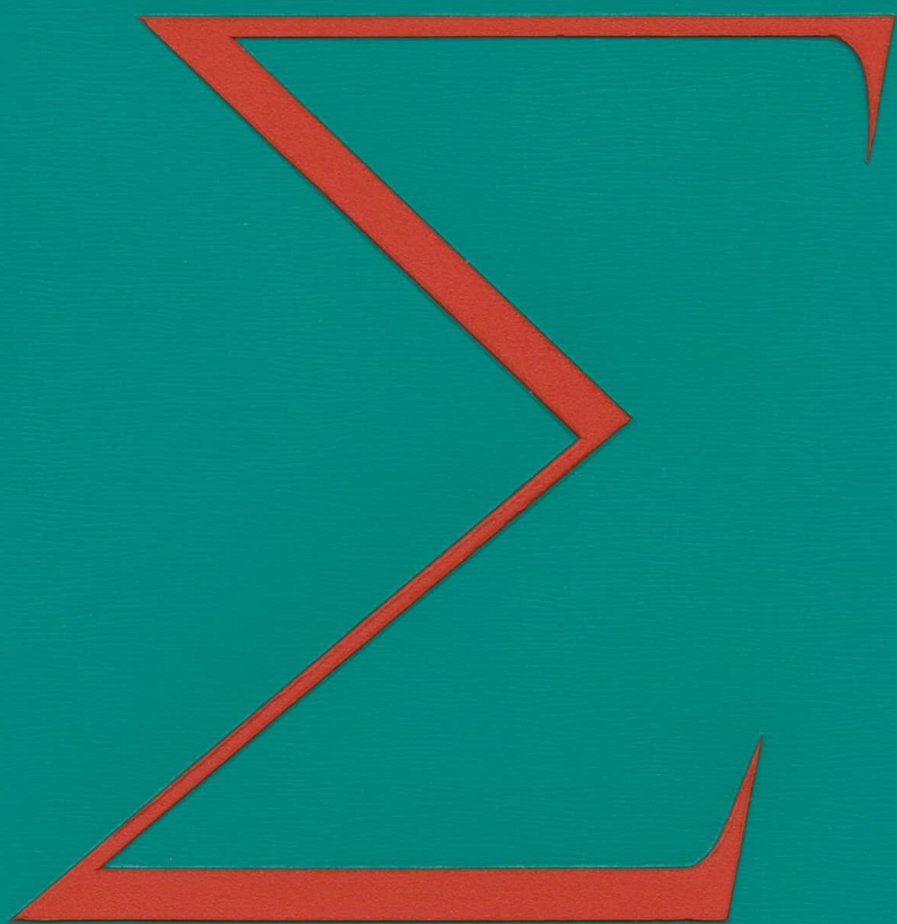


chimica

EIN WISSENSSPEICHER

II



Prof. Dr. Dr. Hans Keune
(Gesamtkonzeption und Federführung)

Prof. Dr. Manfred Augustin

Dr. Dietrich Demus

Dr. Eberhard Taeger



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig 1972

chimica - ein Wissensspeicher

Band II

Allgemeine und physikalische Chemie

Technische Chemie

Mit 28 Bildern und 193 Tabellen

Autorenkollektiv

Band I

Anorganische Chemie

Professor Dr. paed. habil. et Dr. rer. nat. habil. Hans Keune

Verdienter Lehrer des Volkes

Ordentliches Mitglied der Akademie der Pädagogischen Wissenschaften der DDR

Organische Chemie

Professor Dr. rer. nat. habil. Manfred Augustin

Band II

Allgemeine und physikalische Chemie

Dr. rer. nat. habil. Dietrich Demus

unter Mitarbeit von Dr. rer. nat. Gerhard Pelzl

Technische Chemie

Dozent Dr. rer. nat. habil. Eberhard Taeger

unter Mitarbeit von Dipl.-Chem. Dirk Wulff

1. Auflage

Copyright by VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972

VLN 152-915/53/72

ES 18 C 1

Typografie: Helmuth Matthieu, Leipzig

Einband: nach einem Entwurf von Brunhilde Keune

Printed in the German Democratic Republic

Satz: Leipziger Druckhaus · Grafischer Großbetrieb · III/18/203

Druck: Interdruck, Leipzig · III/18/97

Einbandherstellung: VEB Brillant Ebersbach und VEB Plastebuch und Spiralbindung, Leipzig

Redaktionsschluß: 15. 5. 1972

Bestellnummer: 5 406 784

Vorwort

„chimica – ein Wissensspeicher“ ist ein modernes Lehr- und Lernmittel in zwei Bänden (Band I: Anorganische Chemie, Organische Chemie; Band II: Allgemeine und physikalische Chemie, Technische Chemie) für das Hoch- und Fachschulstudium.

Inhalt und Umfang des Stoffes sind auf eine umfassende wissenschaftliche Allgemeinbildung im chemischen Bereich orientiert.

Die beiden Bände sind so konzipiert, daß die im folgenden genannten Verwendungsmöglichkeiten optimal realisiert werden können:

1. zusammengefaßtes Lehr- und Lernmaterial für den Studierenden,
2. übersichtliches Grundlagenbuch für den Praktiker,
3. knappes Überblicksbuch für den Wissenschaftler,
4. universelles Vorbereitungsbuch für den Lehrer.

Die besondere Wirksamkeit des Wissensspeichers wird durch eine spezifische Anordnung des Stoffes erzielt.

Der vorliegende Wissensspeicher stellt ein Lehr- und Lernmaterial in stark gedrängter und systematisch aufgebauter Form dar und ist nicht gleichzusetzen mit wissenschaftlichen Faktenspeichern bekannter Art, wie z. B. Tabellenbüchern, Fachlexika und Handbüchern, in denen ganz spezielles Wissen konzentriert ist, das nur bei Bedarf „abgerufen“ wird und kaum einen Bildungsbestandteil darstellt. Den besonderen Aufgaben entsprechend, soll durch die Verwendung von „chimica“ folgendes erreicht werden:

1. Sicherstellung einer wesentlichen Wissensfestigung in den Bereichen der chemischen Allgemeinbildung durch Darbietung des Stoffes in betont systematischen Zusammenhängen;
2. Unterstützung der Wissensvermittlung durch Erschließung neuer – überblickserweiternder – Aspekte innerhalb der Betrachtung vergleichender Übersichten, sachlicher Zusammenhänge und übergreifender Gesetzmäßigkeiten;
3. Einbeziehung einer vielfältigen Wissensanwendung durch die Notwendigkeit des selbständigen Mitdenkens und Mitarbeitens.

Die in „chimica“ fixierten Informationen – Einzelfakten, Zusammenhänge, Übersichten, Hypothesen, Theorien, Gesetzmäßigkeiten und Verfahren – sind in wissenschaftlicher wie auch hochschulmethodischer Hinsicht, bedingt durch den Charakter des Wissensspeichers, nicht vollständig.

Die wesentlichen Gestaltungsgrundsätze des im vorliegenden Wissensspeicher neu entwickelten Lehr- und Lernmaterials lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. stark verkürzte Darstellung des Textes unter Verwendung von Stichworten, Abkürzungen und Zeichen sowie verstärkter Einsatz von Formeln und Gleichungen bei Wahrung größtmöglicher Übersicht, Klarheit und Systematik;
2. Beschränkung der logisch vollständigen Ableitungen auf wesentliche Bereiche, dafür verstärkter Einsatz von Hinweisen auf die entsprechenden Stellen der Literatur – insbesondere der jeweiligen Lehrbücher;
3. betonte Verwendung systematischer und tabellarischer Übersichten, um durch sinnvoll zusammengestellte Einzelfakten (die weniger Gegenstand der Festigung sein sollen) wesentliche Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten besser erkennen, verstehen, anwenden und festigen zu können;
4. sorgfältig überlegter Einsatz spezifischer graphischer Gestaltungsmittel wie Schriftart, Anordnung, Farbe usw., um eine gegenüber den Lehrbüchern herkömmlicher Art verstärkte Wirksamkeit auf den Lesenden zu erreichen.

So betrachtet, kann „chimica“ als ein neues Lehr- und Lernmittel aus der Retorte des Hochschulmethodikers angesehen werden, denn es ist so konzipiert, man könnte auch sagen „kon-

struiert“, daß es den erhöhten Anforderungen unseres Bildungssystems an die Lernenden und Lehrenden entspricht, ohne dabei den individuellen Arbeitsaufwand zu vergrößern. Autorenkollektiv und Verlag hoffen, daß sich dieser Wissensspeicher im Laufe der Zeit viele Freunde erwerben wird.

Die Verfasser wissen, daß „chimica“ in dieser Hinsicht ein erster Versuch ist, dem sicher noch einige Mängel anhaften. Alle Hinweise auf mögliche Veränderungen, Ergänzungen, Erweiterungen, Vereinfachungen usw. werden dankbar zur Kenntnis genommen und im Rahmen des Möglichen berücksichtigt.

Allen denen, die bei der Entwicklung von „chimica – ein Wissensspeicher“ mitgewirkt und mitgeholfen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Den Herren Professor Dr. rer. nat. habil. H. Sackmann, Dozent Dr. rer. nat. habil. H. Kehlen und Dr. rer. nat. habil. G. E. W. Schulze danken wir für die Gewährung der Einsichtnahme in unveröffentlichte Manuskripte und für fachliche Hinweise.

Herr Dozent Dr. rer. nat. habil. H. Böhland hat durch eine Reihe von Vorschlägen dafür gesorgt, daß modernste Erkenntnisse Aufnahme in das Manuskript gefunden haben. Dafür gebührt ihm besonderer Dank.

An dieser Stelle sollen auch die Mitarbeiter des VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie erwähnt werden, die unserem Vorhaben – von den Vorarbeiten an – stets größtes Interesse entgegengebracht und es in jeder Phase des Entstehens tatkräftig unterstützt haben. Nur so ist es möglich gewesen, „chimica“ in der vorliegenden Form erscheinen zu lassen.

Hans Keune

Manfred Augustin
Dietrich Demus
Eberhard Taeger

Предисловие

„химика – аккумулятор знаний“ является современным учебным пособием в двух томах (I: Неорганическая химия, Органическая химия; II: Общая и физическая химия, Техническая химия) для обучающихся в высших учебных заведениях и техникумах.

Содержание и объем материала рассчитаны на широкое научное общее образование в области химии.

Оба тома составлены таким образом, что ниженазванные возможности их применения могут быть оптимально реализованы:

1. обобщенный учебный материал для обучающегося,
2. наглядная книга с основными положениями для практика,
3. сжатая обзорная книга для научного работника,
4. универсальная подготовительная книга для преподавателя.

Особая эффективность аккумулятора знаний достигается благодаря специфическому расположению материала.

Данный аккумулятор знаний представляет учебный материал в очень сжатой и систематически расположенной форме и несравним с научными аккумуляторами фактов известного вида, как например, книги с таблицами, специальные лексиконы и справочники, в которых сконцентрированы совершенно специальные знания, которые „отзываются“ только при надобности и не представляют почти никакой образовательной составной части.

Соответствуя особым заданиям, при пользовании книгой „химика“ должно достигаться следующее:

1. Обеспечение значительного закрепления знаний в областях общего химического образования благодаря изложению материала в подчеркнуто систематической связи.
2. Помощь при передаче знаний благодаря освоению новых, расширяющих кругозор, аспектов внутри рассмотрения сравниваемых обзоров, целесообразных связей и охватывающих закономерностей.
3. Приобщение к многообразному применению знаний благодаря необходимости самостоятельного мышления и труда.

Зафиксированные в книге „химика“ информации: отдельные факты, связи, обзоры, гипотезы, теории, закономерности и методы, с научной точки зрения и с методической точки зрения преподавания в высшей школе являются неполными, ввиду характера книги, как аккумулятора знаний.

Основные положения по составлению вновь разработанного учебного материала можно резюмировать следующим образом:

1. Сильно сокращенное изложение текста с применением стержневых слов, сокращений и знаков, а также частое применение формул и уравнений с сохранением наглядности, ясности и систематики.
2. Ограничение логически полных выводов уравнений только для основных областей, зато частое применение ссылок на соответствующие места литературы, особенно современных учебников.
3. Подчеркнутое применение систематических и табличных обзоров с тем, чтобы можно было лучше распознать, понять, применить и закрепить основные зависимости и закономерности благодаря целесообразному сопоставлению отдельных фактов (которые должны меньше являться предметом закрепления).
4. Тщательно обдуманное применение специфических графических средств оформления, таких как вид шрифта, расположение, краска и т. д. с тем, чтобы по сравнению с учебниками обычного вида достичь наибольшего воздействия на читающего.

Рассматривая таким образом, можно представить себе книгу „химика“ в качестве нового учебного пособия из реторты методика высшей школы, так как книга составлена таким образом, что она отвечает самым высоким требованиям нашей системы образования к уча-

щимся и преподавателям, не увеличивая при этом индивидуальной затраты труда. Коллектив авторов и издательство надеются, что этот аккумулятор знаний со временем будет иметь много друзей.

Авторы знают, что „химика“ в этом отношении является первой попыткой и поэтому, конечно, еще не исключены некоторые недостатки. Все указания на возможные изменения, дополнения, расширения и упрощения будут с благодарностью приняты к сведению и по возможности учтены.

Всем тем, кто принимал участие и помогал при издании книги „химика“, авторы выражают глубокую благодарность.

Мы выражаем большую благодарность профессору доктору естеств. наук Х. Закманну, доценту доктору естеств. наук Х. Келену и доктору естеств. наук Г. Е. В. Шульце за просмотр рукописи и за ценные указания.

Особую благодарность выражают авторы доценту доктору естеств. наук Х. Бёланду за целый ряд предложений, способствовавших пополнению книги самыми современными достижениями.

В заключение следует упомянуть сотрудников издательства, которые с самого начала проявляли большой интерес и оказывали большую помощь в подготовке издания книги. Только благодаря этому возможно было издать книгу „химика“ в представленной форме.

Ханс Койне

Манфред Аугустин
Дитрих Демус
Эберхард Тегер

Preface

“chimica – ein Wissensspeicher” (“chimica – a Store of Knowledge”) is an item of modern teaching material in two volumes (volume I: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry; volume II: General and Physical Chemistry, Technical Chemistry) for students enrolled in higher institutions of learning such as universities, colleges and technical schools. Contents and scope of the two volumes cover all that is required of a book intended to impart a comprehensive knowledge of chemistry.

The subject matter is arranged and treated with a view to providing a teaching material which can be used to best advantage for the following purposes:

1. comprehensive textbook for the student,
2. clearly arranged book of fundamentals for the practical chemist,
3. concise book of reference for the scientist,
4. universal manual for the teacher for preparing lessons.

The particular serviceability of the store of knowledge is due to the specific arrangement of the subject matter.

The books are an educational aid in a very concise and systematic form; though it is termed as a store of knowledge it should not be put on a level with the common stores of scientific facts and data such as books of tables, technical encyclopaedia and hand-books where special knowledge is concentrated which is only drawn upon when required and hardly represents an educational element.

In accordance with its special purposes, the use of “chimica” is to ensure the following:

1. Consolidation of the knowledge in the field of general chemical training by a systematic representation of the subjects in their essential interrelations.
2. Revealing new aspects widening the reader's scope beyond the mere acquisition of facts by offering comparative surveys, showing the interrelations of facts and the inter. tions of laws at the bottom of them.
3. Taking into consideration practical applications of the knowledge so as to make the reader think and work on his own initiative.

The information given by “chimica” – facts, correlations, surveys, hypotheses, theories, theorems, laws and methods – must needs be incomplete in number both in scientific and methodical respects due to the particular character of this store of knowledge.

The most important principles of treatment at the bottom of the newly developed teaching material covered by this store of knowledge can be summarised as follows:

1. Concise textual representation of the subjects using catchwords, abbreviations and graphs, giving a greater number of formulas and equations than usual, with emphasis on lucidity and a clear and systematic arrangement.
2. Restriction of logically complete derivations to essential fields; on the other hand, inclusion of a greater number of references than usual to literature on the subjects, especially to the relevant textbooks.
3. Emphasis on the use of systematic and tabulated surveys of facts efficiently arranged and combined in order to help the reader to grasp and understand essential interrelations of facts, theorems and laws and to apply them.
4. Carefully considered use of specific graphic means such as type, arrangement, colour, etc. in order to produce a deeper impression on the reader than is usual with textbooks of the conventional kind.

When seen from these points of view, “chimica” can be considered a teaching material which is new in the field of university methodology because it is made or we may even say constructed in such a way that it meets the exacting demands imposed upon students and teachers in our new educational system without increasing the amount of work required

of the reader. The authors and publishers hope that this store of knowledge will win many friends in the course of time.

The authors know that "chimica" is a first step in this respect and thus the book may show some shortcomings. Any suggestion regarding modifications, additions, simplifications, etc. will be gratefully accepted and taken into consideration as far as possible.

We wish to express our gratitude to all who have taken part in the development of "chimica – a Store of Knowledge".

Our thanks are due to Professor Dr. rer. nat. habil. H. Sackmann, Dr. rer. nat. habil. H. Kehlen, university lecturer, and Dr. rer. nat. habil. G. E. W. Schulze for valuable suggestions which we also derived from unpublished manuscripts which they generously placed at our disposal for information.

A number of suggestions made by Dr. rer. nat. habil. H. Böhland, university lecturer, have led to the inclusion in the manuscript of latest scientific findings, and we are deeply indebted to him.

Finally, we wish to express our sincere appreciation to the staff of the publishing house, for their interest they have taken in our work right from the beginning, assisting in the development from the initial to the final stages. In this way, it has become possible to publish "chimica" in the present form.

Hans Keune

Manfred Augustin
Dietrich Demus
Eberhard Taeger

Inhaltsverzeichnis

Bemerkungen zur Arbeit mit „chimica – ein Wissensspeicher“	12
Verzeichnis der Abkürzungen	13
Allgemeine und physikalische Chemie	PCh 19
Technische Chemie	TCh 169
Quellenverzeichnis	489
Sachwörterverzeichnis	490

Bemerkungen zur Arbeit mit „chimica — ein Wissensspeicher“

Der Inhalt von „chimica“ gliedert sich in vier Teile:

- | | |
|--|-----|
| 1. Anorganische Chemie | ACh |
| 2. Organische Chemie | OCh |
| 3. Allgemeine und physikalische Chemie | PCh |
| 4. Technische Chemie | TCh |

Diese Teile sind in sich geschlossen. Es ist angestrebt worden, Doppelbehandlungen zu vermeiden.

Farbliche Gestaltung des Textes

Um die Übersichtlichkeit des vorwiegend systematisch und tabellarisch dargestellten Textes zu erhöhen und die Wirksamkeit wesentlicher Gesichtspunkte gegenüber weniger wichtigen zu verstärken, kommen insgesamt vier verschiedene Farben zum Einsatz. Die einzelnen Teile werden wie folgt markiert bzw. teilweise farbig unterlegt:

Anorganische Chemie	rot
Organische Chemie	blau
Allgemeine und physikalische Chemie	grün
Technische Chemie	braun

Abkürzungen

Um den Inhalt von „chimica“ komprimiert darstellen zu können, ist die textliche Gestaltung sehr knapp gehalten worden. Zur Erreichung dieses Zieles werden die im Verzeichnis der Abkürzungen aufgeführten Symbole und abgekürzten Wörter verwendet.

Verweise

Verweise auf Literaturquellen oder Hinweise auf spezielle Ergebnisse sind in „chimica“ wie folgt vorgenommen:

1. Verweise auf Abschnitte innerhalb des Wissensspeichers selbst erfolgen innerhalb einer Klammer () mittels eines Pfeiles ↗ unter Verwendung der entsprechenden Abkürzungen.

Zum Beispiel:

- | | |
|----------------|--|
| (↗ TCh 1.4.3.) | siehe im Teil „Technische Chemie“ Abschnitt 1.4.3. |
| (↗ ACh 45) | siehe im Teil „Anorganische Chemie“ Seite 45 |

2. Verweise auf Literaturquellen erfolgen innerhalb einer Klammer [] ohne Pfeil unter Verwendung der entsprechenden Abkürzungen (s. S. 489).

Zum Beispiel:

- | | |
|-----------|--|
| [WNG 522] | siehe in: Westermann/Näser/Gruhl, Anorganische Chemie, Seite 522 |
|-----------|--|

Verzeichnis der Abkürzungen

1. Abkürzungen zur Gliederung

		farbige Komponente
ACh	Anorganische Chemie	rot
OCh	Organische Chemie	blau
PCh	Allgemeine und physikalische Chemie	grün
TCh	Technische Chemie	braun

2. Abkürzungen mit Überschriftcharakter

Ab	Aufarbeitung
An	Analytik, Analytisches
Ap	Ausgangsprodukt(e)
chE	chemische Eigenschaften
Def	Definition
Dst	Darstellung
Ent	Entstehung
Etg	Einteilung
Gew	Gewinnung
Gs	Geschichtliches
phE	physikalische Eigenschaften
St	Struktur
Th	Theorie, Theoretisches
TV	Technisches Verfahren
Vk	Vorkommen
Vw	Verwendung
Wi	Wirkung, insbesondere physiologische Wirkung

3. Abkürzungen von Zeichen und Textwörtern

<i>a</i>	Aktivität
<i>a</i>	Jahr(e)
<i>a</i>	Konstante der VAN DER WAALSSchen Gleichung
<i>a</i> ₀	Gitterkonstante
atm	physikalische Atmosphäre
at	technische Atmosphäre
A	Anion
<i>A</i>	Arbeit
<i>A</i>	Fläche
A	Häufigkeitsfaktor der ARRHENIUSschen Gleichung
A	Konstante der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung
A	MADELUNG-Konstante
<i>A</i>	Massenzahl
<i>A_r</i>	relative Atommasse, bezogen auf ¹² C = 12,000
<i>A_r</i> 1962	relative Atommasse, im Jahre 1962 festgelegt
A ^k , E ^k	Zahl der Ausgangs- und Endstoffe eines Systems
Ä	Äther
Ald	Aldehyd
Alk	Alkohol
AO	Atomorbital
SA	Aminosäure

<i>b</i>	Kovolumen der VAN DER WAALSSchen Gleichung
<i>b</i> ₀	Gitterkonstante
<i>B</i>	magnetische Induktionsflußdichte
<i>B</i>	Rotationskonstante

<i>c</i>	Konzentration (speziell: Molarität)
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit
<i>c</i> ₀	Gitterkonstante
const	konstant
<i>C</i>	Konzentration, auch Oberflächenkonzentration
<i>C_p</i> , <i>C_v</i>	Molwärme, bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen

<i>d</i>	Durchmesser
<i>d</i>	Netzebenenabstand
<i>d</i>	Schichtdicke
<i>d</i>	spezieller Elektronenzustand, Bezeichnung
<i>d</i>	Tag(e)
<i>D</i>	Dampfmenge
<i>D</i>	Debye, Einheit des Dipolmomentes
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
<i>D</i>	Korndurchmesser im Aufgabegut
<i>D</i>	Termbezeichnung
<i>D_λ</i>	Lichtdurchlässigkeit, bei der Wellenlänge <i>λ</i>
Dic	Dicarbonsäure

<i>e</i>	Zahl <i>e</i>
<i>e</i> ₀	Elementarladung
<i>e</i> ⁺	Positron
<i>e</i> ⁻	Elektron
eV	Elektronenvolt
<i>E</i>	elektrische Feldstärke
<i>E</i>	elektrisches Potential
<i>E</i>	Elektronenaffinität
<i>E</i>	Element
<i>E</i>	Energie
<i>E_A</i>	ARRHENIUSsche Aktivierungsenergie
<i>E_{Diss}</i>	Dissoziationsenergie
<i>E_i</i>	Ionisierungsenergie
<i>E_n</i>	gequantelte Energiestufen
<i>E_{K1}</i>	Klemmenspannung
<i>E_{tr}</i>	Translationsenergie
<i>E_{Diffr}</i>	Diffusionspotential
<i>E_{kin}</i>	kinetische Energie
<i>E_{osc}</i>	Schwingungsenergie
<i>E_{pol}</i>	Polarisationsspannung
<i>E_{pot}</i>	potentielle Energie
<i>E_{rot}</i>	Rotationsenergie
<i>E⁰</i>	Normalpotential
<i>EK</i>	Elektronenkonfiguration
<i>EMK</i> , <i>ΔE</i>	Elektromotorische Kraft
<i>EN</i> , <i>X_E</i>	Elektronegativität
<i>ESR</i>	Elektronenspinresonanz

f	Aktivitätskoeffizient	J	resultierende Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl
f	freie Energie	J	Stromdichte
f	Funktion	J	Trägheitsmoment eines Moleküls
f	spezieller Elektronenzustand, Bezeichnung	J	Vektor des Gesamtdrehimpulses
f_0	osmotischer Koeffizient		
$f_{\pm}$	mittlerer Aktivitätskoeffizient von Ionen	k, k_B	BOLTZMANN-Konstante
f_{λ}	Leitfähigkeitskoeffizient	k	Eötvös-Konstante
flüss.	flüssig	k	Kraftkonstante
F	Durchfluß, Prozeßgröße	k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
F	FARADAY-Konstante	k	Zahl der Komponenten eines Systems
F	Fläche, auch Querschnitt	kcal	Kilokalorie
F	Kraft	kHz	Kilohertz
F	molare freie Energie	konz.	konzentriert(e)
F	Term allgemein, Bezeichnung eines speziellen Terms	K	innerste Elektronen,,schale“ (Bezeichnung)
F	Schmelzpunkt (in °C, wenn nicht anders angegeben)	K	Katalysator
F_0	Oberfläche	K	Kation
		K	Reaktionsgleichgewichtskonstante, allgemein
g	Erdbeschleunigung	K	Wärmedurchgangswiderstand
g	freie Enthalpie	K_a, K_c, K_p, K_x	Reaktionsgleichgewichtskonstante für Aktivitäten, Molaritäten, Partialdrücke, Molenbrüche
g	LANDE-Faktor	K_a	Aciditätskonstante
g_1	statistisches Gewicht	K_b	Basizitätskonstante
g_K	Kern-g-Faktor	K_D	Dissoziationskonstante
gasf.	gasförmig	K_I	Ionenprodukt
grad	Grad	K_{Hyd}	Hydrolysenkonstante
G	molare freie Enthalpie	K_{Ov}	Kovalenz
G	Schwerkraft	$Kp.$	Siedepunkt (in °C, wenn nicht anders angegeben)
Gl.	Gleichung	KW	Kohlenwasserstoff
Gt	Grundterm		
h	Enthalpie	l	Länge, Abstand
h	Höhe	l	Liter
h	PLANCKSches Wirkungsquantum	l	löslich
h	Stunde(n)	l	Nebenquantenzahl oder Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)
H	Feldstärke	l	mittlere freie Weglänge
H	molare Enthalpie	l	Vektor des Drehimpulses
H	Vektor der magnetischen Feldstärke	lg, ln	dekadischer bzw. natürlicher Logarithmus
H_1	partielle molare Enthalpie	ll	leicht löslich
H_0	oberer Heizwert	L	Elektronen,,schale“ (Bezeichnung)
H_u	unterer Heizwert	L	Füllstand, Prozeßgröße
Hal	Halogene	L	Löslichkeitskonstante
i	Kernspinquantenzahl	L'	Löslichkeitsprodukt
i	Laufzahl (als Index)	L	resultierende Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)
i	Wärmeinhalt	L	Vektor des resultierenden Orbitaldrehimpulses (Bahndrehimpuls)
i	Vektor des Kernspins	Lsl	Löslichkeit
i_z	Komponente des Kernspins, in Richtung eines Magnetfeldes		
I	Intensität	m	Masse
I	Stromstärke	m	Quantenzahl
I_{Diff}	Diffusionsstrom	m_e	Elektronenmasse
IR	Infrarot	m_i	magnetische Kernspinquantenzahl
It	Isotope		
j	Laufzahl (als Index)		
j_R	Rotationsquantenzahl		
J	Ionenstärke		

m_l	magnetische Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)	N_L	LOSCHMIDT-Konstante
m_0	Ruhemasse	NMR	kernmagnetische Resonanz
m_p	Protonenmasse	O	Elektronen,,schale“ (Bezeichnung)
m_r	reduzierte Masse	Ox	Oxydation
m_s	magnetische Spinquantenzahl	$OxSt$	Oxydationsstufe
m	Vektor des magnetischen Moments	OxZ	Oxydationszahl(en)
m_j	resultierender Vektor des magnetischen Gesamtmoments	p	Druck (in Torr, wenn nicht anders angegeben)
m_l	Vektor des magnetischen Bahnmoments	p	Impuls
m_L	resultierender Vektor des magnetischen Bahnmoments	p	Elektronenzustand
m_{sp}	Vektor des magnetischen Spinnoments	p	Proton
m_{sp}	resultierender Vektor des magnetischen Spinnoments	$\bar{p}$	Antiproton
min	Minute(n)	p_i	Partialdruck
ml	Milliliter	p_k	kritischer Druck
M	Elektronen,,schale“ (Bezeichnung)	p_o	Standarddruck
M	Mischungsgrad	p_{oi}	Dampfdruck des reinen Stoffes
M	Molmasse	p_{ges}	Gesamtdruck
$\bar{M}$	mittlere Molmasse	pH	pH-Wert
M_r	relative Molekularmasse	pK_a	pK_a -Wert
M_J	resultierende magnetische Quantenzahl	pK_b	pK_b -Wert
M_L	resultierende magnetische Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)	$prim.$	primär
M_s	resultierende magnetische Spinquantenzahl	P	Druck, Prozeßgröße
MeV	Megaelektronenvolt	P	Kraft, auch Zentrifugalkraft
MHz	Megahertz	P	sterischer Faktor der Stoßtheorie
MO	Molekularorbital	P	Zahl der Phasen eines Systems
MS	Massenspektrometrie	P_E, P_A	Elektronen- bzw. Atompolarisation
MW	Mikrowelle	P_M	Molpolarisation
MWG	Massenwirkungsgesetz	P_V, P_O	Verschiebungs- bzw. Orientierungspolarisation
		PSE	Periodensystem der Elemente
		q	Wärme
		q_L	spezifischer Wärmebedarf der Luft
		q_v	spezifische Verlustwärme
		Q	molare Wärme, auch Wärmemenge
		Q	Zustandssumme
n	Brechungsindex	r	Radius, Abstand
n	Drehzahl	r	Termmultiplizität
n	Hauptquantenzahl	r_A	Atomradius (in Å)
n	Molzahl	r_i	Ionenradius (in Å)
n	Neutron	r_o	Gleichgewichtsabstand
n	Ordnung einer Interferenz	rlt	radioaktive Isotope, in der Natur vorkommend
n	Ordnung einer Reaktion	R	allgemeine Gaskonstante
n	Zahl der Verdampfungs- und Konzentrationsvorgänge	R	RYDBERG-Konstante
n	Zerkleinerungsgrad	R	Substituent, Radikal
$\bar{n}$	Antineutron	R	Widerstand, auch elektrischer Widerstand
$n_A, n_B \dots$	Ordnung einer Reaktion, bezüglich der Komponenten A, B ...	R_a, R_i	äußerer bzw. innerer elektrischer Widerstand
n_e	elektrochemische Wertigkeit	$R(r)$	radiale Wellenfunktion
n_{pr}	praktische Trennstufen, praktische Bodenzahl	R_H	RYDBERG-Konstante des H-Atoms
n_{th}	theoretische Trennstufen, theoretische Bodenzahl	R_M	Molrefraktion
nm	Nanometer	RD	Reaktionsdruck
N	Elektronen,,schale“ (Bezeichnung)	Re	REYNOLDS-Zahl
N	Neutronenzahl	Red	Reduktion
N	Teilchenzahl	RG	Reaktionsgeschwindigkeit
1N	Teilchenzahl pro cm ³		

<i>Rt</i>	Raumteil(e)	<i>V</i>	Durchflußvolumen
<i>RT</i>	Reaktionstemperatur	<i>V</i>	molares Volumen
<i>RZ</i>	Reaktionszeit	<i>V</i>	Volt
<i>s</i>	Elektronenzustand (Bezeichnung)	$\bar{V}$	mittleres Molvolumen
<i>s</i>	Entropie	V_A	Atomvolumen in cm ³ /g-Atom
<i>s</i>	Sekunde(n)	V_{EG}, V_{EM}	Volumen des Extraktionsgutes bzw. -mittels
<i>s</i>	Spinquantenzahl	V_F	Filtratvolumen
<i>s</i>	Vektor des Spins	V_I	partiell molares Volumen
sbl	sublimiert	V_S	Volumen an Suspensionsflüssigkeit
<i>sek.</i>	sekundär	<i>VB</i>	valence bond
<i>s It</i>	stabile Isotope eines Elementes	<i>w</i>	Strömungsgeschwindigkeit
<i>sl</i>	schwer löslich	<i>w</i>	Zahl der Windungen
<i>S</i>	molare Entropie	w_+, w_-	Ionenwanderungsgeschwindigkeit eines Kations bzw. Anions
<i>S</i>	Oberfläche	wiss. Bez.	wissenschaftliche Bezeichnung
<i>S</i>	resultierende Spinquantenzahl	<i>wl</i>	wenig löslich
<i>S</i>	Termsymbol	<i>W</i>	thermodynamische Wahrscheinlichkeit
<i>S</i>	Verstärkungsverhältnis (Destillation)	<i>x</i>	absolute Luftfeuchtigkeit
<i>S</i>	Wandstärke	<i>x</i>	Konzentration
<i>S</i>	resultierender Vektor des Spins	<i>x, y</i>	Molenbruch
<i>S_I</i>	partielle molare Entropie	<i>X</i>	allgemeines Symbol für ein chemisches Element
<i>S_E</i>	elektrophile Substitution	<i>X</i>	Feuchtigkeitsgehalt
<i>S_N</i>	nucleophile Substitution	z_+, z_-	Ladungszahl eines Kations bzw. Anions
<i>S_R</i>	radikalische Substitution	<i>Z</i>	Kernladungszahl, Ordnungszahl
<i>Sbp.</i>	Sublimationspunkt	<i>Z</i>	molare Zustandsfunktion
<i>SEV</i>	Sekundärelektronen-Vervielfacher	<i>Z</i>	Zahl der Zusammenstöße
<i>t</i>	Temperatur (in °C)	$\bar{Z}$	mittlere molare Zustandsfunktion
<i>t</i>	Zeit	<i>Z_I</i>	partielle molare Zustandsfunktion
<i>t_{1/2}</i>	Halbwertszeit	<i>Zp.</i>	Zersetzungspunkt
<i>t_k</i>	kritische Temperatur (in °C)	<i>ZT</i>	Zimmertemperatur
<i>t_R</i>	Reaktionszeit	α	BUNSENScher Absorptionskoeffizient
t_+^w, t_-^w	wahre Überführungszahlen eines Kations bzw. Anions	α	Dissoziationsgrad
t_+^H, t_-^H	HITTORFSche Überführungszahlen eines Kations bzw. Anions	α	kristallographischer Winkel
<i>tert.</i>	tertiär	α	optische Drehung
<i>T</i>	Temperatur (in °K), auch als Prozeßgröße	α	Polarisierbarkeit
<i>T_F</i>	Schmelztemperatur	α	stöchiometrischer Koeffizient
<i>T_v</i>	Siedetemperatur	α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
<i>T_{subl}</i>	Sublimationstemperatur	α	Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponente
<i>T_{zers}</i>	Zersetzungstemperatur	α	Wärmeübergangszahl
<i>Trp</i>	Tripelpunkt	α_w	wahrer Dissoziationsgrad
<i>u</i>	innere Energie	$[\alpha]$	spezifische Drehung
<i>ul</i>	unlöslich	α -Teilchen	Kern des ^4_2He
<i>U</i>	elektrische Spannung	β	kristallographischer Winkel
<i>U</i>	molare innere Energie	β	OSTWALDScher Absorptionskoeffizient
<i>U_s</i>	gesamte Oberflächenenergie	β	stöchiometrischer Koeffizient
<i>Up.</i>	Umwandlungspunkt	β	thermischer Spannungskoeffizient
<i>UV/Vis</i>	Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich	β -Strahlen	Elektronenstrahlen
<i>v</i>	Volumen	γ	Hydrolysegrad
<i>v</i>	Geschwindigkeit, auch Umfangs-, Reaktions- und Absetzgeschwindigkeit	γ	kristallographischer Winkel
<i>v</i>	Rücklaufverhältnis	γ	magnetische Permeabilität
<i>v</i>	Schwingungsquantenzahl		
$\bar{v}$	mittlere Geschwindigkeit		
<i>v_F</i>	Filtriergeschwindigkeit		
<i>verd.</i>	verdünnt(e)		

γ	Oberflächenspannung, spezifische freie Oberflächenenergie	κ	spezifische Leitfähigkeit
γ	stöchiometrischer Koeffizient	κ_B, κ_M	magnetische Gramm- bzw. Molsuszeptibilität
γ -Teilchen	Photon		
Γ	Oberflächenkonzentration	λ	Wärmeleitfähigkeit, auch Wärmeleitzahl
δ	chemische Verschiebung (NMR)	λ	Wellenlänge
δ	Dicke der adhärierenden Schicht	λ	Zerfallskonstante
δ	stöchiometrischer Koeffizient	Λ	Äquivalentleitfähigkeit
Δ	Zeichen für Differenz zweier Größen	Λ_m	molare Leitfähigkeit
Δ	LAPLACE-Operator	Λ_∞	Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
Δm	Massenänderung	Λ_+, Λ_-	Ionenbeweglichkeit eines Kations bzw. Anions
Δt	Temperaturgefälle		
$\Delta C_p, \Delta C_v$	Änderung der Molwärme, bei konstantem Druck bzw. bei konstantem Volumen	μ	chemisches Potential
ΔE	Energiedifferenz	μ	elektrisches Dipolmoment
ΔG_i	partielle molare freie Mischungsenthalpie	μ	Wirkungsgrad
$\Delta H^\#$	molare Aktivierungsenthalpie	μ_i	chemisches Potential einer Komponente
ΔH_i	partielle molare Mischungsenthalpie	μ_i	induziertes elektrisches Dipolmoment
$\Delta_F H$	molare Schmelzenthalpie	μ_o	chemisches Potential einer Komponente bei Standardbedingungen
$\Delta_L H$	molare integrale Lösungsenthalpie	μ_{oi}	chemisches Potential der reinen Komponente einer Mischung
$\Delta_R H, \Delta H$	molare Reaktionsenthalpie in kcal mol ⁻¹	μ_B	BOHRsches Magneton
$\Delta_S H$	molare Sublimationsenthalpie	μ_K	Kernmagneton
$\Delta_v H$	molare Verdampfungsenthalpie		
$\Delta S^\#$	Aktivierungsentropie	ν	Frequenz
ΔS_i	partielle molare Mischungsentropie	ν	kinematische Viskosität
ΔT	Siedepunkterhöhung, Gefrierpunktniedrigung	ν	Neutrino
$\Delta_G U$	molare Gitterenergie	$\bar{\nu}$	Wellenzahl
$\Delta_L U$	molare Lösungswärme	$\tilde{\nu}$	Antineutrino
$\Delta_S U$	Sublimationsenergie	ν_+, ν_-	Anzahl der positiv bzw. negativ geladenen Teilchen
$\Delta_R U$	molare Reaktionsenergie		
$\Delta_{sol} U$	molare Solvationsenergie	ξ	Widerstandszahl
ΔV_i	partielles molares Mischungsvolumen		
$\Delta_R V$	molare Volumenänderung (bei einer chemischen Reaktion)	π	osmotischer Druck
ΔZ	molare Mischungsgröße	π	reduzierter Druck, in der VAN DER WAALSschen Gleichung
ΔZ_i	partielle molare Mischungsgröße	π	Zahl π
$\Delta \gamma$	Sprenitungsdruck		
ε	Dielektrizitätskonstante	ϱ	Dichte (in g cm ⁻³)
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	ϱ	spezifischer Widerstand
ε	Energie(quant)	ϱ_k	kritische Dichte
η	Viskosität	σ	kernmagnetische Abschirmkonstante
η	Wirkungsgrad	σ	molare Oberflächenspannung
		σ	Moleküldurchmesser
ϑ	Beugungswinkel, Raumwinkel	τ	chemische Verschiebung für Protonenresonanz, bezogen auf TMS (Tetramethylsilan)
Θ	charakteristische Temperatur	τ	mittlere Lebensdauer
Θ	reduzierte Temperatur in der VAN DER WAALSschen Gleichung	τ	Raum, Volumen
$\Theta(\vartheta)$	Teilwellenfunktion	τ	Zeit, auch Mischzeit
		$d\tau$	Volumenelement
κ	Kompressibilität	φ	Fluidität
κ	magnetische Suszeptibilität der Volumeneinheit	φ	Fugazitätskoeffizient

φ	Quantenausbeute
ϕ	relative Feuchtigkeit
$\Phi(\varphi)$	Teilwellenfunktion
Ψ	Wellenfunktion für Einelektronensysteme
$\underline{\Psi}$	Wellenfunktion für Mehrelektronensysteme
ω	Winkelgeschwindigkeit
Ω	Raumwinkel

Index o	bei der thermischen Zustandsgleichung der idealen Gase bei 0 °C und 760 Torr, auch Temperatur des absoluten Null- punktes
Index $\ominus$	bezeichnet den Standardzustand, meist 298 °K, 1 atm
Index #	Größen des aktivierten Komplexes
Einheiten im allgemeinen nach dem CGS-System	

Allgemeine und physikalische Chemie



1. Atome	23	1.4.9. Elektronenkonfiguration (EK) und Periodensystem der Elemente (PSE)	40
1.1. Wichtige Grundgesetze	23	1.4.10. Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität	41
1.2. Elementarteilchen	25	1.4.11. Orbitaldrehimpuls (Bahndrehimpuls) und Spin von Mehrelektronensystemen	42
1.3. Atomkerne	27	1.4.12. Multiplizität der Spektraltermen	43
1.3.1. Kernbausteine, Kernmodelle	27	1.4.13. Spektren der Mehrelektronenatome	43
1.3.2. Radioaktivität	27	1.4.14. Charakteristische Röntgenspektren	44
1.3.3. Kernreaktionen	28	1.4.15. Magnetisches Moment von Mehrelektronenatomen	45
1.3.4. Isotope	29	1.4.16. Atome im Magnetfeld	46
1.3.4.1. Bestimmung der Masse der Isotope	29	1.4.17. Elektronenspinresonanz	46
1.3.4.2. Absolute und relative Massen der Atome und Moleküle	29	1.4.18. Atome im elektrischen Feld	46
1.3.4.3. Trennung und Anwendung von Isotopen	30		
1.3.5. Kernspektren, MÖSSBAUER-Effekt	30	2. Moleküle	47
1.3.6. Kernspin und Kernmoment, Kernresonanz	30	2.1. Chemische Bindung	47
1.4. Elektronenhülle	33	2.1.1. Ionenbindung	47
1.4.1. Quantelung der Energiezustände	33	2.1.2. Atombindung	49
1.4.2. BOHRsches Atommodell	33	2.1.2.1. Allgemeines	49
1.4.3. Spektrum des H-Atoms nach dem BOHRschen Modell	33	2.1.2.2. Quantenmechanische Behandlung der Atombindung am Beispiel des H ₂ -Moleküls	49
1.4.4. Quantenmechanisches Atommodell, SCHRÖDINGER-Gleichung	35	2.1.2.3. Valenz, Valenzwinkel nach der VB-Methode	52
1.4.5. Quantenmechanische Behandlung des H-Atoms	36	2.1.2.4. Polare Atombindungen	53
1.4.6. Drehimpuls und magnetisches Moment	38	2.1.3. Metallische Bindung	54
1.4.7. Spin und magnetisches Moment	38	2.2. Bau der Moleküle	54
1.4.8. Anwendung der SCHRÖDINGER-Gleichung auf Mehrelektronensysteme	39	2.2.1. Methoden zur Ermittlung der Größe und des räumlichen Baus der Moleküle	54
		2.2.2. Elektrisches Dipolmoment und Polarisierbarkeit	55

2.2.3.	Allgemeines über Spektren ...	57	4.2.1.	Allgemeines	93
2.2.4.	LAMBERT-BEERSches Gesetz ..	58	4.2.2.	Mischungen von Gasen	95
2.2.5.	Molekülspektren	58	4.2.2.1.	Ideale Gasmischungen	95
2.2.5.1.	Allgemeines über Molekül- spektren	58	4.2.2.2.	Reale Gasmischungen	96
2.2.5.2.	Rotationsspektrum	59	4.2.3.	Eigenschaften flüssiger Zwei- stoffsysteme	96
2.2.5.3.	Schwingungsspektrum	60	4.2.3.1.	Mischungen von Flüssigkeiten	96
2.2.5.4.	RAMAN-Effekt	63	4.2.3.2.	Lösungen	99
2.2.5.5.	Elektronenspektrum	64	4.2.4.	Eigenschaften fester Zwei- stoffsysteme	102
2.3.	Zwischenmolekulare Wechsel- wirkungen	64	4.3.	Dreistoffsysteme	104
2.3.1.	Spezifische Wechselwirkungen.	65	4.3.1.	Zustandsdiagramme von Dreistoffsystemen	104
2.3.2.	Unspezifische Wechsel- wirkungen	65	4.3.2.	Adsorption an festen Stoffen .	104
2.4.	Magnetochemie	67	4.3.3.	Einige Chromatographiever- fahren	106
2.5.	Optische Aktivität	69	4.3.3.1.	Auf Verteilungsgleichgewich- ten beruhende Chromato- graphieverfahren	106
3.	Methoden zur Beschreibung des Zustandes und der Ver- änderungen der Stoffe	70	4.3.3.2.	Auf Adsorptionsvorgängen beruhende Chromatographie- verfahren	107
3.1.	Grundlagen der Thermo- dynamik	70	5.	Thermodynamik chemischer Reaktionen	107
3.2.	Grundlagen der Statistik	74	5.1.	Chemische Gleichgewichte in Abhängigkeit von den Zu- standsbedingungen	107
4.	Eigenschaften von Aggregationen	76	5.1.1.	Allgemeines zum chemischen Gleichgewicht	107
4.1.	Einstoffsysteme	76	5.1.2.	Massenwirkungsgesetz (Reaktionsisotherme)	108
4.1.1.	Gase	76	5.1.3.	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	109
4.1.1.1.	Thermische Zustandsgleichung	76	5.1.4.	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	110
4.1.1.2.	Kalorische Zustandsgleichung und weitere thermodynamische Funktionen	81	5.2.	Spezielle chemische Gleich- gewichte	112
4.1.2.	Flüssigkeiten	84	5.2.1.	Reaktionen in homogenen Systemen	112
4.1.2.1.	Allgemeines und Zustands- gleichungen	84	5.2.2.	Reaktionen in heterogenen Systemen	115
4.1.2.2.	Dampfdruck	85	5.2.3.	Innermolekulare Gleich- gewichte	116
4.1.2.3.	Oberflächenspannung	86			
4.1.2.4.	Viskosität	88			
4.1.3.	Feste Stoffe	89			
4.1.3.1.	Struktur und mechanische Eigenschaften fester Stoffe ...	89			
4.1.3.2.	Thermodynamische Eigen- schaften fester Stoffe	91			
4.2.	Zweistoffsysteme	93			

5.2.4.	Zusammengesetzte Gleichgewichte	117	6.8.2.	Homogene Katalyse	130
6.	Kinetik chemischer Reaktionen	117	6.8.3.	Heterogene Katalyse	131
6.1.	Reaktionsgeschwindigkeit, Molekularität und Reaktionsordnung	117	6.9.	Diffusion	132
6.2.	Experimentelle Bestimmung der <i>RG</i>	119	6.10.	Reaktionsmechanismen	133
6.3.	Ermittlung der Reaktionsordnung	120	7.	Photochemie und Chemilumineszenz	135
6.4.	Komplexe Reaktionen	120	7.1.	Photochemische Prozesse	135
6.4.1.	Umkehrbare Reaktionen	120	7.2.	Chemilumineszenz	137
6.4.2.	Folgereaktionen	121	8.	Elektrochemie	137
6.4.3.	Parallelreaktionen (Nebenreaktionen)	121	8.1.	Eigenschaften der Elektrolyte .	137
6.4.4.	Kettenreaktionen	122	8.1.1.	Leitfähigkeit der Elektrolyte ..	137
6.5.	Theorie der Elementarreaktionen	122	8.1.2.	Auflösung der Elektrolyte und Solvation	142
6.5.1.	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	122	8.1.3.	Schwache und starke Elektrolyte	143
6.5.2.	Stoßtheorie	123	8.1.3.1.	Schwache Elektrolyte	143
6.5.2.1.	Allgemeines	123	8.1.3.2.	Starke Elektrolyte	145
6.5.2.2.	Bimolekulare Reaktionen nach der Stoßtheorie	123	8.1.4.	Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen	148
6.5.2.3.	Trimolekulare Reaktionen nach der Stoßtheorie	124	8.2.	Elektromotorische Kräfte und Vorgänge bei der Elektrolyse .	149
6.5.2.4.	Monomolekulare Reaktionen nach der Stoßtheorie	124	8.2.1.	Allgemeines	149
6.5.3.	Theorie des Übergangszustandes	125	8.2.2.	Elektromotorische Kräfte	152
6.5.3.1.	Berechnung der Aktivierungsenergie	125	8.2.3.	Elektrischer Zustand von Phasengrenzen	159
6.5.3.2.	Absolutberechnung der <i>RG</i> ..	127	8.2.4.	Polarisationserscheinungen ...	160
6.6.	Reaktionen in Lösungen	127	8.2.5.	Anwendungen elektrochemischer Prozesse	162
6.6.1.	Allgemeines	127	9.	Kolloidchemie	165
6.6.2.	Ionenreaktionen	128	9.1.	Definition und Einteilung der Kolloide	165
6.7.	Chemische Kinetik in heterogenen Systemen	128	9.2.	Darstellung von Kolloiden ...	166
6.8.	Katalyse	129	9.3.	Eigenschaften der Kolloide ...	166
6.8.1.	Allgemeines	129			

1. Atome

Atome. Kleinste, mit chemischen Mitteln nicht mehr teilbare Bausteine der Materie.

Aufbau der Atome. Positiv geladener Atomkern, Hülle mit negativ geladenen Elektronen.

Zahl der Elektronen = Kernladungszahl Z .

1.1. Wichtige Grundgesetze

Erhaltungssätze

In einem abgeschlossenen System ist die Summe der Energien konstant.

In einem abgeschlossenen System ist beim Fehlen äußerer Kräfte die Summe der Impulse konstant.

In einem abgeschlossenen System ist beim Fehlen äußerer Drehmomente die Summe der Drehmomente konstant.

In einem abgeschlossenen System ist die Summe von positiven und negativen Ladungen konstant.

Masse-Energie-Äquivalenzbeziehung

Aus der Relativitätstheorie (EINSTEIN) folgt:

$$E = mc^2 \quad (1.1)$$

E Energie
 m Masse

Lichtgeschwindigkeit im Vakuum: $c = 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$

Die Masse ist als eine besondere Form der Energie aufzufassen. Alle Energieänderungen ΔE sind mit Masseänderungen Δm verbunden. Bei chemischen Reaktionen liegt ΔE bei 10^4 bis $10^5 \text{ cal mol}^{-1} \cong \Delta m \cdot 10^{-9} \text{ g mol}^{-1}$.

Die Gesamtmasse der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe ist konstant (**Gesetz von der Erhaltung der Masse** – LOMONOSSOW 1748, LAVOISIER 1774).

Bestätigung von Gl. (1.1) beim Massendefekt ($\neq$ PCh 1.3.1.) sowie bei anderen kernphysikalischen Prozessen.

Quantelung der Energie

Gesamtenergie E eines freien (keinen äußeren Kräften unterworfenen) Teilchens:

$$E = E_{\text{tr}} + u \quad (1.2)$$

E_{tr} Translationsenergie
 u innere Energie (Energie des Atomkerns, der Elektronen; bei Molekülen auch Rotations- und Schwingungsenergie)

Makroskopische Systeme. Kontinuierliche Aufnahme und Abgabe von E in beliebigen Beträgen.

Systeme atomarer Größenordnung. Nur quantenhafte Aufnahme und Abgabe von E . Dadurch sind nur diskrete Energieniveaus $u_0, u_1, u_2 \dots$ möglich.

Quantenhafte Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung nach dem Frequenzgesetz:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu \quad (1.3)$$

ν Frequenz
 h $6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$ (PLANCKsches Wirkungsquantum)

Quantelung der elektrischen Ladung

Elektrische Ladungen treten nur als ganzzahlige Vielfache der Elementarladung

$$e_0 = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatische Ladungseinheiten} \\ = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb auf.}$$

Welle-Teilchen-Dualismus

Beugung, Interferenz. Deutung durch Auffassung des Lichts als elektromagnetische Welle:

$$c = \nu \lambda \quad (1.4)$$

λ Wellenlänge

Lichtelektrischer Effekt, Compton-Effekt. Deutung durch Auffassung des Lichts als Lichtquanten (Photonen) der Energie:

$$E = h\nu$$

Mit Gl. (1.1), (1.3) und (1.4) gilt für den Impuls:

$$p = mc = h/\lambda \quad (1.5)$$

Lichtelektrischer Effekt

Herauslösen von Elektronen aus Metallen durch hinreichend kurzwellige elektromagnetische Strahlung (LENARD).

