzt Wasser mit großer Heftigkeit: $2 \text{ K} + 2 \text{ HOH} \longrightarrow 2 \text{ KOH} + \text{H}_2\uparrow$. K verbrennt mit violetter Flamme [203].

Anwendung: Die leichte Abspaltung des Elektrons in der Außenschale bedingt die Verwendung des Kaliums bei der Tonfilm- und Fernsehtechnik in der Alkaliphotozelle.

Natrium

Vorkommen nur in gebundenem Zustand. Na ist am Aufbau der Erdrinde mit 2,6% beteiligt. Weit verbreitete Natriumminerale sind der Natron- und der Kalknatronfeldspat, das Kochsalz in den Salzlagern [102] und im Meerwasser [106] und der Natronsalpeter [243].

Darstellung durch Elektrolyse einer wasserfreien Schmelze von Natriumhydroxyd oder von Natriumchlorid (Downs-Zelle).

Eigenschaften: Silberweißes, wachswiechartiges Leichtmetall [197]; Dichte $0,97 \text{ g/cm}^3$. An feuchter Luft überzieht es sich sofort mit einer weißen Oxid- bzw. Hydroxydkruste; Aufbewahrung unter Petroleum. Es verbrennt mit intensiv gelber Flamme [199]. Na ist ein sehr reaktionsfähiges Element und zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Natronlauge [198], [201].

Verwendung als kräftiges Reduktionsmittel im Laboratorium, zur Darstellung von Natriumperoxyd für Bleiche und Wäsche, von Natriumcyanid für die Goldgewinnung [580], ferner für organische Synthesen (Farbenindustrie).

[676] **Die Erdalkalimetalle.** Magnesium und Kalzium sind die wichtigsten Erdalkalimetalle. Chemisch nehmen sie eine Mittelstellung zwischen den Alkalimetallen und den Erdmetallen ein.

M a g n e s i u m

Vorkommen: Mg kommt wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit nur in gebundenem Zustande vor. Wichtige Magnesiumminerale sind der Magnesit MgCO_3 , der Dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, die Mg-Silikate Talk, Meerschaum, Serpentin und Asbest, die Magnesiumsalze in den Salzlagern (Kieserit und die Doppelsalze Kainit und Carnallit), Magnesiumsulfat in den Bitterwässern und im Meerwasser [597].

Gewinnung technisch durch Elektrolyse von geschmolzenem, wasserfreiem Magnesiumchlorid [598].

Eigenschaften: Mg ist ein silberglänzendes Leichtmetall mit der geringen Dichte $1,74 \text{ g/cm}^3$. An der Luft ist Mg haltbar, da es sich mit einer dünnen Oxydschutzhaut überzieht [599]. Bei höherer Temperatur verbrennt es mit blendend weißem Lichte (Blitzlicht [2]).

Anwendung als sehr kräftiges Reduktionsmittel, ferner zur Herstellung der ausgesprochen leichten Magnesiumlegierungen [600] für den Automobilbau, für Photokameras usw. (Gewichtersparnis gegenüber Eisen etwa 80%, gegenüber Aluminiumlegierungen etwa 20–40%!).

K a l z i u m

Vorkommen: Kalzium gehört zu den 10 häufigsten Elementen und ist am Aufbau der Erdrinde mit 3,4% beteiligt. Elementar kommt es nicht vor. Wichtige Kalziumminerale sind Kalkstein [433], Kreide und Marmor (CaCO_3) und der Dolomit [597]. Das Sulfat bildet als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und Anhydrit (CaSO_4) große Lager [189] und ist ein Bestandteil des Meerwassers. Kalziumdoppelsilikate bilden die überwiegende Masse der Silikatgesteine [405]. Trikalziumphosphat ist der Phosphorit; es bildet auch die Grundlage des Apatits.

Gewinnung durch Elektrolyse aus geschmolzenem Kalziumchlorid.

Eigenschaften: Silberweißes, glänzendes Leichtmetall, das an der Luft schnell anläuft und so weich wie Blei ist. Mit Wasser reagiert Ca bei gewöhnlicher Temperatur träge, beim Erwärmen lebhafter, unter Wasserstoffentwicklung. Keine technische Verwendung.

[677] **Das Erdmetall Aluminium.** Aluminium ist das wichtigste Element der Gruppe der dreiwertigen Erdmetalle.

Vorkommen: Nur in Verbindungen. Aluminium ist das verbreitetste Metall auf der Erde (etwa 7,5%). Weit verbreitet sind daher seine Verbindungen [602]. Es ist wichtiger Bestandteil der Feldspäte und Glimmer, aus denen bei der Verwitterung der Ton hervorgeht. Korund und Schmirgel sind Aluminiumoxyd, Bauxit ist mit Eisenoxyd verunreinigtes Aluminiumhydroxyd.

Darstellung: Technisch wird Al durch Schmelzelektrolyse aus Aluminiumoxyd unter Zusatz des Flußmittels Kryolith gewonnen [603].

Eigenschaften: Al ist ein silberweißes Leichtmetall mit der Dichte $2,7 \text{ g/cm}^3$ [604]. Es ist sehr dehnbar. Sein spezifisches elektrisches Leitvermögen ist halb so groß wie das des Kupfers (Aluminiumleitungen haben einen 1,66 mal so großen Querschnitt wie Kupferleitungen von gleichem Leitvermögen). An der Luft ist Aluminium beständig [605], da es sich mit einer fest anliegenden, zusammenhängenden, dünnen Oxydschicht überzieht. Verbesserung der Schutzwirkung dieses Oxydhäutchens durch anodische Oxydation (Eloxalverfahren; [607]).

Verwendung: Fein verteiltes Al verbrennt beim Erhitzen mit glänzender Lichterscheinung (Vakublitz in der Photographie; [605]). Wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff dient das Aluminium als Desoxydationsmittel in der Metallurgie (Aluminothermie nach Goldschmidt), um aus schwer reduzierbaren Oxyden (Chromoxyd u. a.) die Metalle in Freiheit zu setzen.

Ein Gemisch von Eisenoxyd und Aluminiumgrieß dient als Thermit [605] zum Schweißen und Verbinden von Eisenteilen, da das Gemisch unter sehr starker Wärmeentwicklung abbrennt, wobei Temperaturen bis zu 2400°C entstehen: $3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{ Al} \longrightarrow 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ Fe} + 811 \text{ kcal}$. Aluminiumpulver dient als rostschtützender Anstrich. Aluminiumfolien bilden einen Austauschwerkstoff für Stanniol; Aluminiumdraht ist Austauschwerkstoff für Kupferleitungen. Aus Aluminium werden Gebrauchsgeschirre hergestellt (Kochtöpfe, Kessel). Aluminiumlegierungen sind wichtig für die Automobilindustrie; Aluminiumbronze wird im Kunstgewerbe verarbeitet.

[678] **Natriumhydroxyd NaOH.** Man gewinnt das Natriumhydroxyd technisch durch Kochen von Kalkmilch mit Soda (Kaustifizierung der Soda): $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow 2 \text{ NaOH} + \text{CaCO}_3$, oder durch Elektrolyse von Kochsalzlösung [116]: $2 \text{ HOH} + 2 \text{ NaCl} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2 \text{ NaOH} + \text{Cl}_2 \uparrow$. Hierbei muß die gebildete Lauge räumlich vom anodisch gebildeten Chlor getrennt bleiben, was im Diaphragmaverfahren durch eine poröse, stromdurchlässige Scheidewand erreicht wird.

Das feste Natriumhydroxyd heißt wegen seiner ätzenden Eigenschaften Ätznatron [200]. Es bildet eine weiße, undurchsichtige, strahlig-kristalline Masse. NaOH ist stark hygroskopisch und löst sich in Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung. Es zieht aus der Luft begierig CO_2 an:



Die Lösung reagiert stark basisch und heißt Natronlauge. Man verwendet sie als starke Base im Laboratorium, zur Fabrikation von Kernseifen, in der Farbstoffindustrie, zur Darstellung von Zellulose aus Holz und Stroh, zur Herstellung von Kunstseide, zum Reinigen der Textilien von Fett, Öl und Petroleum.