Deutung nach EINSTEIN. Abgabe der Energie der Photonen $h\nu$ an die Elektronen beim Aufprall auf die Metalloberfläche:

$$h\nu = A + E_{kin} \quad (1.6)$$

A Ablösearbeit der Elektronen

$$E_{kin} = \frac{m_e}{2} v^2 \text{ kinetische Energie der ausgelösten Elektronen}$$

m_e Elektronenmasse
 v Geschwindigkeit der Elektronen

Compton-Effekt

Auftreten von Streulicht geringerer Frequenz bei elastischen Zusammenstößen von Röntgen- oder γ -Strahlen ($\nearrow$ PCh 1.3.2., 1.4.14.) mit freien oder schwach gebundenen Elektronen (z. B. in Graphit), infolge Abgabe von E_{kin} an die Elektronen:

$$h\nu = h\nu' + E_{kin} \quad (1.7)$$

$h\nu$ Energie des einfallenden Photons

$h\nu'$ Energie des gestreuten Photons

Materiewellen

Nach DE BROGLIE gilt Gl. (1.5) auch für Korpuskeln, wobei $\lambda \triangleq$ „Materiewellenlänge“. Anstelle von c steht die Teilchengeschwindigkeit v . Bestätigung der Theorie durch Beugung von Elektronen und Neutronen an Kristallen. Es gilt ferner:

$$c^2 = uv \quad (1.8)$$

u Fortpflanzungs- oder Phasengeschwindigkeit

v Teilchengeschwindigkeit

c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Heisenbergsche Unschärferelation

Größen von der Dimension einer Wirkung (Energie · Zeit) können als Folge des Welle-Teilchen-Dualismus prinzipiell nicht mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden (HEISENBERG):

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{bzw.} \quad (1.9a)$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.9b)$$

$\Delta p = \Delta(mv)$, Δx Unbestimmtheit des Impulses bzw. Ortes
 ΔE , Δt Unbestimmtheit der Energie bzw. Zeit

1.2. Elementarteilchen

Allgemeines über Elementarteilchen

Sie sind die kleinsten Bausteine der Materie (z. Z. über 100 Elementarteilchen bekannt).

Vk: kosmische Höhenstrahlung, Kernreaktionen (↗ PCh 1.3.3.). Umwandlung verschiedener Elementarteilchen ineinander: Einhaltung der Erhaltungssätze der Energie, der Ladung und des Eigendrehimpulses.

Eigenschaften

1. Welle-Teilchen-Dualismus

2. Einteilung nach der Größe der Ruhemasse m_0 in 5 Gruppen (↗ Tab. 1.1). Nach der Relativitätstheorie gilt:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.10)$$

m Masse bewegter Teilchen
 v Geschwindigkeit der Teilchen

3. Spin der Elementarteilchen

Er wird anschaulich als Eigendrehimpuls gedeutet. Meist erfolgt nur Angabe der Spinquantenzahl (↗ PCh 1.3.6.) zur Charakterisierung des Spins. Eine Folge des Spins ist das magnetische Moment (↗ PCh 1.3.6.).

Fermionen Teilchen mit halbzahligem Spin (Elektron, Proton, Neutron),

Bosonen Teilchen mit ganzzahligem Spin (Photon, π -Mesonen).

Zu jedem Elementarteilchen gibt es ein Antiteilchen (z. B. e^+ , e^-).

Beide haben gleiche Masse und gleichen Spin. Sind sie elektrisch geladen, dann haben sie das entgegengesetzte Vorzeichen der Ladung. Verfügen sie über ein magnetisches Moment, so ist dies gleich groß und von entgegengesetztem Vorzeichen. Teilchen und Antiteilchen werden paarweise aus energiereicher Strahlung erzeugt (Paarbildung) und können sich beim Zusammentreffen wieder in Strahlung umwandeln.

Eine einheitliche Theorie der Elementarteilchen existiert bisher noch nicht.

Elektron (e^-)

Erzeugung: Glüh- oder Photoemission aus Metallen, Stoßionisation.

Bestimmung der Ladung: MILLIKANSCHER Öltröpfchenversuch [Br 18]. Magnetisches Moment $= \mu_B$ (↗ PCh 1.4.7.)

Zwillingsbildung von e^+ und e^- aus sehr energiereicher Strahlung sowie Umkehrung (Zerstrahlung) nach $2\gamma \rightleftharpoons e^+ + e^-$.

Proton (p)

Erzeugung: z. B. durch H_2 -Entladung in Gasentladungsröhren. Magnetisches Moment = $2,793 \mu_K$ (/ PCh 1.3.6.)

Antiteilchen: Antiproton ($\bar{p}$).

Neutron (n)

Erzeugung: nur durch Kernreaktionen (/ PCh 1.3.3.), als freies Teilchen nicht beständig.
Zerfall nach:

$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$

$\bar{\nu}$ Antineutrino

Magnetisches Moment = $-1,913 \mu_K$

Antiteilchen: Antineutron ($\bar{n}$).

Tabelle 1.1. Übersicht über wichtige Elementarteilchen

Gruppe	Name	Symbol	Ruhemasse in Vielfachen der Elek- tronenmasse m_e	Ladung in Elementar- ladungen e_0	Spin, charak- terisiert durch die Spinquan- tenzahl s	Halbwertszeit in s
Photonen	Photon	γ	0	0	1	∞
Leptonen	Neutrino	ν	0	0	$\frac{1}{2}$	∞
	Antineutrino	$\bar{\nu}$	0	0	$\frac{1}{2}$	∞
	Elektron (Negatron)	e^-	1	-1	$\frac{1}{2}$	∞
	Positron	e^+	1	+1	$\frac{1}{2}$	∞
Mesonen	π -Mesonen (Pionen)	π^+	273,3	+1	0	$1,7 \cdot 10^{-8}$
		π^0	264,3	0	0	$1,3 \cdot 10^{-16}$
		π^-	273,3	-1	0	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Nukleonen	Proton	p	1836,1	+1	$\frac{1}{2}$	∞
	Antiproton	$\bar{p}$	1836,1	-1	$\frac{1}{2}$	∞
	Neutron	n	1838,6	0	$\frac{1}{2}$	700
	Antineutron	$\bar{n}$	1838,6	0	$\frac{1}{2}$	700
Hyperonen	Λ -Teilchen	Λ	2182,9	0	$\frac{1}{2}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$

1.3. Atomkerne

Der Atomkern vereinigt fast die gesamte Masse des Atoms. Der Radius liegt in der Größenordnung von 10^{-13} bis 10^{-12} cm und der Radius der Elektronenhülle bei etwa 10^{-8} cm.

1.3.1. Kernbausteine, Kernmodelle

Atomkerne bestehen aus Z Protonen ($Z = \text{Kernladungs- oder Ordnungszahl}$) und N Neutronen. Es sind etwa 1000 verschiedene Atomkerne bekannt, davon etwa 320 in der Natur.

Kernladung = Ze_0

Atome gleicher Kernladungszahl repräsentieren ein chemisches Element mit der Ordnungszahl Z im Periodensystem ($\nearrow$ PCh 1.4.9.).

Massenzahl eines Atomkerns: $A = Z + N$

Kennzeichnung eines Elements X : ${}_Z^AX$ (z. B. ${}_{12}^{12}\text{C}$).

Leichte Kerne enthalten etwa gleichviele Protonen und Neutronen, schwere Kerne einen erheblichen Neutronenüberschuß (z. B. ${}_{2}^4\text{He}$, ${}_{92}^{238}\text{U}$).

Isotope Kerne Z gleich, N verschieden, z. B. ${}_{2}^3\text{He}$, ${}_{2}^4\text{He}$, ${}_{2}^5\text{He}$, ${}_{2}^6\text{He}$

Isotone Kerne N gleich, Z verschieden, z. B. ${}_{1}^3\text{H}$, ${}_{2}^4\text{He}$

Isobare Kerne Summe $N + Z$ gleich, z. B. ${}_{19}^{40}\text{K}$, ${}_{20}^{40}\text{Ca}$

Die Masse eines Atomkerns ist etwas geringer als die Summe der Massen von Protonen und Neutronen, weil bei der Vereinigung von Protonen und Neutronen zum Atomkern ein hoher Energiebetrag (Bindungsenergie der Nukleonen) frei wird, der entsprechend Gl. (1.1) zu dem sog. **Massendefekt** (etwa 1 % der Masse) führt.

Die Kräfte zwischen den Nukleonen eines Kerns sind sehr groß und haben eine kurze Reichweite. Die Bindungsenergie nimmt etwa linear mit der Zahl der Nukleonen zu. Jedes Nukleon ist bestrebt, sich mit möglichst vielen Nachbarn zu umgeben. Deshalb weisen die Nukleonen eine Packung mit möglichst geringer Oberfläche (Kugelgestalt) auf. Nach diesem „**Tröpfchenmodell**“ wird verständlich, warum im allgemeinen mittelschwere Kerne am stabilsten sind. Die leichten Kerne besitzen eine relativ geringe „Oberflächenspannung“. Bei den schweren Kernen verringert die elektrostatische Abstoßung der Protonen die Stabilität. *gg*-Kerne (Z und N gerade) sind stabiler als *gu*-Kerne (N bzw. Z ungerade), diese wieder stabiler als *uu*-Kerne (Z und N ungerade).

Mattauchsche Isobarenregel. Zu ungeraden Massenzahlen gibt es nur einen, zu geraden mehrere stabile isobare Kerne. Kerne mit $Z > 84$ sind instabil.

Die besonders hohe Stabilität einiger Kerne läßt sich durch das „**Schalenmodell**“ des Atomkerns erklären: Die Nukleonen ordnen sich in „Schalen“ an, die maximal 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126 Protonen oder Neutronen aufnehmen können. Kerne mit vollständig gefüllten „Schalen“ sind besonders stabil und treten deshalb in der Natur relativ häufig auf.

1.3.2. Radioaktivität

Eine Reihe von Kernen zerfällt spontan (Radionuklide, natürliche oder künstliche Radioaktivität). Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls erfolgt nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung ($\nearrow$ PCh 6.1.). Die Stabilität der Radionuklide wird durch die Halbwertszeit charakterisiert (Halbwertszeiten zwischen 10^{-20} s u. 10^{10} Jahren).

Zerfallsprozesse

1. β^- -Zerfall: $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$ (Emission eines Elektrons $\hat{=}$ β -Strahlung)

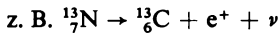
Vorwiegend bei relativ neutronenreichen Kernen;

A bleibt unverändert, Z erhöht sich um eine Einheit:

z. B. ${}_{5}^{12}\text{B} \rightarrow {}_{6}^{12}\text{C} + e^- + \bar{\nu}$

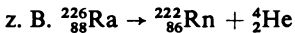
2. β^+ -Zerfall: $p \rightarrow n + e^+ + \nu$
 ν Neutrino

Vorwiegend bei relativ protonenreichen Kernen;
 A bleibt unverändert, Z vermindert sich um eine Einheit:



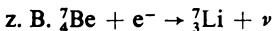
3. α -Zerfall: Emission eines α -Teilchens (^4_2He).

Vorwiegend bei schweren Kernen;
 A vermindert sich um 4 Einheiten, Z vermindert sich um 2 Einheiten:



4. Elektroneneinfang: $p + e^- \rightarrow n + \nu$ (Einfang eines Elektrons aus der Elektronenhülle, meist aus der K-Schale, / PCh 1.4.9.)

Vorwiegend bei relativ protonenreichen Kernen;
 A bleibt unverändert, Z vermindert sich um eine Einheit:



Gleichzeitig tritt eine für das Element charakteristische Röntgenstrahlung (/ PCh 1.4.14.) auf.

3 große natürliche **Zerfallsreihen**: Uran-Radium-, Uran-Actinium-, Thorium-Reihe [Br 26].

1.3.3. Kernreaktionen

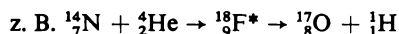
Durch Beschuß mit Teilchen oder Quanten (z. B. p, n, $^1_1\text{H} = \text{D}$, α -Teilchen, γ -Quanten) wandeln sich Atomkerne unter Veränderung von A oder Z um. Meist bildet sich unter Aufnahme eines Geschößteilchens zunächst ein *instabiler Zwischenkern* (gekennzeichnet mit *), der unter Teilchen- oder Quantenemission in den stabilen Endkern übergeht. Zur Überwindung der elektrostatischen Abstoßungskräfte der Kerne müssen die positiv geladenen Geschößteilchen hohe Energien (Größenordnung MeV) haben. Neutronen können wegen ihrer Elektronneutralität auch mit geringerer Geschwindigkeit (1 eV) in die Kerne eindringen. Die **Beschleunigung der Geschößteilchen** erfolgt in Linearbeschleunigern, Zyklotronen, Betatronen oder Synchrotronen und der **Nachweis der Produkte der Kernreaktionen** in Nebel- und Blaskammern, mit Zählrohren oder nach dem Kernemulsionsverfahren.

Wichtigste Typen der Kernreaktionen

Kernumwandlungen

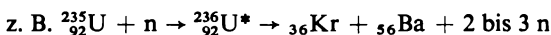
Einfangsreaktion. Das Geschößteilchen (z. B. ein langsames Neutron) verbleibt im Kern, der Kern sendet Energie als γ -Strahlung aus. Umgekehrt kann ein γ -Quant vollständig absorbiert werden, wobei die absorbierte Energie zur Emission eines Nukleons (meist eines Neutrons) führt – *Kernphotoeffekt*.

Austauschreaktion. Der Kern nimmt ein Teilchen auf und emittiert darauf ein anderes Teilchen:



Kernspaltung

Beim Beschuß zerfallen vor allem schwere Kerne in 2 Kerne vergleichbarer Größenordnung:

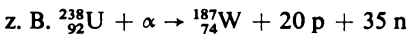


Da je Neutron 2 bis 3 neue Neutronen entstehen, kann unter bestimmten Bedingungen eine sehr schnell (explosionsartig) verlaufende Kettenreaktion in Gang kommen. Dabei wird

gleichzeitig eine Energie von etwa 200 MeV/mol frei (*Atombombe*). Die Kernspaltung kann durch Abbremsen der durch die Spaltung entstehenden schnellen Neutronen (z. B. mit D_2O , Graphit) und Abfangen überschüssiger langsamer Neutronen (z. B. mit Cd oder B) als kontrollierte (stationäre) Kettenreaktion ablaufen und zur Erzeugung von Energie (*Kernreaktor*) oder von Transuranen (*Brutreaktor*) dienen.

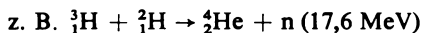
Kernzertrümmerung (Spallation)

Bei Verwendung von Geschossen mit sehr hoher Energie (> 100 MeV) zerfällt der Zielkern unter Emission einer größeren Zahl von Nukleonen in einen wesentlich leichteren Restkern:



Kernfusion

Bei hohen Temperaturen können Kerne niedriger Ordnungszahl zu schweren Kernen verschmelzen. Dabei werden große Energiemengen frei:



1.3.4. Isotope

1.3.4.1. Bestimmung der Masse der Isotope

Ermittlung der absoluten Massen (auch von Molekülen und Molekülbruchstücken): Massenspektroskopie.

Die Bestimmung beruht auf der Ablenkung der ionisierten Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld gemäß ihrer unterschiedlichen spezifischen Ladung Ze_0/m .

Massenspektrometer

1. Die Erzeugung positiver Ionen (Abtrennung von Elektronen aus der Hülle) erfolgt durch Elektronenstoß, Lichtbogen oder Gasentladung (10^{-2} bis 10^{-6} Torr).
2. Die Bündelung der Ionen und Beschleunigung geschieht in einem elektrischen Längsfeld.
3. Aufspaltung des Ionenstrahls im Magnetfeld; durch Variation des Feldes erhält man nacheinander alle Anteile mit verschiedenen Ze_0/m .
4. Die Messung der Intensitäten aller Anteile erfolgt z. B. mit einem Sekundärelektronenvervielfacher. Die Intensität der Ionenstrahlen ist ein direktes Maß für die relative Häufigkeit eines Isotops.

Massenspektrograph

Gleichzeitige Registrierung der Signale aller Anteile des Ionenstrahls bei konstantem Magnetfeld auf einer Photoplatte.

Auflösungsvermögen der Massenspektroskopie: 10^{-7} Masseneinheiten.

1.3.4.2. Absolute und relative Massen der Atome und Moleküle

Da die absoluten Massen der Atome und Moleküle kleinen Werten entsprechen, benutzt man gewöhnlich relative Massen.

Bezugseinheit: Masse eines ${}^{12}_6\text{C}$ -Atoms = 12,000000.

12. Teil davon $\hat{=}$ relativer Masseneinheit ME (dimensionslose Größe).

In 12 g ${}^{12}\text{C}$ sind $N_L = 6,0229 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Loschmidtsche Zahl) Teilchen enthalten.

Die Menge von N_L Teilchen (Atome oder Moleküle) $\hat{=}$ 1 mol, die Masse von N_L Teilchen $\hat{=}$ Molmasse.

$$\text{Molmasse der Atome} = \frac{\text{Masse eines Elementes}}{\text{Molzahl der Atome}} \text{ in g mol}^{-1}$$

$$\text{Molmasse der Moleküle} = \frac{\text{Masse einer Verbindung}}{\text{Molzahl der Moleküle}} \text{ in g mol}^{-1}$$

$$\text{Absolute Masse eines Atoms bzw. Moleküls} = \frac{\text{Molmasse}}{N_L}$$

Die chemischen Elemente werden gewöhnlich durch ein Gemisch isotoper Atomarten repräsentiert (**mittlere Molmasse der Mischelemente**).

1.3.4.3. Trennung und Anwendung von Isotopen

Die Anreicherungs- bzw. Trennmethode beruhen auf den meist nur wenig verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Isotope. In den meisten Fällen ist es erforderlich, sehr viele Trennschritte hintereinanderschalten.

Wichtigste Methoden: Gasdiffusion, Gaszentrifuge, Trennrohrverfahren, Elektrolyse.

Anwendung von stabilen und radioaktiven Isotopen. Für verschiedene analytische und physikochemische Untersuchungsmethoden, z. B. Leitisotope (Markierung von Verbindungen) bei chemischen und biochemischen Untersuchungen, Altersbestimmung geologischer und biologischer Objekte, Aktivierungsanalyse (Bestimmung eines inaktiven Elements in einer Probe durch Umwandlung in ein radioaktives Isotop und Messung von dessen Strahlung); radioaktive Isotope als Strahlungsquellen in Technik und Medizin.

1.3.5. Kernspektren, Mößbauer-Effekt

Bei Kernumwandlungen, z. B. radioaktiven Umwandlungen, gelangen die Kerne häufig in energetisch angeregte Zustände. Meist innerhalb sehr kurzer Zeit ($< 10^{-10}$ s) gehen die angeregten Kerne unter Abstrahlung von γ -Quanten in einen weniger angeregten Zustand oder in den Grundzustand über. Da sich die Kerne nur in diskreten Quantenzuständen mit bestimmter Energie befinden können, werden nur γ -Quanten ganz bestimmter Frequenzen emittiert. Es entstehen **Kernspektren** (Linienspektren).

Umgekehrt können Kerne auch bei Frequenzen, bei denen sie emittieren, absorbieren (**Resonanzabsorption**).

Voraussetzung für die Resonanzabsorption. Einbau der emittierenden und absorbierenden Kerne in ein Kristallgitter. Dadurch wird verhindert, daß das emittierte γ -Quant durch Rückstoß sowohl Energie an den emittierenden als auch absorbierenden Kern verliert (**Mößbauer-Effekt**). Da sich die Resonanzlinien bei Änderung der chemischen Umgebung der Kerne etwas verschieben (*Isomerieverschiebung*), ist eine Anwendung auf chemische Probleme möglich.

1.3.6. Kernspin und Kernmoment, Kernresonanz

Kernspin und Kernmoment

Eine Reihe von Atomkernen besitzt einen Spin vom Betrag $|i|$:

$$|i| = \sqrt{i(i+1)} \hbar / 2\pi \quad (1.11)$$

i **Kernspinquantenzahl** ($0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$)

Das mit dem Spin gekoppelte **magnetische Moment** beträgt:

$$|m| = g_K \sqrt{i(i+1)} \mu_K \quad (1.12)$$

g_K **Kern-g-Faktor**, empirische Größe

$$\text{Kernmagneton } \mu_K = \frac{e_0 h}{4\pi m_p c} = 5,0493 \cdot 10^{-24} \text{ Gau\ss cm}^3$$

m_p	Masse des Protons
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
e_0	elektrische Elementarladung
h	PLANCKSches Wirkungsquantum

Wechselwirkungsenergie von $|m|$ mit einem \u00e4u\u00dferen Magnetfeld:

$$E = - |H| |m| \cos \vartheta \quad (1.13)$$

H	Vektor der magnetischen Feldst\u00e4rke
ϑ	Winkel zwischen Feldrichtung und Achse des magnetischen Moments

Da E in Systemen atomarer Gr\u00f6\u00dfenordnung nicht beliebige Werte annehmen kann, darf also ϑ f\u00fcr feste Werte von H und m auch nicht beliebige Werte haben (**Richtungsquantelung**).

Die Komponente des magnetischen Moments in Feldrichtung m_z ist dann auch gequantelt (Bild 1.1):

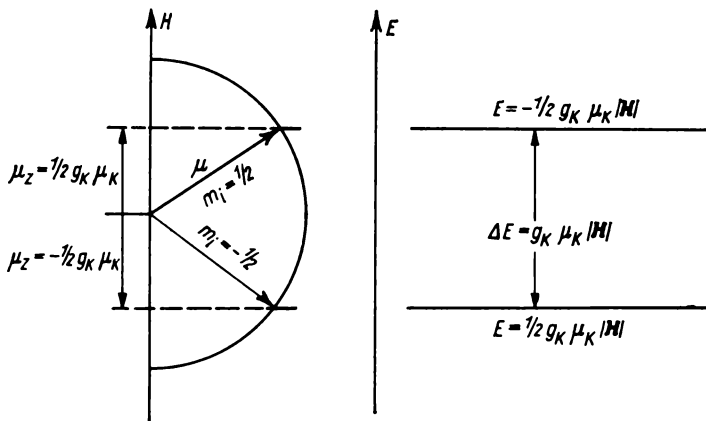


Bild 1.1. Einstellm\u00f6glichkeiten des magnetischen Kernmoments im Magnetfeld H und zugeh\u00f6rige Energieniveaus ($i = 1/2$)

$$m_z = |m| \cos \vartheta = m_i g_K \mu_K \quad (1.14)$$

Magnetische Kernspinquantenzahl $m_i = -i, -i + 1 \cdots 0 \cdots +i - 1, +i$ (insgesamt $(2i + 1)$ verschiedene M\u00f6glichkeiten).

Quantelung f\u00fcr die Komponente des Spins in Feldrichtung:

$$i_z = m_i \frac{h}{2\pi} \quad (1.15)$$

Kernresonanz

Messung der Unterschiede der einzelnen Energieniveaus der Gl. (1.13) durch Absorption elektromagnetischer Strahlung geeigneter Frequenz. Es sind nur \u00dcberg\u00e4nge zwischen be-

nachbarten Energieniveaus erlaubt, Auswahlregel $\Delta m_l = \pm 1$. Daraus ergibt sich für die absorbierte Energie (Bild 1.1):

$$\Delta E = h\nu = g_K \mu_K |H| \quad (1.16)$$

Die Resonanzfrequenzen bei Magnetfeldern von etwa 10^4 Oersted liegen zwischen 1 bis 50 MHz (Meterwellen). Die Resonanzbedingung bei konstantem Magnetfeld wird durch Änderung der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung (deren magnetische Komponente senkrecht zum Magnetfeld gerichtet ist) erreicht. In den meisten Fällen variiert man das Magnetfeld bei konstanter Frequenz – **Prinzip der Kernresonanz- oder NMR-Spektroskopie** (*NMR = Nuclear Magnetic Resonance*). Die Resonanzlinien und Linienabstände werden deshalb meist in Einheiten der magnetischen Feldstärke angegeben.

Durch die abschirmende Wirkung der Elektronenhülle erfolgt eine Schwächung des magnetischen Feldes am Ort des Kerns:

$$H_{\text{eff}} = H - \sigma H \quad (1.17)$$

H_{eff} effektive magnetische Feldstärke am Ort des Kerns
 H magnetische Feldstärke
 σ Abschirmkonstante

Aus diesem Grunde weist die Resonanzfrequenz von gleichartigen, aber unterschiedlich gebundenen Atomkernen geringe Unterschiede auf (**chemische Verschiebung od. chemical shift**). Die Intensität der Absorptionssignale ist proportional der Zahl der Kerne im gleichen Bindungszustand.

Zum Beispiel ergibt das *NMR*-Spektrum des Äthanols drei Protonensignale, deren Intensitäten sich wie 3 : 2 : 1 verhalten und den Gruppen CH_3 , CH_2 und OH entsprechen.

Die chemische Verschiebung δ einer Kernart wird meist auf eine Vergleichssubstanz bezogen (bei der Protonenresonanz Tetramethylsilan – *TMS* – mit 12 gleichartig gebundenen H-Atomen):

$$\delta = \frac{H - H_B}{H_B} \quad (1.18)$$

H Resonanzfeldstärke
 H_B Resonanzfeldstärke der Bezugssubstanz
 δ dimensionslose Größe, wird meist in 10^{-6} Einheiten (p. p. m.) angegeben

τ -Werte bei der Protonenresonanz:

$$\tau = 10 + \frac{H - H_{TMS}}{H_{TMS}} \cdot 10^6 \quad (1.19)$$

Für *TMS* ergibt sich $\tau = +10,0$; für die meisten anderen Verbindungen $0 < \tau < +10$.

Bei größerer Auflösung erfolgt weitere Aufspaltung der Resonanzlinien infolge der Wechselwirkung der magnetischen Momente der Nachbarkerne unter Vermittlung der bindenden Elektronenpaare (**elektronengekoppelte Spin-Spin-Wechselwirkung**).

Nicht alle Kerne besitzen einen Kernspin:

<i>uu</i> -Kerne ($\nearrow$ PCh 1.3.1.)	ganzzahlige Kernspins (${}^2\text{D} : i = 1$)
<i>gu</i> - und <i>ug</i> -Kerne	halbzahlige Kernspins (${}^{13}\text{C}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P} : i = \frac{1}{2}$)
<i>gg</i> -Kerne (etwa 60% aller stabilen Kerne)	Kernspin 0 (z. B. ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$)

NMR-Messungen im allgemeinen nur an Gasen und Flüssigkeiten; bei Feststoffen tritt eine starke Verbreiterung der Linien ein.

Anwendung: Untersuchung der Molekülstruktur, Analytik, Untersuchung von Phasenumwandlungen.

1.4. Elektronenhülle

Die Elektronenhülle bewirkt das Zustandekommen der chemischen Bindung sowie den Zusammenhalt der Atome und Moleküle in Flüssigkeiten oder Festkörpern. Mit dem Aufbau der Elektronenhüllen der Atome läßt sich auch die Periodizität der chemischen Eigenschaften (Periodensystem der Elemente) erklären.

1.4.1. Quantelung der Energiezustände

Charakteristikum für den Zustand des Atoms: Elektronen befinden sich nur auf ganz bestimmten Energieniveaus.

Nachweis der gequantelten Energiezustände der Atome durch den **Stoßversuch von Franck und Hertz**. Dabei werden Elektronen nach der Beschleunigung in einem elektrischen Feld durch ein Gas (z. B. Hg-Dampf) geschossen und geben einen Teil ihrer Energie quantenhaft an das Gas ab, dessen Atome dadurch in höhere Energieniveaus gelangen. Registriert man den durch die Elektronen hervorgerufenen Stromfluß gegen die Beschleunigungsspannung U , so ergeben sich Minima der Kurve an solchen Stellen, bei denen die Translationsenergie $e_0 U$ der Elektronen gerade der Differenz zweier Energiezustände der Gasatome entspricht:

$$e_0 U = \Delta E = h\nu \quad (1.20)$$

Das Gas emittiert Strahlung der Frequenz ν .

Die Quantelung der Energiezustände der Atome kommt vor allem in den Spektren (s. PCh 1.4.3. u. 1.4.13.) zum Ausdruck.

1.4.2. Bohrsches Atommodell

Bohrsche Postulate

1. Die Elektronen können nur auf solchen Bahnen den Kern strahlungslos umkreisen, für die der Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ ist:

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.21)$$

v	Geschwindigkeit des Elektrons
m_e	Masse des Elektrons
n	1, 2, 3, ... (Quantenzahl)
h	PLANCKSches Wirkungsquantum
r	Bahnradius

2. Jede dieser Bahnen entspricht einem bestimmten Energiezustand. Die Elektronen emittieren oder absorbieren Energie (in Form von Strahlung) nur beim sprunghaften Übergang von einer stationären Bahn zur anderen:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu \quad (1.22)$$

1.4.3. Spektrum des H-Atoms nach dem Bohrschen Modell

Unter der Annahme, daß sich COULOMBSche Anziehung und Zentrifugalkraft beim Umlauf des Elektrons um den Kern das Gleichgewicht halten, gilt:

$$\frac{e_0^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (1.23)$$

Gequantelte Bahnradien des Elektrons für das H-Atom:

$$r_H = \frac{h^2}{4\pi^2 e_0^2 m_e} n^2 \quad (1.24)$$

Energie des Elektrons auf diesen Bahnen:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m_e e_0^4}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.25)$$

Die durch $(h \cdot c)$ dividierten Energiewerte (charakterisiert durch die „Wellenzahl“ $\bar{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda}$) sind **Terme**.

Differenz zweier Terme $\hat{=}$ **Wellenzahl** $\bar{\nu}$ der Spektrallinie:

$$\frac{E_m}{hc} - \frac{E_n}{hc} = \frac{h\nu}{hc} = \bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m_e e_0^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.26)$$

$$\text{RYDBERG-Konstante } R_H = \frac{2\pi^2 m_e e_0^4}{h^3 c} \quad (1.27)$$

m, n Quantenzahlen
 m 1, 2, 3, ...
 n $m + 1, m + 2, \dots, \infty$

Korrekterweise ist für m_e die reduzierte Masse $m_r = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ einzusetzen (m_p = Masse des Protons). Mit m_r anstelle von m_e beträgt R_H genau $1,0967758 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Gl. (1.26) ist identisch mit der empirisch gefundenen **BALMER-Gleichung**.

Emissionsspektrum. Übergänge von höheren auf niedrigere Energieniveaus; Aufteilung in Serien, wobei jeder Serie ein fester Wert von m entspricht und n variiert.

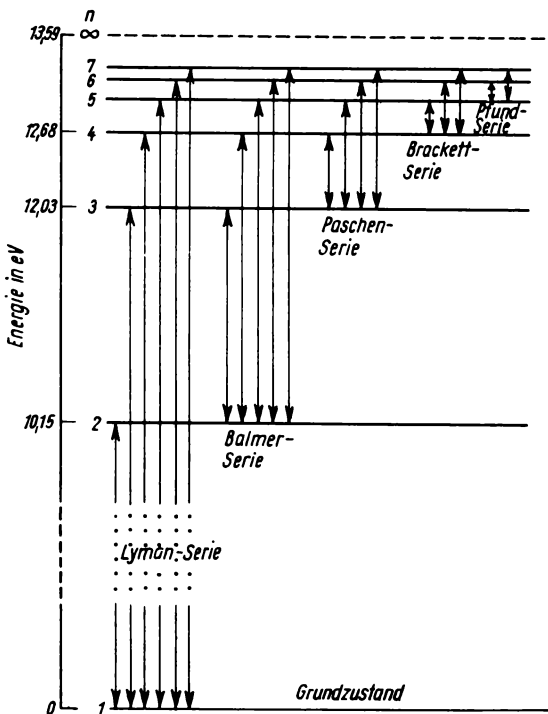


Bild 1.2. Energieniveauschema des H-Atoms

Beim H-Atom:

$m = 1$ LYMAN-Serie im UV,

$m = 2$ BALMER-Serie im sichtbaren Gebiet,

$m = 3, 4, 5$ PASCHEN-, BRACKETT-, PFUND-Serie im IR.

Wegen der Konvergenz der Energieniveaus mit zunehmender Quantenzahl nehmen die Abstände der Linien innerhalb einer Serie in Richtung zu kürzeren Wellenlängen ab und häufen sich an der kurzwelligen Seriengrenze.

Die größte Wellenlänge einer Serie ist für $n = (m + 1)$, die kleinste Wellenlänge für $n = \infty$. Für $n = \infty$ folgt $r_n = \infty$, d. h., das Elektron befindet sich in unendlicher Entfernung vom Kern, das Atom ist ionisiert ($H \rightarrow H^+ + e^-$).

Ionisierungsenergie. Die zur Abtrennung eines Elektrons aus dem Grundzustand erforderliche Energie (= Energie der Seriengrenze der kurzwelligsten Serie).

Ionisierungsenergie des H-Atoms:

$$E_I = R_H h c \quad (1.28)$$

Die **emittierten Linien** sind prinzipiell auch in **Absorption** zu beobachten (Umkehrung der Pfeilrichtung in Abb. 1.2). Da die Atome gewöhnlich im Grundzustand vorliegen, werden aber nur Energiequanten absorbiert, die dem Übergang vom Grundzustand ($n = 1$) in einen höheren Energiezustand entsprechen, d. h. praktisch nur die LYMAN-Serie in Absorption.

Das sich an die Seriengrenze anschließende **Kontinuum** entsteht dadurch, daß die durch Ionisation herausgelösten Elektronen beliebige Werte der kinetischen Energie annehmen können. Das Grenzkontinuum erscheint sowohl in Emission als auch in Absorption.

Es lassen sich auch die Spektren von Systemen berechnen, die aus einem Z -fach geladenen Atomkern und einem Elektron bestehen (**H-ähnliche Spektren**; wie He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+}):

$$\bar{\nu} = Z^2 R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.29)$$

Die Struktur der Spektren (Serien) stimmt weitgehend mit der des H-Atoms überein. Geringe Unterschiede der RYDBERG-Konstanten beruhen auf den verschiedenen Massen der Atome.

Die Spektren komplizierterer Atome sind durch das BOHRsche Atommodell nicht befriedigend zu beschreiben. Obwohl das BOHRsche Modell vor allem durch SOMMERFELD weitgehend verbessert wurde, ist es grundsätzlich nicht möglich, damit alle Feinheiten des Atombaus zu erfassen. Die Bildung von Molekülen aus Atomen ist ebenfalls nicht zu deuten. Das ist erst durch die quantenmechanische Behandlung möglich.

1.4.4. Quantenmechanisches Atommodell, Schrödinger-Gleichung

Im quantenmechanischen Atommodell gibt es nicht mehr den anschaulichen Begriff der Bahnkurve eines Elektrons, da innerhalb atomarer Dimensionen Ort und Impuls der Elektronen nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bekannt sein können. (HEISENBERG'sche Unschärferelation, / PCh 1.1.). Man kann grundsätzlich nur die Wahrscheinlichkeit angeben, das Elektron in einem bestimmten Raumelement anzutreffen.

Als Grundlage für die quantenmechanische Beschreibung von Atomzuständen dient die **Schrödinger-Gleichung** (SCHRÖDINGER 1926), eine partielle Differentialgleichung für die Zustands- oder Wellenfunktion Ψ . Für stationäre, d. h. zeitunabhängige Zustände eines Teilchens, z. B. eines Elektrons, lautet sie:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_{\text{pot}}) \Psi = 0 \quad (1.30)$$

m	Masse des Teilchens
h	PLANCKsches Wirkungsquantum
E	Gesamtenergie des Teilchens
E_{pot}	potentielle Energie des Teilchens

$$\Delta\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$$

Δ LAPLACE-Operator

Ψ ist eine Funktion der Koordinaten x, y, z des Teilchens eines Systems und physikalisch nicht interpretierbar, doch das Quadrat von Ψ (bzw. im Falle komplexer Wellenfunktionen das Produkt $\Psi\Psi^*$, wobei Ψ^* konjugiert komplex vorliegt) läßt sich nach BORN als **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\frac{dW}{d\tau}$ auffassen. Wahrscheinlichkeit dW , das Teilchen im Volumenelement $d\tau$ (mit den Koordinaten dx, dy, dz) anzutreffen:

$$dW = |\Psi(x, y, z)|^2 d\tau \quad (1.31)$$

Berechnung von Ψ , indem für das konkrete Problem die potentielle Energie als Funktion des Ortes $E_{\text{pot}}(x, y, z)$ vorgegeben wird und dabei für Ψ folgende *Standardbedingungen* berücksichtigt werden:

1. $\int \Psi^2 d\tau = 1$, d. h., die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an irgendeinem Ort des in Frage kommenden Raumes anzutreffen, ist gleich 1.
2. Ψ darf nicht unendlich werden und muß im unendlichen Abstand verschwinden.
3. Ψ muß stetig, differenzierbar und eindeutig sein.

Diese Bedingungen sind im allgemeinen nur für ganz bestimmte Funktionen, die **Eigenfunktionen** Ψ , erfüllt, denen ganz bestimmte Werte der Energie, die Eigenwerte E , entsprechen. Die Quantelung der Energie ergibt sich somit ohne Zusatzannahmen aus der rein mathematischen Lösung der einem konkreten physikalischen Problem angepaßten SCHRÖDINGER-Gleichung.

1.4.5. Quantenmechanische Behandlung des H-Atoms

Potentielle Energie zwischen Atomkern und Elektronen:

$$E_{\text{pot}} = -e_0^2/r$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (1.32)$$

SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e_0^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \Psi = 0 \quad (1.33)$$

Gl. (1.33) nach Transformation in die Polarkoordinaten r, ϑ, φ :

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial\Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e_0^2}{r} \right) \Psi = 0 \quad (1.34)$$

Die gesuchte Funktion Ψ kann als Produkt dreier Lösungsfunktionen dargestellt werden, deren jede nur von einer Koordinate abhängt, d. h. Zerlegung der partiellen in drei gewöhnliche Differentialgleichungen (**Separationsansatz**):

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (1.35)$$

Unter Berücksichtigung der Standardbedingungen läßt sich Gl. (1.35) lösen und ergibt drei **Teileigenfunktionen** $R(r)$, $\Theta(\theta)$ und $\Phi(\varphi)$. Die **Gesamteigenfunktionen** (Bahnfunktionen, **Orbitale**) Ψ_n erhält man als Produkt der 3 Teileigenfunktionen.

In den Lösungen treten folgende **Quantenzahlen** auf:

Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3 \dots n - 1$

(Orbitaldrehimpuls-
Quantenzahl)

magnetische $m_l = -l, -l + 1, -l + 2 \dots 0 \dots +l - 1, +l \text{ (} 2l + 1 \text{ Werte)}$

Orbitaldrehimpuls-
Quantenzahl

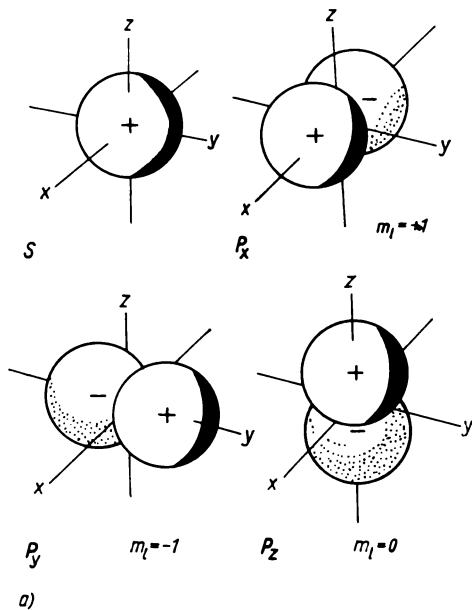
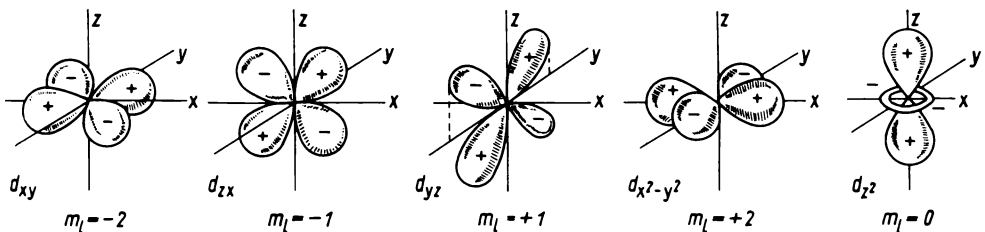


Bild 1.3. Graphische Darstellung von $(\Theta\Phi)$ -Teileigenfunktionen

a) für die s- und p-Zustände des Elektrons im H-Atom

b) für die d-Zustände des Elektrons im H-Atom



b)

Es hängen ab $R(r)$ von n und l ; $\Theta(\theta)$ von l und m_l ; $\Phi(\varphi)$ von m_l ; Ψ_n von n , l und m_l . Beim H-Atom hängt die Gesamtenergie nur von n ab. Die Energieeigenwerte E_n erhält man wie bei der BOHRschen Theorie nach Gl. (1.25).

Zu jedem E_n gehören $2n^2$ verschiedene durch n , l , m_l und m_s (↗ PCh 1.4.7.) charakterisierte Eigenfunktionen Ψ_n . E_n ist „ $2n^2$ -fach entartet“.

Entartung. Mehrere Orbitale haben zwar verschiedene Quantenzahlen, aber gleiche Energie. Aufhebung der Entartung durch äußere Störungen (Mehrelektronensysteme, ZEEMAN- und STARK-Effekt).

Kennzeichnung der Elektronen durch Angabe von n und l . Elektronen mit $l = 0, 1, 2, 3$ heißen s -, p -, d -, f -Elektronen. Vollständige bildliche Darstellung von Ψ_n ist nicht möglich, deshalb getrennte Darstellung von $R(r)$ und $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, wobei letztere eine anschauliche Vorstellung der räumlichen Symmetrie von Ψ_n vermittelt. Die p -, d -, f ...-Zustände bestehen im Gegensatz zu den s -Zuständen aus $(2l + 1)$ Orbitalen, die sich in der räumlichen Orientierung unterscheiden (Bild 1.3a) u. b), ↗ PCh 37).

1.4.6. Drehimpuls und magnetisches Moment

Betrag des **Orbitaldrehimpulses** (Bahndrehimpulses) des Elektrons:

$$|l| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.36)$$

Das mit l gekoppelte **magnetische Moment**:

$$|m_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (1.37)$$

Bohrsches Magneton:
$$\mu_B = \frac{e_0 h}{4\pi m_e c} = 9,273 \cdot 10^{-21} \text{ Gauß cm}^3$$

m_e Elektronenmasse

Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes mit m_l ergibt Energieniveaus analog Gl. (1.13). Komponente von m_l in Feldrichtung (*Richtungsquantelung*):

$$m_z = -m_l \mu_B \quad (1.38)$$

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

(negatives Vorzeichen, weil l und m_l einander entgegengerichtet sind)

Gyromagnetisches Verhältnis:

$$\frac{|m_l|}{|l|} = \frac{2\pi\mu_B}{h} = \frac{e_0}{2m_e c} \quad (1.39)$$

1.4.7. Spin und magnetisches Moment

Das Elektron besitzt auch einen **Spin**, als „Eigendrehimpuls“ aufzufassen. Die Existenz des Spins folgt nicht aus der SCHRÖDINGER-Gleichung, sondern wurde erst von DIRAC theoretisch begründet.

Betrag des Spins:

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.40)$$

Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$

Mit s gekoppeltes **magnetisches Moment**:

$$|m_{sp}| = 2 \sqrt{s(s+1)} \mu_B \quad (1.41)$$

Die Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld ergibt diskrete Energieniveaus analog Gl. (1.13).

Komponente von m_{sp} in Richtung des Magnetfeldes (*Richtungsquantelung*):

$$m_z = -2m_s \mu_B \quad (1.42)$$

Magnetische Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Gyromagnetisches Verhältnis:

$$\frac{|m_{sp}|}{|s|} = \frac{e_0}{m_e c} = \frac{4\pi\mu_B}{h} \quad (1.43)$$

Experimenteller Nachweis der Richtungsquantelung mit Hilfe des **Versuches von Stern und Gerlach**: Atomstrahlen werden durch ein inhomogenes Magnetfeld geleitet. Die atomaren Magnete stellen sich im äußeren Feld richtungsgequantelt ein. Infolge der Inhomogenität des Feldes kommt es auch zu einer räumlichen Trennung der Atome mit den verschiedenen Einstellungen.

1.4.8. Anwendung der Schrödinger-Gleichung auf Mehrelektronensysteme

SCHRÖDINGER-Gleichung für ein System mit N Elektronen:

$$\sum_{i=1}^N \Delta_i \underline{\Psi} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_{pot}) \underline{\Psi} = 0 \quad (1.44)$$

$$\Delta_i \underline{\Psi} = \frac{\partial^2 \underline{\Psi}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \underline{\Psi}}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \underline{\Psi}}{\partial z_i^2}$$

$\underline{\Psi}$ Wellenfunktion des Mehrelektronensystems

x_i, y_i, z_i Koordinaten des i -ten Elektrons

Die Gesamtenergie E des atomaren Systems setzt sich aus den Anteilen aller durch Elektronen besetzten Orbitale zusammen. $\underline{\Psi}$ sowie E_{pot} hängen vom Ort aller Elektronen ab.

$$dW = \underline{\Psi}^2 dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \quad (1.45)$$

dW Wahrscheinlichkeit, das Elektron 1 im Volumenelement dx_1, dy_1, dz_1 in der Gegend des Punktes (x_1, y_1, z_1) anzutreffen, das Elektron 2 im Volumenelement dx_2, dy_2, dz_2 usw.

Für Atome mit N Elektronen:

$$E_{pot} = - \sum_{i=1}^N \frac{z e_0^2}{r_i} + \sum_{i < k}^N \frac{e_0^2}{r_{ik}} \quad (1.46)$$

r_i Abstand der Elektronen vom Kern

r_{ik} Abstand der Elektronen voneinander

Das erste Glied in Gl. (1.46) beschreibt die **Coulombsche Anziehung** (/ PCh 2.1.1.) zwischen Kern und Elektronen, das zweite die **Abstoßungskräfte** zwischen den Elektronen.

Näherungsverfahren

Eine exakte Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für Mehrelektronen-Systeme ist nicht möglich, deshalb Näherungsverfahren unter formaler Zurückführung auf ein **Einelektronenproblem**.

EWFF-Näherung (elektronenwechselwirkungsfreies Atom) bedeutet Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander, 2. Glied in Gl. (1.46).

Mit dieser Vereinfachung läßt sich Gl. (1.44) in N Differentialgleichungen des Typs Gl. (1.34) separieren:

$$\underline{\Psi} = \Psi_1(r_1, \vartheta_1, \varphi_1) \cdot \Psi_2(r_2, \vartheta_2, \varphi_2) \cdots \Psi_N(r_N, \vartheta_N, \varphi_N) \quad (1.47)$$

$\Psi_1, \Psi_2 \cdots \Psi_N$ „Einelektronenfunktionen“

Ihre Lösungen sind mit den Eigenfunktionen des H-Atoms identisch. Dieses Verfahren stellt nur eine grobe Näherung dar.

Abschirmfeldnäherung bedeutet teilweise Berücksichtigung der Abstoßung der Elektronen. Man nimmt an, daß sich das einzelne Elektron in einem Feld befindet, das sich aus Kernfeld und Durchschnittspotential aller übrigen Elektronen zusammensetzt.

Letzteres muß durch mühevollere Rechnung angenähert werden. E_{pot} hängt dann nur von der Radialkoordinate ab:

$$E_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^N E_i(r_i) \quad (1.48)$$

$E_i(r_i)$ effektive potentielle Energie des i -ten Elektrons als Funktion seines Kernabstandes

Damit Separation von Gl. (1.44) in N Gleichungen für Einelektronensysteme:

$$\Delta_1 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - E_i(r_i)] \Psi = 0 \quad (1.49)$$

Die Lösungen dieser Gleichungen sind ähnlich denen des H-Atoms, jedoch unterscheiden sich die durch gleiche n und verschiedene l charakterisierten Zustände in ihrer Energie, da die Abschirmung des Kernfeldes durch die übrigen Elektronen auch von der räumlichen „Elektronenverteilung“ abhängt.

1.4.9. Elektronenkonfiguration (EK) und Periodensystem der Elemente (PSE)

Elektronenkonfiguration

Der Zustand jedes Elektrons im Atom ist eindeutig durch vier Quantenzahlen n, l, m_l und m_s charakterisiert.

Prinzip von Pauli. Es gibt innerhalb eines Atoms niemals zwei Elektronen, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen.

Elektronen gleicher Hauptquantenzahlen faßt man zu **Elektronen„schalen“** zusammen: K-, L-, M-, N-, O..., „Schale“ entsprechend $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$

Elektronenzustände unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips und der möglichen Quantenzahlen / Tab. 1.2.

Tabelle 1.2. Elektronenzustände der „Schalen“ ($n = 1$ bis 4) eines Atoms

Schale	n	l	m_l	Bezeichnung der Elek- tronen	Zahl der Elektronen- zustände bei Berück- sichtigung des Spins $m_s = \pm \frac{1}{2}$
K	1	0	0	1s	2
L	2	0	0	2s	2
		1	+1, 0, -1	2p	6
M	3	0	0	3s	2
		1	+1, 0, -1	3p	6
		2	+2, +1, 0, -1, -2	3d	10
N	4	0	0	4s	2
		1	+1, 0, -1	4p	6
		2	+2, +1, 0, -1, -2	4d	10
		3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	4f	14

Maximale Besetzungszahl der einzelnen „Schalen“: $2n^2$.

Maximale Besetzungszahl der s -, p -, d -, f -Orbitale („Unterschalen“): 2, 6, 10, 14.

Aufbauprinzip. Bei schrittweiser Erhöhung der Kernladungszahl (ausgehend vom H-Atom) um eine Einheit und Einbau von jeweils einem Elektron, werden von den Elektronen die Orbitale in der Reihenfolge wachsender Energie besetzt: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s. Damit erklärt sich die *EK* der chemischen Elemente.

Periodensystem der Elemente (*PSE*)

Anordnung der chemischen Elemente mit wachsender Kernladungszahl in horizontalen Reihen (**Perioden**) unterschiedlicher Länge (2, 8, 8, 18, 18, 32).

Hauptgruppen, insgesamt 8, (senkrechte Spalten). Elemente mit vollständig besetzten inneren „Unterschalen“ und gleicher *EK* der äußeren „Schale“. Sie enthalten eine gleiche Zahl von Valenzelektronen und zeigen chemisch sehr ähnliche Eigenschaften. Die Hauptgruppenelemente einer Periode unterscheiden sich in der *EK* der äußeren „Schale“, daher sind die chemischen Eigenschaften sehr unterschiedlich.

Nebengruppen (senkrechte Spalten). Elemente mit nicht vollständig besetzten „Unterschalen“ und gleicher *EK* der äußeren „Schale“. Sie sind chemisch sehr ähnlich. Die Nebengruppenelemente einer Periode (außer 1. u. 2. Nebengruppe) unterscheiden sich nur durch die *EK* einer inneren „Schale“ (d -, f -Orbitale), daher sind Unterschiede im chemischen Verhalten nur wenig ausgeprägt.

EK der Edelgase: vollbesetzte s - und p -Orbitale, besonders stabil, daher reaktionsträge.

1.4.10. Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität

Ionisierungsenergie E_I . Energie, die erforderlich ist zur Abtrennung des am lockersten im Atom gebundenen Elektrons ($X \rightarrow X^+ + e^-$); Ermittlung aus der Seriengrenze der Spektren (↗ PCh 1.4.3., 1.4.13.) oder durch Elektronenstoßversuche.

Die graphische Darstellung von E_I gegen die Kernladungszahl ergibt Maxima für Edelgase, Minima für Alkalimetalle [Br 123].

Bei stufenweiser Ionisierung ($X \rightarrow X^+ \rightarrow X^{++}$) wächst E_I , da die etwas abschirmende Wirkung der bereits entfernten Elektronen entfällt.

Elektronenaffinität E . Energie, die beim Einbau eines Elektrons in ein neutrales Atom frei wird. Halogene besitzen die größten Elektronenaffinitäten, da sie durch Aufnahme eines Elektrons die stabile EK der Edelgase erreichen. E der Alkalimetalle ist äußerst gering.

1.4.11. Orbitaldrehimpuls (Bahndrehimpuls) und Spin von Mehrelektronensystemen

Für die Mehrzahl der Atome (vor allem für die leichten) ist die Wechselwirkung aller Orbitaldrehimpulse bzw. Spins der Elektronen eines Atoms untereinander viel größer als die Kopplung zwischen Spin und Orbitaldrehimpuls eines einzelnen Elektrons (**Russel-Saunders-Kopplung** oder L - S -Kopplung).

Die einzelnen l_i von N Elektronen eines Atoms addieren sich vektoriell (im klassisch-anschaulichen Bild, nicht ganz korrekt) zu einem **resultierenden Orbitaldrehimpuls**:

$$|L| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.50)$$

Resultierende Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl):

$L = l_1 + l_2 \cdots + l_N$; $l_1 + l_2 \cdots + l_N - 1$; $\cdots l_1 - l_2 - l_3 \cdots - l_N$ für $l_1 \geq l_2 \geq l_3 \cdots \geq l_N$, wobei nur die Werte $L \geq 0$ möglich sind, d. h., L ist immer ganzzahlig oder 0.