[679] **Kaliumhydroxyd KOH und Ammoniumhydroxyd NH_4OH .** Kaliumhydroxyd gewinnt man durch Elektrolyse von Kaliumchloridlösung [116] oder durch Kochen von Pottaschelösung mit gelöschtem Kalk und nachfolgendes Eindampfen. Kaliumhydroxyd bildet harte, weiße, kristalline Massen, die stark ätzend wirken (= Ätzkali) und organische Stoffe zerstören. An der Luft zieht KOH begierig Wasser und Kohlendioxyd an. Die wässrige Lösung reagiert

stark basisch und heißt Kalilauge. Kaliumhydroxyd dient zur Herstellung von Schmierseifen, als Trockenmittel, als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd und als Ätzmittel.

Ammoniumhydroxyd bildet sich beim Einleiten von Ammoniakgas in Wasser [254]: $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$. Die wässrige Lösung heißt Salmiakgeist [253]. Sie entsteht technisch als Nebenprodukt im Gaswerk [363]. Ammoniumhydroxyd ist eine mittelstarke Base [487], die zur Darstellung der Ammoniumsalze, ferner zum Reinigen der Kleider von Fett und Schweiß verwendet wird. (Für diesen Zweck sind die stärkere Kalilauge und Natronlauge wegen ihrer ätzenden Wirkung nicht zu gebrauchen.) Mittel gegen Insektenstiche [257].

[680] **Kalziumhydroxyd** Ca(OH)_2 . Das Kalziumhydroxyd bildet sich beim Löschen von gebranntem Kalk [205], der mit Wasser unter sehr starker Wärmenentwicklung reagiert: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$.

Je nach der Menge des zugesetzten Löschwassers bildet sich beim Kalklöschen ein weißes Pulver (Löschkalk), ein fettiger Brei (Weißkalk oder Fettkalk), eine milchige Flüssigkeit (Kalkmilch) oder bei Zusatz von sehr viel Wasser eine klare Lösung von gelöschtem Kalk in Wasser, das Kalkwasser.

Kalziumhydroxyd ist eine kräftige und billige Base, die in der chemischen Industrie viel angewendet wird. Kalkbrei, mit 3 Vol. scharfkantigem Sand vermengt, ergibt den Mörtel, der unter Wasserverdunstung und Kohlendioxydaufnahme zu Kalkstein erhärtet: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Die Kalkmilch dient zum Tünchen und als Desinfektionsmittel, ferner zur Enthaarung der Häute in der Gerberei. Das Kalkwasser ist Reagens auf Kohlendioxyd (Vers. 51), mit dem es eine weiße Fällung von Kalziumkarbonat gibt. Kalziumhydroxyd dient zur Herstellung von Ammoniak und anderen Basen; in der Landwirtschaft wird es als Kalkdünger verwendet. Mit Eiweißstoffen des Blutes und der Milch verbindet es sich zu festen, harten Massen (Kaltleim, Blutkitt, Käsekitt).

Bariumhydroxyd Ba(OH)_2 entsteht aus Bariumoxyd und Wasser. Es ist eine ziemlich starke Base; die wässrige Lösung heißt Barytwasser. Die Base dient im Laboratorium und in der chemischen Technik zu Neutralisationen.

93. Kapitel: Die Schwermetalle

[681] **Das Kupfer als Hauptvertreter der Kupfergruppe.** Die Kupfergruppe besteht aus den Schwermetallen Kupfer, Silber und Gold.

Vorkommen: gediegen in den USA, in der UdSSR, in Chile und Australien [567].

Sulfidische Kupfererze: Kupferkies CuFeS_2 (Mansfelder Kupferschiefer), Buntkupfererz Cu_3FeS_3 , Kupferglanz Cu_2S ;

oxydische Erze: Rotkupfererz Cu_2O ;

basische Kupferkarbonate: Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, Kupferlasur $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$.