Komponente von L in Richtung eines äußeren Magnetfeldes:

$$L_z = M_L \frac{h}{2\pi} \quad (1.51)$$

$M_L = -L, -L+1, -L+2, \dots, +L-1, +L$

M_L resultierende magnetische Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl

Aus s_i der Elektronen eines Atoms ergibt sich der **zusammengesetzte resultierende Spin**:

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.52)$$

Resultierende Spinquantenzahl:

$S = s_1 + s_2 + \cdots + s_N$; $s_1 + s_2 \cdots + s_N - 1$; $s_1 + s_2 \cdots + s_N - 2$; $\cdots S \geq 0$

S ist bei gerader Elektronenzahl geradzahlig, bei ungerader ungeradzahlig (da $s = \frac{1}{2}$).

Komponente des Spins in Richtung eines äußeren Magnetfeldes, vgl. Gl. (1.15):

$$S_z = M_s \frac{h}{2\pi} \quad (1.53)$$

$M_s = -S, -S+1, \dots, +S-1, +S$

M_s resultierende magnetische Spinquantenzahl

Bei der vektoriellen Summierung der l_i und s_i können abgeschlossene $EK(s^2, p^6, d^{10}, f^{14})$ unberücksichtigt bleiben, da sich die l_i und s_i gegenseitig kompensieren.

L und S setzen sich vektoriell zu einem Gesamtdrehimpuls J zusammen:

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.54)$$

J resultierende Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl

Für $L \geq S$ gilt $J = L - S, L - S + 1, \dots, L + S - 1, L + S$ ($2S + 1$ Möglichkeiten).

Für $L < S$ gilt $J = S - L, S - L + 1, \dots, S + L - 1, S + L$ ($2L + 1$ Möglichkeiten).

1.4.12. Multiplizität der Spektralterm

Die mit L und S verbundenen magnetischen Momente der Atome (s. PCh 1.4.15.) treten miteinander in Wechselwirkung.

Die Wechselwirkungsenergie der Momente ist:

$$E = C \mu_B^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (1.55)$$

μ_B BOHRSCHE Magneton

C Konstante, Maß für L - S -Wechselwirkung (klein bei RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung)

Ein durch ein bestimmtes Wertepaar L und S charakterisiertes Energieniveau eines Atoms besitzt $2S+1$ (für $L < S$ $2L+1$) J -Werte, deshalb Aufspaltung gemäß Gl. (1.55) in $2S+1$ unterschiedliche Energieniveaus bzw. **Feinstrukturterme**; $r = 2S+1$ heißt **Termmultiplizität**. Differenzen zwischen Feinstrukturtermen sind im allgemeinen eine Größenordnung kleiner als die Differenzen zwischen den Termen selbst. Die Multiplizitätsstruktur der Terme ist deshalb erst bei höherer Auflösung der Spektren als Aufspaltung der Spektrallinien erkennbar.

Die Darstellung des resultierenden Elektronenzustands eines Atoms (gekennzeichnet durch L und S) nach RUSSELL und SAUNDERS $L = 0, 1, 2, 3 \dots$ wird durch $S, P, D, F \dots$ ausgedrückt und links oben r , rechts unten J angefügt.

Beispiele für Feinstrukturterme

Edelgase $S = 0, J = L$

$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1F_3 \dots$ Singulett-Terme

Alkalimetalle $S = \frac{1}{2}, J = L - \frac{1}{2}; L + \frac{1}{2}$

$^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}, ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2} \dots$ Dublett-Terme

Für den 1. Term $^2S_{1/2}$ ($L = 0$) ist wegen $S > L$

$r = 2L + 1 = 1$, d. h., es liegt ein Singulett-Term vor.

Erdalkalimetalle 1. $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad J = L$

$^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^1F_3 \dots$ Singulett-Terme

2. $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad J = L - 1, L, L + 1$

$^3S_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^3D_1, ^3D_2, ^3D_3, ^3F_2 \dots$ Triplett-Terme

Atome der 3. Hauptgruppe des PSE: Dublett- und Quartett-Termsystem $\left(S = \frac{1}{2} \text{ bzw. } \frac{3}{2}\right)$.

Atome der 4. Hauptgruppe: Singulett-, Triplett- und Quintettssystem ($S = 0, 1$ bzw. 2) usw.

Bei Vorhandensein von Z Außenelektronen beträgt die maximale Multiplizität der Terme $r_{\max} = Z + 1$. Elemente mit gerader Anzahl von Valenzelektronen bilden ungerade Termmultipliketts, Elemente mit ungerader Anzahl Valenzelektronen gerade Termmultipliketts.

1.4.13. Spektren der Mehrelektronenatome

Die Spektren der Mehrelektronenatome entstehen durch **Übergänge der Valenzelektronen**. Atome mit mehr als einem Valenzelektron haben mehrere Termsysteme unterschiedlicher Multiplizität.

Auswahlregeln für Elektronenübergänge eines Mehrelektronenatoms (bei Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung):

$$\Delta L = \pm 1, \Delta S = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (\Delta J = 0 \text{ für } 0 \rightarrow 0 \text{ verboten})$$

Wegen $\Delta S = 0$ sind Übergänge zwischen Termsystemen verschiedener Multiplizität nicht erlaubt (**Interkombinationsverbot**). Deshalb erscheinen in den Spektren der Atome mit mehreren Valenzelektronen Spektralserien, die zu Termsystemen unterschiedlicher Multiplizität gehören.

Spektroskopischer Verschiebungssatz

Das Linienspektrum eines 1fach (2fach, 3fach ...) ionisierten Atoms ist in seiner Struktur dem Spektrum desjenigen neutralen Atoms analog, das im PSE eine Stelle (2, 3 ... Stellen) vor ihm steht.

Spektrum eines Mehrelektronenatoms: Na mit $EK 1s^2 2s^2 2p^6 3s$ [Br 102].

1.4.14. Charakteristische Röntgenspektren

Erzeugung von Röntgenstrahlung ($\lambda = 10^{-3}$ bis 10 nm). Aufprallen von Elektronen hoher Geschwindigkeit (erzeugt durch eine hohe Gleichspannung) auf das Anoden- (Antikathoden-) Material im elektrischen Entladungsrohr.

Ein kontinuierliches Spektrum ist von einem Linienspektrum überlagert.

Entstehung des kontinuierlichen Spektrums. Bremsung der Elektronen an den Kernen des Antikathodenmaterials. Der Verlust an kinetischer Energie (ΔE) wird als Röntgenquant $h\nu$ abgestrahlt (Bremsstrahlung).

Die kurzwellige Grenze der Bremsstrahlung ist durch die maximale kinetische Energie der Elektronen bestimmt:

$$\Delta E = h\nu_{\text{Grenz}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{Grenz}}} = e_0 U \quad (1.56)$$

Entstehung des Linienspektrums. „Herausschlagen“ von Elektronen aus dem Innern von Atomen mit hoher Kernladungszahl, Nachrücken von Elektronen aus höheren Energieniveaus in die entstehenden Lücken.

Frequenzen der Strahlung: $h\nu = E_2 - E_1$

Die Linienspektren sind für ein bestimmtes Element charakteristisch (**charakteristische Strahlung**). Die **K-Serie** entsteht durch Übergang der Elektronen auf das unterste Energieniveau.

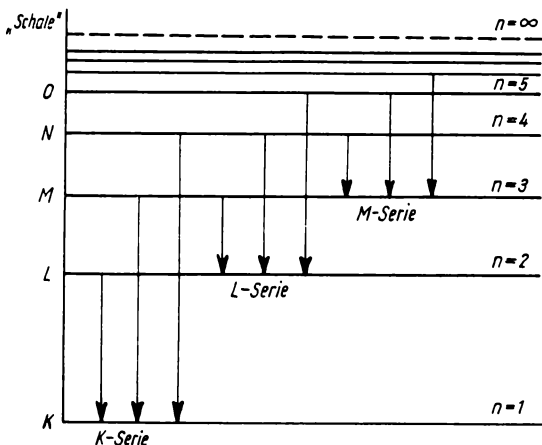


Bild 1.4. Entstehung der Röntgenserien (schematisch)

niveau (K -, „Schale“) und enthält die kurzwelligsten Röntgenlinien. Durch Elektronensprünge von höheren Energieniveaus auf die L -, M -, N -, „Schale“ entstehen die L -, M -, N -Serien.

Moseleysches Gesetz für die $K\alpha$ -Linie (Übergang $L \rightarrow K$) und Elemente mit $Z > 10$:

$$\bar{\nu}_{K\alpha} = (Z - 1)^2 R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (1.57)$$

R RYDBERG-Konstante

Die Größe (-1) beschreibt die Abschirmung der Kernladung durch das in der K -, „Schale“ befindliche zweite Elektron.

Für die übrigen Linien:

$$\bar{\nu} = (Z - a)^2 R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.58)$$

a Abschirmkonstante

Für die höheren „Schalen“ ist die Abschirmung durch die inneren Elektronen zunehmend größer ($a > 1$, für die L -, „Schale“ $a = 7,4$).

Röntgenlinien treten praktisch nur in Emission auf, weil die höheren „Schalen“ besetzt sind. Die Elektronen der inneren „Schalen“ können nur auf höhere unbesetzte optische Niveaus ($\Delta E \approx E_i$) oder in den kontinuierlichen Energiebereich $\Delta E \geq E_i$ springen, deshalb folgt auf die Serie ein Absorptionskontinuum.

Röntgenfluoreszenzspektr. Energiereiche Röntgenstrahlen schlagen Elektronen aus kerninneren Schalen heraus.

1.4.15. Magnetisches Moment von Mehrelektronenatomen

Für Atome mit mehreren Elektronen ist das **bahnmagnetische Moment**, vgl. Gl. (1.37) und (1.41):

$$|m_L| = \sqrt{L(L+1)} \mu_B \quad (1.59)$$

L resultierende Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (* PCh 1.4.11.)

Spinmagnetisches Moment:

$$|m_{Sp}| = \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (1.60)$$

S resultierende Spinquantenzahl

m_L und m_{Sp} setzen sich (ähnlich wie L und S) zu einem **resultierenden Gesamtmoment** zusammen:

$$|m_J| = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (1.61)$$

J resultierende Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl

Der g -Faktor (LANDÉ-Faktor) ist ein Maß für die Zusammensetzung des magnetischen Gesamtmoments aus Orbital- und Spinanteilen.

Für ein durch L , S , J charakterisiertes Atom ($2^{S+1}L_J$):

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.62)$$

Für reinen Bahnmagnetismus ($S = 0, J = L$) gilt Gl. (1.59), für reinen Spinmagnetismus ($L = 0, J = S$) Gl. (1.60).

Experimentell läßt sich nur m_j aus der magnetischen Suszeptibilität bestimmen (↗ PCh 2.4.).

1.4.16. Atome im Magnetfeld

Zeeman-Effekt. Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes mit m_j ; dadurch weitere Aufspaltung der Energieniveaus und der Spektrallinien.

Energieniveaus, in Analogie zu Gl. (1.13):

$$E = -|H| |m_j| \cos \vartheta = -|H| m_{jz} = -|H| g M_j \mu_B \quad (1.63)$$

Komponente von m_j in Feldrichtung:

$$m_{jz} = g M_j \mu_B \quad (1.64)$$

Resultierende magnetische Quantenzahl: $M_j = -J, -J + 1 \dots 0 \dots +J - 1, +J$

Ein durch J charakterisiertes Energieniveau spaltet im magnetischen Feld gemäß Gl. (1.63) in $(2J + 1)$ unterschiedliche Energieniveaus (ZEEMAN-Niveaus) auf. Die Abstände benachbarter Niveaus sind gemäß Gl. (1.65) äquidistant.

Bei sehr hohen Magnetfeldern kann die Wechselwirkung der spin- und bahnmagnetischen Momente mit dem äußeren Magnetfeld der Wechselwirkung der Spin-Bahn-Kopplung gleichkommen oder sie übertreffen (Spin-Bahn-Entkopplung). Dann kommt die ZEEMAN-Aufspaltung in die Größenordnung der Feinstruktur (**Paschen-Back-Effekt**).

Bei Atomen, deren Kerne ein magnetisches Moment besitzen (↗ PCh 1.3.6.), tritt im Magnetfeld weitere Aufspaltung der Energieniveaus bzw. Spektrallinien (**Hyperfeinstruktur der Spektren**) auf.

1.4.17. Elektronenspinresonanz

Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung geeigneter Frequenz ergeben sich Übergänge zwischen den durch Gl. (1.63) beschriebenen ZEEMAN-Niveaus: Paramagnetische Elektronenresonanz (PER) oder Elektronenspinresonanz (ESR).

Auswahlregel: $\Delta M_j = \pm 1$

Absorbierte Energien bzw. Frequenzen:

$$E_2 - E_1 = h\nu = g\mu_B |H| \quad (1.65)$$

Wegen $\mu_B \approx 10^3 \cdot \mu_K$ ist ν etwa um 10^3 größer als bei der NMR. Für $H \approx 10^4$ Oersted ist $\nu \approx 10^4$ MHz (Mikrowellenbereich, $\lambda \approx 1$ cm).

Bei der Messung der ESR sind die Proben (meist im festen Zustand bei tiefer Temperatur) zwischen die Pole eines Elektromagneten zu bringen. Die Mikrowellen, deren magnetischer Feldvektor senkrecht zu H orientiert ist, werden senkrecht zu H eingestrahlt. Meist wird ν konstant gehalten und H bis zur Erfüllung der Resonanzbedingung, Gl. (1.65), variiert.

ESR ist nur bei Vorhandensein eines permanenten magnetischen Moments möglich; z. B. bei freien Radikalen und Komplexen der paramagnetischen Übergangsmetalle. Experimentelle Bestimmung des g -Faktors nach Gl. (1.65).

1.4.18. Atome im elektrischen Feld

Durch Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Feld und den Ladungen der Elektronen und Kerne Aufspaltung der Energieniveaus und der Spektrallinien (**Stark-Effekt**). Die Aufspaltung der Energieniveaus hängt quadratisch von der Feldstärke ab (außer bei Wasserstoff).

2. Moleküle

2.1. Chemische Bindung

Zwei oder mehrere (gleichartige oder verschiedene) Atome können sich zu Molekülen vereinigen. Der Zusammenhalt der Atome eines Moleküls erfolgt durch die Kräfte der chemischen Bindung, die viel größer als die Kräfte zwischen den Atomen verschiedener Moleküle (zwischenmolekulare Kräfte / PCh 2.3.) sind.

Die Bindung zwischen den Atomen kommt durch die Elektronen der äußeren „Schalen“ (**Valenzelektronen**) zustande. Die inneren abgeschlossenen Elektronen „schalen“ sind an der Bindung praktisch unbeteiligt.

3 Grenztypen der chemischen Bindung: Ionenbindung, Atom- oder homöopolare Bindung und metallische Bindung.

Zwischen diesen Grenzfällen gibt es alle möglichen Übergänge.

2.1.1. Ionenbindung

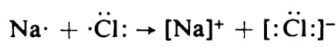
Die Ionenbindung ist vorwiegend bei Salzen im kristallinen Zustand anzutreffen.

Die im *PSE* links stehenden metallischen Elemente geben leicht ihre Valenzelektronen ab und bilden positiv geladene Ionen (**Kationen**).

Die im *PSE* rechts stehenden nichtmetallischen Elemente nehmen ihrerseits leicht Elektronen auf und bilden negative Ionen (**Anionen**).

Die Ionen haben meist (ausgenommen viele Nebengruppenelemente) die stabile *EK* der Edelgase.

Entstehung der Ionen am Beispiel des NaCl (Elektronen der äußeren Schale sind als Punkte angedeutet):



Die maximale Ladung (**Wertigkeit**) der Ionen wird durch die maximale Zahl der aufgenommenen oder abgegebenen Elektronen bestimmt (Na^+ , Cl^- , Al^{3+} , S^{2-}).

Die Ionen verschiedenen Vorzeichens ziehen sich nach dem COULOMBSchen Gesetz an, vgl. Gl. (2.40). Wegen des kugelsymmetrischen Feldes der Ionen gibt es keine Vorzugsrichtung der Ionenbindung. In **Ionenkristallen** liegen keine abgegrenzten Moleküle vor. Im Raumgitter ist jedes Ion von einer bestimmten Zahl entgegengesetzt geladener Ionen umgeben (**Koordinationszahl des Ions**). Selbständige **Ionenpaare** (heteropolar gebundene Moleküle) sind im Gaszustand möglich.

Gitterenergie

Wechselwirkungsenergie (Anziehung und Abstoßung) zwischen einem Kation der Ladung z_+e_0 und einem Anion der Ladung z_-e_0 :

$$E = \frac{z_+ z_- e_0^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.1)$$

n meist ≥ 9
 r_0 Gleichgewichtsabstand der Ionen

Wechselwirkungsenergie zwischen 1 mol Kationen und Anionen im Kristallgitter (Gitterenergie):

$$\Delta_G U = \frac{z_+ z_- e_0^2}{r_0} N_L A \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.2)$$

N_L LOSCHMIDTSche Zahl

A MADELUNG-Konstante, vom Gittertyp abhängig, Maß für Wechselwirkung mit mehreren Nachbarn

$\Delta_G U$ ist der Energieunterschied zwischen 1 mol isolierten Na^+ - und Cl^- -Ionen (als *ideales Ionengas*) und dem Ionenkristall.

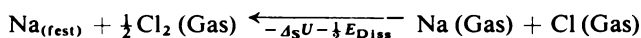
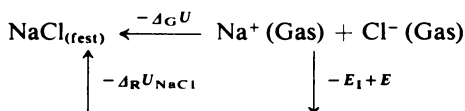
Bestimmung von n über die Kompressibilität des Kristallgitters, Bestimmung von r_0 durch röntgenographische Messungen.

Born-Haber-Kreisprozeß

Es besteht ein Zusammenhang von $\Delta_G U$ mit thermochemischen Daten, die zum größten Teil experimentell zugänglich sind.

Zum Beispiel Bildung des NaCl-Kristalls auf 2 verschiedenen Wegen:

1. Je 1 mol Na^+ - und Cl^- -Ionen (als ideales Ionengas) treten unter Freisetzung von $\Delta_G U$ direkt zum NaCl-Kristall zusammen.
2. a) Die freien Ionen (Na^+ , Cl^-) werden unter Aufwendung der Elektronenaffinität E des Chlors und unter Abgabe der Ionisierungsenergie E_I des Natriums in die neutralen Atome (Gas) überführt.
 b) Die Na-Atome werden unter Gewinn der Sublimationsenergie $\Delta_S U$ in festes Natrium, die Cl-Atome unter Gewinn der halben Dissoziationsenergie $\frac{E_{\text{Diss}}}{2}$ in $\frac{1}{2}$ mol Cl_2 -Gas umgewandelt.
 c) Na und Cl_2 reagieren zu NaCl. Dabei wird die Bildungswärme des NaCl $\Delta_R U_{\text{NaCl}}$ frei.



$$\Delta_G U = \Delta_R U_{\text{NaCl}} + \Delta_S U + \frac{1}{2} E_{\text{Diss}} + E_I - E \quad (2.3)$$

$\Delta_R U$ und $\Delta_S U$ sind kalorimetrisch, E_{Diss} und E_I spektroskopisch zugänglich. Die Bestimmung von E ist (außer bei den Halogenen) schwierig. Die Ionen bilden Kristallgitter mit möglichst großen Werten von $\Delta_G U$ (möglichst starke Anziehungskräfte), deshalb möglichst große Werte der Koordinationszahl und damit hohe Werte von A .

Deformation der Ionen

Die dicht benachbarten, entgegengesetzt geladenen Ionen eines Kristallgitters können sich gegenseitig polarisieren. Kationen deformieren infolge elektrostatischer Wechselwirkung die Elektronenhülle der Anionen und umgekehrt.

Die polarisierende Wirkung des Kations ist um so stärker, je kleiner sein Radius und je größer z_{e0} . Die Polarisierbarkeit ($\propto \text{PCh 2.3.2.}$) der Ionen nimmt mit ihrer Größe zu. Die Polarisierbarkeit der Kationen ist im allgemeinen viel geringer als die der Anionen. Der polarisierende Einfluß der Anionen wird meist vernachlässigt. Mit zunehmender Deformation der

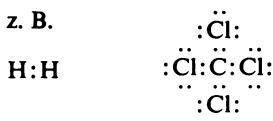
Elektronenhülle schwächt sich der Ionencharakter der Bindung ab, während der kovalente Charakter zunimmt.

2.1.2. Atombindung

2.1.2.1. Allgemeines

Einfache Atombindung (homöopolare Bindung, Kovalenz) nach Lewis

Bindende Elektronenpaare, die beiden Atomen gemeinsam angehören und beiden Atomen die EK der Edelgase verleihen (Oktett-Theorie):



Bei Doppel- oder Dreifachbindungen sind den verbundenen Atomen 2 bzw. 3 Elektronenpaare anteilig:

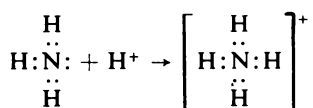


In den Strukturformeln werden gewöhnlich die gemeinsamen Elektronenpaare (ihre Zahl ist gleich der Kovalenzbindigkeit) durch Valenzstriche dargestellt.

Koordinative Bindung

2 Atome steuern nicht die gleiche Zahl Elektronen zur Bindung bei. Das bindende Elektronenpaar stammt nur von einem Partner (Donator).

Zum Beispiel:



In einzelnen Fällen erfolgt die Bindung durch eine ungerade Zahl von Elektronen, z. B. $(\text{H} \cdot \text{H})^+$.

Nach der LEWISSCHEN Theorie ist nur eine formale Wiedergabe der Struktur zahlreicher Moleküle möglich, aber keine physikalische Erklärung für die Ursache der Elektronenpaarbindung sowie deren Absättigbarkeit und räumliche Ausrichtung.

2.1.2.2. Quantenmechanische Behandlung der Atombindung am Beispiel des H_2 -Moleküls

Das H_2 -Molekül besteht aus 2 Kernen H_A und H_B und 2 Elektronen. Potentielle Energie dieses Vierteilchensystems:

$$E_{\text{pot}} = -e_0^2 \left(\frac{1}{r_{\text{A}_1}} + \frac{1}{r_{\text{B}_1}} + \frac{1}{r_{\text{A}_2}} + \frac{1}{r_{\text{B}_2}} - \underbrace{\frac{1}{r_{\text{AB}}} - \frac{1}{r_{12}}}_{\text{Abstoßungsenergie der Kerne bzw. Elektronen}} \right) \quad (2.4)$$

Abstoßungsenergie der Kerne bzw. Elektronen

$r_{\text{A}_1}, r_{\text{A}_2}, r_{\text{B}_1}, r_{\text{B}_2}$ Abstände der Elektronen 1 und 2 von den Kernen H_A bzw. H_B

r_{AB} Kernabstand

r_{12} Abstand der Elektronen

Die Berechnung von Ψ und E des Moleküls ist nur mit Näherungen möglich. 2 quantenmechanische Näherungsverfahren: **Valenzstrukturmethode** (valence bond: *VB*-Methode) und **Methode der Molekülzustände** (molecular orbital: *MO*-Methode).

Die Durchführung der Rechnungen erfolgt meist nach der Variationsmethode: Ausgehend von einer „Probefunktion“ mit variablen Parametern wird diese solange variiert, bis das System ein Minimum an Energie aufweist.

VB-Behandlung des H_2 -Moleküls

Ausgehend von 2 fiktiven Grenzstrukturen des H_2 -Moleküls:

1. $H_A(1) H_B(2)$ (Das Elektron 1 befindet sich beim Kern H_A , Elektron 2 beim Kern H_B ; d. h., in Gl. (2.4) sind r_{A1} und r_{B2} sehr klein, die übrigen Glieder werden vernachlässigt.);
2. $H_A(2) H_B(1)$ (Elektron 2 bei H_A , Elektron 1 bei H_B ; d. h., r_{A2} und r_{B1} sind sehr klein.).

Die Eigenfunktionen dieser Grenzstrukturen lassen sich als Produkt der Atomfunktionen darstellen:

$$\underline{\Psi}_1 = \Psi_A(1) \Psi_B(2) \quad (2.5a)$$

$$\underline{\Psi}_2 = \Psi_A(2) \Psi_B(1) \quad (2.5b)$$

Die zu $\underline{\Psi}_1$ und $\underline{\Psi}_2$ gehörigen Energieeigenwerte sind gleich groß, und zwar gleich der Summe der Energie der nichtwechselwirkenden Atome ($E = 2E_H$, Austauschentartung).

Jede Linearkombination von $\underline{\Psi}_1$ und $\underline{\Psi}_2$ ist ebenfalls eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\underline{\Psi} = C_1 \underline{\Psi}_1 + C_2 \underline{\Psi}_2 \quad (2.6)$$

Nach dem Austausch der Elektronen (gleiche, nichtunterscheidbare Teilchen) besitzt der Zustand des Gesamtsystems die gleiche Wahrscheinlichkeit:

$$(C_1 \underline{\Psi}_1 + C_2 \underline{\Psi}_2)^2 = (C_2 \underline{\Psi}_1 + C_1 \underline{\Psi}_2)^2 \quad (2.7)$$

$C_1/C_2 = \pm 1$, d. h., aus der Gesamtzahl der Lösungen resultieren in 0. Näherung nur 2 dem Problem angepaßte Zustandsfunktionen, zu denen der gleiche Energiewert $2E_H$ gehört:

$$\underline{\Psi}_+ = \underline{\Psi}_1 + \underline{\Psi}_2 = \Psi_A(1) \Psi_B(2) + \Psi_A(2) \Psi_B(1) \quad (2.8a)$$

$$\underline{\Psi}_- = \underline{\Psi}_1 - \underline{\Psi}_2 = \Psi_A(1) \Psi_B(2) - \Psi_A(2) \Psi_B(1) \quad (2.8b)$$

Diese Funktionen sind symmetrisch ($\underline{\Psi}_+$) bzw. antisymmetrisch ($\underline{\Psi}_-$), da $\underline{\Psi}_+$ bei Vertauschung der Elektronen das Vorzeichen behält, $\underline{\Psi}_-$ dagegen nicht.

In der folgenden Näherung werden nun die bisher vernachlässigten Glieder in Gl. (2.4) berücksichtigt.

Mit Hilfe der Variationsmethode für $\underline{\Psi}_+$ und $\underline{\Psi}_-$ ergeben sich zwei verschiedene Energiewerte E_+ und E_- (d. h., die Entartung wird aufgehoben):

$$E_+ = 2E_H + \frac{C + A}{1 + S} \quad \text{und} \quad E_- = 2E_H + \frac{C - A}{1 - S} \quad (2.9)$$

C, A, S Integrale, deren Wert vom Atomabstand r_{AB} abhängt

Coulombsches Integral C . Energie der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung.

Austauschintegral A . Energie der quantenmechanischen Wechselwirkung (Austauschenergie), die den Hauptanteil der Bindungsenergie liefert.

Überlappungsintegral S grobes Maß für die räumliche Überlappung der Orbitale:

$$S = \iint \Psi_A(1) \Psi_B(1) \Psi_A(2) \Psi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.10)$$

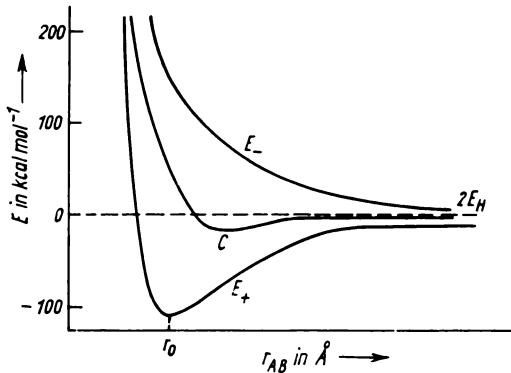


Bild 2.1. Wechselwirkungsenergie zweier H-Atome

Aus Bild 2.1 ergeben sich E_+ , E_- und C als Funktionen des Kernabstandes; Ψ_- -Zustand als Abstoßung der Atome und Ψ_+ -Zustand als Anziehung und Molekülbildung.

Das Energieminimum $\hat{=}$ Bindungsenergie (einschließlich der Nullpunktsenergie), r_0 ist der zugehörige Gleichgewichtsabstand.

Die Elektronen einer antisymmetrischen Wellenfunktion besitzen parallele Spins, die einer symmetrischen Wellenfunktion antiparallele Spins. Folglich sind im bindenden Zustand die Spins der bindenden Elektronen antiparallel, im nichtbindenden Zustand parallel. Anziehung und Abstoßung sind aber nicht eine Folge antiparalleler bzw. paralleler Spins, denn die Energie der magnetischen Wechselwirkung ist sehr klein gegenüber der Austauschenergie. Bei der Bildung der Bindung wird die Elektronendichte zwischen den Kernen vergrößert, beim nichtbindenden Zustand verkleinert.

MO-Behandlung des H_2 -Moleküls

Ausgehend vom fertigen Kerngerüst des H_2 -Moleküls werden die molekularen Ψ -Funktionen (Molekülorbitale) der einzelnen Elektronen im Feld beider H-Kerne untersucht. Die Molekülorbitale sind ähnlich wie die Atomorbitale durch bestimmte Quantenzahlen festgelegt, denen bestimmte Ladungsverteilungen und Energiewerte entsprechen. Beim H_2 -Molekül hat das Elektron 1 in Nähe des Kernes H_A eine Wellenfunktion, die dem Atomorbital $\Psi_A(1)$ ähnlich ist, in der Nähe des Kernes H_B eine dem Atomorbital $\Psi_B(1)$ ähnliche.

Die vollständige molekulare Ψ -Funktion des Elektrons 1 läßt sich näherungsweise als **Linear-kombination beider Atomorbitale** wiedergeben (*linear combination of atomic orbitals, LCAO-Methode*):

$$\Psi(1) = C_1 \Psi_A(1) + C_2 \Psi_B(1) \quad (2.11)$$

Für das homonukleare H_2 -Molekül gilt wie beim VB -Verfahren $C_1/C_2 = \pm 1$, d. h., für das Elektron 1 ergeben sich zwei verschiedene Zustände:

$$\Psi_+(1) = \Psi_A(1) + \Psi_B(1) \quad (2.12a)$$

$$\Psi_-(1) = \Psi_A(1) - \Psi_B(1) \quad (2.12b)$$

Bei Einführung des 2. Elektrons in das Molekül:

$$\Psi_+(2) = \Psi_A(2) + \Psi_B(2) \quad (2.13a)$$

$$\Psi_-(2) = \Psi_A(2) - \Psi_B(2) \quad (2.13b)$$

Aus der weiteren Näherungsberechnung folgt, daß die mit Ψ_+ bezeichneten symmetrischen Funktionen zur chemischen Bindung führen (**bonding orbitals**), die mit Ψ_- bezeichneten antisymmetrischen Funktionen hingegen nicht (**antibonding orbitals**). Man erhält ein stabiles H_2 -Molekül dann, wenn beide Elektronen das bindende Molekülorbital besetzen. Das ist nach dem PAULI-Prinzip nur möglich, wenn beide Elektronen antiparallele Spins besitzen.

Die vollständige Ψ -Funktion des H_2 -Moleküls ergibt sich näherungsweise als das Produkt der Ψ -Funktionen beider Elektronen:

$$\underline{\Psi} = [\Psi_A(1)_+ \Psi_B(1)_-] [\Psi_A(2)_+ \Psi_B(2)_-] \quad (2.14)$$

Ein Vergleich mit Gl. (2.8a) zeigt, daß beim *MO*-Verfahren zusätzliche Glieder $\Psi_A(1) \Psi_A(2)$ und $\Psi_B(1) \Psi_B(2)$ auftreten, die fiktiven ionischen Strukturen $H_A^{(-)} H_B^{(+)}$ und $H_A^{(+)} H_B^{(-)}$ entsprechen. Der Anteil dieser Strukturen ist aber wegen der interelektronischen Abstoßung, die zunächst noch nicht berücksichtigt wurde, geringer. Berücksichtigt man im *VB*-Verfahren ionische Grenzstrukturen und im *MO*-Verfahren die interelektronische Abstoßung, so führen beide Methoden zu ähnlichen Ergebnissen.

Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen sind im allgemeinen die Molekülorbitale zwischen je 2 Bindungspartnern lokalisiert (ausgenommen z. B. konjugierte und aromatische Systeme). Zu einem Molekülorbital tragen dann vorwiegend diejenigen Atomorbitale bei, die sich räumlich stark überlappen.

2.1.2.3. Valenz, Valenzwinkel nach der *VB*-Methode

Die antiparallele Einstellung der Spins der bindenden Elektronenpaare bedingt die **Sättigung der Valenzkräfte**. Elektronen, deren Spins nicht paarweise antiparallel eingestellt sind, können eine homöopolare Bindung bewirken, deshalb **Kovalenzbindigkeit** $\triangleq$ Zahl der Elektronen mit ungepaarten Spins im Atom (Tab. 2.1).

Element	Elektronenkonfiguration			Bindigkeit
	1s	2s	2p	
H	↑			1
He	↑↓			0
Li	↑↓	↑		1
Be	↑↓	↑↓		0 (2)
B	↑↓	↑↓	↑	1 (3)
C	↑↓	↑↓	↑ ↑	2 (4)
N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	3
O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	2
F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1

Tabelle 2.1. Kovalenzbindigkeit

Für Be, B und C ist die tatsächliche maximale Kovalenzbindigkeit (in Klammern) höher als erwartet. Sie leitet sich nicht vom Grundzustand, sondern von einem angeregten Zustand des Atoms ab (Valenzzustand). Beim Be kann ein Elektron aus dem 2s- in den 2p-Zustand übergehen, der Valenzzustand ist dann $(1s)^2, (2s)^1 (2p)^1$.

Die für den Übergang erforderliche Energie – die **Promovierungsenergie** – wird durch die Knüpfung der zusätzlichen Atombindung aufgebracht. Die Valenzstrukturen von B $(1s)^2 (2s)^1 (2p)^2$ und C $(1s)^2 (2s)^1 (2p)^3$ entstehen in ähnlicher Weise wie bei Be und erklären ohne weiteres die 3-Bindigkeit von B und die 4-Bindigkeit von C.

Beim He, aber auch bei N, O, F, ist eine Promovierung nicht möglich, da hier ein Übergang in die nächsthöhere „Schale“ stattfinden müßte. Dies ist mit einem zu großen Energieaufwand verbunden.

Da in der 1. Periode nur 4 einfach besetzte Orbitale möglich sind, beträgt hier die maximale Bindigkeit 4. Für Elemente höherer Perioden sind auch größere Bindigkeiten möglich, da Übergänge in die d -Orbitale der gleichen „Schale“ möglich sind, z. B. P im Valenzzustand $(3s)^1 (3p)^3 (3d)^1$ 5 Kovalenzen.

Die Bindungsenergie zwischen 2 Atomen ist um so größer, je größer die Ladungsdichte zwischen ihnen ist, d. h., je stärker sich die Atomorbitale „überlappen“ (Bild 2.2a). Dies erklärt anschaulich, daß p -Orbitale stärkere kovalente Bindungen ausbilden als s -Orbitale. Desgleichen werden die räumlichen Vorzugsrichtungen der Kovalenzen qualitativ verständlich. Im Gegensatz zu den s -Elektronen bilden die p -Elektronen 3 axialsymmetrische Orbitale, deren Achsen aufeinander senkrecht stehen.

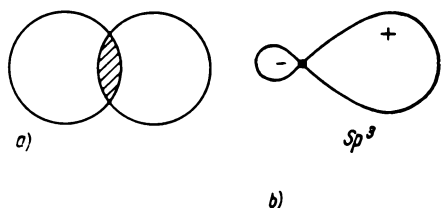


Bild 2.2. Überlappung von Orbitalen (schematisch)

- a) s - s -Bindung
b) sp^3 -Hybridisierung

Überlappungsprinzip

Ein Atom mit 2 bzw. 3 einfach besetzten p -Orbitalen geht 2 bzw. 3 aufeinander senkrecht orientierte Kovalenzen ein (z. B. H_2O bzw. NH_3). Wegen der gegenseitigen Abstoßung ist der experimentell gefundene Bindungswinkel meist $> 90^\circ$. Für C (Valenzzustand $(2s)^1 (2p)^3$) im CH_4 wären drei gleich starke, aufeinander senkrechte s - p -Bindungen sowie eine etwas schwächere s - s -Bindung zu erwarten, deren Richtung nicht festliegt.

In Wirklichkeit sind alle 4 C-H-Bindungen gleichwertig. Nach PAULING und SLATER tritt Hybridisierung des s -Orbitals und der drei p -Orbitale zu 4 gleich starken sog. **Hybridorbitalen** sp^3 (mathematisch als Linearkombination der Eigenfunktionen der s - und p -Zustände) auf. Diese sind exzentrischer als die p -Orbitale und bilden deshalb auch festere Bindungen (bessere Überlappung, vgl. Bild 2.2b). Die 4 gleichwertigen sp^3 -Orbitale sind in die Ecken eines Tetraeders gerichtet (Valenzwinkel etwa 109°). Die Kombination eines s -Orbitals mit zwei p -Orbitalen ergibt hybridisierte Bindungsfunktionen vom Typ sp^2 (z. B. Bor). Diese Kovalenzen liegen in einer Ebene und zeigen in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (Valenzwinkel 120°).

Mit Hilfe des Prinzips der maximalen Überlappung und der Möglichkeit von Hybridzuständen lassen sich auch Mehrfachbindungen sowie der aromatische Bindungszustand (vgl. OCh) erklären.

2.1.2.4. Polare Atombindungen

Bei nicht gleichartigen Bindungspartnern einer Atombindung sind die Valenzelektronen nicht symmetrisch zu beiden Atomen verteilt. Es resultiert ein „**Bindungsmoment**“:

$$\mu = el \quad (2.15)$$

e Ladung
 l Abstand der Ladungsschwerpunkte

Falls sich die Bindungsmomente innerhalb eines Moleküls nicht kompensieren, hat das Molekül ein **permanentes Dipolmoment**. Die **Polarität einer kovalenten Bindung** wird quan-

tenmechanisch durch Linearkombination der Wellenfunktion zweier fiktiver Grenzstrukturen, einer rein kovalenten $A-B$ und einer Ionenstruktur $A^{(-)}B^{(+)}$, beschrieben:

$$\Psi_{AB} = a\Psi_{A-B} + b\Psi_{A^{(-)}B^{(+)}} \quad (2.16)$$

Die Koeffizienten a und b sind so zu wählen (Variationsmethode), daß die Energie des Moleküls ein Minimum wird. Das Koeffizientenverhältnis ist ein Maß für die Beteiligung der ionischen Struktur. Die quantenmechanische Berechnung des polaren Anteils einer Atombindung ist meist sehr schwierig und nicht sehr genau.

Halbempirische Methode von Pauling zur Erfassung der Polarität einer Atombindung

Man geht von 2 fiktiven Grenzstrukturen $A-B$ und A^+-B^- aus. Die Bindungsenergie der homöopolaren Struktur $A-B$ ist ungefähr gleich dem arithmetischen Mittel der experimentell zugänglichen Bindungsenergien $A-A$ und $B-B$.

Die Abweichung des Mittelwertes von der tatsächlichen Bindungsenergie ist ein Maß für den ionischen Anteil der Atombindung:

$$\Delta AB = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) \quad (2.17)$$

Näherungswert in kcal:

$$\Delta_{AB} = 23(X_A^2 - X_B^2) \quad (2.18)$$

X_A, X_B **Elektronegativität**, Bestreben eines Atoms, innerhalb eines Moleküls Elektronen zu sich herüberzuziehen (Als Bezugswert dient das elektronegativste Element F mit $X = 4$.)

Je größer die Differenz ($X_A - X_B$) zweier Atome, desto polarer ist die Atombindung.

Nach MULLIKAN ist X dem Mittelwert aus Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität proportional, so daß die Elektronegativität im PSE in der Regel von links nach rechts und von unten nach oben wächst.

2.1.3. Metallische Bindung

Bei Metallen besonderer Bindungstyp: Metallatome bilden positive Ionen unter Abgabe von Valenzelektronen, die im Metallgitter ziemlich frei beweglich sind (**Elektronengas**) und die positiven Ionen elektrostatisch zusammenhalten. Die Bindungskräfte sind nicht lokalisiert (nicht gerichtet). Deshalb treten meist hohe Koordinationszahlen (z. B. 12 oder 8) auf, die nicht durch die Wertigkeit, sondern von der Raumerfüllung bestimmt werden.

Die freibeweglichen Elektronen bedingen u. a. die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit (Bändermodell der Metalle [Br 187 bis 191]). Mannigfaltige Übergänge sind zwischen metallischer Bindung und Atom- bzw. Ionenbindung möglich.

2.2. Bau der Moleküle

2.2.1. Methoden zur Ermittlung der Größe und des räumlichen Baus der Moleküle

Bei dichtester Kugelpackung nehmen in der Nähe des absoluten Nullpunkts die Moleküle (Kugeln vom Radius r) 74% des Gesamtvolumens ein.

Für 1 mol:

$$0,74 V = N_L \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (2.19)$$

Der Radius kugelförmiger Moleküle ist aus der Viskosität von Gasen, vgl. Gl. (4.14), zu entnehmen. Das Volumen der Moleküle ergibt sich aus dem Kovolumen der VAN DER WAALSschen Gleichung (s. PCh 4.1.1.1.).

Die genannten Methoden geben Anhaltspunkte über die effektive Ausdehnung der Elektronenhülle. Die genaue Bestimmung der Kernabstände ist z. B. durch die **Röntgen- und Elektronenstrahlbeugung** an Gasen möglich.

Röntgen- oder Elektronenstrahlen (λ in der Größenordnung der Atomabstände im Molekül) werden an den Atomen der Moleküle gebeugt (gestreut) und interferieren miteinander, auch wenn die Moleküle wie bei den Gasen regellos verteilt und in Bewegung sind. Die Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt im wesentlichen an der Elektronenhülle, die der Elektronenstrahlen vornehmlich an den Kernen.

Aus der Winkelabhängigkeit der Streumaxima wird die Berechnung der Abstände und gegenseitigen Lage der Atome im Molekül (Genauigkeit bis zu $\pm 0,001$ nm) durch die „*trial and error-Methode*“ durchgeführt. Für ein plausibles Molekülmodell erfolgt die Berechnung der Streukurve und dann die schrittweise Angleichung an die experimentelle Kurve. Die Lage der H-Atome (wegen der geringen Streuintensität nach beiden Verfahren nicht zugänglich) ergibt sich aus der Beugung mit Neutronenstrahlen, die nur an den Kernen (an leichten und schweren Kernen in nahezu gleichem Maße) gestreut werden.

Weitere wichtige Verfahren zur Ermittlung des räumlichen Baus der Moleküle und der Kernabstände: Röntgenstrukturanalyse (/ PCh 4.1.3.1.) von Molekulkristallen, Molekülspektren (/ PCh 2.2.5.).

2.2.2. Elektrisches Dipolmoment und Polarisierbarkeit

Moleküle ohne permanentes Dipolmoment im elektrischen Feld

Ein Molekül in einem elektrischen Feld erfährt eine Verschiebung der Elektronen in Richtung des positiven, der Atomkerne in Richtung des negativen Pols, d. h., es wird ein **Dipolmoment** μ_i induziert:

$$\mu_i = \bar{\alpha} E \quad (2.20)$$

E elektrische Feldstärke
 $\bar{\alpha}$ **mittlere Polarisierbarkeit**, ein Maß für die Verschiebbarkeit der Elektronenhüllen und Kerne innerhalb des Moleküls (Dimension eines Volumens, Größenordnung des Molekülvolumens 10^{-24} cm³)

Die durch das Feld induzierte Ladungsverteilung ist dem Feld entgegengerichtet und bewirkt eine Schwächung des elektrischen Feldes (**dielektrische Polarisation**). Diese Schwächung gegenüber dem Vakuum wird im elektrischen Kondensator gemessen und ergibt die **Dielektrizitätskonstante** ϵ :

$$\epsilon = \frac{E_{\text{Vakuum}}}{E_{\text{Medium}}} = \frac{C_{\text{Medium}}}{C_{\text{Vakuum}}} \quad (2.21)$$

C Kapazität des Kondensators

Gleichung von CLAUSIUS-MOSOTTI:

$$\text{Molpolarisation} \quad P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_L \bar{\alpha} \quad (2.22)$$

M Molmasse
 ρ Dichte

P_M ist aus *Elektronenpolarisation* P_E und *Atompolarisation* P_A zusammengesetzt. Gl. (2.22) gilt nur für unpolare Moleküle.

Verschiebungspolarisation $P_V = P_E + P_A$

Mit Gl. (2.22) und der MAXWELLSchen Beziehung $\varepsilon = n^2$ für $\lambda \rightarrow \infty$ (n = Brechungsindex) ergibt sich die Formel von LORENZ-LORENTZ (Polarisation des Mediums durch das hochfrequente Wechselfeld der Lichtwellen):

Molrefraktion

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_L \bar{\alpha}_\nu \quad (2.23)$$

$\bar{\alpha}_\nu$ mittlere Polarisierbarkeit bei der Frequenz ν des Wechselfeldes

Im sichtbaren und ultravioletten Bereich tragen nur die Elektronen zur Polarisation bei, da die Kerne der hohen Frequenz des elektrischen Wechselfeldes nicht folgen können, dann gilt $R_M = P_E$. Erst bei sehr langen Wellen (sehr niedrigen Frequenzen) enthält R_M auch P_A . Die Berechnung der Molrefraktion einer Verbindung mit kovalenten Bindungen setzt sich additiv aus den Atomrefraktionen und Bindungsrefraktionen zusammen.

Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment im elektrischen Feld

Neben P_V liegt auch Polarisation durch Ausrichtung der Dipolmoleküle in Feldrichtung (Orientierungspolarisation P_O) vor:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \underbrace{\frac{4}{3} \pi N_L \bar{\alpha}}_{P_V} + \underbrace{\frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu^2}{3kT}}_{P_O} \quad (2.24)$$

Gl. (2.24) gilt, wie Gl. (2.22), streng nur für Gase und näherungsweise für verdünnte Lösungen.

Bestimmung von μ

1. Messung von P_M für verschiedene Temperaturen; P_M wird gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, Anstieg der Geraden:

$$\tan \alpha = \frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu^2}{3k}$$

2. Messung von P_M bei einer Temperatur und Ermittlung von $P_V \approx R_M$, wobei zu R_M , wegen der fehlenden Atompolarisation, 10 bis 15% addiert werden.

Die Berechnung von μ aus $P_M - P_V = P_O$ erfolgt entsprechend Gl. (2.24).

Größenordnung von μ : 10^{-18} CGS-Einheiten = 1 Debye.

Die Messung von ε (Bestimmung von P_M) sowie von n (Bestimmung von R_M) wird oft in verdünnten Lösungen unpolarer Lösungsmittel wie Benzol, CCl_4 u.ä. durchgeführt.

Die Bestimmung von μ ist auch aus MW-Spektren (/ PCh 2.2.5.2.) sowie aus der Ablenkung von Dipolmolekülen im inhomogenen elektrischen Feld (Molekularstrahlmethode) möglich.

Bei mehratomigen Molekülen wird μ bei Kenntnis der Bindungswinkel näherungsweise vektoriell in einzelne Bindungsmomente bzw. Gruppenmomente für bestimmte Atomgruppierungen zerlegt. Die Messung von μ dient als Hilfsmittel für Strukturuntersuchungen (z. B. Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Formen).

Anisotropie der Polarisierbarkeit

Im allgemeinen (abgesehen von kugelsymmetrischen Molekülen wie CCl_4) ist α in den 3 aufeinander senkrecht stehenden Hauptachsen eines Moleküls verschieden (Anisotropie von α , Darstellung als Polarisierbarkeitsellipsoid). Wegen der statistischen Verteilung der Moleküle in Gasen und Flüssigkeiten erfolgt nur Ermittlung der Mittelwerte von α :

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \quad (2.25)$$

Bestimmung der Polarisierbarkeitsanisotropie mit dem Kerr-Effekt

Durchsichtige isotrope Körper (Flüssigkeiten, Gase) zeigen im elektrischen Feld eine Doppelbrechung Δn :

$$\Delta n = K n E^2 \quad (2.26)$$

K KERR-Konstante
 n Brechungsindex des isotropen Mediums
 E elektrische Feldstärke

Das aus dem **Kerr-Effekt** berechnete Polarisierbarkeitsellipsoid gibt Hinweise auf die Molekülsymmetrie und die Anordnung der Atome im Molekül.

2.2.3. Allgemeines über Spektren

Spektrum. Gesamtheit der elektromagnetischen Strahlung, die von einem Stoff (Strahlungsquelle) emittiert wird (Emissionsspektrum).

Die Strahlung wird nur von energetisch angeregten Atomen und Molekülen emittiert. Die Anregungsenergie wandelt sich in Strahlungsenergie um. Die Anregung erfolgt thermisch durch Elektronenstoß (in elektrischen Entladungsröhren) oder Strahlungsabsorption.

Kontinuierliches Spektrum. Die emittierte Strahlung enthält innerhalb eines Intervalles alle Wellenlängen.

Linienpektrum. Es liegen Linien ganz bestimmter Wellenlängen vor.

Bandenspektrum. Einzelne Linien liegen in sogenannten Banden relativ dicht beieinander.

Absorptionsspektrum. Die zu untersuchende Substanz absorbiert bestimmte Wellenlängen (oder Wellenlängenbereiche) aus einem kontinuierlichen Spektrum.

Tabelle 2.2. Monochromatoren und Strahlungsempfänger in den einzelnen Spektralbereichen

Wellenlängenbereich in nm		Monochromator	Strahlungsempfänger
< 10 Röntgenstrahlung		Kristallgitter	Photoplatte, Zählrohr, Ionisationskammer, Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)
10...180 Vakuum 180...400 Quarz	} UV	Vakuum-Konkavgitter Quarzprismen, Gitter	SCHUMANN-Photoplatte, SEV Photoplatte, SEV
400...700 sichtbares Gebiet		Glasprismen, Gitter	Photoplatte, Photozelle, SEV
700...1000 photo- graphisches	} IR	Glasprismen, Gitter	IR-sensibilisierte Photoplatte, SEV
1000...5000 kurzwelliges		Gitter	Photowiderstandszelle
5000...40000 mittel- welliges		Alkalihalogenidprismen, Gitter, ECHELETTE-Gitter	Thermoelement, Bolometer, GOLAY-Zelle
40000...400000 lang- welliges			
> 400000 Mikro- und Radiowellen		spezielle Hochfrequenztechnik	

Analyse eines Spektrums

Zu jedem Spektralapparat gehört eine Strahlungsquelle, ein Monochromator (Prisma oder Gitter) – zur Zerlegung des Spektrums – und eine geeignete Registriervorrichtung.

Bei Emissionsspektren dient die zu untersuchende Substanz selbst als Strahlungsquelle. Bei Absorptionsspektren wird eine Strahlungsquelle mit einem kontinuierlichen Spektrum verwendet.

Die zu untersuchende Substanz befindet sich zwischen Strahlungsquelle und Monochromator oder zwischen Monochromator und Empfänger.

Das Material für die Küvetten sowie für die Prismen der Monochromatoren darf im interessierenden λ -Bereich nicht absorbieren (Tab. 2.2).

Die Strahlungsempfänger (Tab. 2.2) müssen im untersuchten λ -Bereich empfindlich sein. Bei Verwendung von Photoplaten wird gleichzeitig ein ganzes Spektralgebiet registriert (*Spektrograph*). Mit den anderen in Tab. 2.2 aufgeführten Empfängern wird der interessierende Spektralbereich nacheinander abgetastet und die Intensität (oder Absorption) in Abhängigkeit von λ oder $\bar{\nu}$ aufgezeichnet (*Spektralphotometer*).

2.2.4. Lambert-Beersches Gesetz

Die Messung der Molekülspektren erfolgt fast ausschließlich in Absorption, die von λ abhängt.

LAMBERT-BEERSCHES Gesetz zur Bestimmung der Extinktion:

$$E_{\lambda} = -\lg \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} c d \quad (2.27)$$

I_0, I Intensität vor bzw. nach Durchstrahlung der Substanz

ϵ_{λ} molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

c Konzentration

d Schichtdicke

$\frac{I}{I_0} = D_{\lambda}$ Durchlässigkeit bei der Wellenlänge λ

$A = 1 - D_{\lambda}$ Absorption

ϵ_{λ} ist eine Materialkonstante und ein Maß für das Absorptionsvermögen eines Stoffes bei einer Wellenlänge. Gl. (2.27) gilt streng nur für verdünnte Lösungen und gestattet die Bestimmung von Konzentrationen absorbierender Stoffe.

2.2.5. Molekülspektren

2.2.5.1. Allgemeines über Molekülspektren

Bei Molekülen sind Energieänderungen nicht nur durch Elektronenübergänge, sondern auch durch gequantelte Rotations- und Schwingungsübergänge möglich.

Übergänge	Lage der Spektren
Elektronen	im sichtbaren oder UV-Bereich
Schwingungen	im kurzwelligen IR
Rotationen	im langwelligen IR

Schwingungsübergänge treten nur gekoppelt mit Rotationsübergängen auf (Rotations-schwingungsspektren).

Elektronenübergänge sind begleitet von Schwingungs- und Rotationsübergängen (Elektronenspektren). Dadurch ergeben sich Linienreichtum und Kompliziertheit der Molekülspektren.

2.2.5.2. Rotationsspektrum

Berechnung der Quantelung der **Rotationsenergie** aus der SCHRÖDINGER-Gleichung (s. PCh 1.4.4.).