Gewinnung meist aus Kupferkies durch Rösten [568]. Das Röstgut besteht aus Cu_2S , FeS und Fe_2O_3 . Durch Verschmelzen mit Kohlen und kieselensäurehaltigen

Zuschlägen wird das Eisen verschlackt (Eisensilikatschlacke); der Kupferrohstein wird im Konverter verblasen. Das Niederschmelzen erfolgt ohne besonderes Reduktionsmittel: $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2 \uparrow - 30 \text{ kcal}$. Das Konverterkupfer oder Rohkupfer wird einer elektrolytischen Reinigung unterworfen. Kupfergewinnung aus oxydischen Erzen durch Reduktion mit Kohle.

Eigenschaften: Kupfer ist ein hellrotes, glänzendes, weiches und sehr dehnbares Metall [570]. Es besitzt nach dem Silber die beste elektrische Leitfähigkeit unter allen Metallen. An der Luft oxydiert es oberflächlich zu rotem Kupfer(1)-oxyd Cu_2O . Bei Gegenwart von CO_2 überzieht es sich an feuchter Luft mit einer Schicht von basischem Kupferkarbonat (Patina, Edelrost), die das darunterliegende Metall vor weiteren Zerstörungen schützt. Von starken Säuren wird Cu leicht gelöst, von schwachen Säuren nur bei Luftzutritt. Mit Essigsäure bildet das Cu bei Luftzutritt basisches, grünes Kupferazetat = Grünspan (sehr giftig). Kupfer tritt ein- und zweiwertig auf; die zweiwertige Stufe ist die beständigeere.

Verwendung: Wegen der guten elektrischen Leitfähigkeit zu Leitungsdrähten, Heizrohren, Kühlschlangen, Waschkesseln und Kochgefäßen; wegen der Widerstandsfähigkeit an der Luft zu Bedachungen; zu Guß nur als Legierungsmetall, da Kupfer blasigen Guß liefert.

Kupferlegierungen [571]:

Cu-Zn-Legierungen = Messing,

Cu-Sn-Legierungen = Bronzen,

mit Si-Zusatz: Siliziumbronze (besonders hart und widerstandsfähig; Oberleitungsdrähte und Schleifkontakte der Straßenbahnen),

Cu-Al-Legierungen = Aluminiumbronzen (Uhrfedern, Waagebalken),

Cu-Ni-Zn-Legierungen = Neusilber; versilbert = Alpakka.

[682] **Die Edelmetalle der Kupfergruppe: Silber und Gold.** Mit zunehmendem Atomgewicht zeigt sich in den einzelnen Gruppen eine Abnahme der Affinität. So sind die beiden letzten Glieder der Kupfergruppe typische Edelmetalle.

Silber

Vorkommen: gediegen und in Erzen; besonders in Mexiko, in den USA, in Südamerika und Kanada [573].

Silbererze: Silberglanz Ag_2S , Rotgültigerz $3 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, Antimonfahlerz $4 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Silberhaltige Erze: Bleiglanz PbS (0,01–1% Ag als Ag_2S), Kupferkies CuFeS_2 (Mansfelder Kupferschiefer).

Gewinnung als Nebenprodukt bei der Blei- und Kupfergewinnung, ferner aus den Silbererzen meist durch Zyanidlaugerei [573]. Das Material wird zu feinem Schlamm zerkleinert und mit NaCN-Lösung ausgelaugt. Hierbei gehen Silber und Silberverbindungen als komplexe Silberzyanide in Lösung. Zinkstaub schlägt aus den Laugen das Silber nieder. Reinigung des Rohsilbers auf elektrolytischem Wege.

Eigenschaften: Weißglänzendes Metall [574]; bester Leiter für Wärme und Elektrizität unter allen Metallen. Große Weichheit und Dehnbarkeit. Als Edelmetall wird es auch bei höherer Temperatur an der Luft nicht oxydiert. Das schwarze Anlaufen des Silbers [574] beruht auf einer Reaktion mit Schwefelwasserstoff, wobei sich schwarzes Silbersulfid bildet: $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + \text{O} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Palladiumgehalt macht das Silber anlaufbeständig.