Für ein zweiatomiges Molekül gilt:

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} j_{\text{R}}(j_{\text{R}} + 1) \quad (2.28)$$

$J = m_r r^2$ Trägheitsmoment
 m_r reduzierte Masse
 r Abstand der Atome im Molekül
 $j_{\text{R}} = 0, 1, 2, 3 \dots$ Rotationsquantenzahl

$$\text{Rotationskonstante } B = \frac{h}{8\pi^2 J c}$$

c Vakuumlichtgeschwindigkeit

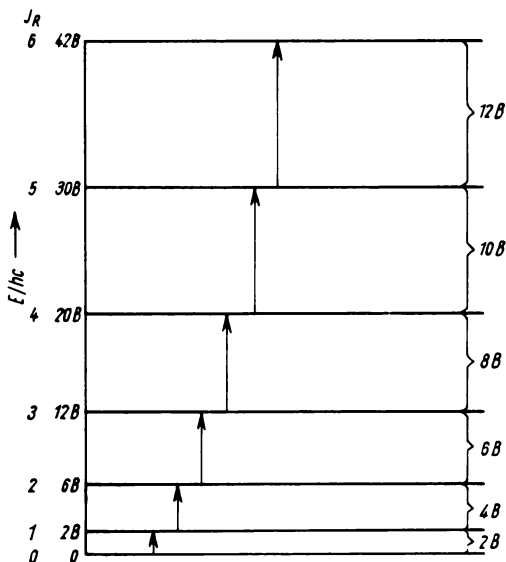
Rotationsterme:

$$F(j_{\text{R}}) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B j_{\text{R}}(j_{\text{R}} + 1) \quad (2.29)$$

Auswahlregel: $\Delta j_{\text{R}} = \pm 1$

Wellenzahlen:

$$\bar{\nu}_{\text{rot}} = F(j_{\text{R}} + 1) - F(j_{\text{R}}) = 2B(j_{\text{R}} \pm 1) \quad (2.30)$$



Das Rotationsspektrum besteht demnach aus äquidistanten Linien, die sich um $2B$ unterscheiden (Termschema Bild 2.3).

Bild 2.3. Rotationsterme eines zweiatomigen Moleküls

Mit zunehmendem Wert von j_R rücken die Linien etwas zusammen, weil sich der Atomabstand wegen der erhöhten Zentrifugalkraft etwas vergrößert und damit B etwas verkleinert.

Nur Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment ergeben Rotationsspektren. Die Spektren werden im Gaszustand in Absorption beobachtet. Die Ermittlung der Trägheitsmomente und Atomabstände erfolgt aus B . Bei mehratomigen Molekülen ist die Analyse der Rotationsspektren schwierig.

Mikrowellenspektroskopie

Bei den meisten Molekülen liegen die Rotationsspektren in der Größenordnung der Mikrowellen (MW; $\lambda = 0,1$ bis 10 cm).

Aufnahme mit den Methoden der Hochfrequenztechnik.

Ein MW-Generator (Klystron) erzeugt eine streng monochromatische Strahlung, deren Wellenlänge sich variieren läßt.

Strahlungsempfänger: Si- oder Ge-Detektoren mit elektronischen Verstärkersystemen, Aufzeichnung durch einen Oszillographen.

Bei Einwirkung eines elektrischen Feldes tritt Aufspaltung der Rotationslinien (STARK-Effekt) ein. Die Aufspaltung ist der angelegten Feldstärke und dem Dipolmoment μ der Moleküle proportional, damit ergibt sich die Möglichkeit zur Bestimmung von μ .

2.2.5.3. Schwingungsspektrum

Reines Schwingungsspektrum

$$F = -k(r - r_0) \quad (2.31)$$

F	rücktreibende Kraft
r	Kernabstand
r_0	Gleichgewichtsabstand
k	Kraftkonstante

Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators:

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (2.32)$$

(bei Molekülen $\nu \approx 10^{13}$ bis 10^{14} Hz)

Potentielle Energie:

$$E_{\text{pot}} = - \int F dr = \frac{k}{2} (r - r_0)^2 \quad (2.33)$$

E_{pot} wird graphisch gegen r aufgetragen und ergibt eine Parabel mit r_0 als Scheitel (Bild 2.4 a).

Mit Hilfe von E_{pot} werden aus der SCHRÖDINGER-Gleichung die **Eigenwerte der Schwingungsenergie** ermittelt:

$$E_{\text{osc}} = (v + \frac{1}{2}) h\nu_{\text{osc}} \quad (2.34)$$

$v = 0, 1, 2, 3 \dots$ Schwingungsquantenzahl

Die Energieniveaus sind äquidistant. Für die niedrigste Energiestufe ($v = 0$) ergibt sich die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} h\nu_{\text{osc}}$ (Bild 2.4 a).

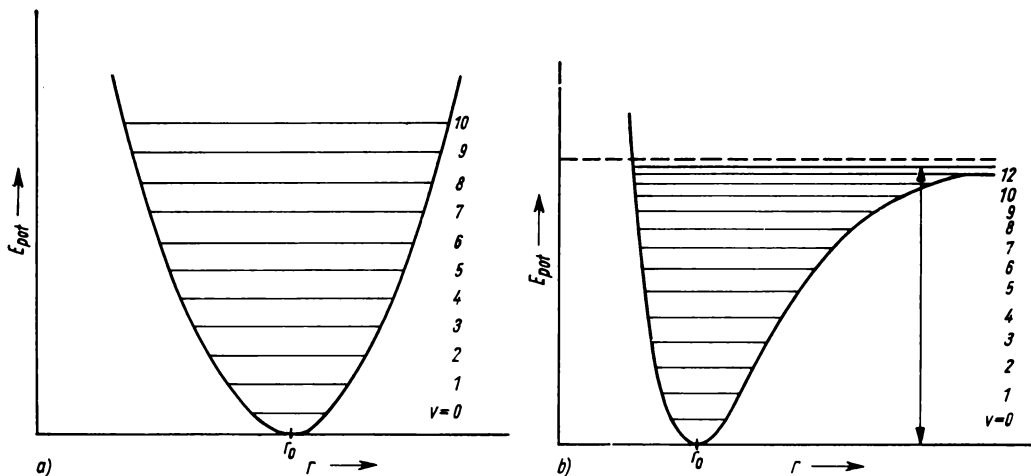


Bild 2.4. Potentielle Energie als Funktion des Kernabstandes für ein zweiatomiges Molekül

- a) harmonischer Oszillator
b) anharmonischer Oszillator

(Der Abstand, der durch den Pfeil angegeben wird, entspricht der Dissoziationsenergie $E_{Diss.}$)

Wegen der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ gilt für die **Wellenzahl des Schwingungsübergangs**:

$$\bar{\nu}_{osc} = \frac{E_{osc(v+1)} - E_{osc(v)}}{hc} = F_{(v+1)} - F_{(v)} = \frac{\nu_{osc}}{c} \quad (2.35)$$

Demnach liefert jede harmonische Schwingung nur eine Absorptionsbande.

Das Modell eines harmonischen Oszillators ist nur bei kleinen Schwingungsamplituden gültig. In Wirklichkeit wächst die rücktreibende Kraft bei Näherung an das benachbarte Atom schneller als beim Entfernen. Bei starker Energiezufuhr zerfällt (dissoziiert) das Molekül.

Potentielle Energie eines derartigen **anharmonischen Oszillators** (MORSE-Funktion) Bild 2.4 b:

$$E_{pot} = E_{Diss}(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 \quad (2.36)$$

$$a = \sqrt{\frac{k}{2E_{Diss}}}$$

E_{Diss} Dissoziationsenergie

Mit Gl. (2.36) ergibt sich für die gequantelten Energieniveaus aus der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$E_{osc} = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu^2}{4E_{Diss}} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.37)$$

Die Terme konvergieren gegen E_{Diss} . E_{Diss} ist aus spektroskopischen Messungen zugänglich (Bild 2.4 b). Für den anharmonischen Oszillator sind mit abnehmender Wahrscheinlichkeit (abnehmender Intensität) Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ erlaubt (sog. Oberschwingungen).

Rotationsschwingungsspektrum

Jeder Schwingungsübergang ist von Rotationsübergängen begleitet.

Aus Bild 2.5 sind die zu den Schwingungsniveaus $v = 0$ und $v = 1$ gehörigen Rotationsterme ersichtlich.

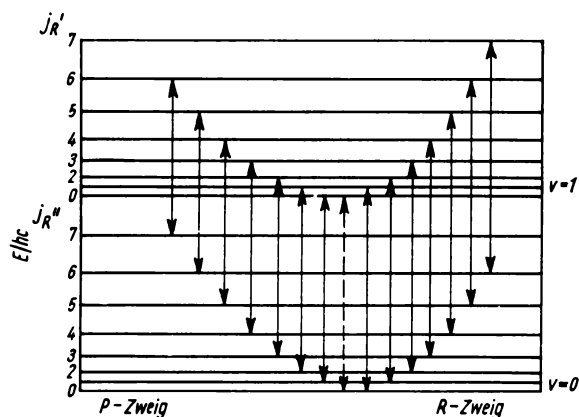


Bild 2.5. Termschema des Rotationsschwingungsspektrums eines zweiatomigen Moleküls

Auswahlregel für die Rotationsübergänge: $\Delta j_R = \pm 1$

Wellenzahlen der Rotations-Schwingungs-Übergänge:

$$\bar{\nu} = F(v+1) - F(v) \pm [F(j_R \pm 1) - F(j_R)] \quad (2.38)$$

Linienfolge mit dem Pluszeichen $\hat{=}$ R-Zweig, mit dem Minuszeichen $\hat{=}$ P-Zweig (Bild 2.5). Da $\Delta j_R = 0$ verboten ist, fehlt im Rotationsschwingungsspektrum die „O–O-Linie“ (reiner Schwingungsübergang). Es zeigt sich meist eine Verkleinerung des Linienabstandes mit zunehmender Wellenzahl, da sich der mittlere Kernabstand im angeregten Schwingungszustand etwas vergrößert (B verkleinert).

Die Rotationsstruktur der Schwingungsbanden läßt sich nur bei hoher Auflösung und im Gaszustand beobachten. Meist wird nur eine Analyse der Schwingungsbanden, die in dünnen flüssigen oder festen Schichten sowie in Lösungen aufgenommen werden, durchgeführt. Bei den Schwingungsspektren mehratomiger Moleküle sind die Atome an mehreren verschiedenen Schwingungen gleichzeitig beteiligt.

Normalschwingungen und charakteristische Frequenzen

Diese Schwingungsvorgänge lassen sich als Überlagerung von sog. Normalschwingungen auffassen.

Normalschwingungen: Ein n -atomiges Molekül hat $3n-6$ (lineare Moleküle: $3n-5$) Normal- oder Eigenschwingungen;

Valenzschwingungen (ν -Schwingungen): in Valenzrichtung der miteinander gebundenen Atome erfolgende Änderung der Atomabstände;

Deformationsschwingungen (δ -Schwingungen): Änderung des Valenzwinkels.

Tab. 2.3 zeigt die Eigenschwingungen des CO_2 -Moleküls. Je nach der Symmetrie der Moleküle fallen einige Schwingungsfrequenzen zusammen (*entartete Schwingungen*). Die An-

regungsenergie für Deformationsschwingungen ist meist geringer als die für Valenzschwingungen.

Bezeichnung	Schwingungsform	Schwingungsanregung IR	RAMAN
ν_{sym}		—	+
ν_{as}		+	—
δ		+	—
δ		+	—

$\oplus, \ominus$ Schwingungen senkrecht zur Papierebene
 + aktiv
 — inaktiv

Grundsätzlich erfolgt nur Anregung solcher Schwingungen, bei denen sich durch die Schwingung das Dipolmoment ändert. Deshalb sind bestimmte Schwingungen im Spektrum nicht vorhanden (IR-inaktiv, Tab. 2.3).

Die Zuordnung der Schwingungsbanden zu bestimmten Eigenschwingungen ist nur bei relativ einfachen Molekülen möglich. Die aus den Valenzschwingungsbanden nach Gl. (2.32) berechenbaren Kraftkonstanten k sind ein Maß für die Bindungsenergie. Aus Deformationsschwingungsbanden berechnete k nennt man „Biegungskonstanten“.

Obwohl an jeder Normalschwingung eigentlich alle Atome des Moleküls beteiligt sind, lassen sich einzelne Normalschwingungsfrequenzen den Bindungen zwischen bestimmten Atomen (z. B. C—H, C—C) zuordnen, sofern die Schwingung dieser Atomgruppe mit der des Molekülrestes nur wenig gekoppelt ist. (Bei Schwingungen eines leichten Atoms Restmolekül praktisch ruhend.) Auch Einfach- und Mehrfachbindungen der Deformationsschwingungen ganzer Atomgruppen lassen sich häufig **charakteristische Frequenzen** ($\nearrow$ OCh) zuordnen.

Bedeutung der Schwingungsspektren: Konstitutionsaufklärung mit Hilfe der charakteristischen Frequenzen, qualitative und quantitative Analyse.

2.2.5.4. Raman-Effekt

Beim Durchstrahlen eines Mediums mit monochromatischem Licht der Frequenz ν_0 sind im Spektrum des seitlich austretenden Streulichts neben der Erregerlinie zu beiden Seiten symmetrisch gelegene, wesentlich schwächere Linien zu beobachten. Ihr Abstand von der Erregerlinie ist von der eingestrahnten Frequenz unabhängig und entspricht den Rotations- und Schwingungsübergängen der Moleküle.

Der Raman-Effekt läßt sich als unelastischer Stoß zwischen dem Photon des einfallenden Lichtes und den Molekülen interpretieren.

Das Molekül nimmt ein Rotations- oder Schwingungsquant ΔE auf. Dabei verringert sich wegen $\Delta E = h\nu$ die Frequenz des Photons um ν (Stokes'sche Linien). Umgekehrt können die Moleküle auch ihre Rotations- oder Schwingungsenergie an das Photon abgeben, dessen Frequenz sich dann um ν erhöht (antistokes'sche Linien, weniger intensiv).

Frequenz der Ramanlinien:

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_{\text{osc}} \pm \nu_{\text{rot}} \quad (2.39)$$

$\nu_{\text{rot}}, \nu_{\text{osc}}$ RAMAN-Verschiebung, Frequenzen eines Rotations- bzw. Schwingungsüberganges entsprechend den Frequenzen der IR-Spektroskopie

Ramanaktiv sind solche Schwingungsübergänge, für die sich die Polarisierbarkeit α ändert. Rotations-RAMAN-Effekt tritt bei Molekülen mit Anisotropie von α auf.

Auswahlregel: $\Delta j_R = \pm 2$

Wegen der unterschiedlichen Anregungsbedingungen können im RAMAN-Spektrum Linien auftreten, die im IR-Spektrum fehlen und umgekehrt (Tab. 2.3). Insofern ergänzen sich beide Methoden.

2.2.5.5. Elektronenspektrum

Bei Anregung eines Elektronenüberganges im Molekül werden gleichzeitig auch Schwingungs- und Rotationsübergänge angeregt. Deshalb ergeben sich bei geringer Auflösung breite Bandensysteme (**Bandenspektrum**). Jedes zu einem Elektronenübergang gehörige Bandensystem besteht aus einer Folge von Teilbanden, deren jede einem Schwingungsübergang entspricht. Die Teilbanden wiederum besitzen nur im Gaszustand bei hoher spektraler Auflösung eine **Rotationsfeinstruktur**.

Die **Rotationslinien einer Teilbande** sind nicht so symmetrisch wie in den Rotationsschwingungsspektren, da sich der Abstand der Atome (und damit auch die Rotationskonstante B) bei einem Elektronenübergang meist viel stärker ändert. Außerdem kann sich der Kernabstand nicht nur vergrößern, sondern auch verkleinern (d. h., B kann sich verkleinern oder vergrößern). Das führt zu einer Anhäufung der Rotationslinien an der kurzwelligen bzw. langwelligen Seite einer Teilbande. Die Häufungsstellen (Bandenkanten) erleichtern die Unterscheidung der einzelnen Teilbanden eines Bandensystems. Bei Elektronenspektren gibt es neben den *R*- und *P*-Zweigen ($\Delta j_R = \pm 1$) auch Liniensysteme, die Übergängen $\Delta j_R = 0$ entsprechen (*Q*-Zweig).

Für die **Schwingungsübergänge während der Elektronenanregung** gilt anstelle einer strengen Auswahlregel das FRANCK-CONDON-Prinzip [Br 968].

Die *Analyse der Schwingungs- und Rotationsstruktur* der Elektronenspektren zwecks Bestimmung von Kraftkonstanten, Atomabständen der Elektronenanregungszustände usw. kann nur bei 2atomigen Molekülen (im Gaszustand) durchgeführt werden.

Beim Intensitätsvergleich genügt nicht die Angabe der Absorption im Maximum, sondern wegen der verschiedenen Gestalt und Breite der Banden muß die gesamte Fläche unter der Bande berücksichtigt werden. Die *Bandenintensität* ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Elektronenübergänge und dem Quadrat des *Übergangsmomentes* proportional. Das Übergangsmoment gibt die bei der Elektronenanregung erfolgende Änderung der Ladungsverteilung an.

Elektronenspektren werden meist in verdünnter Lösung aufgenommen.

Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV geben wertvolle Hinweise auf den Bindungszustand der Moleküle. Sie dienen der Klärung von Strukturfragen und werden in der qualitativen und quantitativen Analyse eingesetzt.

2.3. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Neben den bisher behandelten Arten der Wechselwirkung zwischen Teilchen, die zu den verschiedenen Varianten der chemischen Bindung führt, gibt es noch eine Reihe weiterer Möglichkeiten spezifischer und unspezifischer Wechselwirkungen, gewöhnlich als zwischenmolekulare Wechselwirkungen bezeichnet. Diese Bezeichnung trifft aber nur für den Grenzfall relativ schwacher Wechselwirkungsenergien ($\Delta H < 10$ kcal/mol) zu. Während bei höhe-

ren Wechselwirkungsenergien eine strenge Unterscheidung von der chemischen Bindung nicht möglich ist, unterliegt es in manchen Fällen einer gewissen Willkür, eine Komplexverbindung oder ein durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehaltenes Gebilde anzunehmen.

Aus den charakteristischen Energie-Abstandsfunktionen ergibt sich für die meisten Arten der zwischenmolekularen Wechselwirkungen eine erheblich größere Reichweite, als sie echte chemische Bindungen besitzen.

2.3.1. Spezifische Wechselwirkungen

Spezifische Wechselwirkungen stehen den echten chemischen Bindungen am nächsten und führen zu stöchiometrischen Molekülkomplexen, d. h., sie sind absättigbar.

Wasserstoffbrückenbindung

Zwischen Molekülen mit OH- oder NH-Gruppen und stark elektronegativen Atomen wie O, N können relativ starke Kräfte auftreten, die im wesentlichen elektrostatischer Natur sind und zu sog. H-Brücken führen.

Deutung der Wechselwirkung. In den OH-Gruppen wird das bindende Elektronenpaar stark zu dem elektronegativen O verschoben, so daß H das positive Ende eines Dipols bildet. Das positivierte H-Atom kann sich wegen seiner geringen Größe einem anderen elektronegativen O-Atom eng annähern und tritt mit ihm in starke elektrostatische Wechselwirkung.

H-Brückenbildung. Die Bindungsenergie (5 bis 10 kcal/mol) ist in der Regel größer als die der sonstigen zwischenmolekularen Wechselwirkung, Bildung von **Molekül ASSOZIATEN** (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) oder Doppelmolekülen (Carbonsäuren) und Möglichkeit einer erheblichen Beeinflussung chemischer und physikalischer Eigenschaften der Stoffe. Diese Bindung kann auch innerhalb eines Moleküls (intramolekular), z. B. im o-Nitrophenol, auftreten.

Experimenteller Nachweis. Meist durch Verschiebung und Verbreiterung spezieller Banden im IR-Spektrum (↗ PCh 2.2.5.) oder mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse (↗ PCh 4.1.3.1.).

Donator-Akzeptor-Komplexe

Ein Molekül mit relativ niedriger Ionisierungsenergie (Donator D, enthält meist ein π -Elektronensystem) zeigt eine gewisse Tendenz, an ein Molekül mit hoher Elektronenaffinität (Akzeptor A) ein Elektron abzugeben. Es kommt zu einer Art zwischenmolekularer Mesomerie (↗ OCh) zwischen den Grenzstrukturen D, A (getrennt) $\leftrightarrow \text{D}^+ \text{A}^-$, z. B. beim stöchiometrischen Komplex zwischen Jod und Benzol:



Derartige Donator-Akzeptor-Komplexe (charge-transfer-Komplexe) machen sich im Spektrum durch eine intensive Absorptionsbande bemerkbar, die bei den einzelnen Komponenten nicht gefunden wird (**charge-transfer-Bande**).

2.3.2. Unspezifische Wechselwirkungen

Unspezifische Wechselwirkungen führen nicht zu einer Absättigung. Deshalb treten meist keine stöchiometrischen Komplexe auf, sondern es besteht Wechselwirkung mit allen nicht zu weit entfernten Nachbarn.

Wechselwirkung Ion – Ion

Energie der Ion-Ion-Wechselwirkung (COULOMBSches Gesetz):

$$E_{\text{pot}} = - \frac{z_+ e_0 \cdot z_- e_0}{\epsilon r} \quad (2.40)$$

ϵ Dielektrizitätskonstante

r Abstand der Ionen

$z_+ e_0$ bzw. $z_- e_0$ Ladung der positiven bzw. negativen Ionen

Gleichnamige Ladungen stoßen sich ab ($E_{\text{pot}} > 0$), ungleichnamige ziehen sich an ($E_{\text{pot}} < 0$).

Diese Art der Wechselwirkung ist sehr weitreichend und tritt deshalb nicht nur in Form der Ionenbindung (↗ PCh 2.1.2.4.) auf, sondern zeigt sich auch in Lösungen und Schmelzen von Elektrolyten als interionische Wechselwirkung (↗ PCh 8.1.3.2.).

Wechselwirkung Ion – permanenter Dipol

Ionen sind bestrebt, frei bewegliche Dipolmoleküle in ihrem elektrischen Feld auszurichten. Das ergibt ein Minimum der potentiellen Energie. Dem wirkt die Wärmebewegung der Dipolmoleküle entgegen. Temperaturabhängiger Mittelwert der **Wechselwirkungsenergie**:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = \frac{z^2 e_0^2 \mu^2}{3k T r^4} \quad (2.41)$$

μ permanentes Dipolmoment

k BOLTZMANN-Konstante

Ionen-Dipolwechselwirkung tritt vor allem bei der Solvation der Elektrolyte (↗ PCh 8.1.2.) auf.

Wechselwirkung zweier permanenter Dipole

Diese Art der Wechselwirkung ist stark von der Anordnung der Dipolmoleküle zueinander abhängig, die wiederum von der Wärmebewegung beeinflusst wird. Temperaturabhängiger Mittelwert der **Wechselwirkungsenergie zweier frei beweglicher Dipole**:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3k T r^6} \quad (2.42)$$

Die Wechselwirkung ist nicht weitreichend.

Wechselwirkung Ion – induzierter Dipol

Das elektrische Feld eines Ions induziert in einem Molekül der Polarisierbarkeit α ein Dipolmoment, das der Feldrichtung des Ions stets entgegengerichtet ist und Anziehung bewirkt. Mittelwert für frei bewegliche Moleküle:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = - \frac{\alpha z^2 e_0^2}{2r^4} \quad (2.43)$$

Wechselwirkung permanenter Dipol – induzierter Dipol

Ein permanenter Dipol (μ) induziert in einem frei beweglichen Molekül (Polarisierbarkeit α) ein Dipolmoment, Mittelwert der **Wechselwirkungsenergie**:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = -2 \frac{\mu^2 \alpha}{r^6} \quad (2.44)$$

Dispersionswechselwirkung

Die allgemeinste Art der Wechselwirkung ist die Dispersionswechselwirkung, die zwischen allen Atomen und Molekülen, unabhängig vom Ladungszustand, besteht.

Anschaulich sind auch die neutralen Atome und Moleküle wegen der ständigen Elektronenbewegung als zeitlich schnell veränderliche Dipole anzusehen, die im Nachbaratom synchron Momente induzieren (Wechselwirkung: induzierender – induzierter Dipol). Die dadurch hervorgerufenen Kräfte wirken nur anziehend und sind temperaturunabhängig.

Quantenmechanische näherungsweise Berechnung der **Dispersionswechselwirkungsenergie** für zwei Moleküle mit den Polarisierbarkeiten α_1, α_2 und den Ionisierungsenergien E_{11}, E_{12} :

$$E_{\text{pot}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{E_{11} E_{12}}{E_{11} + E_{12}} \quad (2.45)$$

Die Dispersionswechselwirkung verhält sich immer additiv, d. h., die gesamte Wechselwirkungsenergie zwischen 3 Atomen A, B, C ist gleich der Summe der Wechselwirkungsenergien der 3 isolierten Paare:

$$E_{\text{ABC}} = E_{\text{AB}} + E_{\text{AC}} + E_{\text{BC}}$$

Sind Ionen vorhanden, so dominiert die Ionen-Ionen- und Ionen-Dipol-Wechselwirkung. Wenn jedoch bei nicht geladenen Teilchen Pol-, Induktions- und Dispersionswechselwirkung gleichzeitig auftritt, ist der Anteil der Dispersionswechselwirkung im allgemeinen am größten. Lediglich bei Molekülen mit großem μ und kleinem α dominiert die Dipolwechselwirkung. Neben Anziehungskräften treten in jedem Fall bei der Wechselwirkung zweier Teilchen auch **Abstoßungskräfte** in Erscheinung, die unterhalb des Gleichgewichtsabstandes r_0 sogar überwiegen.

Gesamte zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie (anziehende und abstoßende Kräfte):

$$E_{\text{pot}} = -\frac{a}{r^m} + B \cdot e^{-r/c} \quad (2.46)$$

a, B, c, m Konstanten

Falls die Dispersionswechselwirkung stark überwiegt, näherungsweise:

$$E_{\text{pot}} = E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.47)$$

E_0 Minimum der potentiellen Energie
 r_0 Abstand im Minimum $\hat{=}$ Gleichgewichtsabstand

2.4. Magnetochemie

Wird ein Stoff (Atome, Ionen, Moleküle) in ein Magnetfeld der Stärke H gebracht, so ist die **Induktionsflußdichte** B innerhalb der Substanz:

$$B = \gamma H \quad (2.48)$$

γ Permeabilität

Für diamagnetische Stoffe ist $\gamma < 1$ ($B < H$), d. h., die Kraftliniendichte nimmt ab. Für **paramagnetische Stoffe** ist $\gamma > 1$ ($B > H$), d. h., die Kraftliniendichte nimmt zu. Ein Spe-

zialfall des Paramagnetismus ist der **Ferromagnetismus**. γ erreicht sehr hohe Werte und hängt auch von H ab.

Magnetische Suszeptibilität der Volumeneinheit:

$$\kappa = \frac{\gamma - 1}{4\pi} \quad (2.49)$$

κ ist wie γ im CGS-System dimensionslos. Für diamagnetische Stoffe $\kappa < 0$, für paramagnetische Stoffe $\kappa > 0$.

Suszeptibilität von 1 g eines Stoffes $\triangleq$ **Grammsuszeptibilität**:

$$\kappa_g = \frac{\kappa}{\varrho} \quad (2.50)$$

ϱ Dichte

Molsuszeptibilität κ_M :

$$\kappa_M = \kappa_g M \quad (2.51)$$

M Molmasse

Die magnetische Suszeptibilität wird durch die Kraft gemessen, die ein inhomogenes Magnetfeld auf eine Probe ausübt.

Paramagnetische Stoffe werden in das Feld hineingezogen, diamagnetische aus dem Feld herausgestoßen.

Der **Diamagnetismus** ist eine Eigenschaft der Elektronenhülle und findet sich bei allen Stoffen. Unter Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes wird durch die Störung der Elektronenbewegung ein magnetisches Moment induziert, das dem angelegten Magnetfeld entgegengerichtet ist. Der Diamagnetismus läßt sich direkt bei allen Stoffen beobachten, die *kein permanentes magnetisches Moment* besitzen (Stoffe mit vollbesetzten Elektronenorbitalen, z. B. die meisten homöopolaren Verbindungen).

κ_g liegt in der Größenordnung von $(-)\ 10^{-6}\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$ und ist meist temperaturunabhängig. κ_M läßt sich näherungsweise additiv aus den Atom- bzw. Ionensuszeptibilitäten unter Berücksichtigung von Bindungsinkrementen berechnen.

Paramagnetische Stoffe besitzen im Gegensatz zu den diamagnetischen Stoffen ein *permanentes magnetisches Moment* m , das sich gemäß Gl. (1.61) aus den magnetischen Bahn- und Spinnmomenten der Elektronen zusammensetzt. Gl. (1.61) gilt aber nur für isolierte Atome und Ionen. Im Kristallgitter wird der Beitrag der Bahnmomente meist weitgehend unterdrückt. Das magnetische Moment des Kerns ist viel kleiner als das der Elektronen und kann hier unberücksichtigt bleiben. Ohne äußeres Magnetfeld tritt m nicht in Erscheinung, da wegen der Wärmebewegung die „Elementarmagnete“ statistisch verteilt sind. Im Magnetfeld tritt eine Orientierung in Feldrichtung ein, die der ungeordneten Temperaturbewegung entgegenwirkt. Dadurch entsteht im Medium ein magnetisches Moment und verstärkt die Induktionsflußdichte.

Für paramagnetische Stoffe:

$$\kappa_{M(\text{para})} = N_L \frac{m^2}{3kT} \quad (2.52)$$

m magnetisches Moment

Gl. (2.52) ermöglicht die Bestimmung von magnetischen Momenten.

Die paramagnetischen Suszeptibilitäten liegen in der Größenordnung von $(+)$ 10^{-6} bis $10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Alle paramagnetischen Stoffe haben auch immer einen (negativen) diamagnetischen Anteil der Suszeptibilität, der aber meistens sehr gering ist. Paramagnetisch sind alle Atome, Moleküle und Ionen mit ungepaarten Elektronen. Magnetische Messungen dienen zum Nachweis von Radikalen ($\nearrow$ OCh) oder zur Untersuchung von Komplexverbindungen ($\nearrow$ ACh).

2.5. Optische Aktivität

Als *optisch aktiv* bezeichnet man Stoffe, die die Polarisationssebene eines linear polarisierten Lichtstrahls um einen Winkel drehen.

Spezifische Drehung $[\alpha]$ für eine bestimmte Wellenlänge und Temperatur:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{\rho d} \quad (2.53)$$

α gemessene Drehung
 ρ Dichte
 d Schichtdicke in dm

Bei *Lösungen* wird $[\alpha]$ auf die Konzentration c (in $\text{g}/100 \text{ cm}^3$) bezogen:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{cd} \quad (2.54)$$

Das *Zustandekommen der optischen Aktivität* ist so vorstellbar, daß sich die beiden *zirkular polarisierten Komponenten* entgegengesetzten Drehsinns eines linear polarisierten Lichtstrahls im optisch aktiven Medium mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fortpflanzen und dadurch eine *Phasenverschiebung* erleiden. Deshalb überlagern sich die beiden zirkularpolarisierten Komponenten nicht in der ursprünglichen Polarisationssebene, sondern in einer Ebene, die um einen bestimmten Winkel α dagegen verdreht ist.

Rotationsdispersion. Abhängigkeit des Drehwinkels von der Wellenlänge des Lichts.

Zirkulardichroismus. Rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht wird im optisch aktiven Medium unterschiedlich absorbiert.

Die *Vorbedingung für die optische Aktivität* von Molekülen ist das *Fehlen eines Symmetrie-zentrums* oder einer Symmetrieebene. Es treten 2 Formen auf, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (**optische Antipoden** oder **chirale Formen**). Das Drehvermögen der optischen Antipoden ist gleich groß, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Mischungen gleicher Mengen rechts- und linksdrehender Antipoden, wie sie bei Synthesen entstehen, sind *racemische Gemische (Racemate)*. Sie sind optisch inaktiv.

Die Mehrzahl der optisch aktiven Verbindungen enthält „**asymmetrische**“ C-Atome (C-Atome mit 4 verschiedenen Liganden). Die optische Aktivität einer Verbindung kann sich bei relativ geringfügigen Strukturänderungen, bei Temperaturänderungen und auch bei verschiedenen Lösungsmitteln (mitunter bis zur Umkehr des Drehsinns) ändern. Obwohl bisher meist nur empirische Zusammenhänge zwischen dem Drehvermögen und der Konfiguration der Moleküle bekannt sind, wird die optische Aktivität gleichfalls zur *Lösung von Strukturfragen* herangezogen.

3. Methoden zur Beschreibung des Zustandes und der Veränderungen der Stoffe

Mit den *Methoden der Thermodynamik* werden die makroskopischen Eigenschaften der Stoffe unter *Gleichgewichtsbedingungen* miteinander verknüpft. Befinden sich die *Systeme nicht im Gleichgewicht*, wird die sog. *Thermodynamik irreversibler Prozesse* (mit der Zeit als zusätzliche Variable) herangezogen.

Steht die *zeitliche Veränderung der Systeme* im Vordergrund, werden die Methoden der *Kinetik* angewendet (↗ PCh 7.).

Die Rückführung der makroskopischen Eigenschaften der Stoffe auf das Verhalten einer sehr großen Zahl von molekularen oder atomaren Bausteinen geschieht mit den mathematischen Methoden der *Statistik*.

3.1. Grundlagen der Thermodynamik

Thermodynamisches System. Ein gegen die Umwelt abgegrenzter Teil der physikalischen Welt, auf den sich die Untersuchungen beziehen.

Der nicht zum System gehörige Teil der physikalischen Welt wird als **Umgebung** bezeichnet. Die Abgrenzung des Systems von der Umgebung kann in verschiedener Weise erfolgen.

<i>Abgeschlossenes System</i>	keinerlei Stoff- oder Energieaustausch mit der Umgebung
<i>Geschlossenes System</i>	nur Energie-, nicht aber Stoffaustausch mit der Umgebung
<i>Spezialfall – adiabatisches System</i>	Energieaustausch nur in Form von Arbeit (nicht Wärmeenergie), kein Stoffaustausch
<i>Offenes System</i>	Energie- und Stoffaustausch mit der Umgebung möglich

Nach der Anzahl der unabhängigen Komponenten der Systeme erfolgt die Einteilung in **Ein- stoff- oder Mehrstoffsysteme**. Die Zahl k der *unabhängigen Komponenten* eines Systems ergibt sich aus der Anzahl der chemischen Teilchenarten c , vermindert um die Zahl der zwischen ihnen bestehenden Reaktionsgleichungen r und Bedingungsgleichungen b :

$$k = c - (r + b) \quad (3.1)$$

Homogenes System. Gleiche chemische und physikalische Eigenschaften an allen Stellen im Inneren; an Grenzflächen herrschen besondere Bedingungen, die aber nur in speziellen Fällen (↗ PCh 4.1.2.3.) berücksichtigt zu werden brauchen.

Heterogenes System. Es sind mehrere homogene Teilsysteme vorhanden. Homogene Teilsysteme mit gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften bilden ohne Rücksicht auf eventuelle räumliche Trennung eine **Phase**. Verschiedene Phasen sind stets durch *Phasengrenzen* voneinander getrennt, an denen sich die Eigenschaften sprunghaft ändern.

Zustandsvariable (Zustandsgröße). Größe, die eine makroskopische Eigenschaft einer Phase angibt (z. B. Temperatur, Druck, Volumen, Zusammensetzung usw.).

Durch eine bestimmte Zahl von Zustandsvariablen (bei homogenen isotropen Phasen gewöhnlich 3) wird der Zustand der Phase eindeutig festgelegt. Die übrigen Zustandsvariablen sind dann ebenfalls festgelegt und heißen **Zustandsfunktionen** (z. B. innere Energie, Enthalpie). Jede nicht festgelegte Zustandsvariable wird als *Freiheitsgrad* bezeichnet.

Der Wert einer *Zustandsfunktion* ist nur durch den Zustand des Systems festgelegt und nicht davon abhängig, auf welchem Weg eine Zustandsänderung durchgeführt wurde. Mathematisch ist das Differential einer Zustandsfunktion immer ein vollständiges Differential.

Der Wert anderer Größen, die keine Zustandsfunktion darstellen (Prozeßfunktionen, z. B. Arbeit), ist *vom Wege der Zustandsänderung abhängig*, und ihr Differential ist ein unvollständiges Differential.

Intensive Zustandsvariable (z. B. Druck, Temperatur, molare Größen) sind nicht von der Masse der Phase abhängig.

Extensive Zustandsvariable (z. B. Volumen, Molzahl) sind von der Masse abhängig. Extensive Größen, bezogen auf eine bestimmte Masse, ergeben intensive Größen (*spezifische Größen* bezogen auf 1 g, *molare Größen* bezogen auf 1 mol).

Die Bezeichnung molarer Größen erfolgt mit großen Buchstaben, die der übrigen mit kleinen.

Zustandsänderungen:

isotherm bei konstanter Temperatur,

isobar bei konstantem Druck,

isochor bei konstantem Volumen,

reversibel über Gleichgewichtszustände verlaufend (in beiden Richtungen möglich),

irreversibel nicht über Gleichgewichtszustände verlaufend (in abgeschlossenen Systemen nur in einer Richtung möglich).

Vorzeichen von Variablen bei Zustandsänderungen

Bei Vergrößerung (Verkleinerung) des Wertes einer Variablen innerhalb des Systems ist die Änderung positiv (negativ). Die Änderung wird durch ein Δ vor dem Zeichen der Variablen angedeutet.

Ist der Zustand eines Systems zeitlich unveränderlich, liegt ein **thermodynamisches Gleichgewicht** vor.

Stabiles Gleichgewicht. Echter, d. h. nicht durch Hemmungen irgendwelcher Art behinderter Gleichgewichtszustand.

Metastabiles Gleichgewicht. Durch Hemmungen bedingte unvollständige Gleichgewichtseinstellung (z. B. unterkühlte Flüssigkeit). Bei Beseitigung der Hemmung tritt das stabile Gleichgewicht ein.

Thermisches Gleichgewicht. Alle Teile eines Systems befinden sich auf gleicher Temperatur. Das Streben nach Temperatúrausgleich beinhaltet auch der nullte Hauptsatz der Thermodynamik. Das thermische Gleichgewicht ist eine notwendige Bedingung für jede Form des thermodynamischen Gleichgewichts.

Thermische Zustandsgleichung:

$$v = f(T, p, x_1) \quad (3.2)$$

Kalorische Zustandsgleichung:

$$u = f(T, v, x_1) \quad (3.3a)$$

$$\text{bzw. } h = f(T, p, x_1) \quad (3.3b)$$

(↗ PCh 4.1.)

Die Thermodynamik beruht auf Erfahrungssätzen, den sog. **Hauptsätzen**, aus denen alle Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen Größen abgeleitet werden können.

1. Hauptsatz der Thermodynamik (Spezialfall des Prinzips von der Erhaltung der Energie / PCh 1.1.)

In einem geschlossenen System ist die Änderung der inneren Energie Δu gleich der Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Arbeit Δa und der Wärme Δq :

$$\Delta u = \Delta a + \Delta q \quad (3.4)$$

Der 1. Hauptsatz verbietet die Möglichkeit eines **perpetuum mobile 1. Art**, bei dem durch einen Kreisprozeß Energie aus dem Nichts geschaffen werden soll.

Für *abgeschlossene Systeme*:

$$\Delta u = 0 \quad (3.5)$$

Für *adiabatische Zustandsänderungen*:

$$\Delta u = \Delta a \quad (3.6)$$

Die Arbeit A tritt meist als **Volumenarbeit** auf:

$$a = -p \Delta v \quad (3.7)$$

Definition der **Enthalpie**:

$$h = u + pv \quad (3.8)$$

u und h sind Zustandsfunktionen mit totalen Differentialen:

$$du = da + dq \quad (3.9)$$

$$dh = du + p dv + v dp \quad (3.10)$$

Für $p = \text{const}$ aus Gl. (3.10):

$$(dh)_p = du + p dv \quad (3.11)$$

Für einen reversiblen Prozeß ist die differentielle Änderung der **Entropie** s :

$$ds = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (3.12)$$

$\frac{q_{\text{rev}}}{T}$ reduzierte Wärmemenge

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Für adiabatische Zustandsänderungen ist nur bei einem reversiblen Vorgang die Differenz der Entropien Δs von End- und Anfangszustand gleich der Summe der reduzierten Wärmemengen, bei allen irreversiblen Vorgängen ist sie größer:

$$\Delta s \geq \int_A^E \frac{dq}{T} \quad (3.13)$$

Da alle natürlichen Vorgänge mehr oder weniger irreversibel sind, ergibt sich für ein adiabatisches System mit **freiwillig ablaufenden Vorgängen** stets eine **Entropiezunahme**. Prozesse mit Entropieabnahme sind unter diesen Bedingungen unmöglich.

Der 2. Hauptsatz verbietet die Möglichkeit eines **perpetuum mobile 2. Art**, bei dem in einem Kreisprozeß ein Wärmereservoir abgekühlt und die gesamte Wärmemenge in mechanische Arbeit verwandelt werden soll. Die Umwandlung von Wärmeenergie in Arbeit ist nur unvollständig möglich (im Gegensatz zum umgekehrten Vorgang).

Wirkungsgrad η eines solchen Prozesses:

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.14)$$

$q_1(q_2)$ vom heißeren (kälteren) Reservoir mit der Temperatur $T_1(T_2)$ abgegebene (aufgenommene) Wärmemenge

Der Wirkungsgrad η wird nur bei idealen, völlig reversibel verlaufenden Prozessen (z. B. beim CARNOTSchen Kreisprozeß, Br 367) erreicht. Alle natürlichen Prozesse (z. B. in Wärmekraftmaschinen) verlaufen mit geringerem Wirkungsgrad.

Thermodynamische Gleichgewichtsbedingung. Ein abgeschlossenes System befindet sich im Gleichgewichtszustand, wenn seine Entropie den größtmöglichen Wert besitzt.

Dann sind die partiellen Ableitungen der Entropie nach den unabhängigen Zustandsvariablen gleich Null. Änderung der Zustandsvariablen um differentielle Beträge:

$$ds = 0 \quad (3.15)$$

$$\text{Freie Energie} \quad f = u - Ts \quad (3.16)$$

$$\text{Freie Enthalpie} \quad g = h - Ts \quad (3.17a)$$

Partielle molare freie Enthalpie $\triangleq$ chemisches Potential:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial g}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} \quad (3.17b)$$

Bei *isotherm-isochoren Prozessen* liegt *Gleichgewicht* vor, wenn bei Änderung der unabhängigen Zustandsvariablen des Systems:

$$df = 0 \quad (3.18)$$

Entsprechend für das *Gleichgewicht* bei *isotherm-isobaren Prozessen*:

$$dg = 0 \quad (3.19)$$

Bei *natürlichen Prozessen*:

$$\Delta f = \Delta u - T\Delta s < 0 \quad (\text{isotherm-isochor}) \quad (3.20)$$

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s < 0 \quad (\text{isotherm-isobar}) \quad (3.21)$$

Aus Gl. (3.21) ergeben sich wichtige Aussagen für *isotherm-isobare Vorgänge*:

- wenn $\Delta h > 0$ und $\Delta s > 0$, gilt $|\Delta h| < |T\Delta s|$;
- wenn $\Delta h < 0$ und $\Delta s < 0$, gilt $|\Delta h| > |T\Delta s|$;
- wenn $\Delta h < 0$ und $\Delta s > 0$, unbeschränkt möglicher Prozeß;
- wenn $\Delta h > 0$ und $\Delta s < 0$, unmöglicher Prozeß.

Nernstscher Wärmesatz (3. Hauptsatz der Thermodynamik)

Die Entropieänderung eines reinen kondensierten Stoffes, der sich im inneren Gleichgewicht befindet, geht bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen Null:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta s_{\text{kond}} = 0 \quad (3.22a)$$

Daraus die PLANCKSche Bedingung:

$$S_{\text{kond}}(T=0) = S_0 = 0 \quad (3.22b)$$

Der NERNSTsche Wärmesatz besagt ferner, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes die spezifischen Wärmen bzw. Molwärmen aller Stoffe gegen Null konvergieren.

3.2. Grundlagen der Statistik

Die Statistik liefert die Grundlagen zur **kinetischen Theorie der Gase** (PCh 4.1.1.) und zur **statistischen Thermodynamik**. Bei der kinetischen Theorie der Gase wird eine sehr große Zahl in ständiger unregelmäßiger Bewegung befindlicher Teilchen betrachtet. Durch Anwendung der mechanischen Grundgesetze auf die Bewegung der einzelnen Teilchen und geeignete Mittelwertbildung über die Zustände der einzelnen Teilchen gelangt man zu Aussagen über makroskopische Zustandsgrößen des Gases.

Eine wichtige Aussage der kinetischen Theorie ist das **Gleichverteilungsgesetz der Energie** (Äquipartitionsprinzip): *Die mittlere kinetische Energie jedes Gasmoleküls ist bei gegebener Temperatur konstant und nur von der Temperatur abhängig.*

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} kT \quad (3.23)$$

Außer auf die 3 Freiheitsgrade der kinetischen Energie (Translationsenergie) entfallen mit gewissen Einschränkungen (PCh 4.1.1.) auch auf die anderen Freiheitsgrade (Rotationsenergie, Schwingungsenergie) je $\frac{1}{2} kT$.

Die *statistische Thermodynamik* [Br. 402 bis 417] geht von folgenden Grundtatsachen aus:

Betrachtung eines Systems von N Teilchen, die je nach ihrem Energiewert in einzelne Zellen verteilt werden. Die Zahl der Möglichkeiten, N unterscheidbare Teilchen auf die Zellen so aufzuteilen, daß sich jeweils derselbe makroskopische Zustand des Systems ergibt, ist definiert als die **thermodynamische Wahrscheinlichkeit** W . Mit Hilfe von W erfolgt die **statistische Definition der Entropie**:

$$s = k \ln W \quad (3.24)$$

k BOLTZMANN-Konstante

Aus Gl. (3.24) mit $W = 1$ für ideal kristallisierte reine Stoffe resultiert Gl. (3.22).

Boltzmannsches Energieverteilungsgesetz:

$$N_i = N g_i e^{-E_i/kT} \quad (3.25)$$

N_i Zahl der Teilchen mit der Energie E_i ,
 g_i statistisches Gewicht des Energiezustandes i , das die Zahl der Zustände gleicher Energie E_i (Multiplizität der Entartung) angibt

Mit $\Delta E_i = E_i - E_0$ (E_0 = Energie von $g_0 N_0$ Teilchen bei $T = 0$) wird Gl. (3.25) modifiziert:

$$N_i = N_0 g_i e^{-\Delta E_i / kT} \quad (3.26)$$

Mit einer Gesamtzahl von N Teilchen:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\Delta E_i / kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\Delta E_i / kT}} \quad (3.27)$$

Gl. (3.25), (3.26) und (3.27) gelten für jede beliebige Energieform (z. B. Translations-, Schwingungs-, Rotationsenergie).

Der Ausdruck im Nenner von Gl. (3.27) wird als Verteilungsfunktion oder **Zustandssumme** bezeichnet:

$$Q = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\Delta E_i / kT} = \frac{N}{N_0} \quad (3.28)$$

Mit Q ist der Zustand eines Systems festgelegt. Deshalb sind aus Q die thermodynamischen Zustandsfunktionen berechenbar.

Änderung der molaren inneren Energie:

$$U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \quad (3.29)$$

$$\text{Molwärme } C_v = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \right] \right\}_v \quad (3.30)$$

Änderung der molaren Entropie:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \right] \right\}_v d \ln T \quad (3.31)$$

Molare freie Energie eines idealen Gases:

$$F = U_0 - RT \left(\ln \frac{Q}{N} + 1 \right) \quad (3.32)$$

Molare freie Enthalpie eines idealen Gases:

$$G = U_0 - RT \ln \frac{Q}{N} \quad (3.33)$$

Die spezielle Form von Q hängt von der Art des Systems und der betrachteten Energie ab. Falls keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bestehen (ideales Gas) und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Energiearten vernachlässigt werden können, folgt bei Berücksichtigung der Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie die *Änderung der Gesamtenergie eines Teilchens*:

$$\Delta E = \Delta E_{tr} + \Delta E_{rot} + \Delta E_{osc} \quad (3.34)$$

Die vollständige Verteilungsfunktion Q ergibt sich damit als Produkt der 3 Verteilungsfunktionen für die einzelnen Energiearten:

$$Q = Q_{tr} Q_{rot} Q_{osc} \quad (3.35)$$

$$Q_{tr} = \left[\frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \right] v \quad (3.36)$$

m Masse der Teilchen
 v Volumen des Systems

Für unsymmetrische lineare Moleküle:

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 J kT}{h^2} \quad (3.37)$$

J Trägheitsmoment der Moleküle ($\nearrow$ PCh 2.2.5.2.)

Für zweiatomige Moleküle gilt:

$$Q_{osc} = e^{-h\nu/2kT} (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \quad (3.38)$$

Für mehratomige Moleküle ergeben sich kompliziertere Ausdrücke für Q_{rot} und Q_{osc} .

Q_{rot} und Q_{osc} können prinzipiell aus *spektroskopischen Daten* ermittelt werden. Damit sind thermodynamische Funktionen spektroskopisch mit hoher Genauigkeit zugänglich. Die Ergebnisse der statistischen Thermodynamik bestätigen im allgemeinen die klassische Thermodynamik. Bezüglich konkreter Folgerungen $\nearrow$ PCh 4.

4. Eigenschaften von Aggregationen

4.1. Einstoffsysteme

4.1.1. Gase

4.1.1.1. Thermische Zustandsgleichung

Ideale Gase

Thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{T_0} T = nRT \quad (4.1)$$

v_0 Volumen von n Molen bei Standardbedingungen ($p_0 = 1$ atm)
 T_0 273,15 °K $\triangleq$ 0 °C

Allgemeine Gaskonstante:

$$\begin{aligned} R &= \frac{p_0 v_0}{n T_0} = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grd}^{-1} = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ grd}^{-1} \\ &= 8,314 \text{ Joule mol}^{-1} \text{ grd}^{-1} \\ &= 0,08205 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ grd}^{-1} \end{aligned}$$

Spezialfälle von Gl. (4.1):

Gesetz von Boyle-Mariotte:

$$pv = p_0 v_0 = \text{const, für } T = \text{const} \quad (4.2)$$

Gesetz von Gay-Lussac:

$$v : T = v_0 : T_0 = \text{const, für } p = \text{const} \quad (4.3)$$

Gesetz von Avogadro

Das Molvolumen V_0 beträgt unter Standardbedingungen $22,414 \text{ l mol}^{-1}$.

Gase, deren Zustand sich durch Gl. (4.1) bis (4.3) beschreiben läßt, heißen **ideale Gase**. Die Moleküle idealer Gase üben keinerlei Wechselwirkungskräfte aufeinander aus und besitzen ein vernachlässigbares Eigenvolumen. Je höher die Temperatur und je geringer der Druck, desto besser nähern sich alle Gase dem idealen Zustand. Gl. (4.1) bildet die Grundlage für die **Gasthermometer**, bei denen aus den gemessenen Produkten pv die Temperaturen ermittelt werden.

Allgemein gelten folgende Definitionen:

$$\textbf{Thermischer Ausdehnungskoeffizient } \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (4.4)$$

$$\textbf{Thermischer Spannungskoeffizient } \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (4.5)$$

$$\textbf{Kompressibilitätskoeffizient } \kappa = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (4.6)$$

Zwischen den 3 Koeffizienten besteht die Beziehung:

$$\kappa = \frac{\alpha}{\beta} \frac{1}{p} \quad (4.7)$$

Für ideale Gase mit Hilfe von Gl. (4.1):

$$\alpha = \beta = \frac{R}{pv} = \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

$$\kappa = \frac{1}{p} \quad (4.9)$$

Gewöhnlich wird α bzw. β auf v bzw. p bei 0°C bezogen:

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{T_0} = 0,0036610 \text{ grd}^{-1} \quad (4.10)$$

Da $n = m/M$, folgt aus Gl. (4.1):

$$M = \frac{mRT}{pv} = \varrho \frac{RT}{p} \quad (4.11)$$

Die Molmasse ist demnach der Dichte proportional.

Gl. (4.11) ermöglicht die *Ermittlung von M* für Gase und verdampfbare Flüssigkeiten nach folgenden Methoden:

DUMAS. In einem Kolben mit bekanntem Volumen v wird eine Flüssigkeit vollständig verdampft und m durch Wägung ermittelt. T und p sind vorgegeben.

GAY-LUSSAC und HOFMANN. Eine eingewogene Menge Flüssigkeit ist im TORRICELLISCHEN Vakuum über der Quecksilbersäule eines Barometers zu verdampfen und v sowie p zu messen. T ist vorgegeben.

MEYER. Eine eingewogene Menge Flüssigkeit wird bei konstanter Temperatur verdampft und das Volumen der vom Dampf verdrängten Luft bei Zimmertemperatur gemessen.

Reale Gase

Reale Gase gehorchen nicht Gl. (4.1) und den daraus abgeleiteten Folgerungen. Alle existierenden Gase verhalten sich mehr oder weniger real.

Durch Berücksichtigung des Eigenvolumens der Moleküle (**Kovolumen** b = vierfaches Eigenvolumen) und der Anziehungskräfte zwischen ihnen (Kohäsionsdruck, **Binnendruck** $\frac{a}{V^2}$) ergibt sich die **Zustandsgleichung von van der Waals** (für 1 mol):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4.12)$$

Gl. (4.12) gilt für „schwach reale“ Gase, d. h. bis zu mäßig hohen Drucken, und gibt auch den flüssigen Zustand qualitativ richtig wieder. Gl. (4.12) ist eine Gleichung 3. Grades bzgl. V und ergibt die im Bild 4.1 dargestellten Isothermen.

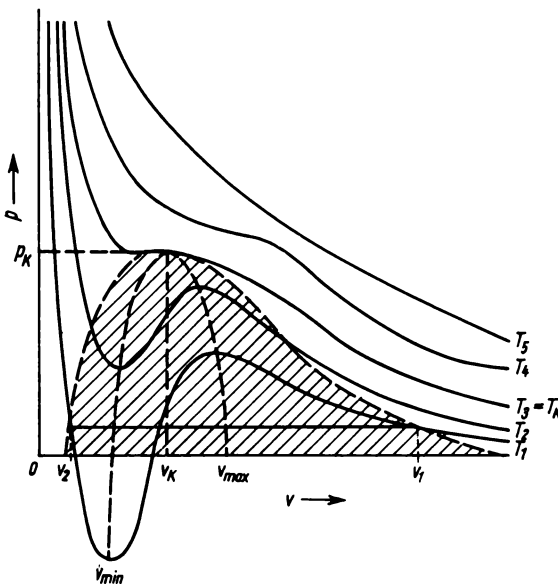


Bild 4.1. Isothermen nach der Gleichung von VAN DER WAALS

Bei niederen Temperaturen ergeben sich S-förmige Isothermen, die bei abnehmendem Volumen bis v_1 den Gaszustand wiedergeben. Bei v_1 beginnt die Verflüssigung des Gases. Die

schräffierte Fläche entspricht einem Zweiphasengebiet. Unter Gleichgewichtsbedingungen verläuft die Verflüssigung entlang der Geraden $v_1 - v_2$. Der steil ansteigende Ast oberhalb v_2 entspricht dem flüssigen Zustand. Das Kurvenstück $v_1 - v_{\max}$ kann bei Übersättigung eines Dampfes, $v_2 - v_{\min}$ bei Überhitzung einer Flüssigkeit realisiert werden. Je höher die Temperatur, desto weniger ausgeprägt sind Minimum und Maximum, die schließlich zu einem Terrassenpunkt entarten. Letzterer entspricht dem kritischen Punkt mit den Koordinaten p_K, v_K, T_K , bei dem die Eigenschaften von Flüssigkeit und Gas identisch werden. Oberhalb von T_K ist die Flüssigkeit nicht mehr stabil, auch nicht bei höchsten Drücken.

Aus der kritischen Isotherme ergeben sich *Zusammenhänge zwischen den kritischen Größen und den van der Waalsschen Konstanten*:

$$\left. \begin{aligned} V_K &= 3b \\ p_K &= \frac{a}{27b^2} \\ T_K &= \left(\frac{8}{27}\right) \left(\frac{a}{bR}\right) \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

Die aus Gl. (4.13) erhaltenen Werte für a und b werden eingesetzt in Gl. (4.12):

$$\left(\frac{p}{p_K}\right) + 3 \frac{V_K^2}{V_K} \left(\frac{3V}{V_K} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_K} \quad (4.14)$$

Durch Einführung der reduzierten Größen $\pi = \frac{p}{p_K}$, $\Phi = \frac{V}{V_K}$, $\Theta = \frac{T}{T_K}$ ergibt sich die *reduzierte Zustandsgleichung*:

$$\left(\pi + \frac{3}{\Phi^2}\right)(3\Phi - 1) = 8\Theta \quad (4.15)$$

Gl. (4.15) ist im Rahmen der Gültigkeit der VAN DER WAALSSchen Gleichung für alle Gase oder Flüssigkeiten zutreffend, ohne individuelle Konstanten zu enthalten. Gl. (4.15) ist ein Ausdruck des Theorems der übereinstimmenden Zustände, d. h., daß für gleiche reduzierte Zustandsgrößen eine Reihe von Eigenschaften (Dampfdruck, molare Verdampfungsenthalpie, Siede- und Erstarrungstemperatur) für alle Flüssigkeiten und Gase übereinstimmen sollten. Dieses Theorem ist jedoch nur bei nichtassoziierten Flüssigkeiten in erster Näherung erfüllt.

Aus Gl. (4.12) ergibt sich:

$$pV = RT + p \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad (4.16)$$

Bei der sogenannten **Boyle-Temperatur** gilt $b - \frac{a}{RT} = 0$. Aus Gl. (4.1) ist ersichtlich, daß sich das Gas dann scheinbar ideal verhält.

Zur *Beschreibung des Realverhaltens der Gase* wurde eine größere Zahl von Zustandsgleichungen vorgeschlagen. Sie gelten alle nur im beschränkten Maße. Lediglich die **Virialgleichung**

$$pV = RT + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (4.17)$$

mit den temperaturabhängigen **Virialkoeffizienten** $B, C, D \dots$ beschreibt im Prinzip das Verhalten exakt. Die Virialkoeffizienten müssen im allgemeinen empirisch ermittelt werden.

Kinetische Gastheorie

Mit Hilfe der *kinetischen Theorie* kann das Verhalten idealer Gase befriedigend gedeutet werden. Alle Teilchen üben auf Grund ihrer ständigen unregelmäßigen Bewegung auf die Wände eines Gefäßes durch Impulsübertragung einen Druck aus:

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2 \quad (4.18)$$

$\frac{\rho}{\bar{v}^2}$ Gasdichte
mittleres Geschwindigkeitsquadrat der Gasmoleküle, abhängig von Temperatur und Molmasse

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (4.19)$$

Mittlere kinetische Energie eines Moleküls:

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} kT \quad (4.20)$$

Zu einem gegebenen Zeitpunkt haben die Moleküle keineswegs gleiche Geschwindigkeiten, sondern es liegt eine *Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung* vor:

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \quad (4.21)$$

$\frac{dN}{N}$ Zahl der Moleküle der Masse m mit Geschwindigkeiten zwischen v und $v + dv$
 N Gesamtzahl der Moleküle

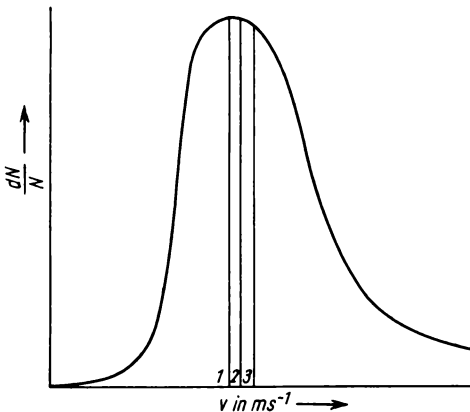


Bild 4.2. MAXWELLSches Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung

$1 v_w$
 $2 \bar{v}$
 $3 v_{qu}$

Gl. (4.21) ergibt eine Kurve (Bild 4.2) mit der **wahrscheinlichsten** (häufigsten) Geschwindigkeit $v_w = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$, der **mittleren Geschwindigkeit** $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ und der Wurzel aus dem **mittleren Geschwindigkeitsquadrat** $\bar{v}_{qu} = \sqrt{\bar{v}^2}$.

Auf Grund ihrer kinetischen Energie sind die Moleküle ständig in Bewegung, stoßen zusammen und vollführen auf diese Weise Bewegungen, die aus kurzen geraden Wegstrecken (freie Weglänge) zusammengesetzt sind. Ein Molekül mit dem Durchmesser σ erleidet in der Sekunde Z_1 Zusammenstöße mit den übrigen Molekülen, wenn 1N die Zahl der Teilchen pro cm^3 ist.

Mittlere Stoßzahl:

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 N \bar{v} \quad (4.22)$$

Mittlere freie Weglänge:

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{Z_1} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N} \quad (4.23)$$

Viskosität (PCh 4.1.2.4.) der idealen Gase:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} = \frac{1}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{m k T}{6}} \quad (4.24)$$

Wärmeleitfähigkeit der idealen Gase:

$$\lambda = \eta \frac{C_v}{M} \quad (4.25)$$

4.1.1.2. Kalorische Zustandsgleichung und weitere thermodynamische Funktionen

Kalorische Zustandsgleichung (3.3) in Differentialform:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad (4.26)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT \quad (4.27)$$

Die Differentialquotienten (bezogen auf 1 mol) haben folgende Bedeutung:

Molwärme bei konstantem Volumen $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v - V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (4.28)$

Latente Wärme bei Änderung des Volumens („innerer Druck“) $\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (4.29)$

Molwärme bei konstantem Druck $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (4.30)$

Latente Wärme bei Änderung des Drucks („inneres Volumen“) $\Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.31)$

Für die *Differenz der beiden Molwärmen* gilt allgemein:

$$C_p - C_v = (\pi + p) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = (V - \Phi) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.32)$$

Unter Berücksichtigung der thermischen Zustandsgleichung (4.1) ergibt sich für ideale Gase:

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (4.33)$$

$$C_p - C_v = R \quad (4.34)$$

Auf Grund des Gleichverteilungsgesetzes (/ PCh 3.2.) gelten für ideale Gase die in Tab. 4.1 aufgeführten Freiheitsgrade und C_v -Werte; κ (/ PCh Gl. 4.42) kann aus der Schallgeschwindigkeit v nach der Formel von LAPLACE ermittelt werden:

$$\kappa = v^2 \frac{M}{RT} \quad (4.35)$$

Tabelle 4.1. Freiheitsgrade und C_v -Werte für ideale Gase

Struktur der Teilchen	Zahl der Freiheitsgrade			C_v	$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$
	Translation	Rotation	Schwingung		
Einatomig	3	0	0	$\frac{3}{2} R$	1,66
Zweiatomig	3	2	0	$\frac{5}{2} R$	1,40
	3	2	2	$\frac{7}{2} R$	1,19
Dreiatomig, linear	3	2	0	$\frac{5}{2} R$	1,40
	3	2	8	$\frac{13}{2} R$	
Dreiatomig, nicht-linear	3	3	0	$\frac{6}{2} R$	1,30
	3	3	6	$\frac{12}{2} R$	

Gl. (4.33) ist die mathematische Formulierung des 2. *Gay-Lussacschen Gesetzes*, nach dem die innere Energie der idealen Gase vom Volumen unabhängig ist. Der experimentelle Nachweis kann durch Ausdehnung eines Gases ins Vakuum erfolgen. Bei realen Gasen gelten Gl. (4.33) und (4.34) nicht. Die innere Energie hängt vom Volumen ab.

Joule-Thomson-Effekt. Temperaturänderung eines realen Gases beim Entspannen durch eine poröse Wand.

Bei adiabatischer Ausführung des Versuchs bleibt die Enthalpie konstant, daher auch die Bezeichnung isenthalpischer Drossелеffekt.

Aus Gl. (4.27) für $dH = 0$:

$$\text{Joule-Thomson-Koeffizient} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{C_p} \quad (4.36)$$

Der JOULE-THOMSON-Koeffizient hängt von der Natur des Gases, Druck und Temperatur ab.

Mit Hilfe von Gl. (4.31) und der vereinfachten VAN DER WAALSSchen Gl. (4.16):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} \quad (4.37)$$

Daraus folgt, daß sich reale Gase bei der Expansion bei höheren Temperaturen erwärmen, dagegen unterhalb der **Inversionstemperatur**, die etwa gleich der doppelten BOYLE-Temperatur ist, abkühlen. Letzterer Effekt bildet die Grundlage für die technische Gasverflüssigung (LINDE-Verfahren).

Aus dem ersten Hauptsatz folgt für die Zustandsänderungen idealer Gase unter besonderen Bedingungen:

Isotherme Zustandsänderung, $dT = 0$:

$$(dQ)_T = -(dA)_T = p dV \quad Q_T = -A_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.38)$$

Isobare Zustandsänderung, $dp = 0$:

$$(dQ)_p = C_p dT \quad Q_p = C_p(T_2 - T_1) \quad -A_p = p(V_2 - V_1) \quad (4.39)$$

Isochore Zustandsänderung, $dV = 0$:

$$(dQ)_v = C_v dT \quad Q_v = C_v(T_2 - T_1) \quad A_v = 0 \quad (4.40)$$

Adiabatische Zustandsänderung, $dQ = 0$:

$$dA = -p dV = dU = C_v dT \quad A = \frac{R}{\kappa - 1} (T_2 - T_1) \quad (4.41)$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \quad (4.42)$$

Reversible adiabatische Zustandsänderungen verlaufen isentropisch:

$$0 = dS = C_v d \ln T + R d \ln V \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = (\kappa - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.43)$$

Aus Gl. (4.42) ergeben sich die **Poissonschen Gleichungen**:

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = \text{const} \quad (4.44)$$

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1} = \text{const} \quad (4.45)$$

Reale Zustandsänderungen verlaufen nicht nach den Gl. (4.37) bis (4.44), sondern gehorchen der **Zustandsgleichung für polytrope Zustandsänderungen**:

$$p_1 V_1^m = p_2 V_2^m = \text{const}, \quad \text{mit} \quad 1 \leq m \leq \kappa \quad (4.46)$$

Chemisches Potential eines idealen reinen Gases:

$$\mu \equiv G = H - TS \quad (4.47)$$

Für die Abhängigkeit von Druck und Temperatur:

$$\mu = G = H_{T_0, p_0} + \int_{T_0}^T C_p dT - TS_{T_0, p_0} - T \int_{T_0}^T C_p d \ln T + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.48)$$

$$\mu(\text{ideal}) = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (4.49)$$

Das **chemische Standardpotential** μ_0 ist auf den Standarddruck p_0 bezogen und von der Temperatur abhängig:

$$\mu_0 = H_{T_0, p_0} + \int_{T_0}^T C_p dT - TS_{T_0, p_0} - T \int_{T_0}^T C_p d \ln T \quad (4.50)$$

Für reale Gase an Stelle von Gl. (4.49):

$$\mu(\text{real}) = \mu_0 + RT \ln \frac{p^*}{p_0} \quad (4.51)$$

p^* Fugazität, ein korrigierter Druck

$$\text{Fugazitätskoeffizient} \quad \varphi = \frac{p^*}{p} \quad (4.52)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \varphi = 1, \text{ d. h., } \lim_{p \rightarrow 0} p^* = p$$

p_0 Standarddruck

4.1.2. Flüssigkeiten

4.1.2.1. Allgemeines und Zustandsgleichungen

Flüssigkeiten unterscheiden sich von Gasen durch eine um 3 Größenordnungen *höhere Dichte* und sehr *geringe Kompressibilität*. Sie sind *formunbeständig* (außer einigen glasartigen Flüssigkeiten) und besitzen in der Nähe des Siedepunktes eine *ungeordnete Struktur*, in der sich jedoch bei Annäherung an den Schmelzpunkt Nahordnungsbezirke (cybotaktische Gruppen, Cluster) ausbilden. Organische Stoffe mit langgestreckten Molekülen können als **kristalline Flüssigkeiten** [Br 279 bis 281] auftreten, deren Hauptmerkmal eine weitreichende Parallelordnung der Moleküle ist. Infolge des Fehlens strenger Kristallgitterbeziehungen bleibt eine mehr oder weniger große Beweglichkeit der Teilchen erhalten.

Für Flüssigkeiten gibt es keine Zustandsgleichungen mit allgemein gültigen Konstanten (wie bei Gasen), sondern es treten individuelle Konstanten auf.

Aus der Definition für die Kompressibilität Gl. (4.6) ergibt sich durch Integration eine *thermische Zustandsgleichung für geringe Drücke*:

$$v = v_{p \rightarrow 0} e^{-\kappa p} \approx v_{p \rightarrow 0} (1 - \kappa p) \quad T = \text{const} \quad (4.53)$$

Kalorische Zustandsgleichung unter Verwendung von Gl. (4.4) und (4.6):

$$dU = C_v dT + \frac{1}{\kappa} (\alpha T - \kappa p) dV \approx C_v dT + \frac{\alpha T}{\kappa} dV \quad (4.54)$$

In grober Näherung:

$$C_{v(\text{flüss})} \approx 2C_{v(\text{gasf})} \quad (4.55)$$

Die Differenz $C_p - C_v$ ist nach Gl. (4.32) berechenbar.

4.1.2.2. Dampfdruck

Die Moleküle einer Flüssigkeit sind in ständiger Bewegung (**Brownsche Molekularbewegung**). Besonders energiereiche Moleküle können die Flüssigkeit verlassen und bilden eine Gasphase, aus der wiederum Moleküle in die Flüssigkeit zurückkehren. Jede Flüssigkeit besitzt einen von der Temperatur abhängigen **Dampfdruck**.

Für reine Stoffe gilt allgemein:

$$d\mu = -S dT + V dp \quad (4.56)$$

Durch Aufstellung entsprechender Beziehungen für die Flüssigkeit und die koexistierende Dampfphase und Gleichsetzung nach der Gleichgewichtsbedingung Gl. (3.19) unter Berücksichtigung von Gl. (3.12) ergibt sich die *Gleichung von Clausius und Clapeyron* (Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T(V_{\text{gasf}} - V_{\text{flüss}})} \quad (4.57)$$

Die **Verdampfungsenthalpie** $\Delta_v H$ setzt sich aus der **Verdampfungsenergie** $\Delta_v U$ („innere Verdampfungswärme“, die zur Überwindung der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen der Flüssigkeit verbraucht wird) und der **molaren Volumenarbeit** $p(V_{\text{gasf}} - V_{\text{flüss}})$, „äußere Verdampfungswärme“, zusammen:

$$\Delta_v H = \Delta_v U + p(V_{\text{gasf}} - V_{\text{flüss}}) \quad (4.58)$$

$V_{\text{flüss}}$ kann gewöhnlich gegenüber V_{gasf} vernachlässigt werden. Durch Anwendung von Gl. (4.1) ergibt sich aus Gl. (4.58):

$$\Delta_v H = \Delta_v U + RT \quad (4.59)$$

Durch entsprechende Vernachlässigung in Gl. (4.57) erhält man eine *nur für Verdampfungsvorgänge* gültige Form der Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \quad (4.60)$$

Für kleine Temperaturintervalle durch Integration:

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + C \quad (4.61 a)$$

C Integrationskonstante

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.61 b)$$

Der Dampfdruck nimmt exponentiell bis zum kritischen Punkt zu. Für größere Temperaturintervalle muß die *Temperaturabhängigkeit von $\Delta_v H$* berücksichtigt werden, die nach dem **Gesetz von Kirchhoff** zugänglich ist.

$$\frac{d\Delta_v H}{dT} = C_{p(\text{gasf})} - C_{p(\text{flüss})} \quad (4.62)$$

$\Delta_v H$ nimmt mit steigender Temperatur ab und ist am kritischen Punkt Null. Aus Gl. (4.60) ergibt sich mit Hilfe von Gl. (4.62) und Integration die **allgemeine Dampfdruckformel**:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H_{T_1}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{RT^2} \left\{ \int_{T_1}^{T_2} [C_{p(\text{gasf})} - C_{p(\text{flüss})}] dT \right\} dT \quad (4.63)$$

Wird für $T_1 = T_0$ die Integration in allgemeiner Form durchgeführt, so treten als Integrationskonstanten die Dampfdruckkonstanten auf.

Als Ausdruck des *Theorems der übereinstimmenden Zustände* gibt es bei Flüssigkeiten einige empirische Regeln.

Regel von Ramsey und Young. Das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch ähnlicher Flüssigkeiten A und B ist bei verschiedenen Drücken p_1 und p_2 konstant:

$$\left(\frac{T_A}{T_B} \right)_{p_1} = \left(\frac{T_A}{T_B} \right)_{p_2} = \text{const} \quad (4.64)$$

Regel von Guldberg:

$$\frac{T_v}{T_K} = \frac{2}{3} \quad (4.65)$$

T_v, T_K in °K Siedetemperatur bzw. kritische Temperatur

Regel von Trouton:

Verdampfungsentropie nicht assoziierter Flüssigkeiten $\Delta_v S = \frac{\Delta_v H}{T_v} \approx 20 \text{ bis } 22 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (4.66)$

Regel von Kopp. Die Molvolumina der Flüssigkeiten sind am Siedepunkt gleich der Summe der Atomvolumina. Dabei sind jedoch Korrekturen zur Berücksichtigung der Art der chemischen Bindung erforderlich.

4.1.2.3. Oberflächenspannung [Br 270 bis 274]

Die an der Oberfläche einer Flüssigkeit liegenden Moleküle besitzen eine besonders hohe Energie. Deshalb strebt jede Flüssigkeit nach einem Minimum an Oberfläche, was sich gegenüber Gasen in der **Oberflächenenergie (Oberflächenspannung)**, gegenüber anderen festen und flüssigen Stoffen in der **Grenzflächenenergie (Grenzflächenspannung)** bemerkbar macht.

Spezifische freie Oberflächenenergie γ . (Kapillaritätskonstante, Maßeinheit erg cm^{-2}) Arbeit (freie Energie), die erforderlich ist, die Oberfläche S um 1 cm^2 zu vergrößern:

$$\gamma = \frac{dA}{dS} = \frac{dF}{dS} \quad (4.67)$$

Gesamte Oberflächenenergie:

$$U_\gamma = \gamma + T \frac{d\gamma}{dT} \quad (4.68)$$

Oberflächenspannung (Maßeinheit dyn cm^{-1} , zahlenmäßig gleich γ): Kraft, mit der ein in der Oberfläche liegender Flüssigkeitsstreifen der Breite 1 cm sich zusammenzuziehen bestrebt ist.

Molare Oberflächenspannung:

$$\sigma = \gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = \gamma V^{2/3} \quad (4.69)$$

Temperaturabhängigkeit von σ (Regel von Eötvös):

$$\sigma = k_{\sigma}(T_k - [T + 6]) \quad (4.70)$$

k_{σ} Eötvössche Konstante, bei nicht assoziierten Flüssigkeiten $k_{\sigma} = 2,12 \text{ erg grad}^{-1}$; bei assoziierten Flüssigkeiten, wie Wasser und Alkoholen, ist k_{σ} kleiner

Messung der Oberflächenspannung

Bügelmethode. Messung der Kraft F , mit der sich eine an einem Drahtbügel der Länge l aufgespannte Flüssigkeitslamelle zusammenzuziehen sucht:

$$F = 2l\gamma \quad (4.71)$$

Blasendruckmethode. Durch eine Kapillare mit dem Radius r wird eine kugelförmige Gasblase in die Flüssigkeit gedrückt und der Maximaldruck $p_{\max}$ gemessen.

Nach Abzug des hydrostatischen Drucks und des Auftriebs der Blase von $p_{\max}$ ergibt sich:

$$\gamma' = \frac{r}{2} p \quad (4.72)$$

Kapillarmethode. Benetzende Flüssigkeiten mit der Dichte ρ steigen in Kapillaren des Radius r um h cm nach oben (Kapillaraszension):

$$\gamma' = \frac{r \rho g h}{2} \quad (4.73)$$

g Erdbeschleunigung

Bei nicht benetzenden Flüssigkeiten gilt eine entsprechende Formel für die Kapillardepression.

Weitere Methoden: Tropfenabreißmethode, Ringabreißmethode.

Dampfdruck kleiner Tröpfchen [Br 477 bis 480]

Der Dampfdruck p' kleiner Tröpfchen mit dem Radius r ist infolge des relativ großen Anteiles der Oberflächenenergie γ höher als der Dampfdruck p einer kompakten Phase. Auf dieser Tatsache beruhen Kondensationsverzögerungen und sinngemäß auch das Altern (Wachstum zu größeren Teilchen) von festen Niederschlägen. Mit guter Näherung gilt:

$$p' = p \left(1 + \frac{2V\gamma}{RT_r} \right) \quad (4.74)$$

Eine Dampfdruckerniedrigung tritt in kleinen rings von Flüssigkeit umgebenen Hohlräumen auf. Auf dieser Erscheinung beruht die Kapillarkondensation und das Auftreten von Siedeverzügen.

4.1.2.4. Viskosität [Br 275 bis 278]

Flüssigkeiten besitzen auf Grund der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen eine innere Reibung. Deshalb ist die Kraft F aufzuwenden, um 2 parallele Schichten der Fläche A im Abstand dx um die Geschwindigkeitsdifferenz dv zu bewegen:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (4.75)$$

η in $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($1 \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-1} \triangleq 1 \text{ Poise, P}$) Viskositätskoeffizient, dynamische Viskosität oder kurz Viskosität

Fluiditätskoeffizient, Fluidität:

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad (4.76)$$

Gilt Gl. (4.75) mit konstantem η , so liegen „**Newtonsche Flüssigkeiten**“ vor. Besonders bei Schmelzen von Polymeren ist infolge von Ausrichtungsphänomenen η nicht konstant (**Strukturviskosität**, „**Nicht-NEWTONSche Flüssigkeiten**“).

Kinematische Viskosität:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ in } \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{ (} 1 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \triangleq 1 \text{ Stokes)} \quad (4.77)$$

Die *Temperaturabhängigkeit der Viskosität* wird durch eine Aktivierungsenergie E_{visk} bestimmt:

$$\eta = k e^{E_{\text{visk}}/RT} \quad (4.78)$$

k Proportionalitätsfaktor

Für Gase gilt Gl. (4.78) nicht, η nimmt proportional $T^{\frac{1}{2}}$ zu.

Messung der Viskosität

Kapillarviskosimeter. Durch eine Kapillare der Länge l und des Radius r fließt in der Zeit t unter dem Einfluß der Druckdifferenz Δp ein Flüssigkeitsvolumen v .

Gesetz von Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p}{v 8 l} t = K_{\eta} \varrho t \quad (4.79)$$

Bei den Viskosimetern nach OSTWALD bzw. nach UBBELOHDE ist die Viskosimeterkonstante K_{η} meist bekannt. Es genügt dann die Messung von ϱ und t .

Kugelfallviskosimeter. Kugelförmige Körper mit dem Radius r fallen mit einer durch den Strömungswiderstand und die Dichte der Kugel sowie der Flüssigkeit ϱ_0 bedingten Geschwindigkeit v nach dem Gesetz von STOKES:

$$\eta = \frac{2(\varrho - \varrho_0) r^2 g}{9v} \quad (4.80)$$

g Erdbeschleunigung

Rotationsviskosimeter (COUETTE-Viskosimeter). Ein rotierender äußerer Zylinder erteilt durch die innere Reibung einer Flüssigkeit einem innen befindlichen Zylinder ein der Viskosität proportionales Drehmoment.

Bei Polymerlösungen werden oft die **relative Viskosität** und die **spezifische Viskosität** verwendet:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4.81)$$

$$\eta_{\text{spez}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (4.82)$$

η, η_0 Viskosität der Lösung bzw. des Lösungsmittels

Nach STAUDINGER in *homologen Reihen*:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} = KP = K'M \quad (4.83)$$

c Teilchenvolumen je ml Lösung

P Polymerisationsgrad

K, K' Konstanten, die vom Lösungsmittel und der homologen Reihe sowie der Temperatur abhängen

4.1.3. Feste Stoffe

4.1.3.1. Struktur und mechanische Eigenschaften fester Stoffe [Br. 279 bis 300]

Feste Stoffe besitzen eine *bestimmte Gestalt*. Sie setzen Volumen- und Formänderungen einen großen Widerstand entgegen. Die Dichten und Kompressibilitäten, vgl. Gl. (4.6), liegen in derselben Größenordnung wie bei Flüssigkeiten.

Feste Stoffe sind *amorph* oder *kristallin*. Amorphe feste Stoffe können in vielen Fällen als unterkühlte Flüssigkeiten mit sehr hoher Viskosität betrachtet werden, z. B. Glas. Im Gegensatz zu kristallinen Stoffen läßt sich in amorphen Stoffen keine Fernordnung der Teilchen nachweisen. **Einkristalle** bestehen aus einem einzigen Kristall, während **Polykristalle** (Kristallkonglomerate) aus einer Vielzahl kleiner Kriställchen (Kristallite) zusammengesetzt sind.

Durch die *dreidimensional periodische Anordnung der Gitterbausteine* besitzen Kristalle eine äußere Gestalt, die durch ebene Flächen, die in bestimmten Winkeln zueinander stehen, begrenzt ist.

In der *Kristallmorphologie* werden Form und äußere Symmetrie der Kristalle untersucht. Durch alle denkbaren Kombinationen der **4 Symmetrieelemente** Drehachse, Spiegelebene, Inversionszentrum, Drehspiegelebene ergeben sich **32 Kristallklassen** (Punktgruppen). Bei der Untersuchung der *inneren Kristallstruktur* kommen noch die mit der Translation verknüpften Symmetrieelemente hinzu, und insgesamt ergeben sich **230 verschiedene Raumgruppen**. Jede Raumgruppe läßt sich, entsprechend der äußeren Symmetrie, einer Kristallklasse zuordnen.

Die Kristallbausteine sind in regelmäßiger Weise in dreidimensionalen Kristallgittern angeordnet. Jede durch ein Kristallgitter gelegte Ebene enthält ebenfalls in regelmäßiger Anordnung Gitterbausteine und heißt **Netzebene**. Man kann sich ein Kristallgitter durch Aneinanderfügen von Elementarzellen aufgebaut denken, die an den Eckpunkten und teilweise auch im Innern mit gleichartigen Gitterbausteinen besetzt sind. Insgesamt gibt es 14 verschiedene *Arten von Elementarzellen* (BRAVAIS-Gitter); **7 primitive**, bei denen nur die Eckpunkte besetzt, und **7 zentrierte**, bei denen weitere Teilchen im Innern vorhanden sind. Die Elementarzellen werden mit Hilfe eines *Achsensystems* angegeben. Nach der relativen Größe der von

der Elementarzelle eingenommenen Achsenabschnitte (Gitterkonstanten) a_0 , b_0 , c_0 und den Winkeln α , β , γ zwischen den Achsen ergeben sich die **7 Kristallsysteme**:

1. triklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2. monoklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
3. rhombisch	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. hexagonal (trigonal)	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
5. rhomboedrisch	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
6. tetragonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
7. kubisch (regulär)	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Man unterscheidet **einfache Kristallgitter**, bei denen alle Gitterpunkte von gleichartigen Teilchen besetzt sind (z. B. Silber), und **zusammengesetzte Gitter** (z. B. NaCl), die durch Ineinandersetzen zweier oder mehrerer einfacher Gitter entstehen.

Jede Raumgruppe und Kristallklasse läßt sich einem Kristallsystem zuordnen.

Jede Netzebene schneidet auf den Achsen bestimmte Achsenabschnitte ab.

Die Angabe der Achsenabschnitte geschieht mit Hilfe der **Weißschen Indizes** als Vielfache der **Gitterkonstanten** a_0 , b_0 , c_0 . Die **Millerschen Indizes** h , k , l sind die ganzzahlig gemachten reziproken Weisschen Indizes.

Kristallstrukturen können vorwiegend mit Hilfe der **Röntgenstrukturanalyse** ermittelt werden.

Nach der Vorstellung von LAUE werden Röntgenstrahlen durch den Kristall, der ähnlich wie ein optisches Gitter wirkt, gebeugt und ergeben charakteristische Interferenzen.

Nach der Auffassung von BRAGG kann man die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit dem Kristall formal als Reflexion ansehen und daraus die Bedingung für das Auftreten eines Interferenzmaximums ableiten.

Braggsche Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (4.84)$$

λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
n	1., 2., 3., ... Ordnung der Reflexion
d	Netzebenenabstand
ϑ	Einfalls- und Ausfallswinkel der Reflexion

Gl. (4.84) wird beim **Laue-Verfahren** erfüllt, indem man „weiße“ Röntgenstrahlung, die in einem kontinuierlichen Spektrum eine Vielzahl von Wellenlängen enthält, durch einen beliebig zum einfallenden Strahl orientierten Einkristall treten läßt. Die auf einer ebenen Photoplate erhaltenen punktförmigen Reflexe erlauben Rückschlüsse auf die Kristallsymmetrie, aber nicht auf die Gitterkonstanten.

Das **Braggsche Verfahren** verwendet monochromatische Strahlung und einen beliebig orientierten Einkristall, der zur Erzielung der Reflexionsbedingung Gl. (4.84) im Strahlengang um eine Achse gedreht wird.

Varianten des BRAGGSchen **Drehkristallverfahrens** stammen von SEEMANN und SCHIEBOLD sowie WEISSENBERG und BÖHM: Falls die Drehachse des Einkristalls mit einer kristallographischen Achse zusammenfällt, ergeben sich in Schichtlinien angeordnete Reflexe. Bei geeigneter Bewegung des Aufnahmefilms kann man die Schichtlinien noch in punktförmige Reflexe aufspalten, die eine weitgehende Kristallstrukturanalyse ermöglichen.

DEBYE und SCHERRER entwickelten ein Aufnahmeverfahren mit Kristallpulver (**Pulververfahren**), bei dem eine große Zahl von Kriställchen, infolge ihrer regellosen Orientierung, Gl. (4.84) erfüllt und dadurch streifenförmige Reflexe („Beugungsringe“) auf einem zylinderförmig um das Präparat gelegten Film erzeugt. Mit diesem Verfahren können nur Strukturen hoher Symmetrie analysiert werden.

Bei der *vollständigen Kristallstrukturanalyse* wird nicht nur die Anordnung der Bausteine im Gitter, sondern auch für jede Stelle die Elektronendichte ermittelt. Dadurch ist die Röntgenstrukturanalyse eine wichtige Methode zur *Ermittlung der Struktur von Molekülen*, besonders bei kompliziert gebauten Naturstoffen.

Die *Kristallchemie* beschäftigt sich mit den Zusammenhängen zwischen Kristallbau und chemischer Beschaffenheit der Gitterbausteine.

Bei **Ionengittern** (jeder Gitterpunkt durch ein Ion besetzt) wird das Gitter durch elektrostatische Wechselwirkung (Ionenbindung) zusammengehalten (z. B. NaCl).

In **Atom- bzw. Molekül-gittern** halten im allgemeinen zwischenmolekulare Kräfte die an den Gitterpunkten sitzenden Atome bzw. Moleküle zusammen (z. B. Diamant, Diphenyl).

Die meisten Metalle bilden **Metallgitter**, die durch metallische Bindungen zusammenhalten. Zwischen den an den Gitterpunkten fixierten Atomrümpfen sind die Leitungselektronen weitgehend frei beweglich und bewirken eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit (z. B. Cu, Ag).

Chemisch ähnlich gebaute Stoffe kristallisieren oft in gleichen Gittertypen (**Isotypie**). NaCl, CsF, AgCl, PbS u. a. kristallisieren z. B. in einem zusammengesetzten kubischen Gitter vom sogenannten NaCl-Typ mit der Koordinationszahl 6.

Verbindungen mit Kristallen desselben Typs, die in der Größe nicht zu unterschiedlich sind, können sich oftmals im Gitter gegenseitig ersetzen und bilden Mischkristalle (**Isomorphie**, z. B. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

4.1.3.2. Thermodynamische Eigenschaften fester Stoffe

Die *Zustandsgleichungen* fester Stoffe entsprechen denen der Flüssigkeiten, Gl. (4.53) und (4.54).

Nach der näherungsweise gültigen **Regel von Dulong und Petit** gilt für die Atomwärmen C_V^A bei normaler Temperatur:

$$C_V^A \approx 6 \text{ cal grd}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (4.85)$$

Die Molwärmen C_v setzen sich bei normalen Temperaturen nach der **Regel von Neumann und Kopp** näherungsweise aus den Wärmen der darin enthaltenen Atome zusammen:

$$C_v = \sum C_V^A \quad (4.86)$$

Für die Differenz $C_p - C_v$ gilt Gl. (4.32).

Die Molwärme C_v beruht auf der quantenhaften Anregung innerer Schwingungen im Kristall und ist infolgedessen temperaturabhängig. Das macht sich besonders bei tiefen Temperaturen bemerkbar, denn $\lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0$ (PCh 3.1.).

Unter Annahme eines linearen Oszillators, der mit der Frequenz ν_0 schwingt, erhielt EINSTEIN, vgl. Gl. (3.30) und (3.38):

$$C_v = 3R \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \quad (4.87)$$

$$\Theta = \frac{h\nu_0}{k} \quad \text{„charakteristische Temperatur“} \quad (4.88)$$

DEBYE konnte die noch unvollkommene Theorie von EINSTEIN verbessern, indem er statt nur einer Frequenz ν_0 ein ganzes Spektrum von $\nu = 0$ bis zu einem Maximalwert $\nu_{\max}$ annahm:

$$C_v = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta_{\max}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{\max}/T} \frac{\left(\frac{h\nu}{kT} \right)^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\left(\frac{h\nu}{kT} \right) - \frac{\Theta_{\max}}{T} \frac{1}{e^{\Theta_{\max}/T} - 1} \right] \quad (4.89)$$

In der Nähe des absoluten Nullpunkts ergibt sich daraus näherungsweise das *Debyesche T^3 -Gesetz*;

$$C_v \approx \text{const } T^3 \quad (4.90)$$

Für hohe Temperaturen ist der Grenzwert $C_v = 3R$.

Schmelzen und Sublimieren

Zum Schmelzen kristalliner Stoffe bei konstantem Druck muß die molare **Schmelzenthalpie** $\Delta_F H$ aufgebracht werden. Wegen der geringen Größe der Volumenarbeit gilt beim Schmelzen:

$$\Delta_F H \approx \Delta_F U \quad (4.91)$$

Die Schmelztemperaturen hängen nur wenig vom Druck ab, es ist die Gleichung von CLAU-SIUS und CLAPEYRON gültig, vgl. Gl. (4.57):

$$\frac{dT_F}{dp} = \frac{T_F(V_{f\text{lüss}} - V_{f\text{est}})}{\Delta_F H} \quad (4.92)$$

T_F Schmelzpunkt
 $V_{f\text{lüss}}$ bzw. $V_{f\text{est}}$ Molvolumen der flüssigen bzw. festen Phase

Für die **Schmelzentropie** $\Delta_F S$ vieler Elemente gilt näherungsweise die *Regel von Richards*:

$$\Delta_F S = \frac{\Delta_F H}{T_F} \approx \text{const } (1,6 \text{ bis } 3,4 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad (4.93)$$

Für zahlreiche Metalle ist die *Regel von Grüneisen* gültig:

$$\alpha T_F \approx 0,06 \quad (4.94)$$

α Ausdehnungskoeffizient der Festkörper

Viele Stoffe können in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in mehreren Kristallstrukturen (**Modifikationen**) auftreten (bei Elementen **Allotropie**, bei Verbindungen **Polymorphie**).

Thermodynamisch stabile Modifikationen sind durch Umwandlungspunkte voneinander getrennt. Es tritt eine Umwandlungsenthalpie auf. Sinngemäß gilt Gl. (4.92) für die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur. Derartige Umwandlungen können in beiden Richtungen durchlaufen werden und heißen **enantiotrop**. Beim Auftreten **thermodynamisch instabiler Modifikationen** liegt keine definierte Temperatur der Umwandlung in die stabile Modifikation vor, und die Umwandlung kann nur in einer Richtung (von der instabilen Modifikation in die stabile) verlaufen, sie heißt **monotrop**.

Alle festen Stoffe besitzen einen **Dampfdruck**, der sie befähigt, direkt in den gasförmigen Zustand überzugehen (**Sublimation**). Bei der Sublimation wird die **Sublimationsenthalpie** $\Delta_S H$

verbraucht. Für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur gilt sinngemäß die Gleichung von CLAUSIUS – CLAPEYRON, vgl. Gl. (4.57) und (4.60). Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, gilt:

$$\Delta_S H = \Delta_F H + \Delta_V H \quad (4.95)$$

Trägt man die nach der Gleichung von CLAUSIUS – CLAPEYRON erhältlichen Drücke gegen die Temperatur auf, so ergibt sich das **Dampfdruckdiagramm** (Zustandsdiagramm) eines Einstoffsystems. Dampfdruck-, Schmelzdruck- und Sublimationsdruckkurve schneiden sich in einem Punkt (**Tripelpunkt**). Bei reinen Stoffen können nie mehr als 3 Phasen gleichzeitig koexistieren. Diese Erfahrungstatsache folgt auch aus dem Phasengesetz von GIBBS, / Gl. (4.112).

4.2. Zweistoffsysteme

4.2.1. Allgemeines

Zweistoffsysteme können **homogen** oder **heterogen** sein (/ PCh 3.1.).

Zur Kennzeichnung von Konzentrationen werden die folgenden Maße verwendet.

Molenbruch, allgemein
$$x_1 = \frac{n_1}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (4.96)$$

n Molzahl
 k Zahl der Komponenten des Systems

Molenbruch, im binären System
$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (4.97)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (4.98)$$

Massenbruch , früher Gewichtsbruch	Verhältnis der Masse des betrachteten Stoffes zur Gesamtmasse
Molarität (c)	Anzahl Mole des betrachteten Stoffes pro 1 l Lösung oder Mischung
Normalität	Anzahl Äquivalente des betrachteten Stoffes pro 1 l Lösung oder Mischung
Molalität	Anzahl Mole des gelösten Stoffes pro 1000 g Lösungsmittel
Massenprozent (früher Gewichtsprozent)	Anzahl g betrachteter Stoff pro 100 g Lösung oder Mischung
Volumenprozent	Anzahl ml betrachteter Stoff pro 100 ml Lösung oder Mischung

Partielle molare Zustandsfunktion:

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad (4.99)$$

Mittlere molare Zustandsfunktion:

$$\bar{Z} = \frac{Z}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k x_i Z_i \quad (4.100)$$

Partielle molare Mischungsgrößen:

$$\Delta Z_i \equiv Z_i - Z_{0i} \quad (4.101)$$

Z_{0i} molare Zustandsgröße des reinen Stoffes

Mittlere molare Mischungsgröße:

$$\Delta \bar{Z} = \bar{Z} - \sum_{i=1}^k x_i Z_{0i} = \sum_{i=1}^k x_i \Delta Z_i \quad (4.102)$$

Partielle molare Zustandsfunktionen

Aus dem chemischen Potential Gl. (3.17 a) einer Komponente i der Mischung erhält man die *partiellen molaren Zustandsfunktionen*:

$$S_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} \quad (4.103)$$

$$V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} \quad (4.104)$$

$$H_i = \mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_j} \quad (4.105)$$

S_i **partielle molare Entropie**
 V_i **partielles molares Volumen**
 H_i **partielle molare Enthalpie**

Partielle molare Mischungsgrößen

$$\Delta G_i = \Delta \mu_i = RT \ln a_i \quad (4.106)$$

a_i Aktivität der Komponente i , Definition der Aktivität Gl. (4.121)

ΔG_i **freie partielle molare Mischungsenthalpie**

$$\Delta S_i = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} = -R \ln a_i - RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} \quad (4.107)$$

f_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i

$$\Delta H_i = \Delta \mu_i - T \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} \quad (4.108)$$

$$\Delta V_i = \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial p} \right)_{T, x_i} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T, x_i} \quad (4.109)$$

ΔS_i **partielle molare Mischungsentropie**
 ΔH_i **partielle molare Mischungsenthalpie**
 ΔV_i **partielles molares Mischungsvolumen**

Aus der allgemeinen Funktion $G = g(p, T, n)$ folgt die **Gibbs-Duhemsche Gleichung**:

$$\sum_{i=1}^k x_i d\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, x} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, x} dT \quad (4.110)$$

Bei $p, T = \text{const}$ für binäre Systeme:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (4.111)$$

Das *Gibbssche Phasengesetz* ist von allgemeiner Gültigkeit für Gleichgewichtszustände:

$$P + F = k + 2 \quad (4.112)$$

P Zahl der koexistierenden Phasen
 F Zahl der Freiheitsgrade
 k Zahl der unabhängigen Komponenten

Gl. (4.112) ist die theoretische Basis für alle Zustandsdiagramme.

4.2.2. Mischungen von Gasen

4.2.2.1. Ideale Gasmischungen

Wegen des Fehlens einer Oberflächenspannung sind *alle Gase* in jedem Verhältnis *miteinander mischbar*.

Partialdruck $p_i = x_i p$ (4.113)

Daltonsches Gesetz:

$$p = \sum_{i=1}^k p_i \quad (4.114)$$

Partielle Molvolumina $V_i = x_i V$ (4.115)

Die **mittlere Molmasse** ergibt sich zu:

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^k x_i M_i \quad (4.116)$$

Thermische Zustandsgleichung:

$$pV = \sum_{i=1}^k n_i RT \quad (4.117)$$

Chemisches Potential der Komponente i in einer idealen Mischung:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln \frac{p_i}{p} = \mu_{0i} + RT \ln x_i \quad (4.118)$$

μ_{0i} **chemisches Standardpotential**, definiert für das reine ideale Gas beim Gesamtdruck des Systems p und T

4.2.2.2. Reale Gasmischungen

In realen Gasmischungen sind die Drücke p_i der reinen realen Gase nicht additiv, wohl aber deren Fugazitäten (p_i^*):

$$p_i^* = \varphi_i p_i \quad (4.119)$$

φ_i Fugazitätskoeffizient

Chemisches Potential einer Komponente in einer realen Mischung:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln \frac{p_i^*}{p^*} = \mu_{0i} + RT \ln \frac{p_i}{p} + RT \ln \frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}} \quad (4.120)$$

φ_{0i} Fugazitätskoeffizient des reinen Gases i mit der Fugazität p^*

Mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten folgt:

$$f_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}} = \frac{a_i}{x_i} \quad (4.121)$$

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln x_i + RT \ln f_i = \mu_{0i} + RT \ln a_i \quad (4.122)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = 1 \quad (4.123)$$

4.2.3. Eigenschaften flüssiger Zweistoffsysteme

4.2.3.1. Mischungen von Flüssigkeiten

Flüssigkeiten können vollständig (z. B. Wasser–Methanol) oder teilweise (z. B. Wasser–Äther) mischbar oder praktisch völlig unmischbar (z. B. Wasser–Quecksilber) sein.

Für flüssige Mischphasen ist das chemische Potential analog Gl. (4.122):

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln a_i = \mu_{0i} + RT \ln x_i + RT \ln f_i \quad (4.124)$$

Physikalisch und chemisch sehr ähnliche Flüssigkeiten bilden nahezu *ideale Mischphasen*. Dann ist $RT \ln f_i = 0$ (wegen $f_i = 1$). Stark *reale Mischungen* zeigen Mischungslücken. In den Gebieten geringer Löslichkeit gilt näherungsweise $\ln f_i = \text{const.}$

Partielle Molvolumina

Für den speziellen Fall ergibt sich aus Gl. (4.100):

$$\bar{V} = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (4.125a)$$

Unter Anwendung der GIBBS-DUHEMSchen Beziehung (4.111) ergeben sich die *partiellen Molvolumina*:

$$V_1 = \bar{V} + x_2 \frac{d\bar{V}}{dx_1} \quad (4.125b)$$

$$V_2 = \bar{V} + x_1 \frac{d\bar{V}}{dx_2} \quad (4.125c)$$

$\bar{V}$ ist aus Meßwerten zugänglich. Die Ableitungen von $\bar{V}$ gewinnt man graphisch aus der Darstellung $\bar{V}$ gegen x .

$$\frac{d\bar{V}}{dx_1} = -\frac{d\bar{V}}{dx_2} = V_1 - V_2 \quad (4.126)$$

Nach Gl. (4.126) schneidet die an die $\bar{V}$ -Kurve gelegte Tangente die Achsen für $x_1 = 1$ bzw. $x_2 = 1$ in den Stellen V_1 bzw. V_2 . Dadurch ist eine unmittelbare graphische Auswertung möglich.

Mischungswärmen

Die Gleichungen für die Mischungswärmen ergeben sich analog wie die der partiellen Molvolumina.

Mittlere molare Mischungsenthalpie:

$$\Delta\bar{H} = x_1\Delta H_1 + x_2\Delta H_2 \quad (4.127)$$

Partielle molare Mischungsenthalpien:

$$\Delta H_1 = \Delta\bar{H} + x_2 \frac{d\Delta\bar{H}}{dx_1} \quad (4.128a)$$

$$\Delta H_2 = \Delta\bar{H} + x_1 \frac{d\Delta\bar{H}}{dx_2} \quad (4.128b)$$

$$\frac{d\Delta\bar{H}}{dx_1} = -\frac{d\Delta\bar{H}}{dx_2} = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (4.129)$$

Die Auswertung der experimentell ermittelten molaren Mischungsenthalpie erfolgt ebenfalls nach der Tangentenkonstruktion.

Dampfdrücke

Der *Dampfdruck* p über flüssigen Zweistoffsystemen setzt sich *additiv aus den Partialdrücken* der Komponenten zusammen:

$$p = p_1 + p_2 \quad (4.130)$$

Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten:

$$p_1 = p_{01} \quad (4.131)$$

Dieser Fall liegt bei der Wasserdampfdestillation vor

Für *mischbare* Flüssigkeiten:

$$p_1 = a_1 p_{01} = f_1 x_1 p_{01} \quad (4.132)$$

Dabei ist im Idealfall $f_1 = 1$.

Im *Dampfdruckdiagramm* (Bild 4.3) wird bei konstanter Temperatur der Dampfdruck p über der flüssigen Mischung und der Dampfdruck p_{gasf} der Gasphase über der Zusammensetzung x der flüssigen Phase aufgetragen. Für p_{gasf} gilt in Näherung das *Daltonsche Gesetz* (4.114).

In realen Systemen zeigt $p = f(x)$ Abweichungen von der Geraden. Treten Maxima oder Minima auf, handelt es sich um **azeotrope Punkte**.

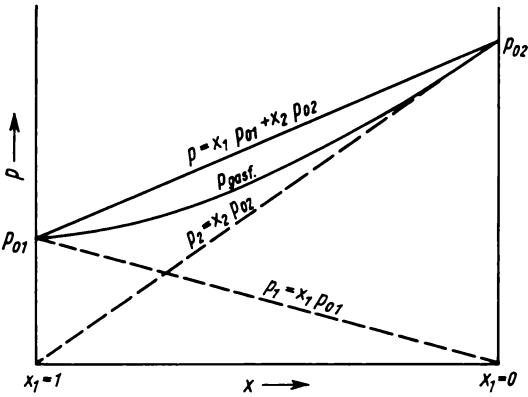


Bild 4.3. Isothermes Dampfdruckdiagramm eines binären Systems

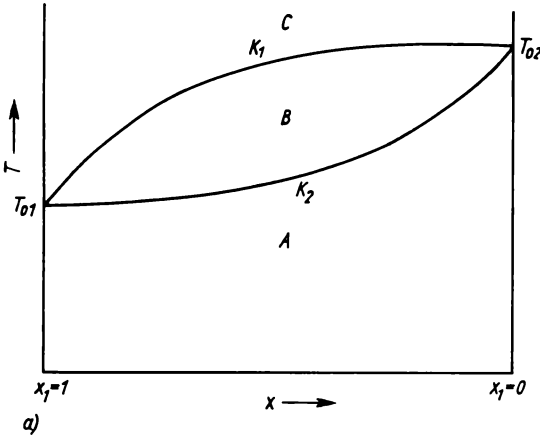
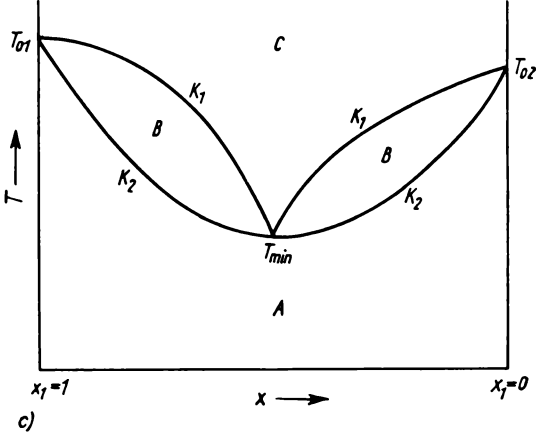
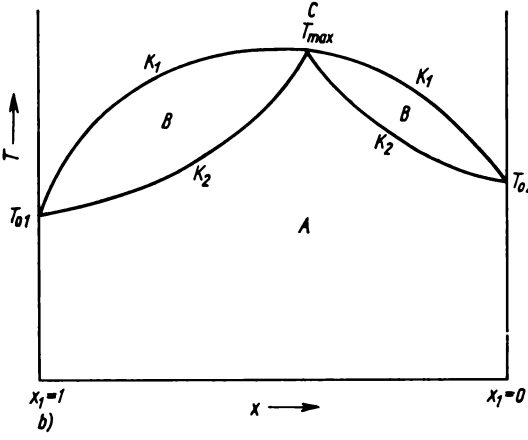


Bild 4.4. Isobare Siedediagramme von binären Systemen

- a) Siedediagramm ohne azeotropen Punkt
- b) Siedediagramm mit azeotropem Punkt T_{max}
- c) Siedediagramm mit azeotropem Punkt T_{min}



Aus der GIBBS-DUHEMSchen Gleichung (4.111) für p , $T = \text{const}$ folgt die **Gleichung von Duhem und Margules** (Abhängigkeit der Partialdrücke voneinander):

$$x_1 \frac{d \ln p_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln p_2}{dx_1} = 0 \quad (4.133)$$

Siedepunkte

Während nicht mischbare Flüssigkeiten ihre Siedepunkte nicht beeinflussen, sind die Siedepunkte in Mischphasen von der Zusammensetzung abhängig.

Bild 4.4 zeigt einige häufig auftretende *Siedediagramme* bei konstantem Druck.