Ag löst sich leicht in Salpetersäure [239]. Nichtoxydierende Säuren (z. B. Salzsäure) greifen Silber nicht an. Chlor-Ionen fallen aus Silberlösungen schwer lösliches Chlorsilber aus [249]. Silber ist hauptsächlich einwertig.

Verwendung: Ag ist zur Verwendung als Gebrauchsmetall zu weich; durch Legierung mit Kupfer wird es härter (Silbermünzen, Silbergeräte). Angabe des Feingehaltes Ag in Tausendsteln: Silber 800 besteht aus 80% Silber und 20% Kupfer [575].

Versilberung von Kupfergegenständen auf galvanischem Wege, indem man die Gegenstände als Kathode in ein Bad von Kaliumsilberzyanid $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ einhängt, so daß sich auf ihnen bei Stromdurchgang Silber niederschlägt und eine zusammenhängende, leicht polierbare Schicht bildet. Versilberung von Glas zur Herstellung von Silberspiegeln auf chemischem Wege durch Aufgießen und Erwärmen von ammoniakalischer Silbernitratlösung, die mit einem Reduktionsmittel versetzt ist. Silber-Eiweißverbindungen (z. B. Protargol) werden medizinisch als wirksame Antiseptika verwendet.

Gold

Vorkommen hauptsächlich gediegen, besonders in der Südafrikanischen Union, in der UdSSR (Lena-Gebiet), in Kanada und in den USA (Kalifornien) [580].

Gewinnung durch Goldwäsche (Ausschlämmen goldhaltiger Sande mit Wasser) oder Durcharbeiten des zerkleinerten Materials mit Quecksilber, welches das Gold amalgamiert [580]. Das restliche Gold wird aus dem Gestein mit KCN- oder NaCN-Lösungen ausgelaugt. Aus dem Goldamalgam wird anschließend Hg durch Erhitzen abdestilliert, aus den Zyanidlaugen das Gold durch Zn niedergeschlagen.

Eigenschaften: Gelbrotes, weiches Metall von großer Dehnbarkeit [581]. Es wird als Edelmetall von Luft und Säuren nicht angegriffen und nur von Königswasser und Komplexbildnern (KCN- und NaCN-Lösungen) gelöst. Die Goldverbindungen sind nicht wärmebeständig und zersetzen sich beim Erwärmen leicht.

Verwendung: Zur Herstellung von Schmuckwaren und Luxusgegenständen und zu Münzzwecken [581]. Meist wird das Gold in Legierung mit Cu oder Ag verarbeitet, um die Härte zu erhöhen. Goldmünzen bestehen meist aus 90% Au und 10% Cu. Bezeichnung des Goldgehaltes früher nach Karat (24karätiges Gold = reines Gold; 18karätiges Gold besteht zu 75% aus Au); heute Angabe des Feingehaltes nach Tausendsteln.

Das Rubinglas ist eine kolloide Lösung von Gold in Glas [424].

[683] **Die Metalle der Zinkgruppe.** Die Schwermetalle Zink, Kadmium und Quecksilber werden als Zinkgruppe zusammengefaßt.

Z i n k

Vorkommen nur gebunden. Wichtige Zinkerze sind die Zinkblende ZnS und der Zinkspat = Galmei ZnCO_3 ; Fundorte: Polen, Belgien, Frankreich, England, Australien, USA [561].

Gewinnung durch Rösten von Zinkblende und Reduktion des ZnO mit Kohle oder durch Elektrolyse von Zinksulfatlösung, die man durch Auslaugen von Zinkoxyd mit Schwefelsäure erhält [561].

Eigenschaften: Bläulichweißes Metall [562]. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, bei 100–150° C weich und dehnbar. An der Luft ist Zink beständig, da es sich mit einer dünnen Schutzschicht von Zinkoxyd bzw. von basischem Zinkkarbonat überzieht.

Verwendung für Bedachungen (Luftbeständigkeit); zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht durch Eintauchen in das geschmolzene Metall, durch Metallspritzverfahren oder auf elektrolytischem Wege [562]. Zinklegierungen mit Kupfer sind das Messing und das Neusilber.