Die waagerechten Verbindungslinien der Kurven K_1 und K_2 (**Konoden**, Isothermen) zeigen auf K_1 und K_2 die Konzentrationen der miteinander im Gleichgewicht befindlichen flüssigen und gasförmigen Mischphasen an. Destilliert man ein Gemisch gemäß Bild 4.4 a, so reichert sich im Gasraum die leichter flüchtige Komponente 1 an, während beim Kühlen dieses Dampfes sich vorwiegend die schwerer flüchtige Komponente 2 kondensiert. Durch wiederholtes Verdampfen und Kondensieren (fraktionierte Destillation) erreicht man schließlich eine Trennung in die reinen Komponenten. Bei Gemischen mit azeotropen Punkten (Bild 4.4 b u. c) gelingt diese völlige Trennung nicht, da azeotrope Gemische mit konstanter Zusammensetzung sieden.

4.2.3.2. Lösungen

Als *Lösungen* bezeichnet man flüssige Mischphasen, die eine Komponente 1 (Lösungsmittel) in hoher Konzentration und eine Komponente 2 (gelöster Stoff) in geringerer Konzentration enthalten: In echten Lösungen sind niedermolekulare Stoffe *molekulardispers*, in kolloiden Lösungen ($\nearrow$ PCH 9.) in größeren *Aggregationen* gelöst.

Lösungen leichtflüchtiger Stoffe

Für stark verdünnte Lösungen leichtflüchtiger Stoffe (besonders Gase) gilt das **Henrysche Gesetz**:

$$p = kx_2 \quad (4.134a)$$

$$c_2 = \alpha p \quad (4.134b)$$

$$c_2 = \beta c' \quad (4.134c)$$

x_2, c_2	Molenbruch bzw. Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung
p, c'	Druck bzw. Konzentration des gelösten Stoffes in der Gasphase
k	HENRYScher Koeffizient
α	BUNSENScher Absorptionskoeffizient
β	OSTWALDScher Absorptionskoeffizient

Beim Lösen leichtflüchtiger Stoffe treten Lösungswärmen auf, die entsprechend Gl. (4.141) bis (4.144) definiert sind.

Lösungen schwerflüchtiger Stoffe

Raoultssches Gesetz:

$$p_L = a_1 p_{01} \quad (4.135a)$$

$$\frac{\Delta p}{p_{01}} = \frac{p_L - p_{01}}{p_{01}} = a_2 = f_2 x_2 \quad (4.135b)$$

P_L Dampfdruck der Lösung

In stark verdünnten Lösungen ist $f_2 \approx 1$ (ideales Verhalten).

Aus dem **RAOULTschen Gesetz** folgen **Siedepunktserhöhung** und **Schmelzpunktserniedrigung**.

Siedepunktserhöhung:

$$\Delta T = \frac{RT_{V1}^2}{\Delta_V H_1} x_2 \approx E_V m_2 \quad (4.136)$$

E_V molale Siedepunktserhöhung
 T_{V1} bzw. $\Delta_V H_1$ Siedepunkt bzw. molare Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels
 m_2 Molalität des gelösten Stoffs

Schmelzpunktserniedrigung:

$$\Delta T = \frac{RT_{F1}^2}{\Delta_F H_1} x_2 \approx E_F m_2 \quad (4.137)$$

E_F molale Schmelzpunktserniedrigung
 T_{F1} bzw. $\Delta_F H_1$ Schmelzpunkte bzw. molare Schmelzenthalpie des Lösungsmittels

Gl. (4.137) gilt nur, wenn die Stoffe im festen Zustand *keine Mischkristalle* bilden.

Messungen der Siedepunktserhöhung (**Ebullioskopie**) und Schmelzpunktserniedrigung (**Kryoskopie**) dienen vor allem zur *Molmassebestimmung*.

Osmotischer Druck

Lösungen besitzen gegenüber reinen Lösungsmitteln ein Verdünnungsbestreben. Stehen Lösung und Lösungsmittel über eine semipermeable Membran in Kontakt, so dringt das Lösungsmittel gegen einen Überdruck bis zu einem Gleichgewichtswert, dem osmotischen Druck, in die Lösung ein:

$$\pi \text{ (ideal)} = \frac{RT}{V_{01}} x_2 \quad (4.138)$$

In *verdünnten* Lösungen gilt näherungsweise das **van 'tHoffsche Gesetz**:

$$\pi = \frac{RT}{V} c \quad (4.139)$$

Bei *realen* Lösungen ergeben sich Abweichungen. Die Korrektur erfolgt durch den **osmotischen Koeffizienten**:

$$f_0 = \frac{\pi_{\text{real}}}{\pi_{\text{ideal}}} \quad (4.140)$$

Lösungswärmen

Beim Auflösen eines festen Stoffes 2 in einem flüssigen Lösungsmittel treten die folgendermaßen definierten Lösungswärmen auf.

Integrale molare Mischungswärme:

$$\Delta \bar{H} = x_1(H_1 - H_{01}) + x_2(H_2 - H_{02}) = x_1 \Delta H_1 + x_2(\Delta H_2 + \Delta_F H_2) \quad (4.141)$$

$\Delta_F H_2$ molare Schmelzenthalpie des gelösten Stoffs

Differentielle Verdünnungswärme (partielle molare Mischungswärme des Lösungsmittels):

$$\Delta H_1 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial x_1} \right)_{x_2, p, T} \quad (4.142)$$

Differentielle Lösungswärme:

$$L_2 = \Delta H_2 + \Delta_F H_2 \quad (4.143)$$

Integrale Lösungswärme:

$$L = \frac{\Delta H}{x_2} \quad (4.144)$$

Die „erste“ und die „letzte“ Lösungswärme entsprechen der differentiellen Lösungswärme für den Fall der unendlich verdünnten bzw. gesättigten Lösung.

Für die *Temperaturabhängigkeit* der Löslichkeit nicht dissoziierter schwerlöslicher Stoffe ergibt sich näherungsweise:

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_p = \frac{L_2}{RT^2} \quad (4.145)$$

Oberflächenspannung

[Br 553 bis 566]

Stoffe, die die Oberflächenspannung γ einer Flüssigkeit erniedrigen (erhöhen), heißen **kapillaraktiv (kapillarinaktiv)**.

Für binäre Systeme gilt die **Gleichung von Gibbs**:

$$\Gamma = - \frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (4.146)$$

Γ Differenz der Konzentrationen des gelösten Stoffes in der Oberfläche und im Volumen

Kapillaraktive Stoffe $\left(\frac{d\gamma}{da_2} < 0 \right)$ werden demnach in der Oberfläche angereichert (adsorbiert).

Für die Konzentrationsabhängigkeit von γ gilt in vielen Fällen die **Gleichung von Szyskowski**:

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = A \lg(1 + Bc_2) \quad (4.147)$$

γ_0 Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels
 $\Delta\gamma$ Spreitungsdruck
 A, B individuelle Konstanten

Aus den Gl. (4.146) und (4.147) erhält man eine *Adsorptionsisotherme*, die formal mit der LANGMUIRSchen Isotherme (↗ PCh 4.3.2.) übereinstimmt:

$$\Gamma = \frac{0,4343}{RT} \frac{ABc_2}{1 + Bc_2} \quad (4.148)$$

Die an der Oberfläche adsorbierten Moleküle bilden Filme, die sich wie ein „**zweidimensionales Gas**“ verhalten können:

$$\Delta \gamma S = RT \quad (4.149)$$

In anderen Fällen verhalten sich die Filme wie reale Gase, und es gilt eine der VAN DER WAALSSchen Gleichung (/ PCh 4.1.1.1.) analoge Beziehung. Ferner kennt man „kondensierte“ Oberflächenfilme, die sich bei Verringerung der Fläche S bilden.

4.2.4. Eigenschaften fester Zweistoffsysteme

Feste Stoffe können zuweilen in jedem Verhältnis *Mischkristalle* bilden. Es kann aber auch *beschränkte Mischbarkeit* oder *völlige Unmischbarkeit* vorliegen. Außerdem tritt oft die Bildung von mehr oder weniger stabilen *intermediären Verbindungen* auf.

Bei festen Zweistoffsystemen besitzen die *Zustandsdiagramme*, bei denen die Temperaturen von Phasenumwandlungen gegen die Zusammensetzung (meist Molenbruch) aufgetragen werden, besondere Bedeutung.

Die *Phasenumwandlungen* bei Änderung der Temperatur können erkannt werden an diskontinuierlichen Änderungen des Volumens bei der Untersuchung im Dilatometer, an Knick- oder Haltepunkten in Aufheiz- oder Abkühlungskurven bei der thermischen Analyse, an „*peaks*“ in den Kurven der Differentialthermoanalyse, an Änderungen der Beugungsdiagramme bei der röntgenographischen Untersuchung und an diskontinuierlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstanten.

Die Zustandsdiagramme gehorchen dem *Gibbsschen Phasengesetz* (/ PCh 4.2.1.). Bei der Anwendung des Phasengesetzes auf die folgenden *isobaren* Zustandsdiagramme ist zu beachten, daß immer die Gasphase zusätzlich vorhanden ist bzw. daß durch Festlegung des Druckes bereits über einen Freiheitsgrad verfügt wurde.

Bei **vollständiger Mischbarkeit** der Komponenten im festen und flüssigen Zustand entstehen Zustandsdiagramme, entsprechend Bild 4.4, mit geänderter Bedeutung der Bezeichnungen:

A	Gebiet der festen Mischkristalle
B	heterogene Gebiete mit flüssiger und fester Mischphase
C	Gebiet der flüssigen Mischphase
T_{01} bzw. T_{02}	Schmelztemperaturen der reinen Komponenten 1 bzw. 2
$T_{\min}$ bzw. $T_{\max}$	Schmelzpunktminimum bzw. -maximum (ein <i>Schmelzpunktmaximum</i> kann in manchen Fällen durch Verbindungsbildung gedeutet werden)
K_1	Liquiduskurven
K_2	Soliduskurven

Die gleichen Bezeichnungen gelten für die in Bild 4.5 gezeigten Zustandsdiagramme.

4.5a) **Beschränkte Mischkristallbildung** in den Gebieten A bis zu den *Löslichkeitskurven* L , die das heterogene Gebiet D mit 2 Mischkristallarten abschließen. Am **eutektischen Punkt** E liegt nach dem Phasengesetz kein Freiheitsgrad vor (**nonvariantes Gleichgewicht**). Beim Abkühlen zerfällt am Punkt E die Schmelze in einer **Dreiphasenreaktion** in 2 Mischkristallarten.

4.5b) **Diagramm mit Peritektikum** P, bei dem beim Abkühlen von Schmelze und Mischkristall 1 in einer Dreiphasenreaktion Schmelze + Mischkristall 1 + Mischkristall 2 vorliegen (nonvariantes Gleichgewicht).

Dieser Typ des Zustandsdiagramms tritt bei Komponenten mit sehr unterschiedlichen Schmelzpunkten auf, kann aber auch auf die Bildung einer **inkongruent schmelzenden Verbindung** (Zerfall der intermediären Verbindung vor dem Schmelzen) hinweisen.

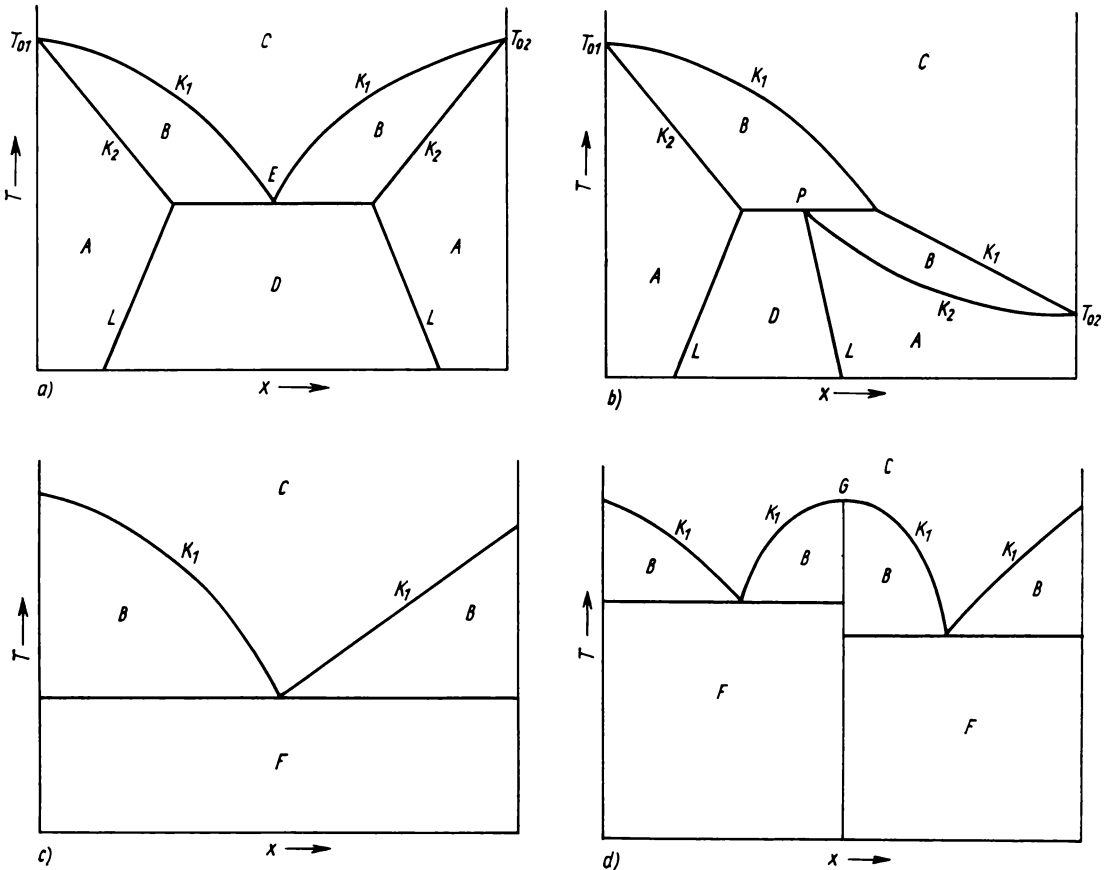


Bild 4.5. Isobare Schmelzdiagramme von binären Systemen

a) beschränkte Mischkristallbildung mit Eutektikum
b) Peritektikum

c) einfaches Eutektikum
d) Dystektikum

4.5 c) Eutektisches Schmelzdiagramm mit völliger Unmischbarkeit der Komponenten im festen Zustand.

Im Gebiet F liegen Kristalle der reinen Komponenten heterogen nebeneinander vor.

4.5 d) System mit kongruent (unersetzt) schmelzender Verbindung, die sich durch den dystektischen Punkt G zu erkennen gibt. Dieses System ist formal in 2 eutektische Systeme entsprechend c) zu zerlegen.

Kompliziertere Zustandsdiagramme entstehen, wenn zusätzliche Mischungslücken im festen oder flüssigen Zustand auftreten, mehrere feste oder kristallin-flüssige (auch instabile) Modifikationen vorhanden sind oder intermediäre Verbindungen in mehreren Verhältnissen gebildet werden können.

Alle bisher erwähnten Umwandlungen sind sog. **Umwandlungen 1. Ordnung** (Phasenumwandlungen). Es gibt auch Umwandlungen „höherer Ordnung“, wie die Umwandlung ferromagnetisch-paramagnetisch bei Eisen (CURIE-Punkt), die sich durch Besonderheiten in den Umwandlungerscheinungen zu erkennen geben.

4.3. Dreistoffsysteme

4.3.1. Zustandsdiagramme von Dreistoffsystemen

Die *Zusammensetzung eines Dreistoffsystems* (ternäres System) kann in einem ebenen Dreieck angegeben werden (Bild 4.6).

Die Eckpunkte des Dreiecks entsprechen den reinen Komponenten A, B, C. Jeder Punkt im Innern entspricht einer bestimmten Zusammensetzung.

Die Ermittlung der Molenbrüche (oder Massenbrüche) der einzelnen Komponenten erfolgt graphisch: Durch den Punkt P werden die Parallelen zu den Seiten gezogen und bis zu den Schnittpunkten mit den Seiten verlängert. Die Abschnitte auf den Seiten entsprechen den Konzentrationen derjenigen Komponente, die durch den gegenüberliegenden Eckpunkt dargestellt wird. Die Konzentrationen an den Seiten selbst entsprechen 3 binären Systemen.

Es ist nicht möglich, isobare oder isotherme Zustandsdiagramme von Dreistoffsystemen in der Ebene darzustellen. Trägt man die Temperatur oder den Druck senkrecht zur Dreiecksebene auf, so entsteht ein räumliches Gebilde. Bei *isobaren Diagrammen* werden entweder eine perspektivische Darstellung (Bild 4.7a) oder eine Projektion auf die Grundfläche und zur besseren Übersicht noch die herausgeklappten Diagramme der Zweistoffsysteme (Bild 4.7b) gegeben. Falls nicht die Übersicht über das gesamte Diagramm erforderlich ist, können *isotherme Schnitte*, d. h. zur Grundfläche parallele Schnitte, durch die Raumfigur gezeichnet werden.

Entsprechend dem GIBBSschen Phasengesetz gibt es in Dreistoffsystemen bis zu 4 Freiheitsgrade und im nonvarianten Gleichgewicht Quintrupelpunkte mit 5 koexistierenden Phasen. 4 Phasen können entlang der ausgezeichneten Linien, 3 Phasen in den Flächen koexistieren.

4.3.2. Adsorption an festen Stoffen

[Br 539 bis 560]

Die an der Oberfläche fester Stoffe befindlichen Moleküle besitzen (wie bei den Flüssigkeiten) einen besonders hohen Energieinhalt (*Oberflächenenergie*). Durch Anreicherung (**Adsorption**) von Molekülen aus einer angrenzenden Flüssigkeits- oder Gasphase wird der Energieinhalt der Oberfläche erniedrigt. Der adsorbierte Stoff heißt **Adsorbat**, der feste Stoff **Adsorbens**.

Adsorptionsvorgänge verlaufen meistens exotherm. Bei Adsorptionsenthalpien bis zu etwa $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegt *physikalische Adsorption* vor, die durch VAN DER WAALSsche Wechselwirkungskräfte bewirkt wird. Im Falle einer *chemischen Adsorption* (**Chemisorption**) kann die Adsorptionsenthalpie bis zu $-150 \text{ kcal mol}^{-1}$ betragen. Die Adsorption erfolgt sehr fest und ist bereits einer chemischen Bindung ähnlich.

Die Adsorption macht sich besonders bemerkbar, wenn ein fester Stoff eine große Oberfläche aufweist, d. h., wenn er porös oder fein verteilt ist. Man mißt die aus einem Gasraum adsorbierte Menge entweder durch Druckmessung in einem abgeschlossenen Gasraum oder durch Wägung des festen Adsorbens mit Hilfe von höchstempfindlichen Waagen. Adsorption aus einer flüssigen Phase wird gewöhnlich durch quantitative Analyse der Flüssigkeit festgestellt.

Die Adsorption führt zu einem Gleichgewicht, das vom Mengenverhältnis Adsorbat zu Adsorbens, vom Druck bzw. der Konzentration des Adsorbats sowie von der Temperatur abhängt. Gewöhnlich hält man eine Veränderliche konstant:

Adsorptionsisotherme	Temperatur const
Adsorptionsisobare	Druck const
Adsorptionsisostere	Mengenverhältnis const

Besondere Bedeutung besitzen die Adsorptionsisothermen.

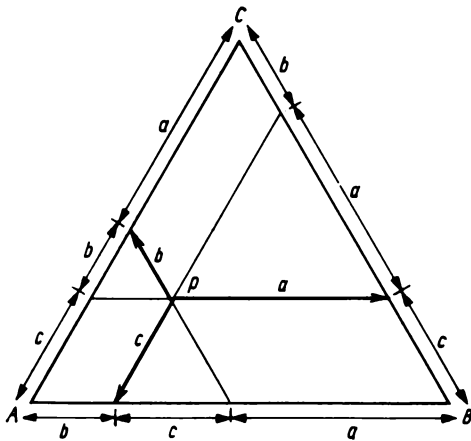


Bild 4.6. Dreieckskoordinaten ternärer Systeme

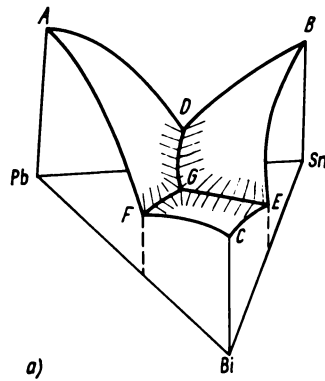
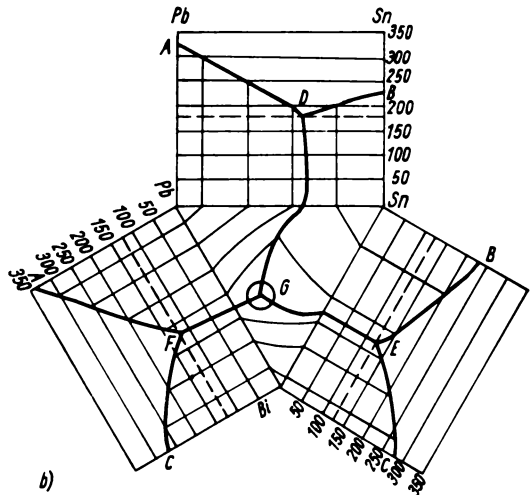


Bild 4.7. Zustandsdiagramm eines ternären Systems

- a) perspektivische Darstellung
b) Projektion auf die Grundfläche und Diagramme der Zweistoffsysteme



Freundlichische Adsorptionsisotherme:

$$a = \alpha p^\beta \quad (4.150a)$$

$$\text{oder } a = \alpha' c^\beta \quad (4.150b)$$

a spezifische adsorbierte Menge in mol g⁻¹ Adsorbens
 α, α', β temperaturabhängige Konstanten, wobei $0 < \beta < 1$
 p, c Druck bzw. Konzentration des Adsorbats

Langmuirsche Adsorptionsisotherme:

$$a = a_{\max} \frac{p}{b + p} \quad (4.151a)$$

$$a = a_{\max} \frac{c}{b' + c} \quad (4.151b)$$

$a_{\max}$ maximal adsorbierte Menge (Sättigungswert)
 b, b' temperaturabhängige Konstanten

Gl. (4.151) läßt sich unter der Voraussetzung ableiten, daß die gesamte Fläche des Adsorbens maximal mit einer monomolekularen Schicht bedeckt werden kann. Oft trifft diese Voraussetzung nicht zu, da bei höheren Drücken bzw. Konzentrationen stufenweise mehrere adsorbierte Schichten aufgebaut werden. Für solche Fälle gilt die Adsorptionsisotherme von BRUNAUER, EMMETT und TELLER:

$$a = \frac{a_{\max} b p}{(p_0 - p) \left[1 + \frac{p}{p_0} (b - 1) \right]} \quad (4.152)$$

p_0 Gleichgewichtsdruck bei maximaler Adsorption $a_{\max}$

Gl. (4.152) bildet die Grundlage für eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche von Adsorbentien und Katalysatoren (*BET-Methode*). Dabei werden aus $a_{\max}$ die Zahl der adsorbierten Moleküle und aus dem bekannten Flächenbedarf für ein adsorbiertes Molekül die Oberfläche berechnet.

4.3.3. Einige Chromatographieverfahren [Br 556 bis 560]

Chromatographieverfahren sind Methoden zur Auftrennung von Gemischen oder zur Anreicherung bzw. Reinigung einzelner Stoffe.

4.3.3.1. Auf Verteilungsgleichgewichten beruhende Chromatographieverfahren

Grundlage dieser Verfahren ist das NERNSTSche Verteilungsgesetz, das Gleichgewicht der Verteilung eines Stoffes auf 2 (meist flüssige) Phasen:

$$\frac{c_1}{c_2} = k \quad (4.153)$$

c_1, c_2 Konzentration in den beiden Flüssigkeiten (bzw. einer Gasphase)
 k (NERNSTscher) Verteilungskoeffizient, eine temperaturabhängige Konstante

Bei der einfachsten Art der **Verteilungschromatographie** erfolgt die Aufteilung der einzelnen Stoffe auf die beiden Phasen nach dem **Gegenstromprinzip**. Es wird eine Lösung mit einem in ihr unlöslichen Lösungsmittel in Berührung gebracht (meist diskontinuierlich in Schüttelgefäßen).

Bei der **Papierchromatographie** ist speziell präpariertes Papier mit Wasserdampf zu sättigen, auf ein Ende des Papierstreifens ein Tropfen der zu trennenden Lösung aufzugeben und das Chromatogramm durch ein Lösungsmittelgemisch, das man über den Substanzfleck laufen läßt, zu entwickeln. Je nach Größe des Verteilungskoeffizienten werden die einzelnen Anteile mehr oder weniger weit mitgeführt. Der R_f -Wert ist das Verhältnis der von der Substanz gewanderten Strecke zu der vom Lösungsmittelgemisch in der gleichen Zeit gewanderten Strecke und dient zur Charakterisierung der Substanzen.

Die bewegte flüssige Phase wird bei der **Gaschromatographie** durch ein Gasgemisch ersetzt. Bei der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie wird eine mit einer hochsiedenden Flüssigkeit getränkte Trägersubstanz in eine enge lange Säule gefüllt, am Anfang der aufgeheizten Säule eine geringe Menge eines verdampfbaren Gemisches eingespritzt und durch Überleiten von Wasserstoff oder Helium das Chromatogramm entwickelt. Durch spezielle Detektoren (oft Wärmeleitfähigkeitsmeßzellen) ist am Ende der Säule jede austretende Komponente qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Die **Dünnschichtchromatographie** entspricht in vielem der Papierchromatographie, jedoch dient als stationäre Phase kein Papier, sondern eine mit Wasser gesättigte dünne Schicht (z. B. Kieselgel oder Al_2O_3) auf einer Glasplatte.

4.3.3.2. Auf Adsorptionsvorgängen beruhende Chromatographieverfahren

Diese Verfahren beruhen darauf, daß die einzelnen Stoffe an der Oberfläche eines festen Adsorbens verschieden stark festgehalten werden. Höhermolekulare und polare Stoffe werden gewöhnlich stärker adsorbiert als niedermolekulare und unpolare.

Bei der **Säulenchromatographie** wird auf eine mit Al_2O_3 oder anderen Adsorbentien gefüllte Säule am oberen Ende das aufzutrennende gelöste Gemisch aufgegeben und mit demselben oder einem anderen Lösungsmittel nachgespült, bis am unteren Ende nacheinander die einzelnen Komponenten erscheinen.

Bei der **Gelchromatographie** wird die Säule mit Adsorbentien (speziell hergestellte Stärke, Molekularsiebe) beschickt, die an der Oberfläche Poren bestimmter Weite aufweisen. Kleine Moleküle können in die Poren eindringen und werden deshalb bei der Entwicklung des Chromatogramms mit einem Lösungsmittel stärker festgehalten als größere.

Die **Gas-Fest-Chromatographie** benutzt keine flüssige, sondern eine feste stationäre Phase (z. B. Al_2O_3 , Aktivkohle, in besonderen Fällen auch Molekularsiebe mit definierter Porenweite u. a.), an der das zu trennende Gemisch adsorbiert wird. Die experimentelle Technik entspricht weitgehend der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie.

5. Thermodynamik chemischer Reaktionen

5.1. Chemische Gleichgewichte in Abhängigkeit von den Zustandsbedingungen

5.1.1. Allgemeines zum chemischen Gleichgewicht

Prinzip des kleinsten Zwanges (LE CHATELIER). Ein auf ein System ausgeübter äußerer Zwang ruft eine Änderung des Gleichgewichtes in der Richtung hervor, daß der Zwang möglichst weitgehend kompensiert wird.

Demzufolge verschiebt sich das Gleichgewicht einer exothermen Reaktion bei Temperatursteigerung nach der Seite der Ausgangsprodukte, das Gleichgewicht einer Reaktion mit Volumenverminderung bei steigendem Druck nach der Seite der Endprodukte. Bei Erhöhung der Konzentration eines Anfangsproduktes wird die Konzentration der anderen Anfangsprodukte erniedrigt und die der Endprodukte erhöht. Diese qualitativen Aussagen lassen sich mit Hilfe der chemischen Thermodynamik quantitativ formulieren und führen zu den nachstehenden Beziehungen.

Für die **chemische Reaktion im homogenen Medium** (Lösung oder Gaszustand) gilt:



Allgemein:

$$\sum_{i=1}^{\epsilon k} \nu_i \epsilon M_i = \sum_{i=1}^{\lambda k} \nu_i \lambda M_i \quad (5.1 b)$$

$\nu_i, \lambda \nu_i$ stöchiometrische Faktoren der ϵk Endprodukte ϵM_i bzw. λk Anfangsprodukte λM_i

Änderung der molaren freien Enthalpie bzw. Energie:

$$\Delta_{\text{r}}G = \gamma\mu_{\text{C}} + \delta\mu_{\text{D}} - \alpha\mu_{\text{A}} - \beta\mu_{\text{B}} = \sum_{i=1}^{\text{E}^k} \nu_{i\text{E}} \mu_i - \sum_{i=1}^{\text{A}^k} \nu_{i\text{A}} \mu_i \quad (5.2\text{a})$$

$$\Delta_{\text{r}}F = \gamma F_{\text{C}} + \delta F_{\text{D}} - \alpha F_{\text{A}} - \beta F_{\text{B}} = \sum_{i=1}^{\text{E}^k} \nu_{i\text{E}} F_i - \sum_{i=1}^{\text{A}^k} \nu_{i\text{A}} F_i \quad (5.2\text{b})$$

Die freie Enthalpie bzw. freie Energie ist ein Maß für die Triebkraft (**Affinität**) einer chemischen Reaktion unter isotherm-isobaren bzw. isotherm-isochoren Bedingungen.

Entsprechend den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen nach Gl. (3.18) bzw. (3.19) gilt für das chemische Gleichgewicht:

$$\Delta_{\text{r}}G = 0 \quad (5.3\text{a})$$

$$\Delta_{\text{r}}F = 0 \quad (5.3\text{b})$$

Da man vorwiegend unter *isobaren* Bedingungen arbeitet, hat die freie Enthalpie besondere Bedeutung. Für freiwillig verlaufende Reaktionen gilt dann $\Delta_{\text{r}}G < 0$. Bei $\Delta_{\text{r}}G > 0$ läuft die Reaktion nur in der umgekehrten Richtung freiwillig ab.

5.1.2. Massenwirkungsgesetz (Reaktionsisotherme)

Für jeden einzelnen Reaktionspartner gilt:

$$\mu_i = \mu_{\text{oi}} + RT \ln a_i = \mu_{\text{oi}} + RT \ln f_i x_i \quad (5.4)$$

μ_{oi} chemisches Potential der reinen Komponente (d. h. $a_i = 1$), druck- und temperaturabhängig

Durch Einsetzen von Gl. (5.4) in Gl. (5.2a) und Berücksichtigung von Gl. (5.3a) erhält man die **Reaktionsisotherme**:

$$(\Delta_{\text{r}}G^0)_{\text{T, p}} = -RT \ln K_{\text{a}} \quad (5.5)$$

Hierbei ist die **molare freie Reaktionsenthalpie**:

$$(\Delta_{\text{r}}G^0)_{\text{T, p}} = \sum_{i=1}^{\text{E}^k} \nu_{i\text{E}} \mu_{\text{oi}} - \sum_{i=1}^{\text{A}^k} \nu_{i\text{A}} \mu_{\text{oi}} \quad (5.6)$$

Für die Gleichgewichtskonstante gilt:

$$K_{\text{a}} = \frac{\overset{\text{E}^{\nu_1}}{\text{E}a_1} \overset{\text{E}^{\nu_2}}{\text{E}a_2} \dots}{\overset{\text{A}^{\nu_1}}{\text{A}a_1} \overset{\text{A}^{\nu_2}}{\text{A}a_2} \dots} = \frac{\overset{\text{E}^{\nu_1}}{\text{E}f_1} \overset{\text{E}^{\nu_1}}{\text{E}x_1} \overset{\text{E}^{\nu_2}}{\text{E}f_2} \overset{\text{E}^{\nu_2}}{\text{E}x_2} \dots}{\overset{\text{A}^{\nu_1}}{\text{A}f_1} \overset{\text{E}^{\nu_1}}{\text{E}x_1} \overset{\text{A}^{\nu_2}}{\text{A}f_2} \overset{\text{A}^{\nu_2}}{\text{A}x_2} \dots} \quad (5.7)$$

Gl. (5.7) ist eine Form des **Massenwirkungsgesetzes** (*MWG*, GULDBERG und WAAGE): Im Zähler stehen immer die Endprodukte, im Nenner die Anfangsprodukte.

Für die Rückreaktion ergeben sich als Gleichgewichtskonstante der Kehrwert von Gl. (5.7) und der negative Wert von Gl. (5.5).

Verhält sich die Gasmischung bzw. Lösung ideal, kann wegen $f_i = 1$ Gl. (5.7) vereinfacht werden:

$$K_x = \frac{\overset{E\nu_1}{E^{X_1}} \overset{E\nu_2}{E^{X_2}} \dots}{\underset{A\nu_1}{A^{X_1}} \underset{A\nu_2}{A^{X_2}} \dots} \quad (5.8)$$

Verwendet man *Partialdrücke* p_i bzw. *Konzentrationen* c_i , so ergeben sich andere Formen des *MWG*:

$$K_p = \frac{\overset{E\nu_1}{E^{p_1}} \overset{E\nu_2}{E^{p_2}} \dots}{\underset{A\nu_1}{A^{p_1}} \underset{A\nu_2}{A^{p_2}} \dots} \quad (5.9)$$

$$K_c = \frac{\overset{E\nu_1}{E^{c_1}} \overset{E\nu_2}{E^{c_2}} \dots}{\underset{A\nu_1}{A^{c_1}} \underset{A\nu_2}{A^{c_2}} \dots} \quad (5.10)$$

Bei nicht idealem Verhalten der Reaktionspartner sind in Gl. (5.9) und (5.10) die *Aktivitäten* einzusetzen.

Die *verschiedenen Konstanten* lassen sich ineinander umrechnen:

$$K_p + K_x p_{\text{ges}}^{\Delta\nu_1} = K_c (RT)^{\Delta\nu_1} \quad (5.11)$$

p_{ges} Gesamtdruck

Differenz der Molzahlen

$$\Delta\nu_1 = \sum_{i=1}^{E^k} E\nu_i - \sum_{i=1}^{A^k} A\nu_i \quad (5.12)$$

Für Reaktionen, die *ohne* Änderung der Molzahl verlaufen:

$$K_p = K_x = K_c$$

Das *MWG* sagt aus, daß eine chemische Reaktion im homogenen Medium immer zu einem *Gleichgewicht* führt und *nicht vollständig* in einer Richtung abläuft. Man kann berechnen, wie sich eine Änderung der Konzentration der Anfangsprodukte auf die Konzentrationen der Endprodukte auswirkt.

5.1.3. Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Gl. (4.104), sinngemäß auf chemische Reaktionen angewendet, ergibt:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta_R G^0}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V}{RT} \quad (5.13)$$

$\Delta_R V$ Differenz der Volumina der End- und Anfangsprodukte (Reaktionsvolumen)

Auch K_c hängt vom Druck ab, während K_p druckunabhängig ist und eine Gleichgewichtsverschiebung infolge Druckänderung zu einer Änderung der Partialdrücke führt.

Während Reaktionen in kondensierten Phasen allgemein sehr wenig vom Druck abhängen, ist bei Reaktionen unter Beteiligung von Gasen eine starke Druckabhängigkeit des Gleichgewichts festzustellen, falls sich die Molzahl der gasförmigen Reaktionsteilnehmer ändert.

5.1.4. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Entsprechend den allgemeinen Beziehungen Gl. (3.16) und (3.17) gilt für chemische Reaktionen im Gleichgewicht:

$$\Delta_{\text{R}}G^0 = \Delta_{\text{R}}H^0 - T\Delta_{\text{R}}S^0 \quad (5.14)$$

$$\Delta_{\text{R}}F^0 = \Delta_{\text{R}}U^0 - T\Delta_{\text{R}}S^0 \quad (5.15)$$

$$\begin{array}{ll} \Delta_{\text{R}}H^0, \Delta_{\text{R}}U^0 & \text{Reaktionsenthalpie, -energie} \\ \Delta_{\text{R}}S^0 & \text{Reaktionsentropie} \end{array}$$

Sind $\Delta_{\text{R}}H^0$ bzw. $\Delta_{\text{R}}U^0$ positiv (negativ), handelt es sich um **endotherme (exotherme) Reaktionen**. Das Vorzeichen entspricht dabei der allgemeinen Festsetzung (/ PCh 3.1.).

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gehorcht den *van 'tHoffschen Gleichungen*:

$$\text{Reaktionsisobare} \quad \left(\frac{\partial \ln K_{\text{a}}}{\partial T} \right)_{\text{p}} = \left(\frac{\partial \ln K_{\text{p}}}{\partial T} \right)_{\text{p}} = \frac{\Delta_{\text{R}}H^0}{RT^2} \quad (5.16)$$

$$\text{Reaktionsisochore} \quad \left(\frac{\partial \ln K_{\text{c}}}{\partial T} \right)_{\text{v}} = \frac{\Delta_{\text{R}}U^0}{RT^2} \quad (5.17)$$

In kleineren Temperaturintervallen kann man $\Delta_{\text{R}}H^0$ bzw. $\Delta_{\text{R}}U^0$ als temperaturunabhängig ansehen und Gl. (5.16) sowie Gl. (5.17) integrieren:

$$\ln \frac{(K_{\text{a}})_{T_2}}{(K_{\text{a}})_{T_1}} = \ln \frac{(K_{\text{p}})_{T_2}}{(K_{\text{p}})_{T_1}} = \frac{\Delta_{\text{R}}H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.18)$$

$$\ln \frac{(K_{\text{c}})_{T_2}}{(K_{\text{c}})_{T_1}} = \frac{\Delta_{\text{R}}U^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.19)$$

Diese wichtigen Gleichungen gestatten, bei Kenntnis von $\Delta_{\text{R}}H^0$ bzw. $\Delta_{\text{R}}U^0$ und dem Wert der Gleichgewichtskonstanten bei einer Temperatur, die Gleichgewichtskonstanten bei anderen Temperaturen angenähert zu berechnen.

Bei größeren Temperaturintervallen muß man die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{R}}H^0$ bzw. $\Delta_{\text{R}}U^0$ nach den *Kirchhoffschen Gleichungen* berücksichtigen:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{R}}H^0}{\partial T} \right)_{\text{p}} = \Delta C_{\text{p}} = \sum_{i=1}^{\text{E}^k} \nu_{\text{I},i} C_{\text{p},i} - \sum_{i=1}^{\text{A}^k} \nu_{\text{I},i} C_{\text{p},i} \quad (5.20)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{R}}U^0}{\partial T} \right)_{\text{v}} = \Delta C_{\text{v}} = \sum_{i=1}^{\text{E}^k} \nu_{\text{I},i} C_{\text{v},i} - \sum_{i=1}^{\text{A}^k} \nu_{\text{I},i} C_{\text{v},i} \quad (5.21)$$

In integrierter Form:

$$\ln (K_a)_T = -\frac{\Delta_R H^0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta C_p dT + \frac{\Delta_R S^0}{R} + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5.22)$$

$$\ln (K_c)_T = -\frac{\Delta_R U^0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta C_v dT + \frac{\Delta_R S^0}{R} + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT \quad (5.23)$$

Die Bezeichnung 0 bedeutet „bei Standardbedingungen“, d. h. gewöhnlich $T^0 = 298,15^\circ\text{K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Für Standardbedingungen vereinfachen sich Gl. (5.22) und (5.23):

$$\ln K_a^0 = \frac{-\Delta_R H^0}{RT} + \frac{\Delta_R S^0}{R} \quad (5.24)$$

$$\ln K_c^0 = \frac{-\Delta_R U^0}{RT} + \frac{\Delta_R S^0}{R} \quad (5.25)$$

Nach Gl. (5.24) und (5.25) kann man aus den Standardwerten der Enthalpie bzw. inneren Energie und der Entropie einer Reaktion die *Gleichgewichtskonstanten absolut berechnen*. **Standardbildungsenthalpien H^0 und Standardentropien S^0** für Elemente und Verbindungen können aus der Literatur entnommen werden, z. B. [Br 352]. Mit Hilfe des NERNSTschen Wärmesatzes (/PCh 3.1.) sind aus Meßwerten von C_p oder C_v bei vielen Stoffen Absolutwerte für S^0 zu bestimmen. Für H^0 kann man wegen der Unbestimmtheit der Nullpunktenthalpie keine absoluten Angaben bringen, sondern nur relative Werte, indem man H^0 für alle Elemente willkürlich gleich Null setzt. Die **Standardwerte für chemische Reaktionen** sind erhältlich, indem die mit den Molzahlen multiplizierten Standardwerte H^0 und S^0 , entsprechend der stöchiometrischen Gleichung nach dem Schema der Gl. (5.6), addiert bzw. subtrahiert werden.

Die **Verbrennungswärme** einer chemischen Verbindung ist die bei der Umsetzung mit O_2 auftretende Reaktionsenthalpie, die **Neutralisationswärme** die bei der Reaktion von Säuren mit Basen auftretende Reaktionsenthalpie.

Da h und u Zustandsfunktionen sind, gelten folgende Gesetze:

Erstes thermochemisches Gesetz (LAVOISIER). Bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen wird der gleiche Wärmebetrag freigesetzt, der zur Zerlegung der Verbindung in die Elemente erforderlich ist.

Zweites thermochemisches Gesetz (HESSscher Satz). Der bei einer chemischen Reaktion auftretende Wärmebetrag ist gleich der Summe der Wärmebeträge von Teilreaktionen, die von den gleichen Anfangsprodukten ausgehen und zu den gleichen Endprodukten führen.

Zur Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten für Temperaturen, die vom Standardzustand abweichen, benutzt man Gl. (5.22) bzw. Gl. (5.23). Da in manchen Fällen keine genauen Werte für ΔC_p bzw. ΔC_v erhältlich sind, werden näherungsweise bestimmte Annahmen über ΔC_p bzw. ΔC_v (3 ULICHsche Näherungen, NERNSTsche Näherung) getroffen, um die Integrale lösen zu können. In anderen Fällen liegt die Temperaturfunktion für ΔC_p bzw. ΔC_v in Form einer Potenzreihe vor, die man integrieren kann [Br 387, 463].

5.2. Spezielle chemische Gleichgewichte

5.2.1. Reaktionen in homogenen Systemen

Dissoziation

Zerfall einer Verbindung ($AB \rightarrow A + B$) durch Zuführung thermischer Energie oder durch Lösen.

Dissoziationsgrad:

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der zerfallenen Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle vor dem Zerfall}} \quad (5.26)$$

Die thermische Dissoziation ist ein endothermer Vorgang und nimmt mit steigender Temperatur zu.

Dissoziationskonstante:

$$K_D = \frac{a_A a_B}{a_{AB}} \quad (5.27)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von K_D kann man nach Gl. (5.18) die **Dissoziationsenthalpie** bestimmen.

Durch Lösen können schwache und potentielle Elektrolyte (✓ PCh 8.1.3.1.) in Ionen zerfallen (elektrolytische Dissoziation). Der Dissoziationsgrad ist bei binären Elektrolyten nach dem **Ostwaldschen Verdünnungsgesetz** mit der Dissoziationskonstanten verknüpft:

$$K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} a_0 = \frac{a_A - a_{B+}}{a_{AB}} \quad (5.28)$$

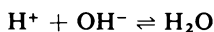
Die Aktivität a_0 der gesamten vor dem Zerfall vorhandenen Moleküle kann in verdünnten Lösungen durch deren Konzentration c_0 ersetzt werden. In stark verdünnten Lösungen sind nach Gl. (5.28) auch schwache Elektrolyte (✓ PCh 8.1.3.1.) praktisch vollständig dissoziiert. Durch Zufügen eines Überschusses einer bei der Dissoziation entstehenden Ionenart kann die Dissoziation zurückgedrängt werden (Puffergemische ✓ PCh 8.1.3.1., „Abstumpfen“ von starken Säuren mit Salzen schwacher Säuren).

Säure-Base-Theorie

Ursprünglich wurden die chemischen Substanzen nach den Geschmackseigenschaften klassifiziert, später nach ihrer Wirkung auf bestimmte Pflanzenfarbstoffe (Färbung von Lackmuspapier bzw. -papier: Säuren – rot, Basen – blau) und Indikatorpapiere.

Definition nach Liebig. Säuren sind chemische Substanzen, deren Wasserstoff durch Metall ersetzt werden kann.

Definition nach Arrhenius-Ostwald. Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die in wässrigen Lösungen H^+ -Ionen liefern, und Basen Hydroxidverbindungen, deren wässrige Lösungen OH^- -Ionen enthalten. Alle Neutralisationsvorgänge werden auf folgende Grundgleichung zurückgeführt:



Die Unterschiede der Säuren- und Basenstärken beruhen danach auf dem Dissoziationsgleichgewicht.

Definition nach Brönstedt. Eine **Säure** ist ein **Protonendonator**, der durch Abgabe eines Protons in die korrespondierende Base übergehen kann (z. B. $HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$), eine **Base** ein

Protonenakzeptor, der durch Aufnahme eines Protons in die korrespondierende Säure übergeht (z. B. $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$).

Korrespondierende Säuren und Basen heißen **Protolyte** und bilden ein protolytisches System:

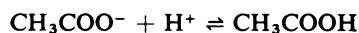
$\text{Säure} \rightleftharpoons \text{Base} + \text{Protonen}$

Eine Säure (Base) wirkt nur dann als Protonendonator (Protonenakzeptor), wenn gleichzeitig eine Base (Säure) vorhanden ist. Daraus ergibt sich die Unmöglichkeit der Existenz einer absoluten Säure.

Die Gleichgewichtslage wird durch die Acidität (Basizität) der beiden Reaktionspartner bestimmt. Bei starken Säuren liegt das Dissoziationsgleichgewicht weitgehend auf der Seite der Protonen, so daß gleichzeitig eine schwache korrespondierende Base (geringe Neigung zur Protonenaufnahme) auftritt, z. B.:



Das umgekehrte gilt für starke Basen, z. B.:

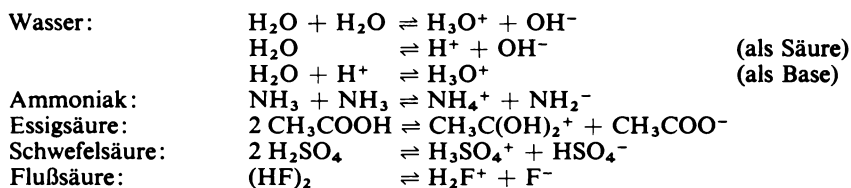


Die Protolyte werden eingeteilt in **Neutral- oder Molekülsäuren** (z. B. HCl), **Anionsäuren** (z. B. HSO_4^-), **Kationsäuren** (z. B. NH_4^+) sowie **Neutral- oder Molekülbasen** (z. B. NH_3), **Anionbasen** (z. B. NO_3^-), **Kationbasen** (z. B. $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$).

Der Neutralsäure ist als korrespondierende Base eine Anionbase zuzuordnen, der Kationsäure eine Neutralbase usw.

Stoffe, die sowohl als Säure als auch als Base wirken können, heißen **Ampholyte**. Das Säure-Base-Verhalten wird durch den jeweiligen Reaktionspartner bestimmt. Bei einem Ampholyten tritt die Säure-Base-Disproportionierung oder Autoprotolyse auf (Eigendissoziation). Hierbei erfolgt Protonentransfer von einem Molekül (Donatorwirkung) zum anderen (Akzeptorwirkung) derselben chemischen Substanz.

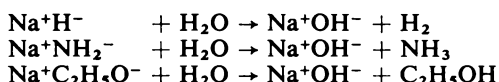
Beispiele



Weitere Ampholyte sind amphotere anorganische Hydroxide (z. B. $\text{Zn}(\text{OH})_2$) sowie Aminosäuren (z. B. $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; als Säure: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}]^-$; als Base: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}]^+$).

Die durch die Eigendissoziation des Lösungsmittels gebildeten positiven (Lyoniumionen) bzw. negativen Ionen (Lyationen) sind die stärkstmöglichen Säuren und Basen, die in dem betreffenden Solvent vorliegen können. Das Autoprotolysegleichgewicht bedingt somit den Nivellierungseffekt („Säure-Base-Charakteristik“) des jeweiligen Solventsystems. Im Wasser werden z. B. alle Protonendonatoren auf die Säurestärke der Kationsäure H_3O^+ bzw. $\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$ nivelliert. Starke Basen, wie H^- , NH_2^- und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, reagieren in Wasser unter Bildung der in Wasser stärkstmöglichen Anionbase $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$.

Beispiele für den Nivellierungseffekt des Wassers:



Neutralpunkt des Lösungsmittels: gleiche Konzentration an Lyonium- und Lyationen. Säure-Basen-Stärken werden durch den pH-Wert angegeben (/ PCh 8.1.3.1.).

Anwendung der Brönstedt-Theorie: Sie ist auf alle Solventsysteme anzuwenden, in denen unter geeigneten bzw. üblichen Bedingungen ein Protonentransfer möglich ist (Wasser, wasserähnliche Lösungsmittel, wie flüssiges NH_3 oder SO_2). Sie kann nicht angewendet werden auf Schmelzen, in denen es keine Hydronium- und Hydroxidionen gibt, sowie auf chemische Reaktionen im Bereich höherer Temperaturen.

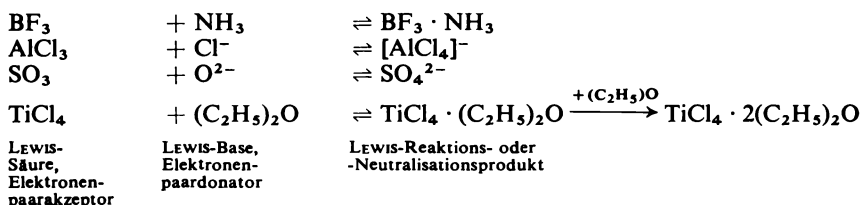
Theorie nach Lewis. Diese Theorie ist auch auf nichtprotolytische Solventsysteme anwendbar, d. h., sie hängt nicht von der Existenz bzw. Bildung von Protonen ab.

Eine Säure ist ein Atom, Ion oder Molekül mit unvollständiger Elektronenkonfiguration, das ein Elektronenpaar in kovalenter Bindung aufnehmen kann (Elektronenpaarakzeptor, elektrophile Reagenzien).

Eine Base ist ein Molekül oder Ion mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration, das ein Elektronenpaar zur Kovalenzbindung abgeben kann (Elektronenpaardonator, nucleophile Reagenzien).

Eine LEWIS-Säure-Base-Reaktion bedeutet die Ausbildung einer Atombindung durch die Reaktion eines Elektronendonators mit einem Elektronenakzeptor. Sie ist nicht an Protonen gebunden.

Beispiele



Anwendung der Lewis-Theorie: nichtprotolytische Solventsysteme, Bereich der organischen Chemie. Die herkömmlichen Säuren und Basen fallen nicht unter den Begriff der Säure und Base in der Definition von LEWIS.

Definition nach Bjerrum. Die Bezeichnung Säure soll nur den Protonendonatoren erteilt werden (**Brönstedt-Säuren**), während die LEWIS-Säuren als **Antibasen** zu bezeichnen sind.

Eine Antibase-Base-Reaktion ergibt das Reaktionsprodukt I, das die entsprechende Antibase I und Base bildet. Die entstandene Base reagiert mit der Antibase II zum Reaktionsprodukt II. Die Basen im BJERRUM-System sind gleichermaßen wichtig wie die Protonen im BRÖNSTEDT-System.

Anwendung der Bjerrum-Theorie: chemische Reaktionen in Salzschnmelzen.

Definition nach Ussanowitsch. Sie ist die allgemeinste Säure-Base-Theorie:

Säuren sind solche Stoffe, die **Kationen abgeben** oder **Anionen (oder Elektronen) aufnehmen** können.

Basen sind solche Stoffe, die **Anionen** (oder Elektronen) **abgeben** oder **Kationen aufnehmen** können.

Die Redoxwechselwirkungen bzw. Elektronentransfer-Reaktionen sind als Sonderfälle der Säure-Base-Reaktionen anzusehen.

Polymerisation

Bildungsgrad. Bruchteil der den stöchiometrischen Mengen proportionalen Anteile an Ausgangsstoffen, der reagiert hat.

Polymerisationsgrad. Anzahl der in einem Makromolekül enthaltenen Monomereinheiten.

Künstliche Polymere besitzen normalerweise keinen einheitlichen Polymerisationsgrad, sondern ein ganzes Spektrum von niedermolekularen bis hochmolekularen Verbindungen. Durch Auftragen der Menge einer Fraktion eines bestimmten Polymerisationsgrades gegen den Polymerisationsgrad (oder die Molmasse) erhält man **Verteilungsfunktionen**, deren Gestalt von den Herstellungsbedingungen abhängt und die bei Einstellung des Gleichgewichts nach der Theorie von FLORY und G. V. SCHULZ berechnet werden können.

5.2.2. Reaktionen in heterogenen Systemen

In heterogenen Systemen sind die Reaktionspartner in mehreren Phasen vorhanden. Es gilt wie in homogenen Systemen die Gleichgewichtsbedingung Gl. (5.3) und demzufolge auch das *MWG*.