K a d m i u m

Vorkommen als Kadmiumblende CdS und Kadmiumkarbonat CdCO_3 , vergesellschaftet mit den Zinkerzen.

Gewinnung als Nebenprodukt der Zinkgewinnung.

Eigenschaften: Silberweißes, weiches Metall, das an der Luft beständig ist.

Verwendung für Rostschutzüberzüge auf Eisen. – Kadmiumamalgam für Zahnplomben. – Für Legierungen: Woodmetall (4 Bi, 3 Pb, 1 Sn, 1 Cd), Schmelzpunkt etwa 70° C.

Q u e c k s i l b e r

Vorkommen als Zinnober HgS in Spanien (Almaden) und Italien (Idria) [565].

Gewinnung durch Rösten von Zinnober und Kondensieren der entstehenden Quecksilberdämpfe. – Reinigung von unreinem Hg mit 20%iger Salpetersäure [565].

Eigenschaften: Hg ist das einzige bei Zimmertemperatur flüssige Metall. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es luftbeständig; erst oberhalb 300° C wird es zu HgO oxydiert. Es ist löslich in Salpetersäure. Quecksilberdämpfe sind sehr giftig.

Verwendung: Quecksilber dient zum Füllen von Barometern, Manometern und Thermometern. Quecksilberdampflampen werden nicht nur zur Straßenbeleuchtung usw. verwendet, sondern sind vor allem Lichtquellen in der Reproduktionstechnik, zur Auslösung photochemischer Reaktionen und zu Heilzwecken (künstliche Höhensonne), da Quecksilberdampf durch elektrische Entladungen zu intensivem Leuchten angeregt wird und ein an ultravioletten Strahlen reiches Licht aussendet [565].

Hg bildet mit vielen Metallen Legierungen [566], die *Amalgame* (Silberamalgam als Zahnfüllmasse, da es in frisch vorbereitetem Zustande plastisch ist und bald von selbst erhärtet). Anwendung von Hg in der Medizin (Graue Salbe, Sublimat).

[684] Die Metalle der Bleigruppe: Zinn und Blei. Die Metalle der Bleigruppe treten in ihren Verbindungen zweiwertig und vierwertig auf.

Zinn

Vorkommen: Nur selten gediegen; meist als Zinnstein SnO_2 [594]. Hauptfundorte: Malaiische Halbinsel, Niederländisch-Indien, Bolivien.

Darstellung: Durch Rösten wird der Zinnstein von Verunreinigungen (S, As) befreit und dann durch Erhitzen mit Koks im Schachtofen reduziert [594]:
$$\text{SnO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}\uparrow$$

Das Rohzinn enthält noch größere Mengen von Eisen. Es wird durch Seigern gereinigt, indem man es vorsichtig etwas über den Schmelzpunkt des Zinns erhitzt. Hierbei kommt nur das reine Zinn zum Schmelzen und läuft ab, während das Eisen in einer schwer schmelzbaren Legierung mit Zinn, den Seigerkörnern, zurückbleibt.

Für Deutschland ist die Rückgewinnung des Zinns aus Altmaterial, besonders aus Weißblech, wichtig. Sie erfolgt durch Chlorentzinnung, wobei trockenes Chlor das Zinn zu Zinntetrachlorid SnCl_4 löst, während das Eisen durch trockenes Chlor nicht angegriffen wird.

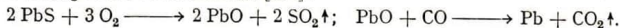
Eigenschaften: Zinn ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall [595] von geringer Härte, aber von großer Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit (Auswalzen von Zinnfolie: Stanniol). Bei gewöhnlicher Temperatur ist es gegen Luft und Wasser beständig und wird daher zum Überziehen von Eisenblech als Rostschutzüberzug verwendet (Weißblech). Die Verzinnung erfolgt durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn.

Verwendung: Wichtige Zinnlegierungen [595] sind die Bronzen (Cu-Sn), das Weichlot und zahlreiche Lagermetalle, aus denen die Achsenlager für Maschinenwellen hergestellt werden. Das Weichlot besteht aus 40–70% Zinn und 60 bis 30% Blei. Man benutzt es wegen seiner leichten Schmelzbarkeit (niedrigster Schmelzpunkt 181°C) zum Löten von Metallteilen.

Blei

Vorkommen: Das wichtigste Bleierz ist der Bleiglanz PbS , der fast ausschließlich das Ausgangsmaterial für die Bleigewinnung bildet [584].

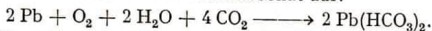
Gewinnung durch Röstreduktion [584]:



Das entstehende Werkblei enthält etwa 1% Ag und 1–2% andere Schwermetalle; es wird auf elektrolytischem Wege oder durch ältere, kompliziertere Verfahren gereinigt.

Eigenschaften: Blei ist ein blaugraues, weiches und dehnbares Schwermetall [585], das auf frischen Schnittflächen stark glänzt, an der Luft aber schnell mattblaugrau anläuft, indem es sich mit einer dünnen, zusammenhängenden Schicht von Bleioxyd überzieht. Diese schützt das darunterliegende Metall vor weiterer oxydativer Zerstörung. Blei wird durch Wasser bei Gegenwart von Luftsauerstoff langsam in Bleihydroxyd verwandelt: $2\text{Pb} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Pb(OH)}_2$. Hartes Wasser greift das Blei kaum an, weil sich dann an der Innen-

wand der Bleirohre eine festhaftende Schutzschicht von schwerlöslichem Bleikarbonat bzw. Bleisulfat bildet, die das darunterliegende Metall ebenfalls vor weiteren Angriffen des Wassers schützt. Ohne diese Eigentümlichkeit des Bleis wäre seine Anwendung für Trinkwasserleitungen unmöglich. Kohlensäurehaltige Wässer lösen Blei als Bleibikarbonat auf:



Anwendung: Herstellung von Bleirohren für Wasserleitungen, Bleiblech für Bedachungen, Bleikammern für Schwefelsäurefabriken, Bleiplatten für Akkumulatoren [587]. Wichtige Bleilegierungen sind das Letternmetall (= Schriftmetall) mit 70–90% Pb und Zusätzen von Antimon (Erhöhung der Härte) und Zinn und ferner die Bleilagermetalle. Antimonzusatz liefert das Hartblei. Blei und alle Bleilegierungen und -verbindungen sind sehr giftig [586]. Sie rufen schleichende Bleivergiftungen hervor, indem Bleispuren im Körper zurückgehalten werden und sich ansammeln.

[685] **Die Metalle der Chromgruppe und der Mangangruppe.** Die Schwermetalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran bilden die Chromgruppe.

Chrom

Vorkommen hauptsächlich als Chromeisenstein $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ in Südafrika, Neukaledonien, Kleinasien.

Gewinnung aus Chromoxyd durch die Aluminothermie nach Goldschmidt, wobei das Chromoxyd durch Aluminiumpulver reduziert wird: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Cr} + 134 \text{ kcal}$.

Eigenschaften: Silberglänzendes, zähes, dehnbares Schwermetall. Es ist sehr hart und schwer schmelzbar. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es weder an der Luft noch unter Wasser oxydiert.

Verwendung als Stahlzusatz (Chromstahl, Chromnickelstahl) und zur Verchromung anderer Metalle (meist auf Nickelüberzug).

Molybdän ist ein wichtiger Stahlveredler (Molybdänstahl). Das Metall ist an der Luft sehr beständig. Das wichtigste Molybdänerz ist Molybdänglanz MoS_2 ; Fundorte: USA, Norwegen, Erzgebirge.

Wolfram ist ein wichtiger Stahlveredler (Wolframstahl). Fundorte sind China und die USA. Es dient wegen seines sehr hohen Schmelzpunktes (3550°C) als Glühfaden in den elektrischen Glühlampen.

Uran wird hauptsächlich als Uranpecherz = Pechblende U_3O_8 im Kongogebiet, in Kanada und im Erzgebirge gefunden.