Zersetzungsreaktionen unter Entstehung von Gasen



Es entsteht gasförmiges CO_2 . Da auch CaCO_3 und CaO einen, wenn auch sehr geringen Dampfdruck besitzen, gilt für die Gasphase:

$$K_p^* = \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}} \quad (5.29)$$

Für eine gegebene Temperatur sind p_{CaO} und p_{CaCO_3} konstant, d. h., sie können in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden:

$$K_p = \frac{p_{\text{CaCO}_3}}{p_{\text{CaO}}} K_p^* = p_{\text{CO}_2} \quad (5.30)$$

Gewöhnlich bezeichnet K_p auch bei anderen Zersetzungsreaktionen den Dampfdruck der gasförmigen Komponenten. Die Temperaturabhängigkeit dieses Dampfdruckes ergibt sich aus Gl. (5.16).

Manche Stoffe bilden in mehreren stöchiometrischen Verhältnissen **Solvate** (Hydrate, Ammoniakate). Jede dieser Verbindungen hat eine eigene Dampfdruckkurve, so daß man beim Entfernen der gasförmigen Solvensmoleküle einen stufenförmigen Abbau der Solvate und damit stufenförmige isotherme Dampfdruckkurven erhält.

Zersetzungsreaktionen können *vollständig* verlaufen und führen nicht zu einem Gleichgewicht, wenn die gasförmigen Produkte ständig entfernt werden. Dies ist kein Widerspruch zum *MWG*, denn das thermodynamische Gleichgewicht kann sich in solchen Fällen nicht einstellen, weil es sich um ein offenes System (↗ PCh 3.1.) handelt.

Löslichkeitsgleichgewichte

[Br 625 bis 629]

Bei *schwerlöslichen Stoffen* stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und ungelöstem Bodenkörper ein. Besondere Bedeutung besitzen derartige Gleichgewichte unter Beteiligung von Elektrolyten. Für die Lösung bei Dissoziation des Elektrolyten nach $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ ergibt sich aus dem *MWG*:

$$K_a = \frac{a_{K^+} a_{A^-}}{a_{KA}} \quad (5.31)$$

Da bei Vorhandensein von festem Bodenkörper a_{KA} const, geht a_{KA} mit K_a in die **Löslichkeitskonstante** L ein:

$$L = K_a a_{KA} = a_{K^+} a_{A^-} \quad (5.32)$$

In stark verdünnten Lösungen kann man die Aktivitäten näherungsweise durch die Konzentrationen ersetzen und erhält das **Löslichkeitsprodukt** L' :

$$L' = c_{K^+} c_{A^-} \quad (5.33)$$

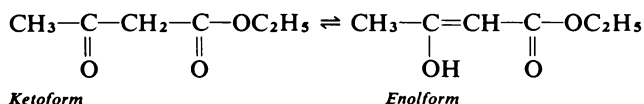
Aus Gl. (5.32) bzw. (5.33) ist ersichtlich, daß bei einem großen Überschuß einer Ionenart die andere praktisch vollständig aus der Lösung in den Niederschlag übergeht (Anwendung bei der quantitativen Fällung in der analytischen Chemie).

5.2.3. Inermolekulare Gleichgewichte

Tautomerie

[Br 617 bis 621]

Manche Stoffe können in 2 isomeren Formen, die im Gleichgewicht miteinander stehen, existieren, z. B. der Acetessigsäureäthylester (s. OCh 13.):

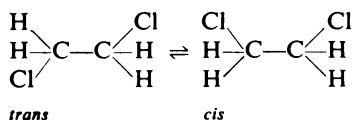


Für das Gleichgewicht läßt sich eine Gleichgewichtskonstante angeben, deren Temperaturabhängigkeit nach Gl. (5.16) durch den Enthalpieunterschied zwischen beiden Formen gegeben ist. Oft ist die Gleichgewichtseinstellung gehemmt, so daß man vorübergehend die reinen Formen isolieren kann. Ähnliche Tautomerengleichgewichte sind auch in Lösungen bekannt, wo die Gleichgewichtskonstante wesentlich durch die Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt wird.

Rotationsisomerie (Konformationsisomerie)

Sind organische Verbindungen um eine C—C-Bindung „frei“ drehbar, so existieren bei 3 Drehwinkeln (120° , 240° , 360°) Lagen relativer Minima der potentiellen Energie. Verändert sich durch diese Drehungen der sterische Bau des Moleküls, so spricht man vom Auftreten von Rotationsisomeren:

z. B. 1.2-Dichloräthan



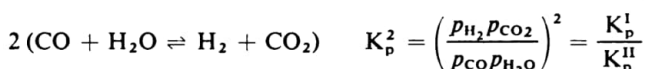
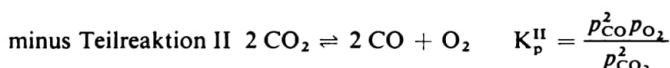
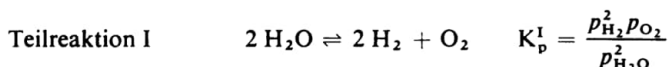
Die Rotationsisomeren stehen in einem Gleichgewichtsverhältnis zueinander, dessen Gleichgewichtskonstante nach Gl. (5.16) durch Einsetzen des Energieunterschieds zwischen den beiden Formen von der Temperatur abhängt. Bei starker Behinderung der „freien“ Drehbarkeit um die C—C-Bindung sind gewöhnlich beide Formen zu isolieren.

5.2.4. Zusammengesetzte Gleichgewichte

[Br 433 bis 434]

Wenn sich eine chemische Reaktion als Summe bzw. Differenz von Einzelreaktionen darstellen läßt, ergibt sich die freie Enthalpie der Gesamtreaktion entsprechend als Summe bzw. Differenz der freien Enthalpien der Einzelreaktionen.

Unter Berücksichtigung von Gl. (5.5) resultiert die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion als Potenz des Produktes bzw. des Quotienten der Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen, z. B. Wassergasgleichgewicht:



Gesamtreaktion:



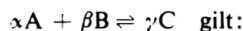
Der stöchiometrische Faktor, mit dem man noch multiplizieren muß, um die Gesamtreaktion zu erhalten, erscheint als Exponent im Produkt bzw. im Quotienten der Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen.

6. Kinetik chemischer Reaktionen

6.1. Reaktionsgeschwindigkeit, Molekularität und Reaktionsordnung

Reaktionsgeschwindigkeit (RG)

Sie wird definiert als Änderung der Konzentration in der Zeiteinheit $\frac{dc}{dt}$. Dabei kann $\frac{dc}{dt}$ eines beliebigen Reaktionsteilnehmers gewählt werden, denn die umgesetzten Stoffmengen stehen in stöchiometrischen Verhältnissen zueinander. Für eine allgemeine Reaktion der Form



$$-\frac{1}{\alpha} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{dc_C}{dt} \quad (6.1)$$

α, β, γ stöchiometrische Koeffizienten

Tabelle 6.1. Reaktionsordnungen und Zeitgesetze

Reaktionsgleichung	Zeitgesetz	Reaktions- ordnung	Integriertes Zeitgesetz	Halbwertszeit $t_{1/2}$
A → Produkte	$-dc_A/dt = k \cdot c_A$	1. Ordnung	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_A^0}{c_A}$	$\frac{\ln 2}{k}$
2 A → Produkte	$-dc_A/dt = k \cdot c_A^2$	2. Ordnung	$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} \right)$	$\frac{1}{k \cdot c_A^0}$
A + B → Produkte $c_A \neq c_B$	$-dc_A/dt = k \cdot c_A \cdot c_B$	2. Ordnung	$k = \frac{2,303}{t(c_A^0 - c_B^0)} \left(\lg \frac{c_B^0}{c_A^0} + \lg \frac{c_A}{c_B} \right)$	
A + B + C → Produkte $c_A = c_B = c_C$	$-dc_A/dt = k \cdot c_A^3$	3. Ordnung	$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{(c_A^0)^2} \right]$	$\frac{3}{2k(c_A^0)^2}$
A + B + C + ... → Produkte $c_A = c_B = c_C = \dots$	$-dc_A/dt = k \cdot c_A^n$	n. Ordnung	$k = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{(c_A^0)^{n-1}} \right]$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)(c_A^0)^{n-1}}$

$c_A, c_B \dots$ Konzentration des Stoffes A, B ... zur Zeit t

$c_A^0, c_B^0 \dots$ Ausgangskonzentration des Stoffes A, B ...

k Geschwindigkeitskonstante

integrierte Zeitgesetze durch Integration, zwischen den Grenzen $c_A^0, c_B^0 \dots$ und $c_A, c_B \dots$ bzw. zwischen $t = 0$ und t

Halbwertszeit $t_{1/2}$ Zeit, in der sich c^0 um die Hälfte verringert hat $\left(c = \frac{c^0}{2} \right)$

Ordnung der Reaktion — Summe der Exponenten der Konzentrationen im Zeitgesetz, z. B.:

$$-dc_A/dt = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n \cdot c_C^p \dots \quad (6.2.)$$

$n = m + n_B + n_C \dots$ Ordnung der Gesamtreaktion

n_A, n_B, n_C Reaktionsordnung (ganze oder gebrochene Zahlen) bezüglich der Stoffe A, B, C ...

Wenn sich die Konzentration eines oder mehrerer Reaktionsteilnehmer praktisch nicht ändert (z. B. großer Überschuß), können diese Konzentrationen in die Konstante k einbezogen werden. Die Reaktion ist dann scheinbar von niedrigerer Ordnung (Pseudoordnung).

Bei konstanter Temperatur ist die *RG* eine Funktion der Konzentration aller in der Reaktionsmischung vorhandenen Stoffe (**Geschwindigkeits- oder Zeitgesetz**). Bei „vollständig“ verlaufenden Reaktionen (Geschwindigkeit der Rückreaktion vernachlässigbar klein) tritt im Zeitgesetz nur die Konzentration der Ausgangsstoffe auf.

Für Reaktionen, die in einem Schritt verlaufen (**Elementarreaktionen**), erhält man gewöhnlich die in Tab. 6.1 gegebenen Zeitgesetze.

Molekularität einer Reaktion

Zahl der Teilchen, die sich an einer Elementarreaktion im Sinne der Stoßtheorie (↗ PCh 6.5.2.) beteiligen (theoretische Größe, nur auf Elementarreaktionen anwendbar). Bei Elementarreaktionen ist die Reaktionsordnung in der Regel gleich der Molekularität der Reaktion.

6.2. Experimentelle Bestimmung der *RG*

Die experimentelle Bestimmung der *RG* erfolgt durch Messung der Konzentrationsänderung eines oder mehrerer Reaktionsteilnehmer in Abhängigkeit von der Zeit.

Chemische Analysenmethoden

Diese müssen schneller verlaufen als der Ablauf der untersuchten Reaktion. Andernfalls muß die Reaktion gestoppt werden, z. B. durch Temperaturniedrigung.

Physikalische Methoden

Zum Beispiel Messung des Druckes (bei Gasreaktionen) bzw. der Leitfähigkeit (bei Elektrolytlösungen ↗ PCh 8.1.1.) oder Anwendung spektralphotometrischer Methoden (↗ PCh 2.2.3.). Die Möglichkeit einer kontinuierlichen und automatischen Registrierung des Reaktionsablaufes ist gegeben.

Relaxationsmethoden

Für sehr *schnelle Reaktionen* (die zu untersuchende Reaktion ist schneller als die Vermischung der Reaktionspartner, z. B. Neutralisationsreaktionen in H_2O) werden vielfach **Relaxationsmethoden** angewendet. Man geht vom Gleichgewichtszustand eines Reaktionssystems aus, der durch die sehr schnelle Änderung eines äußeren Parameters (z. B. Druck oder Temperatur) gestört wird. Die Einstellung des neuen Gleichgewichts ist mit geeigneten Methoden (z. B. Leitfähigkeits- oder Lichtabsorptionsmessungen) zu verfolgen. Die Zeit, in der sich die Annäherung an den Gleichgewichtszustand bis auf den e -ten Teil vollzogen hat, nennt man Relaxationszeit. Aus den Relaxationszeiten können die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion berechnet werden:

1. *Sprungverfahren*: sprunghafte Änderung eines äußeren Parameters;
2. *periodische Verfahren*: periodische Störung des Gleichgewichts, z. B. durch Schallwellen oder hochfrequente Wechselfelder. Ermittlung der Relaxationszeit aus der Frequenz der periodischen Störung, bei der maximale Energieabsorption erfolgt.

Weitere Methoden zur Untersuchung sehr schneller Reaktionen: *NMR*- und *ESR*-Messungen (↗ PCh 1.3.6. u. 1.4.17.), Blitzlichtphotolyse, Neutronenstreuung.

6.3. Ermittlung der Reaktionsordnung

Methode für einfache Reaktionen

In einfachen Fällen wird $\lg c, \frac{1}{c}, \dots, \frac{1}{c^{n-1}}$ gegen t aufgetragen. Man erhält bei Reaktionen 1., 2., ..., n -ter Ordnung eine Gerade. Aus dem Anstieg der Geraden kann k berechnet werden.

Methode für kompliziertere Reaktionen

Halbwertszeitmethode

$t_{1/2}$ wird für verschiedene c^0 gemessen. Für Reaktionen 1. Ordnung ist t unabhängig von c^0 . Für die n -te Ordnung (Tab. 6.1.) ergibt sich:

$$\lg t_{1/2} = \lg \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right] - (n-1) \lg c_A^0 \quad (6.3)$$

$\lg t_{1/2}$ wird gegen $\lg c^0$ aufgetragen. Die Neigung der Geraden $-(n-1)$ ergibt die Reaktionsordnung. Diese Methode kann auch angewendet werden auf ein Zeitgesetz Gl. (6.2), wenn man z. B. c_B und c_C praktisch konstant hält (großer Überschuß). Die **Pseudoordnung** der Reaktion ist n_A . Analog dazu erfolgt die Bestimmung von n_B und n_C .

Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

Für eine Reaktion mit dem Zeitgesetz Gl. (6.2) ist die RG kurz nach Beginn der Reaktion:

$$v_0 = -(dc_A/dt)_0 = k(c_A^0)^{n_A} (c_B^0)^{n_B} (c_C^0)^{n_C} \quad (6.4)$$

In einem 2. Versuch wählt man gleiche c_B^0, c_C^0 und variiert c_A^0 :

$$\ln \frac{v_0''}{v_0'} = n_A \ln \frac{c_A^{0''}}{c_A^{0'}} \quad (6.5)$$

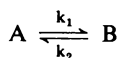
Analog dazu werden n_B und n_C ermittelt.

6.4. Komplexe Reaktionen

Die Mehrzahl der chemischen Reaktionen verläuft nicht in einem einzigen Schritt, sondern über mehrere Stufen: **komplexe Reaktionen**, bestehend aus 2 oder mehreren Elementarreaktionen. Bei komplexen Reaktionen stimmen $n_A, n_B, n_C \dots$ in Gl. (6.2) gewöhnlich nicht mit den stöchiometrischen Koeffizienten überein. Die Reaktionsordnung (empirische Größe) gestattet dann keine Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus.

6.4.1. Umkehrbare Reaktionen

Auch die Rückreaktion läuft bei umkehrbaren Reaktionen mit merklicher Geschwindigkeit ab, z. B.:



Hin- und Rückreaktion seien 1. Ordnung, dann gilt für das Zeitgesetz:

$$-dc_A/dt = k_1 c_A - k_2 c_B = (k_1 + k_2) c_A - k_2 c_A^0 \quad (6.6)$$

(Anfangs liegt nur A vor, deshalb ist $c_B = c_A^0 - c_A$.)

Integriertes Zeitgesetz:

$$\ln \frac{k_1 c_A^0}{(k_1 + k_2) c_A - k_2 c_A^0} = (k_1 + k_2) t \quad (6.7)$$

Im Gleichgewichtszustand ist die *RG* der Hinreaktion gleich der *RG* der Rückreaktion:

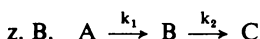
$$-dc_A/dt = k_1 c_A - k_2 c_B = 0 \quad (6.8)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_A} = K_C \quad (6.9)$$

K_C thermodynamische Gleichgewichtskonstante (* PCh 5.1.2.)

6.4.2. Folgereaktionen

Die einzelnen Elementarschritte der komplexen Reaktion laufen nacheinander ab:



Falls die Teilreaktionen 1. Ordnung und ihre *RG* vergleichbar groß sind, gilt:

Zeitgesetz

Integriertes Zeitgesetz

$$dc_A/dt = -k_1 c_A \quad (6.10a) \quad c_A = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (6.11a)$$

$$dc_B/dt = -k_1 c_A - k_2 c_B \quad (6.10b) \quad c_B = c_A^0 \left[\frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] \quad (6.11b)$$

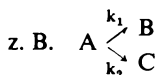
$$dc_C/dt = k_2 c_B \quad (6.10c) \quad c_C = c_A^0 \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad (6.11c)$$

Sehr häufig unterscheiden sich die *RG* der Teilreaktionen beträchtlich. Geschwindigkeitsbestimmend ist dann der langsamste Teilschritt der komplexen Folgereaktion (**limitierende Zwischenreaktion**). Im Zeitgesetz der Gesamtreaktion erscheinen häufig nur die Konzentrationen der Stoffe, die an der Zwischenreaktion beteiligt sind.

Eine wichtige Näherungsmethode zur Berechnung der *RG* auch komplizierter Folgereaktionen stellt die **Methode des quasistationären Zustandes** dar. Dabei nimmt man an, daß die zeitliche Änderung der Konzentration der Zwischenprodukte sehr klein ist gegenüber den Konzentrationsänderungen der Ausgangs- und Endstoffe und in den Zeitgesetzen näherungsweise vernachlässigt werden kann.

6.4.3. Parallelreaktionen (Nebenreaktionen)

Die einzelnen Elementarschritte der komplexen Reaktion laufen nebeneinander ab:



Falls die Teilreaktionen 1. Ordnung sind, gilt:

Zeitgesetz

$$dc_A/dt = -k_1c_A - k_2c_A \quad (6.12a)$$

$$dc_B/dt = k_1c_A \quad (6.12b)$$

$$dc_C/dt = k_2c_A \quad (6.12c)$$

Integriertes Zeitgesetz

$$c_A = c_A^0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (6.13a)$$

$$c_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_A^0 [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (6.13b)$$

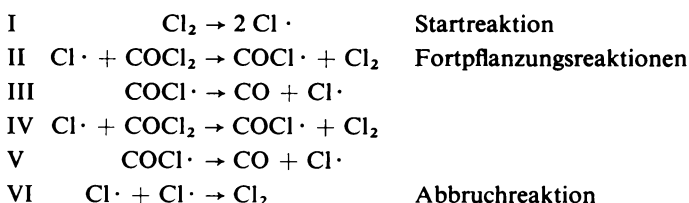
$$c_C = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_A^0 [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (6.13c)$$

Es folgt:

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2} \quad (6.14)$$

6.4.4. Kettenreaktionen

Sie sind ein besonderer Typ der Folgereaktionen, z. B. der Zerfall des COCl_2 in CO und Cl_2 :



Startreaktion Bildung reaktionsfähiger Radikale (Kettenträger).

Fortpflanzungsreaktion Die Kettenträger setzen bei jedem Reaktionsschritt neben dem Endprodukt weitere Kettenträger frei ($\text{Cl} \cdot$, $\text{COCl} \cdot$).

Abbruchreaktion Rekombination der Kettenträger. Die bei der Rekombination frei werdende große Energie würde sofort wieder zur Spaltung führen. Deshalb ist die Rekombination nur bei gleichzeitiger Energieübertragung auf dritte Körper möglich (Dreierstöße oder Wandreaktionen). Kettenabbruch tritt auch mit bestimmten Stoffen auf, die mit den Kettenträgern reagieren (Inhibitoren).

Kettenlänge. Mittlere Zahl der Reaktionsschritte, ausgelöst durch primär entstandene Kettenträger.

Wenn bei den Fortpflanzungsreaktionen mehr als ein Kettenträger entsteht (**Kettenverzweigungen**), kann die Reaktion von einem bestimmten Druck ab explosionsartig ablaufen. Eine besondere Art der Kettenreaktionen sind Polymerisationsreaktionen (↗ PCh 5.2.1.).

6.5. Theorie der Elementarreaktionen

6.5.1. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel): Eine Temperaturerhöhung von 10°C bewirkt die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf annähernd den doppelten Wert. RGT-Regel, Formulierung nach SKRABAL.

Der Quotient aus k_{t+10} und k_t liegt zwischen 1 und 10, mit einer Häufung bei 2 und 3:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2 \text{ bis } 3$$

Es gilt allgemein (ausgenommen Kettenverzweigungs- und verschiedene Enzymreaktionen):

$$k = Ae^{-B/T} \quad (\text{ARRHENIUSsche Gleichung}) \quad (6.15)$$

A, B Konstanten

6.5.2. Stoßtheorie

6.5.2.1. Allgemeines

Nach der Stoßtheorie können nur dann chemische Reaktionen ablaufen, wenn die Moleküle zusammenstoßen. Es sind nur die Stöße derjenigen Moleküle wirksam, bei deren Zusammenstoß die Translationsenergie in Richtung der Verbindungslinie der Molekülmittelpunkte die Aktivierungsenergie E_A überschreitet.

Einteilung der Elementarreaktionen

Zahl der teilnehmenden Moleküle	Bezeichnung der Reaktion
1	monomolekular
2	bimolekular
3	trimolekular

6.5.2.2. Bimolekulare Reaktionen nach der Stoßtheorie

Stoßzahl

Für eine bimolekulare vollständig verlaufende Elementarreaktion in der *Gasphase* $A + B \rightarrow C + D$ beträgt die **Zahl der Zusammenstöße der Moleküle A und B** pro cm^3 und s:

$$Z_{AB} = \left(\frac{8\pi k_B T}{m_r} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 {}^1N_A {}^1N_B \quad (6.16)$$

r_A, r_B	Radien der als starre Kugeln angesehenen Moleküle A und B
${}^1N_A, {}^1N_B$	Zahl der Moleküle A und B pro cm^3 bei der Temperatur T
m_r	reduzierte Masse
k_B	BOLTZMANN-Konstante

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Zahl der Zusammenstöße, bei denen die Translationsenergie größer ist als die Aktivierungsenergie E_A , ist nach Gl. (3.26):

$$Z_{AB(E_A)} = Z_{AB} e^{-E_A/RT} \quad (6.17)$$

Dieser Ausdruck entspricht der *RG*.

Mit der Konzentrationseinheit

c in mol l^{-1} , wegen ${}^1N = \frac{N_L}{1000} c$, ergibt sich für $Z_{AB(E_A)}$:

$$Z_{AB(E_A)} = -\frac{dc_A}{dt} = \left(\frac{8\pi k_B T}{m_r} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 \frac{N_L}{1000} e^{-E_A/RT} c_A c_B \quad (6.18)$$

$$k = \left(\frac{8\pi k_B T}{m_r} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 \frac{N_L}{1000} e^{-E_A/RT} = A e^{-E_A/RT} \quad (6.19)$$

k Geschwindigkeitskonstante

Gl. (6.19) gestattet die Berechnung des **Häufigkeitsfaktors** A , $\nearrow$ Gl. (6.15). Die **experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie** E_A erfolgt über Gl. (6.19). Dabei wird $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen und daraus $E_A = R \tan \alpha$ ermittelt.

Sterischer Faktor

Bei Reaktionen, an denen kompliziertere Moleküle beteiligt sind, findet man meist niedrigere Werte als nach Gl. (6.19) erwartet. Die Berücksichtigung dieser Abweichungen ist durch einen empirischen Korrekturfaktor P (**sterischer Faktor**) möglich:

$$k = P A e^{-E_A/RT} \quad (6.20)$$

Komplizierter gebaute Moleküle müssen bei einem wirksamen Zusammenstoß mit den an der Reaktion beteiligten reagierenden Gruppen einander zugekehrt sein. (Bei relativ einfachen Molekülen P zwischen 1 und 0,1; bei größeren Molekülen bis 10^{-8} .)

Aktivierungsenergie und Reaktionsenergie

Für eine einfache umkehrbare Reaktion gilt Gl. (6.9). Logarithmiert man Gl. (6.9) und differenziert nach der Temperatur, dann ergibt sich wegen Gl. (6.19) und Gl. (5.17):

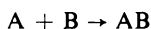
$$E_{A_1} - E_{A_2} = \Delta_R U^0 \quad (6.21)$$

$\Delta_R U^0$ Reaktionsenergie, Differenz der Aktivierungsenergie für die Hin- und Rückreaktion

6.5.2.3. Trimolekulare Reaktionen nach der Stoßtheorie

Trimolekulare Elementarreaktionen im Gaszustand sind sehr selten. Meist erfolgt der Reaktionsablauf über Zweierstöße. Die Zeitdauer eines Zweierstoßes erweist sich als so kurz, daß die Wahrscheinlichkeit für den gleichzeitigen Stoß eines dritten Moleküls verschwindend klein ist. Dreierstöße werden deshalb nur dann verständlich, wenn man die Moleküle nicht mehr als starre Kugeln mit definiertem Radius betrachtet und ferner annimmt, daß ein Stoß praktisch schon dann realisiert ist, wenn sich die drei Moleküle auf einen Mindestabstand genähert haben. Die theoretische Behandlung trimolekularer Reaktionen ist schwierig und nur mit Näherungen möglich. Man findet für trimolekulare Elementarreaktionen ein Zeitgesetz 3. Ordnung.

Trimolekulare Reaktionen treten oft auf, wenn sich aus 2 Atomen A und B das zweiatomige Molekül AB bildet:

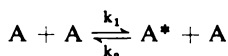


Die bei der Bildung von AB entstehende Energie würde nämlich sofort wieder zur Dissoziation führen, wenn nicht bei der Reaktion ein dritter Partner zugegen wäre, der die überschüssige Energie aufnimmt.

6.5.2.4. Monomolekulare Reaktionen nach der Stoßtheorie

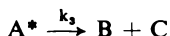
Echte monomolekulare Reaktionen (wie z. B. radioaktive Zerfallsreaktionen) erfolgen ohne Stoßmechanismus in einem *spontanen Zerfall* von reagierenden Molekülen (k temperaturunabhängig).

Bei den als monomolekular angesehenen *chemischen Reaktionen* muß man wegen der Temperaturabhängigkeit von k annehmen, daß nur solche Moleküle zerfallen können, die über die Aktivierungsenergie verfügen. Nach LINDEMANN erfolgt diese Aktivierung durch bimolekulare Stöße:



k_1, k_2 Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung bzw. Desaktivierung

Das aktivierte Molekül A^* zerfällt nach einem echten monomolekularen Vorgang:



Danach ist die Bildungsgeschwindigkeit von A^* :

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A^2 - k_2 c_{A^*} c_A - k_3 c_{A^*} \quad (6.22)$$

Nach den Vorstellungen des quasistationären Zustandes (s. PCh 6.4.2.):

$$\begin{aligned} \frac{dc_{A^*}}{dt} &= 0 \\ c_{A^*} &= \frac{k_1 c_A^2}{k_2 c_A + k_3} \end{aligned} \quad (6.23)$$

Geschwindigkeitsgleichung des eigentlichen Zerfalls:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_3 c_{A^*} = \frac{k_1 k_3 c_A^2}{k_2 c_A + k_3} \quad (6.24)$$

Für *große Konzentrationen* c_A , entsprechend hohem Druck ($k_2 c_A \gg k_3$), ergibt sich praktisch ein Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A \quad (6.25)$$

Bei *geringer Konzentration* c_A , d. h. bei kleinen Drücken ($k_3 \gg k_2 c_A$), folgt ein Zeitgesetz 2. Ordnung:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A^2 \quad (6.26)$$

Das wurde experimentell bestätigt.

6.5.3. Theorie des Übergangszustandes

6.5.3.1. Berechnung der Aktivierungsenergie

Eine vertiefte Vorstellung vom Elementarakt chemischer Reaktionen liefert die Theorie des Übergangszustandes. Hierbei wird angenommen, daß bei Annäherung der reagierenden Moleküle ein fast kontinuierlicher Übergang von einem bestimmten Anfangs- in den Endzustand erfolgt, der über einen charakteristischen **Übergangszustand (aktivierter Komplex)** mit einem Maximum an E_{pot} führt. Die Differenz von E_{pot} des aktivierten Komplexes und der Ausgangsstoffe läßt sich als **Aktivierungsenergie** E_A interpretieren.

Kennt man E_{pot} für sämtliche an der Reaktion beteiligten Atome als Funktion des gegenseitigen Abstandes, dann läßt sich E_A berechnen.

Ermittlung von E_A für die einfache Reaktion $A + BC \rightarrow AB + C$:

Für eine lineare Anordnung der Atome A, B, C läßt sich E_{pot} als Funktion der Kernabstände r_{B-C} und r_{A-B} quantenmechanisch berechnen und in einem **Schichtliniendiagramm** darstellen.

Die Schichtlinien entsprechen Niveaus mit $E_{\text{pot}} = \text{const}$ (Bild 6.1).

Punkt a: Ausgangszustand $A + BC \triangleq$ Minimum von E_{pot} ; bei Annäherung von A an BC wächst E_{pot} wegen Abstoßung der Kerne und Elektronen.

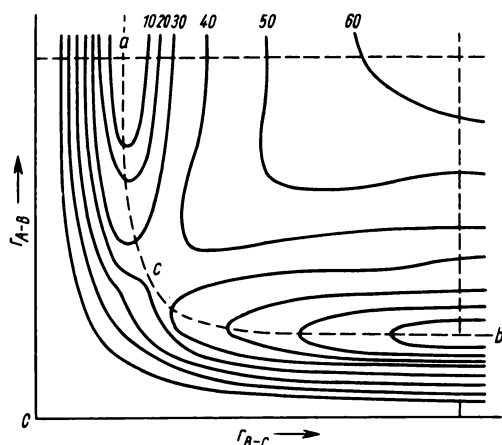


Bild 6.1. Potentielle Energie für eine lineare Anordnung der Atome A, B und C in Abhängigkeit von den Atomabständen r_{A-B} und r_{B-C} (Schichtliniendarstellung)

Punkt c: Aktivierter Komplex $A - B - C \triangleq$ Maximum von E_{pot} .

Punkt b: Endzustand $AB + C \triangleq$ Minimum von E_{pot} .

Der wahrscheinlichste Weg der Reaktion (geringster Energieaufwand) führt längs der gestrichelten Linie (**Reaktionskoordinate**) über den Zustand des aktivierten Komplexes.

E_{pot} in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate zeigt Bild 6.2: Die Energiedifferenz zwischen dem aktivierten Komplex und dem Ausgangszustand $\triangleq$ Aktivierungsenergie E_A (bezogen auf den Schwingungsgrundzustand sowie auf 1 mol).

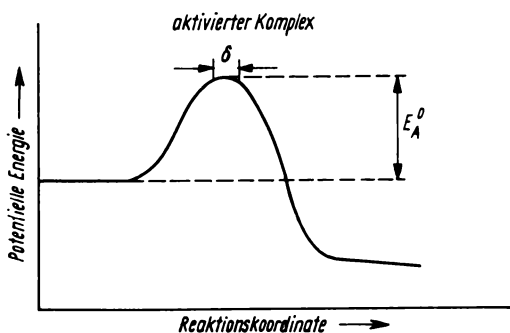


Bild 6.2. Potentielle Energie längs der Reaktionskoordinate

6.5.3.2. Absolutberechnung der RG [Br 811]

Nach der Theorie des Übergangszustandes kann sich zwischen den *Ausgangsprodukten* und dem aktivierten Komplex ein *thermodynamisches Gleichgewicht* einstellen.

Die Geschwindigkeit, mit der sich der aktivierte Komplex in die Endprodukte umwandelt, ist gleich der RG . **Geschwindigkeitskonstante nach der Theorie:**

$$k = \frac{k_B T}{h} K^* \quad (6.27)$$

k_B BOLTZMANN-Konstante

h PLANCKSches Wirkungsquantum

K^* Gleichgewichtskonstante zwischen den Ausgangsstoffen und dem aktivierten Komplex

K^* läßt sich aus der Aktivierungsenergie, den Zustandssummen (s. PCh 3.2.) der Ausgangsstoffe (zugänglich aus spektroskopischen Daten) und einer modifizierten Zustandssumme des aktivierten Komplexes (die meist nur abgeschätzt wird) berechnen.

Man kann K^* wie eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante ausdrücken:

$$-RT \ln K^* = \Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (6.28)$$

Die so definierten Größen stellen die Unterschiede von G , H und S zwischen dem aktivierten Komplex und den Ausgangsstoffen dar (jeweils bezogen auf 1 mol im Standardzustand).

Kombination von Gl. (6.27) und Gl. (6.28) ergibt:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{\Delta H^*/RT} \quad (6.29)$$

$$\Delta H^* \approx E_A^0$$

Ein Vergleich mit Gl. (6.20) zeigt, daß der sterische Faktor P im wesentlichen durch ΔS^* bestimmt wird. Im allgemeinen ist ΔS^* negativ. Je komplizierter die reagierenden Moleküle sind, desto negativer wird ΔS^* , desto kleiner P .

Leistungsfähigkeit der Theorie. Berechnung von E_A und statistische Berechnung der RG -Konstante sind prinzipiell möglich (wenngleich nur mit Näherungen und deshalb nicht sehr genau). Die Theorie liefert eine quantitative Beziehung für den sterischen Faktor P .

6.6. Reaktionen in Lösungen

6.6.1. Allgemeines

Falls bei Reaktionen in flüssiger Phase der Einfluß des Lösungsmittels relativ gering ist, läuft die Reaktion in der Regel nach dem gleichen Reaktionsmechanismus wie im Gaszustand ab. Wenn die Wechselwirkung zwischen den reagierenden Molekülen und dem Lösungsmittel relativ groß ist, können sich Mechanismus und RG in beiden Phasen erheblich unterscheiden und sogar zu verschiedenen Endprodukten führen. Manche Reaktionen laufen überhaupt nur in einer der beiden Phasen ab, z. B. Ionenreaktionen fast nur in Lösung, bevorzugt in polaren Lösungsmitteln.

6.6.2. Ionenreaktionen

Reaktionen zwischen einfachen Ionen verlaufen sehr schnell (E_A sehr gering). Die RG wird im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Andiffusion der Reaktionspartner bestimmt (**diffusionskontrollierte Reaktionen**, z. B. Neutralisation). Reaktionen zwischen komplizierteren Ionen (z. B. Komplexionen), bei denen auch kovalente Bindungen aufgehoben oder neu geknüpft werden, haben eine „normale“ RG und E_A .

Primärer Salzeffekt

Die RG solcher Reaktionen läßt sich durch Zusatz von indifferenten Elektrolyten verändern (**primärer Salzeffekt**).

Für die Ionenreaktion $A + B \rightarrow C + D$ liefert die Theorie des Übergangszustandes die RG -Konstante:

$$\lg k = \lg k_0 + 2 z_A z_B \sqrt{J} \quad (6.30)$$

z_A, z_B Ladungszahlen der Ionen A und B

J Ionenstärke

k_0 RG -Konstante bei unendlicher Verdünnung

Mit wachsendem J (Zugabe eines indifferenten Elektrolyten) wächst die RG bei gleichem Vorzeichen von z_A und z_B . Sie vermindert sich bei verschiedenem Vorzeichen von z_A und z_B . Ist ein Neutralstoff an der Reaktion beteiligt ($z_A z_B = 0$), wird die RG von J nicht beeinflusst.

Sekundärer Salzeffekt

Bei Reaktionen, die durch H^+ - oder OH^- -Ionen katalysiert werden, findet man mitunter den sekundären Salzeffekt. Die zugesetzten Salze ändern den Dissoziationsgrad (s. PCh 5.2.1.) schwacher Säuren oder Basen und damit die Konzentration der katalytisch wirkenden H^+ - oder OH^- -Ionen.

6.7. Chemische Kinetik in heterogenen Systemen

Reaktionen, bei denen die Reaktionspartner in verschiedenen Phasen vorliegen, heißen **heterogene Reaktionen**, z. B. Reaktionen von Feststoffen mit Gasen oder Flüssigkeiten, Reaktionen zwischen verschiedenen Festkörpern oder verschiedenen nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Im allgemeinen besteht eine heterogene Reaktion aus folgenden *Teilschritten*:

1. Transport der Reaktionspartner in die Reaktionszone (Diffusion),
2. eigentliche chemische Reaktion,
3. Abtransport der Endprodukte (Diffusion).

Ist die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes gegenüber den Transportgeschwindigkeiten gering, dann wird sie als langsamster Teilschritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmen.

In den meisten Fällen verläuft der chemische Umsatz schneller als die Diffusion der Reaktionspartner in die Reaktionszone und die Diffusion der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist dann bestimmend für die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges.

Der chemische Umsatz erfolgt in einer dünnen Schicht in unmittelbarer Nähe der Phasengrenzfläche. Diese Schicht ist um so schmäler, je schneller die chemische Reaktion gegenüber den Transportvorgängen abläuft (**Grenzflächenreaktion**), beispielsweise die Reaktion eines Feststoffes mit einem in Lösung befindlichen Stoff (z. B. MgO in verdünnter Salzsäure). Da die chemische Reaktion sehr schnell vonstatten geht, ist die Konzentration der Säure unmittelbar an der Oberfläche des Festkörpers (c_0) sehr gering und steigt innerhalb einer differentiellen Schichtdicke δ linear auf c (Konzentration im Innern der Lösung) an. Die RG wird wegen des schnellen chemischen Umsatzes durch die Diffusion bestimmt, deshalb läßt sich der Vorgang durch das modifizierte 1. Ficksche Gesetz (✓ PCh 6.9.) beschreiben:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{\delta} (c - c_0) \quad (6.31)$$

S Oberfläche
 D Diffusionskoeffizient

Dividiert durch das Volumen v :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta v} (c - c_0) = k(c - c_0) \quad (6.32)$$

$$k = \frac{DS}{\delta v}$$

Formal ist das ein Zeitgesetz 1. Ordnung. Der T -Koeffizient von k liegt niedriger als bei normalen chemischen Reaktionen (bestimmt vom T -Koeffizienten von D). k hängt auch von der Rührgeschwindigkeit ab. Ein wichtiger Typ heterogener Reaktionen ist die heterogene Katalyse (✓ PCh 6.8.3.).

6.8. Katalyse

6.8.1. Allgemeines

Katalyse. Vorgang, bei dem die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch Stoffe (Katalysatoren) verändert wird, die oft in der Bruttogleichung nicht auftreten.

Katalysatoren. Sie können chemische Reaktionen beschleunigen (positive Katalysatoren) oder verzögern (negative Katalysatoren oder Inhibitoren).

Spezifität oder Selektivität des Katalysators. Eigenschaft verschiedener Katalysatoren, von konkurrierenden Parallelreaktionen eine ganz bestimmte zu begünstigen.

Homogene bzw. heterogene Katalyse. Katalysator und Reaktionspartner liegen in der gleichen oder in verschiedenen Phasen vor.

Wirkungsweise eines Katalysators. Die Reaktion wird über einen Mechanismus gelenkt, der mit einer geringeren Aktivierungsenergie und damit erhöhter RG verbunden ist als die unkatalysierte Reaktion. Katalysatoren bilden meistens mit einem der Reaktionspartner eine reaktive Zwischenverbindung, die unter Freisetzung des Katalysators weiterreagiert.

Gewöhnlich ist die katalysierte Reaktion bezüglich der Katalysatorkonzentration 1. Ordnung. Das Prinzip der *Erniedrigung der Aktivierungsenergie* E_A für die genannte Reaktion zeigt Bild 6.3. E_A ist für die beiden Teilschritte der katalysierten Reaktion insgesamt geringer als für die unkatalysierte Reaktion. Katalysatoren können zwar die RG , nicht aber die Gleichgewichtslage der Reaktion verändern.

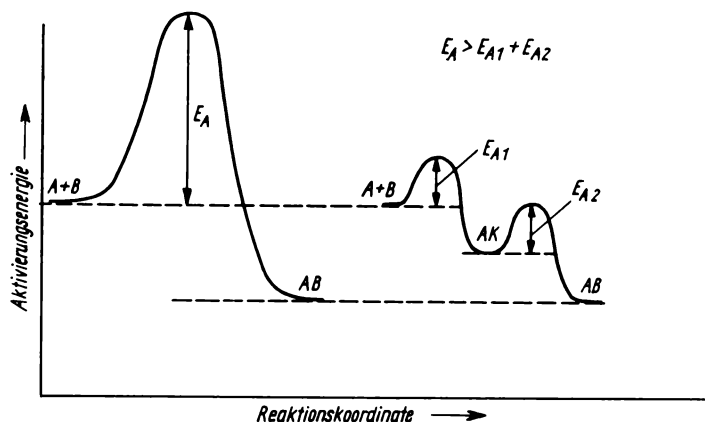


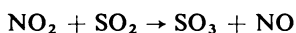
Bild 6.3. Aktivierungsenergie für eine Reaktion ohne und mit Katalysator (schematisch)

Ähnlich wie bei der Kettenreaktion lässt sich durch Zugabe bestimmter Stoffe (**Inhibitoren**) die *RG* von katalytischen Reaktionen herabsetzen (Desaktivierung des Katalysators).

6.8.2. Homogene Katalyse

Katalysator und Reaktionspartner liegen in gleicher Phase (Gas- und Lösungsreaktionen) vor:

z. B. $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ (Zwischenverbindung)



Säure-Base-Katalyse

Sehr verbreitet sind die durch Säuren oder Basen katalysierten Reaktionen in Lösungen.

Prinzip einer Säurekatalyse. Ein Proton wird von einem Katalysator an einen Reaktionsteilnehmer abgegeben. Die entstandene Zwischenverbindung reagiert unter Abgabe eines Protons weiter, wobei sich der Katalysator zurückbildet.

Bei **Basenkatalysatoren** geht umgekehrt ein Proton vom Reaktionspartner auf den Katalysator über.

Bei der **allgemeinen Säurekatalyse** wird die *RG* von der Konzentration des (sauren) Katalysators bestimmt. Bei der **spezifischen Säurekatalyse** hängt die *RG* nicht von der Katalysatorkonzentration, sondern vom *pH*-Wert ab. Analog dazu steht die **allgemeine und spezifische Basenkatalyse** [Br 829].

Autokatalyse

Ein Katalysator bildet sich erst im Verlauf einer Reaktion. Die *RG* wächst zunächst wegen der zunehmenden Bildung des Katalysators auf einen Maximalwert und nimmt dann wieder ab.

6.8.3. Heterogene Katalyse

Sie ist ein besonderer Typ der heterogenen Reaktionen. In der Technik ist vor allem die katalytische Wirkung der Oberfläche bestimmter Festkörper auf Reaktionen in Gasen oder Lösungen wesentlich (**Oberflächen- oder Kontaktkatalyse**).

Wirkungsweise eines solchen Katalysators

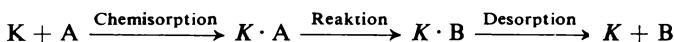
Durch Chemisorption ($\nearrow$ PCh 4.3.2.) eines oder mehrerer Reaktionsteilnehmer an der Oberfläche des Katalysators bilden sich Oberflächenverbindungen. In diesen sind bestimmte Bindungen der adsorbierten Moleküle geschwächt, und die Moleküle selbst werden sehr reaktionsfähig. Ein solcher Reaktionsmechanismus beansprucht meist eine geringere Aktivierungsenergie als die gleiche unkatalysierte homogene Reaktion. Bestimmte Stoffe können sehr fest an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert werden und die Wirksamkeit des Katalysators beeinträchtigen (Kontaktgifte, z. B. H_2S , CO , HCN).

Teilschritte der heterogenen Katalyse:

1. Diffusion (oder Konvektion) der Reaktionspartner an die Katalysatoroberfläche,
2. Adsorption (Chemisorption) der Reaktionspartner an der Oberfläche,
3. chemische Reaktionen der adsorbierten Stoffe,
4. Desorption der Reaktionsprodukte,
5. Abdiffusion (oder Konvektion) der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone.

Die Teilschritte 1, 2 und 5 verlaufen im allgemeinen schnell, so daß in der Regel chemische Reaktion und Desorption (beide Schritte sind nur schwer zu trennen) als langsamste Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend sind.

Die einfache Zerfallsreaktion $\text{A} \rightarrow \text{B}$ als heterogene Katalyse



K Oberflächenkatalysator
 $\text{K} \cdot \text{A}$, $\text{K} \cdot \text{B}$ an K adsorbierte A- und B-Moleküle

Die *RG* der eigentlichen chemischen Reaktion ist der adsorbierten Menge des Stoffes A proportional:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k' \frac{a_{\max} c_A}{b + c_A} \quad (6.33)$$

$a_{\max}$ maximale Oberflächenkonzentration
 k', b temperaturabhängige Konstanten

Für *geringe Konzentrationen* (niedrige Drücke, $b \gg c_A$) folgt aus Gl. (6.33) ein Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k'}{b} a_{\max} c_A = k c_A \quad (6.34)$$

Für *hohe Konzentrationen* (hohe Drücke, $b \ll c_A$) ergibt sich ein Zeitgesetz 0. Ordnung:

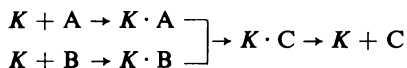
$$-\frac{dc_A}{dt} = k' a_{\max} \quad (6.35)$$

In einem Druckbereich zwischen beiden Grenzfällen erhält man gebrochene Reaktionsordnungen zwischen 0 und 1.

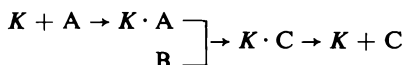
Oberflächenkatalysierte Reaktion des Typs $A + B \rightarrow C$

Es sind folgende Reaktionswege möglich:

1. Beide Reaktionspartner werden chemisch adsorbiert und reagieren im adsorbierten Zustand, dann ist die Adsorption an benachbarten Stellen der Oberfläche wichtig:



2. Nur ein Partner wird adsorbiert und reagiert mit dem Partner aus der Gasphase:



In der Regel ist der 1. Fall verwirklicht.

Viele oberflächenkatalysierte Reaktionen können auch (und zwar gleichzeitig) als homogene Gasreaktionen ablaufen. Bei höheren Temperaturen überwiegt die unkatalysierte homogene Reaktion, bei tiefen Temperaturen die Oberflächenreaktion. Nach ihrer Wirkungsweise gibt es zwei große Gruppen von Oberflächenreaktionen: Reaktionen nach dem Säure-Base-Mechanismus und nach dem Redoxmechanismus [Br 842, 844].

In der Technik liegen meist keine reinen Stoffe als Katalysatoren vor. Es erfolgt vielfach Einbettung in eine größere Menge bestimmter Substanzen (Trägersubstanzen). Dadurch ergeben sich Vergrößerung der Oberfläche und Verhinderung der Rekristallisation sowie Sinterung des Katalysators (strukturelle Verstärkung). Geringe Zusätze einiger Stoffe (oft Trägersubstanzen) können unmittelbar die katalytische Wirksamkeit des Katalysators erhöhen (synergetische Verstärkung).

Biologisch wirksame Katalysatoren sind **Enzyme** oder **Fermente** (meist in kolloider Form). Sie bestehen aus einer Trägersubstanz (meist größere eiweißartige Körper) und der eigentlich wirksamen Gruppe (prothetische Gruppe). Die Träger erhöhen in den meisten Fällen auch die Aktivität der prothetischen Gruppe. Einzigartig ist die Spezifität der Enzyme.

6.9. Diffusion

Allgemeines

Wenn 2 Phasen (gasförmig, flüssig oder fest), die einen Stoff in unterschiedlicher Konzentration enthalten, aneinander grenzen, so tritt auf Grund der unterschiedlichen chemischen Potentiale ein *Streben nach Konzentrationsausgleich* auf. Falls die Konvektion ausgeschaltet wird, kommt der Konzentrationsausgleich durch Diffusion, die auf der BROWNSchen Molekularbewegung (/ PCh 4.1.2.2.) beruht, zustande.

1. Ficksches Gesetz

Unter stationären Bedingungen, d. h. bei konstantem Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx}$ in x -Richtung, gilt das

1. Ficksche Gesetz:

$$-\frac{dn}{dt} = DA \frac{dc}{dx} \quad (6.36)$$

$\frac{dn}{dt}$ Molzahl, die in der Zeiteinheit durch die Fläche A diffundiert (da n abnimmt, ist $\frac{dn}{dt}$ negativ)

D Diffusionskoeffizient

Für kugelförmige diffundierende Teilchen:

$$D = \frac{RT}{6\pi N_L \eta r} \quad (6.37)$$

R	allgemeine Gaskonstante
N_L	LOSCHMIDT-Konstante
η	Viskosität des Lösungsmittels
r	Radius der diffundierenden Teilchen

Temperaturabhängigkeit von D

Bei Diffusion in Lösungen: Gl. (6.37);

bei Diffusion in fester Phase: eine Gl. (6.15) analoge Beziehung.

2. Ficksches Gesetz

Falls $\frac{dc}{dx}$ örtlich und zeitlich nicht konstant ist, tritt anstelle von Gl. (6.36) das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (6.38)$$

$\frac{dc}{dt}$ Konzentrationsänderung in der Zeiteinheit

Diese partielle Differentialgleichung 2. Ordnung liefert nur dann bestimmte Lösungen, wenn die Anfangs- bzw. Randbedingungen des Diffusionsvorganges berücksichtigt werden.

6.10. Reaktionsmechanismen

Sie beschreiben den molekularen Ablauf einer chemischen Umsetzung, d. h. die Darstellung des Verhaltens aller an der chemischen Reaktion beteiligten Atome (Gesamtheit der Reaktionsstufen).

1. Einteilung nach dem Reaktionsweg

Additionsreaktionen

Die Reaktionsprodukte entstehen durch Addition bestimmter Atome oder Atomgruppen.

Beispiele

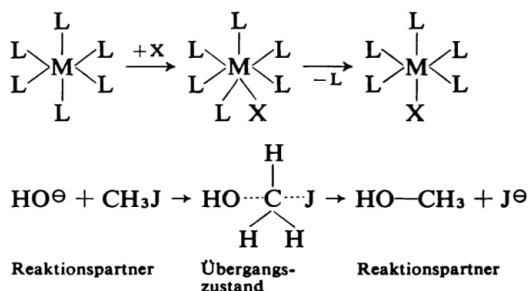
Hydratisierung von Olefinen, Addition von Halogenwasserstoff an Doppelbindungen, Addition von Halogenen oder Halogensauerstoffsäuren an ungesättigte Verbindungen, nucleophile Additionen an C=C-Bindungen, Addition an konjugierte Polyolefine, *cis*-Addition an die C=C-Bindung, DIELS-ALDER-Reaktion und 1.3-dipolare Addition, Addition an die C=O-Doppelbindung, Hydridübertragung.

Eliminierungsreaktionen

Die Reaktionsprodukte entstehen durch Abspaltung (Eliminierung) bestimmter Atome oder Atomgruppen. Eine weitere Klassifizierung erfolgt entsprechend ihrer Molekularität (nach C. K. INGOLD).

S_N2-Mechanismus**Bimolekulare nucleophile Substitution**

Die Bindung der eintretenden Atomgruppen wird geknüpft, bevor die austretende Atomgruppe verdrängt ist.
Die Zwischenstufe hat eine erhöhte Koordinationszahl:

**S_Ni-Mechanismus****Innere nucleophile Substitution**

Diese nucleophile Substitution verläuft bei Erhaltung der Konfiguration über einen cyclischen Übergangszustand.

S_E1-Mechanismus**Monomolekulare elektrophile Substitution.****S_E2-Mechanismus****Bimolekulare elektrophile Substitution.****2. Einteilung nach den reagierenden Atomen oder Atomgruppen bzw. Einheiten****Heterolytische (polare, ionische) Reaktionen**

Bei der Bindungsbildung und -spaltung werden Elektronen paarweise übertragen, d. h., beide ehemals bindende Elektronen verbleiben bei einem der Reaktanten.

Homolytische (radikalische) Reaktionen

Die Reaktionen erfolgen unter homolytischer Spaltung der Bindung, d. h., jeder der beiden Reaktanten behält ein ehemals bindendes Elektron (Bildung eines freien Radikals).

Molekülreaktionen [ABC 2 898].**7. Photochemie und Chemilumineszenz**

Die Photochemie befaßt sich mit chemischen Reaktionen, die durch Lichtstrahlung (sichtbares oder UV-Licht, etwa 200 bis 700 nm) ausgelöst oder beeinflusst werden. Den umgekehrten Fall, die Erzeugung von Lichtstrahlung durch chemische Reaktionen, bezeichnet man als Chemilumineszenz.

7.1. Photochemische Prozesse**Allgemeines**

Licht kann die *RG* erhöhen, indem es die Reaktion über einen Reaktionsmechanismus mit geringerer Aktivierungsenergie lenkt (**photoaktivierte Reaktion**) oder das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt, indem die Lichtenergie als chemische Energie in Form von freier Energie gespeichert wird (**photosynthetische Reaktion**).

Damit Licht photochemisch wirksam werden kann, muß es von den Atomen oder Molekülen absorbiert werden (*Primärreaktion*). Falls die Energie der Strahlung genügend groß ist, gehen die Atome oder Moleküle dabei in einen energiereichen, angeregten Zustand über. Die durch die Lichtabsorption primär gebildeten angeregten Teilchen unterliegen je nach Bedingungen den verschiedensten Folgeprozessen (*Sekundärreaktionen*).