Mangan wird durch Reduktion der Erze mit Kohle oder durch Aluminothermie gewonnen. Wichtige Manganerze sind der Braunstein MnO_2 , Braunit Mn_2O_3 , Manganit $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Hausmannit Mn_3O_4 und Manganspat MnCO_3 . Meist sind die Manganerze mit Eisenerzen vergesellschaftet. Fundorte: Ostküste des Schwarzen Meeres, Ägypten, Brasilien, Afrika. Von technischer Bedeutung sind die Eisen-Mangan-Legierungen (Spiegeleisen mit 5–20% Mn; Ferromangan mit 30–90% Mn). Sie wirken als Desoxydationsmittel bei der Flußeisen-

erzeugung und bewirken die Rückkohlung des Bessemereisens; sie dienen ferner zur Gewinnung von Manganstahl.

[686] Die Metalle der Eisengruppe und das Platin. Eisen, Kobalt und Nickel werden als Eisengruppe zusammengefaßt.

Eisen

Vorkommen: Eisen gehört zu den verbreitetsten Metallen und ist am Aufbau der Erdrinde mit 4,7% beteiligt [535].

Oxydische Erze: Magnetit Fe_3O_4 (Schweden, Norwegen, UdSSR, Nordafrika, USA), Roteisenstein Fe_2O_3 (USA, Lahn- und Dillgebiet), Brauneisenstein $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Frankreich [Minette], Salzgitterbezirk).

Karbonatische Erze: Spateisenstein FeCO_3 (Österreich, Siegerland).

Sulfidische Erze: Eisenkies = Schwefelkies FeS_2 (UdSSR, Spanien, Meggen in Westfalen); dient zur Schwefelsäuregewinnung.

Darstellung durch Reduktion mit Kohlenstoff im Hochofen [537–541]. Zuschläge verschlacken die Gangart. – Stahlgewinnung durch nachträgliche Entkohlung des Roheisens [546–551].

Eigenschaften: Silberweißes, weiches Metall; an trockener Luft beständig. An feuchter Luft und in CO_2 -haltigem Wasser wird es rasch oxydiert (Rostbildung), indem sich zunächst Eisenkarbonat bildet, das der Hydrolyse unterliegt [560]. Rostschutzanstrich (Mennige) – Verzinken (Eisenblech [562]) – Verzinnen (Weißblech). Eisen ist zwei- und dreiwertig.

Verwendung: Reines Eisen wird technisch wenig angewendet. Erst Zusätze von C, Si und Legierungsmetallen geben ihm die in der Technik geforderten Eigenschaften.

Kobalt. Der größte Teil der Welterzeugung stammt aus den Kupfererzen von Belgisch-Kongo und aus den Magnetkiesen von Kanada. Wichtige Kobalterze sind der Speiskobalt CoAs_2 und der Kobaltglanz CoAsS . Kobalt ist ein stahlgraues, glänzendes, magnetisches Metall, das von feuchter Luft nicht angegriffen wird. Kobalt ist Legierungsmetall für Spezialstähle. Kobaltverbindungen dienen zum Färben von Glasflüssen (Kobaltglas).

Nickel wird aus den Magnetkiesen von Kanada gewonnen (90% der Produktion). Es ist ein silberweißes, zähes, schwach magnetisches Metall, das luftbeständig ist. Es dient zum Vernickeln von Haus- und Küchengeräten und als Legierungsmetall für Nickelstähle. Nickel ist zweiwertig.

Platin kommt hauptsächlich im Ural vor. Das weiße, sehr dehnbare und luftbeständige Edelmetall wirkt in feiner Verteilung als Katalysator. Es wird ferner als Schmuckmetall, zur Herstellung chemischer Geräte, in der Elektrotechnik und in der Zahntechnik gebraucht.

Best.-Nr.16330/20 1.–10. Tsd. – Lizenz Nr. 334 – 25. 10. 1948 1000/48 – II – 183/48 – Verfaßt von einer Autoren-Arbeitsgemeinschaft – Herausgeber: Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin/Leipzig – Schriftleitung: Leipzig S 3, Arthur-Hoffmann-Str. 175.

Gesetzt in der Offizin Haag-Drugulin in Leipzig (M 103) – Der Druck erfolgte durch Bonneß & Hachfeld in Potsdam