Äquivalenzgesetz und Quantenausbeute

Strahlung kann nur in Form von Quanten der Energie $E = h\nu$ absorbiert werden. Kurzwelliges Licht ist wegen seiner höheren Energie im allgemeinen photochemisch wirksamer als langwelliges. Nach dem **Stark-Einsteinschen Äquivalenzgesetz** bewirkt ein absorbiertes Photon die photochemische Anregung eines Moleküls. Zur Aktivierung eines Mols im Primärprozeß ist die Energie von $N_L h\nu$ ($\cong 1$ photochemisches Äquivalent) notwendig.

Quantenausbeute φ einer Reaktion. Sie ist das Verhältnis aus der Zahl der in einer photochemischen Reaktion umgesetzten Teilchen zur Zahl der absorbierten Photonen. φ sollte im Idealfall 1 sein, experimentell weicht φ mitunter erheblich von 1 ab (Werte zwischen 10^{-3} und 10^6). φ ist auch von Lichtwellenlänge, Temperatur und Lichtintensität abhängig.

$\varphi < 1$: Ein Teil der angeregten Teilchen verliert die absorbierte Energie in Folgeprozessen, oder die Folgereaktionen führen zur Rekombination der Produkte der Primärreaktion.

$\varphi > 1$: bei Kettenreaktionen, die durch photoaktivierte Moleküle ausgelöst werden.

Nur wenn alle im Primärprozeß gebildeten angeregten Teilchen in gleicher Weise weiterreagieren und auch keine Rückbildung der Ausgangsstoffe erfolgt, ist $\varphi = 1$.

Bei Kenntnis von φ einer chemischen Reaktion kann der chemische Umsatz zur Messung von Lichtmengen oder Strahlungsintensitäten dienen (**Aktinometrie**).

Sekundärprozesse

Die auf die Primärreaktion folgenden Sekundärprozesse können physikalischer oder chemischer Natur sein.

Physikalische Folgeprozesse

1. Fluoreszenz

Angeregte Zustände gehen in ungefähr 10^{-8} s in den Grundzustand über. Dieser Übergang kann direkt erfolgen. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist dann gleich derjenigen der absorbierten Strahlung (Resonanzfluoreszenz). Der Übergang in den Grundzustand kann auch über verschiedene Zwischenniveaus verlaufen. In diesem Fall ist die Wellenlänge der emittierten Fluoreszenzstrahlung kleiner als die der absorbierten.

2. Umwandlung der Anregungsenergie in thermische Energie

Durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen kann die Anregungsenergie auf andere Moleküle als kinetische Energie verteilt werden. Das Medium erfährt dabei eine Temperaturerhöhung.

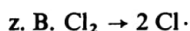
3. Sensibilisierung

Angeregte Teilchen können bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen einen Teil der Anregungsenergie an diese abgeben und sie dadurch photochemisch aktivieren oder „sensibilisieren“. Diese sensibilisierten Teilchen werden dann in einem Spektralgebiet reaktionsfähig, in dem sie selbst nicht absorbieren.

Chemische Folgeprozesse

1. Zerfallsreaktionen

Bei der Mehrzahl der photochemischen Reaktionen zerfallen die angeregten Moleküle in freie Atome oder Radikale:



2. Isomerisierung

Die angeregten Moleküle gehen in isomere Formen über, z. B. photochemische Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure (/ OCh 13.1.).

3. Reaktion mit nicht angeregten Molekülen

Die angeregten Moleküle reagieren mit nicht angeregten Molekülen weiter:



An die genannten ersten Folgereaktionen können sich weitere chemische Reaktionen anschließen.

Wichtige photochemische Reaktionen sind der **photographische Prozeß** und die **photochemische Assimilation** der Pflanzen.

Durch Lichteinwirkung werden bestimmte Reaktionen möglich, die normalerweise nicht zugänglich sind.

Reaktionen, die unter dem Einfluß von γ -Strahlen (/ PCh 1.3.2.) ablaufen, gehören ins Gebiet der **Strahlenchemie**.

7.2. Chemilumineszenz

Bei chemischen Reaktionen freiwerdende Energien können ganz oder teilweise in elektromagnetische Strahlung umgewandelt werden, z. B. Oxydation des weißen Phosphors an der Luft.

Die Strahlung kann dabei von den reagierenden Teilchen, aber auch von Zwischenprodukten und Endstoffen emittiert werden, und zwar im Gegensatz zur Temperaturstrahlung weit unterhalb der Glühtemperatur.

Quantenausbeute der Chemilumineszenz. Quotient aus der Zahl der emittierten Quanten und der Zahl der angeregten Moleküle (meist sehr kleine Werte).

Bei der **sensibilisierten Chemilumineszenz** werden Teilchen, die sich selbst nicht an der chemischen Reaktion beteiligen, von Reaktionsteilnehmern zum Leuchten angeregt.

8. Elektrochemie

8.1. Eigenschaften der Elektrolyte

8.1.1. Leitfähigkeit der Elektrolyte

Allgemeine Gesetze

Ohmsches Gesetz:

$$I = \frac{U}{R} \quad (8.1)$$

I Stromstärke
 U Spannung
 R Widerstand

Spezifischer Widerstand:

$$\varrho = \frac{AR}{r} \quad (8.2)$$

A Fläche
 r Abstand

Leitfähigkeit:

$$L = \frac{1}{R} \quad (8.3)$$

Spezifische Leitfähigkeit:

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} = \frac{r}{AR} \quad (8.4)$$

Die Messung des Widerstandes erfolgt mit Hilfe der WHEATSTONESchen Brücke [Br 571].
 Zur Messung des Widerstandes von Elektrolytlösungen dienen Meßzellen mit 2 Elektroden.
 Widerstandskapazität der Meßzelle:

$$K = \frac{r}{A} \quad (8.5)$$

K wird gewöhnlich durch Messung von R an Elektrolyten mit bekanntem κ nach Gl. (8.4) ermittelt.

Leitfähigkeit der Elektrolyte

Sie beruht auf der Existenz von positiven Ionen (**Kationen** K , die zur negativ geladenen Kathode wandern) und negativen Ionen (**Anionen** A , die zur positiv geladenen Anode wandern).

Elektrolytlösungen sind also **Ionenleiter**.

Die Voraussetzung der Leitfähigkeit ist die **Dissoziation der Elektrolyte**:



Aus der **Bedingung der Elektroneutralität**, die bei Elektrolytlösungen immer erfüllt ist, folgt:

$$\nu_- z_- = \nu_+ z_+ = n_e \quad (8.7)$$

n_e elektrochemische Wertigkeit

Einteilung der Elektrolyte nach der Zahl der aus einem Molekül entstehenden Ionen und deren Wertigkeiten:

$\nu_+ + \nu_-$	z_+	z_-	n_e	Bezeichnung	Beispiel
2	1	1	1	binär, 1-1-wertig	NaCl
2	2	2	2	binär, 2-2-wertig	MgSO ₄
3	1	2	2	ternär, 2-1-wertig	CaCl ₂
4	1	3	3	quarternär, 3-1-wertig	FeCl ₃

Die **Anziehungskraft** F eines **elektrischen Feldes** der Feldstärke E auf Ionen ergibt sich zu:

$$F_+ = z_+ e_0 E \quad (8.8a)$$

$$F_- = z_- e_0 E \quad (8.8b)$$

e_0 elektrische Elementarladung

Die **Reibungskraft** F_R , vom Medium der Viskosität η auf Ionen mit dem Radius r ausgeübt, ist nach dem Gesetz von STOKES:

$$F_{R+} = 6\pi\eta r_+ v_+ \quad (8.9a)$$

$$F_{R-} = 6\pi\eta r_- v_- \quad (8.9b)$$

Ionen erreichen eine konstante Geschwindigkeit v , wenn

$$F = F_R:$$

$$v_+ = \frac{z_+ e_0 E}{6\pi\eta r_+} \quad (8.10a)$$

$$v_- = \frac{z_- e_0 E}{6\pi\eta r_-} \quad (8.10b)$$

Ionenwanderungsgeschwindigkeit (Wanderungsfähigkeit):

$$w_+ = \frac{v_+}{E} = \frac{z_+ e_0}{6\pi\eta r_+} \quad (8.11a)$$

$$w_- = \frac{v_-}{E} = \frac{z_- e_0}{6\pi\eta r_-} \quad (8.11b)$$

Ionenbeweglichkeit (Ionenleitvermögen):

$$\Lambda_+ = F w_+ \quad (8.12a)$$

$$\Lambda_- = F w_- \quad (8.12b)$$

F FARADAY-Konstante

Äquivalentleitfähigkeit Λ . Leitfähigkeit von einem Äquivalent eines gelösten Elektrolyten bei einem Elektrodenabstand 1 cm:

$$\Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{cn_e} \quad (8.13)$$

Molare Leitfähigkeit:

$$\Lambda_m = n_e \Lambda \quad (8.14)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit setzt sich aus den Ionenbeweglichkeiten zusammen. Bei unendlicher Verdünnung ist das **Kohlrausch-Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung** gültig:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_{\infty+} + \Lambda_{\infty-} \quad (8.15)$$

Überföhrungszahlen

Ionenbeweglichkeiten können nicht allein aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnen werden, da an der Leitfähigkeit Anionen und Kationen gleichzeitig beteiligt sind. Die Anteile der einzelnen Ionenarten an der Äquivalentleitfähigkeit sind gewöhnlich nicht gleich und werden durch die **Überföhrungszahlen** t angegeben.

Für binäre Elektrolyte:

$$t_+ = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda} \quad (8.16a)$$

$$t_- = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda} \quad (8.16b)$$

Messung der Überföhrungszahlen:

1. Die direkte Ermittlung der Geschwindigkeit gefärbter Ionen im elektrischen Feld erfolgt nach NERNST und die Berechnung von w_+ bzw. w_- nach Gl. (8.11) sowie von Λ_+ bzw. Λ_- nach Gl. (8.12).
2. Die Verbesserung dieser Methode und ihre Anwendung auf farblose Ionen wird durch das Verfahren von MCINNES und SMITH [Br 586 bis 588] erreicht.
3. Die Messung nach HITTORF durch Elektrolyse von gelösten Elektrolyten führt man in Elektrolysegefäßen durch, die in einen Anodenraum, Kathodenraum und einen Mittelraum unterteilt sind. Nach Beendigung der Elektrolyse erfolgen die Messung der Konzentrationsänderung im Anodenraum Δc_A sowie Kathodenraum Δc_K und die Berechnung der Überföhrungszahlen:

$$t_+^H = \frac{\Delta c_A}{\Delta c_A + \Delta c_K} \quad (8.17a)$$

$$t_-^H = \frac{\Delta c_K}{\Delta c_A + \Delta c_K} \quad (8.17b)$$

t_+^H, t_-^H sind von Temperatur und Konzentration abhängig.

Die **Hittorfschen Überföhrungszahlen** t_+^H und t_-^H unterscheiden sich wegen der Solvation der Ionen (s. PCh 8.1.2.) von den **wahren Überföhrungszahlen** t_+^w und t_-^w :

$$t_+^w = t_+^H + Zy \quad (8.18a)$$

$$t_-^w = t_-^H - Zy \quad (8.18b)$$

Z Änderung der Molzahl des Wassers im Kathodenraum, nach Einwirkung von 1 F Ladung
 y Zahl der Äquivalente des Elektrolyten/Molzahl des Wassers

t_+^w bzw. t_-^w und t_+^H bzw. t_-^H unterscheiden sich bei höheren Konzentrationen bis zu etwa 10%. Die Unterschiede nehmen mit steigender Temperatur und steigender Verdünnung ab.

Experimentelle Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten

Messung der Überföhrungszahlen, Messung von κ und Berechnung von Λ nach Gl. (8.13) sowie Berechnung von Λ_+ und Λ_- nach Gl. (8.16).

Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Viskosität und dem Ionenradius

Aus Gl. (8.10), (8.11) und (8.12) folgt:

$$\Lambda_+ = \frac{Fz_+e_0}{6\pi\eta r_+} \quad (8.19a)$$

$$\Lambda_- = \frac{Fz_-e_0}{6\pi\eta r_-} \quad (8.19b)$$

Nach Gl. (8.15) ergibt sich:

$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{\infty+} + \Lambda_{\infty-} \sim \frac{1}{\eta} \quad (8.20)$$

WALDEN fand empirisch eine entsprechende Beziehung (**Waldensche Regel**):

$$\Lambda_{\infty} \eta = \text{const} \quad (8.21)$$

Unter der Voraussetzung, daß sich durch Solvatation die Ionenradien nicht verändern, ergibt sich in Gl. (8.21) für verschiedene Lösungsmittel die gleiche Konstante. Das gestattet, die Abhängigkeit von Λ_{∞} von der Viskosität zu berechnen.

Vergleicht man Gl. (8.19) für Ionen mit unterschiedlichem Radius r , dann ist in einem gegebenen Lösungsmittel Λ_+ bzw. Λ_- umgekehrt proportional zu r_+ bzw. r_- . Dieser Zusammenhang wurde in vielen Fällen experimentell bestätigt. Besonders bei anorganischen Ionen mit kleinem Radius ergeben sich jedoch starke Abweichungen. Setzt man in Gl. (8.19) effektive Ionenradien ein, die das Solvatvolumen (s. PCh 8.1.2.) mit berücksichtigen, eliminieren sich die Abweichungen. H^+ und OH^- haben in Wasser extrem große Beweglichkeiten. Die Wanderung kommt durch eine Art Kettenreaktion zustande, indem die beiden Ionenarten mit Wassermolekülen im dynamischen Gleichgewicht H_3O^+ bzw. H_3O_2^- auf- und abbauen.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Elektrolyte von der Temperatur

$$\frac{d\Lambda}{dT} > 0 \quad (8.22)$$

In geringen Temperaturintervallen ist die Änderung von Λ der Temperatur proportional:

$$\Lambda_T = \Lambda_{ZT} \{1 + \text{const} (T - ZT)\} \quad (8.23)$$

ZT Zimmertemperatur

Leitfähigkeit von Schmelzen und festen Elektrolyten

Die Schmelzen vieler Salze, Säuren und Basen verhalten sich als Elektrolyte, falls sie zumindest teilweise dissoziiert sind. In manchen Fällen ist das Produkt $\Lambda \eta$ temperaturunabhängig (z. B. bei NaNO_3). Die Zunahme von Λ mit steigender Temperatur wird durch Abnahme von η kompensiert. In anderen Fällen erhöht sich mit steigender Temperatur der Dissoziationsgrad, $\Lambda \eta$ ist dann nicht temperaturunabhängig.

Echte Elektrolyte. Stoffe, die in Ionengittern (s. PCh 4.1.3.1.) kristallisieren.

Potentielle Elektrolyte. Stoffe, die in Molekülgittern (s. PCh 4.1.3.1.) kristallisieren (gewöhnlich nur in Lösungen merklich dissoziiert).

Echte Elektrolyte zeigen oft auch im festen Zustand merkliche Leitfähigkeit, die infolge der Auflockerung der Struktur mit steigender Temperatur zunimmt. Sind 2 Ionenarten mit sehr unterschiedlichem Ionenradius vorhanden, so besorgen bei tieferen Temperaturen die kleineren Ionen praktisch den gesamten Ladungstransport. Die Überföhrungszahl dieser Ionenart ist 1.

Zum Beispiel: $\text{AgJ} \quad t_{\text{Ag}^+} = 1 \quad t_{\text{J}^-} = 0$

Messung der Überföhrungszahlen fester Stoffe nach Tubandt

3 Kristalle oder Preßkörper werden hintereinander geschaltet und zwischen 2 Elektroden gebracht. Aus der Masseveränderung der beiden äußeren Körper können infolge des Stromflusses, ähnlich wie bei der HITTORFSchen Methode, die Überföhrungszahlen ermittelt werden.

8.1.2. Auflösung der Elektrolyte und Solvation

Die Ionengitter echter Elektrolyte haben große Werte der Gitterenergie $\Delta_G U$ (↗ PCh 2.1.1.), die bei der Auflösung überwunden werden müssen. Die Lösungswärmen $\Delta_L U$ (↗ PCh 4.2.3.2.) tragen meist nur unwesentlich dazu bei. Sie können positives und negatives Vorzeichen haben und sind in manchen Fällen annähernd Null.

Solvatationsenergie

Den größten Beitrag zur Überwindung der Gitterenergien leisten die **Solvatationsenergien** $\Delta_{\text{solv}} U$:

$$\Delta_G U = \Delta_L U + \Delta_{\text{solv}} U \quad (8.24)$$

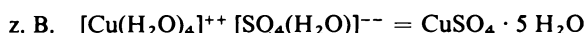
Ursache der Solvatationsenergien

Die Ionen treten mit den Lösungsmittelmolekülen in Wechselwirkung. Haben die Lösungsmittelmoleküle permanente elektrische Dipolmomente, so treten Ionen-Dipol-Wechselwirkungsenergien (↗ PCh 2.3.2.) auf. Für die Wechselwirkung mit Wasser ergibt sich ein Wert von etwa 10 bis 30 kcal mol⁻¹, wenn ein Molekül Wasser mit jedem Ion in Wechselwirkung tritt. Es bilden sich Hüllen (innere oder „chemische“ **Solvathülle**) aus etwa 2 bis 15 (Solvatationszahl, speziell bei Wasser – Hydratationszahl) relativ fest gebundenen Solvatmolekülen. Weitere Solvatmoleküle sind in äußeren („physikalischen“ **Solvathüllen**) relativ locker gebunden. Die innere Solvathülle wird bei der Ionenwanderung mitgeführt, die äußere dagegen weitgehend abgestreift.

Neben der Ionen-Dipol-Wechselwirkung treten vor allem bei dipolfreien Lösungsmitteln Wechselwirkungsenergien zwischen Ionen und induzierten Dipolen (↗ PCh 2.3.2.) sowie Dispersionswechselwirkungsenergien (↗ PCh 2.3.2.) in Erscheinung, die ebenfalls zur Solvation beitragen. Die Energiebeträge sind jedoch geringer als bei der Ionen-Dipol-Wechselwirkung. Unterschiedliche Ionenarten haben meist unterschiedliche Solvatationszahlen und folglich unterschiedliche Solvatationsenergien.

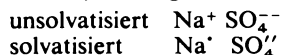
Solvate

Kristallisierte Elektrolyte können **Solvathüllen in stöchiometrischen Zusammensetzungen** aufbauen:



Derartige Solvate sind bereits als Komplexverbindungen aufzufassen.

Um die Solvation anzudeuten, wird die Zahl der Ladungen von positiven Ionen durch Punkte, von negativen Ionen durch senkrechte Striche bezeichnet, z. B.:



Bestimmung der Solvatationszahlen

1. Nach dem STOKESSchen Gesetz (Gl. 8.9) durch Einsetzen der experimentell bestimmten Ionenbeweglichkeiten und Ermittlung der effektiven Ionenradien, die dann mit den aus der Röntgenbeugung (↗ PCh 2.2.1. u. 4.1.3.1.) bestimmten wahren Ionenradien verglichen werden;
2. durch Vergleich der HITTORFSchen mit den wahren Überführungszahlen (↗ PCh 8.1.1.);
3. aus Werten der Solvatationsentropie;
4. durch Vergleich der Gitterenergie mit der molaren Wechselwirkungsenergie von einem Ion mit einem Dipolmolekül.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Solvatationsenergie

Bei $\Delta_G U \approx \Delta_{\text{solv}} U$ löst sich der Elektrolyt meist in Form von Ionen; z. B. viele Salze, Säuren, Basen in Wasser.

Bei $\Delta_s U \approx \Delta_{\text{soln}} U$ löst sich der Elektrolyt in undissoziierter Form; z. B. einige Salze in Wasser (FeF_3 , HgCl_2), Salze, Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungsmitteln (HCl in Benzol).

Bei $\Delta_s U \gg \Delta_{\text{soln}} U$ ist der Elektrolyt weitgehend unlöslich; z. B. anorganische Salze in Wasser (BaSO_4) und vor allem in nichtwässrigen Lösungsmitteln (CaCl_2 in Benzol).

8.1.3. Schwache und starke Elektrolyte

Die Äquivalentleitfähigkeit ist im allgemeinen konzentrationsabhängig:

$$\Lambda = \Lambda_\infty \alpha f_A \quad (8.25)$$

α Dissoziationsgrad († PCh 5.2.1.)

f_A Leitfähigkeitskoeffizient, ein Maß für die interionische Wechselwirkung († PCh 8.1.3.2.)

8.1.3.1. Schwache Elektrolyte

Allgemeines über die Dissoziation

Elektrolyte, bei denen $\alpha \neq 1$, $f_A = 1$, sind schwache Elektrolyte. Mit guter Näherung gilt:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha \quad (8.26)$$

Für binäre Elektrolyte ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz**:

$$K_c = \frac{c_K \cdot c_{A'}}{c_{KA}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)} c \quad (8.27)$$

c Gesamtkonzentration des Elektrolyten

K_c scheinbare Dissoziationskonstante, konzentrationsabhängig

Gl. (8.27) wird bei nicht zu hohen Konzentrationen von schwachen, jedoch nicht von starken Elektrolyten erfüllt.

Aus Gl. (8.27) folgt näherungsweise eine Beziehung für die **Konzentrationsabhängigkeit von Λ** :

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \text{const } c \quad (8.28)$$

Zur genaueren Beschreibung schwacher Elektrolyte müssen in das *MWG* Gl. (8.27) die Aktivitäten statt der Konzentrationen eingesetzt werden:

$$K_D = \frac{a_K \cdot a_{A'}}{a_{KA}} \quad (8.29)$$

K_D Dissoziationskonstante, konzentrationsunabhängig

Für Säuren gilt:

$$K_a = \frac{a_H \cdot a_{A'}}{a_{HA}} \quad (8.30a)$$

Für Basen gilt:

$$K_b = \frac{a_K \cdot a_{OH'}}{a_{KOH}} \quad (8.30b)$$

Statt K_a bzw. K_b wird häufig als Maß für die Acidität pK_a bzw. für die Basizität pK_b angegeben:

$$pK_a = -\lg K_a \quad (8.31 \text{ a})$$

$$pK_b = -\lg K_b \quad (8.31 \text{ b})$$

Dissoziation des Wassers

$$K = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{c_{H^+} c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \cdot \frac{f_{H^+} f_{OH^-}}{f_{H_2O}} \quad (8.32)$$

Die Aktivitätskoeffizienten können näherungsweise gleich eins gesetzt werden, und c_{H_2O} ist praktisch konstant. Daraus folgt das *Ionenprodukt des Wassers*:

$$K_I = c_{H^+} c_{OH^-} = K_{c_{H_2O}} \quad (8.33)$$

Bei 22 °C gilt $K_I = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, d. h. $c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

pH-Wert

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (8.34)$$

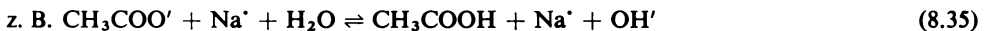
Der pH-Wert dient allgemein zur Angabe der Acidität wäßriger Lösungen. Zur Messung des pH-Wertes / PCh 8.2.2.

Dissoziations-Spannungseffekt

Unter Einwirkung sehr hoher Feldstärken ($> 10^5 \text{ V/cm}$) steigt der Dissoziationsgrad schwacher Elektrolyte.

Hydrolyse von Salzen

Salze schwacher Säuren oder schwacher Basen reagieren in wäßrigen Lösungen nicht neutral, sondern basisch bzw. sauer, da die Ionen des betreffenden schwachen Elektrolyten mit dem undissoziierten Elektrolyten im Gleichgewicht stehen:



Nach dem *MWG* gilt näherungsweise:

$$K \cdot c_{H_2O} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} c_{OH^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = K_{Hyd} \quad (\text{Hydrolysenkonstante}) \quad (8.36)$$

Hydrolysegrad:

$$\gamma = \frac{\text{Konzentration des hydrolysierten Anteils}}{\text{Gesamtkonzentration}} \quad (8.37)$$

Für binäre Elektrolyte ergibt sich:

$$K_{Hyd} = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma} c \quad (8.38)$$

Bei genaueren Untersuchungen sind in Gl. (8.36) bis (8.38) statt der Konzentrationen die Aktivitäten einzusetzen.

Pufferlösungen

Setzt man einer Lösung einer schwachen Säure HA ein Salz zu, das das gleiche Anion A enthält, so wird durch die Vergrößerung der Konzentration $c_{A'}$ die Dissoziation der Säure zurückgedrängt, d. h., die Acidität wird abgestumpft. Für die Dissoziation der Säure gilt:

$$K_c = \frac{c_H \cdot c_{A'}}{c_{HA}} \quad (8.39)$$

Bei weiterem Säure- oder Basenzusatz wird die Änderung von c_H im wesentlichen durch eine Änderung des Dissoziationsgrades kompensiert, der pH-Wert bleibt praktisch konstant. Puffergemische mit annähernd konstantem pH-Wert kann man auch aus schwachen Basen und entsprechenden Salzen herstellen. Durch Umstellen und Logarithmieren aus Gl. (8.39) folgt die HENDERSON-HASSELBACHSche Gleichung:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{A'}}{c_{HA}} \approx pK_a + \lg \frac{c_{\text{Salz}}}{c_{\text{Säure}}} \quad (8.40)$$

Gl. (8.40) gibt näherungsweise die Abhängigkeit des pH-Werts vom Konzentrationsverhältnis Salz/Säure an.

Pufferkapazität:

$$\beta = \frac{dc}{d(pH)}$$

Das ist die Änderung der Äquivalentkonzentration des Salzes bei Zugabe einer starken Säure bzw. Base, bezogen auf die Änderung des pH-Wertes. Ein Maximum erreicht β bei äquivalenten Mischungen aus der schwachen Säure bzw. Base und ihrem Salz.

8.1.3.2. Starke Elektrolyte

Das sind Elektrolyte mit $\alpha \approx 1, f_A \neq 1$.

Leitfähigkeit

Mit guter Näherung gilt:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = f_A \quad (8.41)$$

Empirisch fand KOHLRAUSCH für die Konzentrationsabhängigkeit von Λ (KOHLRAUSCH'sches Quadratwurzelgesetz):

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \text{const} \sqrt{c} \quad (8.42)$$

Aktivitätskoeffizienten

Bei starken Elektrolyten weichen auch die Aktivitätskoeffizienten (↗ PCh 4.2.1.) und die osmotischen Koeffizienten (↗ PCh 4.2.3.2.) schon bei geringen Konzentrationen stark von 1 ab.

Formal kann man jeder Ionenart einen **individuellen Aktivitätskoeffizienten** zuschreiben:

$$\text{z. B. } K_L = a_H \cdot a_{Cl'} = c_H \cdot c_{Cl'} \cdot f_H \cdot f_{Cl'} \quad (8.43)$$

Mit thermodynamischen Methoden sind sie jedoch nicht bestimmbar, deshalb Verwendung von **mittleren Aktivitätskoeffizienten** $f_{\pm}$:

$$f_{\pm} = \sqrt[{\nu_+ + \nu_-}]{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}} \quad (8.44a)$$

Für binäre Elektrolyte ergibt sich:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-} \quad (8.44b)$$

Mittlere Aktivität:

$$a_{\pm} = \sqrt[{\nu_+ + \nu_-}]{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}} \quad (8.45a)$$

Für binäre Elektrolyte folgt:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-} \quad (8.45b)$$

Ionenstärke

Ein Maß für die Abweichung einer Lösung vom Idealzustand ist die Ionenstärke (LEWIS, RANDALL):

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2 \quad (8.46)$$

k Zahl aller in der Lösung vorhandenen Ionenarten

Empirisch fanden LEWIS, RANDALL und BRÖNSTEDT im Bereich geringer Konzentrationen:

$$\lg f_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{J} \quad (8.47)$$

A Konstante, die von der Temperatur, aber nicht von der Art der gelösten Salze abhängt

Osmotischer Druck

Osmotischer Druck in einer *idealen* Elektrolytlösung:

$$\pi_{\text{ideal}} = RT \sum_{i=1}^k c_i \quad (8.48)$$

Für *reale* Elektrolytlösungen gilt:

$$\pi_{\text{real}} \neq \pi_{\text{ideal}}$$

Osmotischer Koeffizient:

$$f_0 = \frac{\pi_{\text{real}}}{\pi_{\text{ideal}}} \quad (8.49)$$

Empirisch:

$$f_0 = 1 - \text{const} \sqrt{J} \quad (8.50)$$

Bestimmung des wahren Dissoziationsgrades

Die Elektrolytlösungen verhalten sich nur in mehr oder weniger guter Näherung wie schwache Elektrolyte. In Wirklichkeit liegen *unvollständige Dissoziation* und *interionische Wechselwirkung gleichzeitig* vor. Durch thermodynamische Methoden oder Leitfähigkeitsmessungen lassen sich die beiden Einflüsse nicht getrennt erfassen, aber durch optische Messungen.

Die molare Extinktion (↗ PCh 2.2.4.) starker Elektrolyte ist innerhalb gewisser Bereiche von der interionischen Wechselwirkung unabhängig. Die molare Extinktion schwacher Elektrolyte ändert sich dagegen infolge Veränderung des Dissoziationsgrades in diesem Bereich. Durch Anwendung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes (↗ PCh 2.2.4.) ist es möglich, α unbeeinflusst von der interionischen Wechselwirkung zu bestimmen.

Beispiel

Schwacher Elektrolyt, 2,4-Dinitrophenol $\alpha \neq 1$

$$E_P = \varepsilon_P \alpha c d \quad (8.51 \text{ a})$$

ε_P Extinktionskoeffizient des Phenolations

Starker Elektrolyt, Na-2,4-dinitrophenolat $\alpha = 1$

$$E_S = \varepsilon_P c d \quad (8.51 \text{ b})$$

Die Messung der Extinktionen des Phenolations E_P und E_S erfolgt bei gleicher Wellenlänge, gleicher stöchiometrischer Konzentration c und gleicher Schichtdicke d . Daraus ergibt sich der wahre Dissoziationsgrad α_w :

$$\alpha_w = \frac{E_P}{E_S} \quad (8.52)$$

Theorie der starken Elektrolyte (Debye, Hückel)

Der Realanteil des chemischen Potentials (↗ PCh 4.2.3.1.) einer gelösten Ionenart i ist:

$$\mu_{\text{real}, i} = RT \ln f_i \quad (8.53)$$

Nach der vereinfachten Vorstellung von DEBYE und HÜCKEL wird $\mu_{\text{real}, i}$ nur durch COULOMB-Kräfte (↗ PCh 2.3.2.), d. h. **interionische Wechselwirkung**, bedingt. Jedes beliebige Ion („Zentralion“) hat im zeitlichen Mittel einen Überschuß entgegengesetzt geladener Ionen als Umgebung (**Ionenwolke**). Die dadurch erzeugte Raumladung bewirkt am Ort des Zentralions ein Potential und damit eine elektrostatische Wechselwirkungsenergie mit dem Zentralion, dem die thermische Energie der Ionen entgegenwirkt. Mit Hilfe einiger nur in stark verdünnten Lösungen ($c \leq 5 \cdot 10^{-2}$ mol/l) zulässiger Vereinfachungen erfolgt die Berechnung von $\mu_{\text{real}, i}$.

$$\lg f_{\pm} = \frac{-A/z_+ z_- / \sqrt{J}}{1 + Ba \sqrt{J}} \quad (8.54)$$

A, B Konstanten, von Temperatur und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig
 a „mittlerer Ionendurchmesser“, bis zu dem sich die Ionen einander nähern können

In verdünnten Lösungen:

$$Ba \sqrt{J} \ll 1$$

Gl. (8.54) führt zur empirischen Beziehung Gl. (8.47).

Theoretisch ergibt sich für den osmotischen Koeffizienten:

$$f_0 = 1 - \frac{2,303}{3} A |z_+ z_-| \sqrt{J} \quad (8.55)$$

Gl. (8.50) wird damit bestätigt.

Der **Leitfähigkeitskoeffizient** ist ebenfalls nach der Theorie zugänglich mit Hilfe folgender zusätzlicher Überlegungen: Bei der Wanderung im elektrischen Feld muß ein Zentrallion stets die Ionenwolke vor sich aufbauen und hinter sich abbauen. Das geschieht mit einer zeitlichen Verzögerung (Relaxationszeit), so daß sich das Zentrallion nicht mehr symmetrisch im Zentrum der Ionenwolke befindet, sondern etwas vorseilt. Dadurch erfährt es, infolge zusätzlicher elektrostatischer Wechselwirkung mit der Ionenwolke, eine **Bremmung (Relaxations- oder Asymmetrieeffekt)**, die zu einer Abnahme von Λ_∞ führt. Eine weitere Korrektur an Λ_∞ ist dadurch erforderlich, daß im elektrischen Feld die Ionenwolke wegen ihrer entgegengesetzten Ladung in entgegengesetzter Richtung wie das Zentrallion wandert und letzteres behindert (**elektrophoretischer Effekt**). Nach DEBYE, HÜCKEL und ONSAGER gilt:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (A_1 \Lambda_\infty + A_2) \sqrt{J} \quad (8.56)$$

A_1, A_2 Konstanten, von der Temperatur, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und den Ladungszahlen der Ionen abhängig

Gl. (8.56) bestätigt für 1 – 1wertige Elektrolyte die empirische Gl. (8.42).

Leitfähigkeitskoeffizient:

$$f_\Lambda = 1 - \text{const} \sqrt{J} \quad (8.57)$$

Feldstärkeeffekt (WIEN-Effekt)

Bei hohen Feldstärken eilt das Zentrallion seiner Ionenwolke so voraus, daß sie sich nicht mehr bilden kann. Deshalb verschwinden Relaxationseffekt und elektrophoretischer Effekt.

Bei Feldstärken über 10^5 V/cm ist $\Lambda = \Lambda_\infty$.

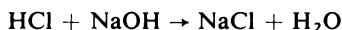
Dispersionseffekt (DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt)

In elektrischen Wechselfeldern mit Frequenzen über 10^6 Hz steigt Λ an, weil der Asymmetrieeffekt entfällt. Nur das Zentrallion, nicht aber die Ionenwolke, kann nämlich bei solchen hohen Frequenzen dem Wechsel des Feldes folgen und bewegt sich in der Ionenwolke hin und her, wodurch die Asymmetrie aufgehoben wird.

8.1.4. Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen

Konduktometrie (Leitfähigkeitstitration)

Bei maßanalytisch verwendeten Ionenreaktionen ändert sich meist die Konzentration der in der Lösung vorhandenen Ionen und damit die spezifische Leitfähigkeit κ . Man kann insbesondere solche Reaktionen durch die Messung von κ verfolgen, bei denen eine Ionenart durch eine andere mit wesentlich anderer Beweglichkeit ersetzt wird, z. B.:



Bei der Titration werden zunächst H^+ -Ionen durch Na^+ -Ionen ausgetauscht, wodurch κ bis zu einem Minimum am Äquivalenzpunkt sinkt und erst bei einem Überschuß von NaOH wieder ansteigt.

Anwendung der Konduktometrie: Säure-Base-Titrationen, Fällungsreaktionen schwerlöslicher Stoffe sowie Redoxreaktionen.

Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten

Nach Gl. (8.27) sind aus Λ und Λ_∞ bei schwachen Elektrolyten die scheinbaren Dissoziationskonstanten (Gleichgewichtskonstanten) zu bestimmen.

Ermittlung von Löslichkeiten

Für stark verdünnte Lösungen folgt aus Gl. (8.13):

$$c = \frac{\kappa \cdot 1000}{\Lambda_{\infty} \cdot n_e} \quad (8.58)$$

Bestimmung der Löslichkeit sehr schwerlöslicher Stoffe

Durch Messung von κ ; Λ_{∞} ist dabei aus Tabellen zu entnehmen.

Wegen der Konzentrationsabhängigkeit von Λ versagt Gl. (8.58) bei besser löslichen Stoffen in höherer Konzentration.

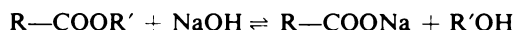
Reinheitsprüfung von Nichtelektrolyten

Die spezifische Leitfähigkeit von Nichtelektrolyten ist ein Maß für deren Verunreinigung durch Elektrolyte. Für quantitative Messungen im Bereich geringer Konzentrationen gilt Gl. (8.58). Besondere Bedeutung hat die Prüfung der Reinheit von Wasser für elektrochemische Untersuchungen. Reinstes Wasser (sogenanntes **Leitfähigkeitswasser**) ist praktisch ein Isolator.

Kinetische Untersuchungen

Reaktionen der organischen Chemie, die unter Beteiligung von Ionen verlaufen, können teilweise durch Leitfähigkeitsmessungen kinetisch verfolgt werden, z. B.:

Esterverseifung



R, R' Alkyl- oder Arylgruppe

Die in der Lösung vorhandenen OH'-Ionen werden während der Reaktion durch R-COO'-Ionen, die eine wesentlich geringere Ionenbeweglichkeit aufweisen, ersetzt. Die dadurch bedingte zeitliche Änderung von κ kann nach dem Zeitgesetz einer Reaktion 2. Ordnung (s. PCh 6.1.) ausgewertet werden.

8.2. Elektromotorische Kräfte und Vorgänge bei der Elektrolyse

8.2.1. Allgemeines

Chemische Reaktionen, bei denen *Umladungen verschiedener Teilchenarten* vor sich gehen, sind *elektrochemisch wirksam*: Bei freiwilligem Ablauf tritt in geeigneter Meßanordnung (**galvanische Zelle**) eine *EMK* auf, und chemische Energie wird in elektrische umgewandelt. Die Reaktion in umgekehrter Richtung kann durch Anlegen einer genügend großen Spannung an die Elektroden einer Elektrolysezelle erzwungen werden (**Elektrolyse**); elektrische Energie wird in chemische umgewandelt.

Durch Elektronenaufnahme an der Kathode wird eine Teilchenart reduziert, gleichzeitig durch Elektronenabgabe an der Anode eine andere oxydiert. Oxydation und Reduktion verlaufen immer gekoppelt. Nur **Redoxreaktionen** sind elektrochemisch wirksam.

Da jede Teilchenart nur eine ganze Zahl von elektrischen Elementarladungen aufnehmen oder abgeben kann, ist der Stoffumsatz bei elektrochemischen Vorgängen proportional dem Ladungsumsatz.

Redoxreaktionen

Früher wurden Reaktionen, die unter Aufnahme von Sauerstoff (Abspaltung von Sauerstoff bzw. Aufnahme von Wasserstoff) ablaufen, als Oxydation (Reduktion) bezeichnet.

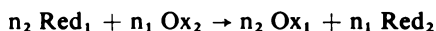
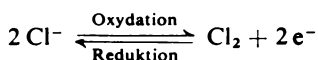
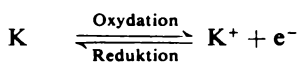
Definition

Eine **Oxydation** verläuft unter **Abgabe von Elektronen** (Elektronenentzug), wobei die Oxydationszahl (-stufe) erhöht wird. Eine **Reduktion** verläuft unter **Aufnahme von Elektronen**, wobei die Oxydationszahl (-stufe) erniedrigt wird.

Oxydations- und Reduktionsvorgänge sind stets miteinander verbunden, da ein chemisches System nur dann Elektronen abgeben kann, wenn ein anderes diese aufnimmt (**Redoxsystem**). Das elektronenaufnehmende System, das Oxydationsmittel (Oxydans, Oxydator), wird dabei selbst reduziert (Übergang in das korrespondierende Reduktionsmittel), das elektronenabgebende, das Reduktionsmittel (Reduktor), selbst oxydiert (Übergang in das korrespondierende Oxydationsmittel).

Stoffumwandlungen, bei denen **Elektronenübergänge** stattfinden, sind **Reduktions-Oxydations-Reaktionen** (Redoxreaktionen, Elektronenverschiebungsreaktionen).

Unterscheiden sich Reduktions- und Oxydationsmittel hinsichtlich der Elektronenzahl, so entsteht ein korrespondierendes Redoxpaar. An einer Redoxreaktion sind zwei Redoxpaare beteiligt:

**Beispiele**

Reduktionsmittel Reduktor	Oxydationsmittel Oxydator
------------------------------	------------------------------

Oxydationszahl. Sie ist ein Hilfsbegriff zur Formulierung von Oxydationen, Reduktionen sowie Redoxreaktionen und entspricht der Ladung eines Ions oder der formalen Ladung des betrachteten Atoms im Molekül bzw. in der chemischen Formeleinheit.

Aufstellung der Redoxgleichungen

Die Reaktionspartner werden so formuliert, daß aus ihnen zwei korrespondierende Redoxpaare entstehen. Danach erfolgt die Aufstellung der Oxydations- bzw. Reduktionsteilgleichung. Die beiden Teilvorgänge faßt man in der Weise zusammen, daß die Zahl der beim Oxydationsprozeß (Teilgleichung I) abgegebenen Elektronen gleich derjenigen der beim Reduktionsprozeß (Teilgleichung II) aufgenommenen Elektronen ist. Derartige Gleichungen geben lediglich stöchiometrische Relationen und keine Aussagen über den wirklichen Reaktionsablauf bzw. -mechanismus.

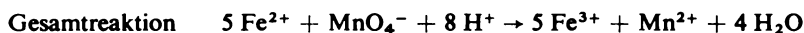
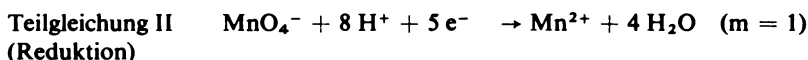
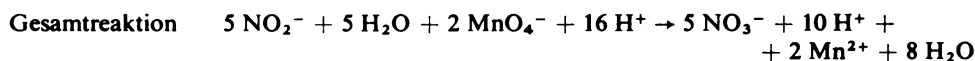
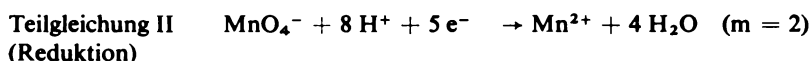
Allgemeine Formulierung:

Redoxpaare sind Red/Ox und Red₁/Ox₁.

Teilgleichung I $\text{Red} \rightleftharpoons m e^- + \text{Ox}$ (Multiplikationsfaktor n)
(Oxydation)

Teilgleichung II $\text{Ox}_1 + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$ (Multiplikationsfaktor m)
(Reduktion)

Gesamtreaktion $n \text{ Red} + m \text{ Ox}_1 + m n e^- \rightleftharpoons n m e^- + n \text{ Ox} + m \text{ Red}_1$
 $n \text{ Red} + m \text{ Ox}_1 \rightleftharpoons n \text{ Ox} + m \text{ Red}_1$

*Beispiele***1. Reaktion von Fe^{2+} und MnO_4^- im sauren Medium**Redoxpaare sind $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.**2. Reaktion von Nitrit zu Nitrat durch MnO_4^- im sauren Medium**Redoxpaare sind $\overset{+3}{\text{NO}_2^-}/\overset{+5}{\text{NO}_3^-}$ und $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}/\text{Mn}^{2+}$.

Redoxpotentiale. Sie sind ein quantitatives Maß (Angabe in V) für die Oxydationsfähigkeit (das Oxydationsvermögen) eines Redoxsystems, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode (willkürlicher Nullpunkt, / PCh 8.2.2.).

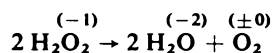
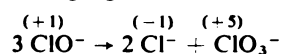
Redoxpaare, die im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode ein negatives Potential haben, wirken reduzierend auf das System H/H^+ . Nach der NERNSTschen Gleichung (/ PCh 8.2.2.) ist das Redoxpotential abhängig von der Ionenaktivität, der Wertigkeitsdifferenz und der absoluten Temperatur.

Normalpotentiale: Redoxpotentiale bei 25 °C, Konzentration der Reaktionspartner 1 mol/l.

Redoxreihe, Spannungsreihe (/ PCh 8.2.2.). Sie ergibt sich aus der Anordnung der Redoxpaare nach zunehmendem (abnehmendem) Oxydations- (Reduktions-)Vermögen. Ein steigendes Normalpotential bedingt die Zunahme (Abnahme) der oxydierenden (reduzierenden) Wirkung.

Redoxamphotere Systeme (Systeme, die Atome mittlerer Oxydationsstufen enthalten) können sowohl Elektronen abgeben als aufnehmen.

Redoxdisproportionierung. Selbstoxydation und -reduktion einer chemischen Verbindung (Übergang eines Atoms mittlerer Oxydationsstufe in eine höhere und niedere).

*Beispiele*Zersetzung des H_2O_2 :Übergang von ClO^- in Cl^- und ClO_3^- :

Faradaysches Gesetz

Bei der Elektrolyse wird pro 1 F Ladung 1 Gramm-Äquivalent umgesetzt. Ein **Gramm-Äquivalent** ist definitionsgemäß die Molmasse, dividiert durch die elektrochemische Wertigkeit.

Coulometer

Aus der Zahl der Gramm-Äquivalente eines bei der Elektrolyse umgesetzten Stoffes kann die angewandte Ladungsmenge nach dem FARADAYSchen Gesetz berechnet werden. Geeignete Elektrolysezellen sind Coulometer [Br 665].

8.2.2. Elektromotorische Kräfte

Galvanische Zelle (galvanisches Element)

Versuchsanordnung zum Nachweis einer *EMK* oder zur Gewinnung elektrischer Energie: 2 Elektroden aus verschiedenen Metallen tauchen in getrennten Gefäßen in Elektrolytlösungen und sind äußerlich über ein Meßinstrument (Galvanometer, das einen Stromfluß anzeigt) leitend verbunden. Zum Ladungsausgleich zwischen den Elektrolytlösungen dient ein **Stromschlüssel**, ein meist mit KCl-Lösung gefülltes U-Rohr mit Diaphragmen an den Enden, um Vermischung der Lösungen zu vermeiden.

Daniell-Zelle:



Schematische Kennzeichnung des galvanischen Elementes:



Jede Phasengrenze wird durch einen Schrägstrich angedeutet.

Halbelement (Einzelelektrode). Elektrode und Gefäß, in dem eine Teilreaktion abläuft. Die Kombination je zweier Halbelemente ergibt eine galvanische Zelle. Dabei findet in einem Halbelement die Oxydation, im anderen die Reduktion statt.

Erzeugung der *EMK*

Durch die Elektronenaufnahme bzw. -abgabe erhalten die beiden Elektroden je ein bestimmtes **elektrisches Potential (Einzelelektrodenpotential)**. Die Potentialdifferenz ist gleich der *EMK* (dimensionsmäßig eine elektrische Spannung). Sind die Elektroden leitend verbunden, fließt ein elektrischer Strom *I*.

Definition der EMK

$$-EMK = IR_i + IR_a \quad (8.64)$$

R_i Widerstand der galvanischen Zelle (innerer Widerstand)
 R_a Widerstand des äußeren Leiterkreises (äußerer Widerstand)

Klemmenspannung:

$$-U_K = IR_a \quad (8.65)$$

Messung der EMK

Nach Gl. (8.64) muß man den inneren und äußeren Spannungsabfall (IR_i und IR_a) erfassen. Mit einem gewöhnlichen Voltmeter (R_a in der gleichen Größenordnung wie R_i) ist nur IR_a zu messen.

Die Messung der EMK erfolgt mit einem Röhrevoltmeter ($R_a \gg R_i$, folglich $IR_a \approx EMK$) oder durch Kompensation der EMK mit einer entgegengesetzten gleich großen äußeren Spannung (Messung im stromlosen Zustand). Die einfachsten Apparaturen sind die nach POGGENDORF [Br 672] und nach WILSMORE. Zur Eichung der äußeren Spannung dienen Normalelemente.

Abhängigkeit des Einzelpotentials von der Aktivität

Ein elektrochemisch wirksames System mit dem chemischen Potential μ hat ein elektrisches Potential E :

$$\mu = n_e F E \quad (8.66)$$

Unter Berücksichtigung der Aktivitätsabhängigkeit der chemischen Potentiale des Metalls und der Ionen einer Einzelelektrode gilt:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_e F} \left(\ln \frac{a_{\text{Ionen}}}{a_{\text{Metall}}} \right) \quad (8.67)$$

a_{Metall} ist nur bei Legierungen variabel, bei Elektroden aus reinen Metallen:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln a_{\text{Ionen}} = E^0 + \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg a_{\text{Ionen}} \quad (8.68)$$

Näherungsweise, besonders in stark verdünnten Lösungen, kann die Aktivität durch die Konzentration ersetzt werden (**Nernstsche Gleichung**):

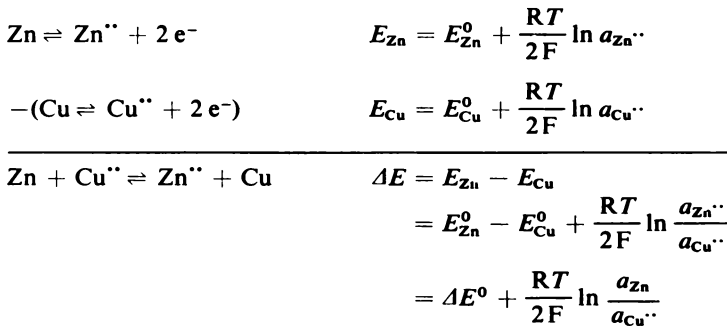
$$E = E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln c_{\text{Ionen}} = E^0 + \frac{2,303 RT}{n_e F} \lg c_{\text{Ionen}} \quad (8.69)$$

E^0 Normalpotential einer Einzelelektrode, ergibt sich aus Gl. (8.68) bzw. (8.69) für $a_{\text{Ionen}} = 1$ bzw. $c_{\text{Ionen}} = 1$

Potentiale und Normalpotentiale von Einzelelektroden kann man nicht bestimmen, sondern nur die Differenz zweier zu einer galvanischen Zelle gekoppelten Einzelelektroden, d. h. EMK-Werte.

Abhängigkeit der EMK von der Aktivität

Kombiniert man 2 Elektroden zu einem galvanischen Element, so sind die Teilreaktionen zur Gesamtreaktion und die Elektrodenpotentiale zur EMK (ΔE) zusammenzufassen: z. B.



Allgemein:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (8.70)$$

ΔE^0 **Standard-EMK**

Gemessene EMK-Werte sind immer *Differenzen*. Die Absolutwerte der Elektrodenpotentiale sind unwesentlich. Um zu Vergleichswerten der EMK von verschiedenen Kombinationen zu gelangen, mißt man alle Standardelektroden gegen die Normalwasserstoffelektrode, deren Potential konventionell bei allen Temperaturen gleich Null gesetzt wird. Auf diese Weise ergeben sich die **Standardpotentiale für die Elektroden**, die sich in **Spannungsreihen** zusammenfassen lassen. Es ist zu beachten, die Teilreaktionen immer so zu schreiben, daß die freien Elektronen rechts stehen. Für einen freiwillig nach rechts verlaufenden Vorgang sind $\Delta \mu$ und ΔE^0 negativ, für einen freiwillig nach links verlaufenden Vorgang positiv.

			<i>Stellung in der Spannungsreihe</i>
<i>Unedle</i>	{ Metalle	$\Delta E^0 < 0$	oben
	{ Nichtmetalle	$\Delta E^0 > 0$	oben
<i>Edle</i>	{ Metalle	$\Delta E^0 > 0$	unten
	{ Nichtmetalle	$\Delta E^0 < 0$	unten

Konzentrationskette

Galvanische Zelle aus 2 gleichen Halbelementen, die den gleichen Elektrolyten in verschiedener Aktivität (Konzentration) enthalten. Wegen $\Delta E^0 = 0$, folgt aus Gl. (8.70):

$$\Delta E = \frac{RT}{n_e F} \left(\ln \frac{a_1}{a_2} \right) \quad (8.71 a)$$

Diffusionspotential

[Br 689 bis 695]

Infolge Diffusion der einzelnen Ionenarten tritt an den Grenzen zwischen verschiedenartigen flüssigen Phasen eine **elektrische Doppelschicht** (↗ PCh 8.2.3.) auf, die ein Diffusionspotential zur Folge hat.

Für 2 gleiche Elektrolyte unterschiedlicher Aktivität ergibt sich die HENDERSONSche Gleichung:

$$E_{\text{Diff}} = (t_- - t_+) \frac{RT}{n_e F} \left(\ln \frac{a_1}{a_2} \right) = (2t_- - 1) \frac{RT}{n_e F} \left(\ln \frac{a_1}{a_2} \right) \quad (8.71 \text{ b})$$

t_- , t_+ Überführungszahlen der Anionen bzw. Kationen

Die Berechnung von E_{Diff} für den Fall verschiedener Elektrolyte mit verschiedener Aktivität ist allgemein nicht möglich. Aus Gl. (8.71 b) erkennt man, daß E_{Diff} sich eliminiert, wenn in einem binären Elektrolyten die Überführungszahlen von Anionen und Kationen gleich sind. Das ist annähernd der Fall bei KCl und NH_4NO_3 . Deshalb werden diese gelösten Stoffe in Stromschlüsseln verwendet, um E_{Diff} weitgehend auszuschalten. Vollständig verschwindet E_{Diff} nur in **Helmholtzschen Doppelzellen** [Br 689].

Ermittlung thermodynamischer Größen aus der EMK

Allgemein gilt:

$$\Delta_r G = \Delta \mu = n_e F \Delta E \quad \text{bzw.} \quad \Delta_r G^0 = \Delta \mu^0 = n_e F \Delta E^0 \quad (8.72)$$

Aus $\Delta \mu^0$ erfolgt die Berechnung der Reaktionsgleichgewichtskonstante, vgl. Gl. (5.5).

Temperaturabhängigkeit der EMK:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_{p, a} = - \frac{\Delta_r S}{n_e F} \quad (8.73)$$

$\Delta_r S$ Reaktionsentropie

Durch die Ermittlung von $\Delta \mu$ und $\Delta_r S$ kann nach Gl. (5.14) die **Reaktionsenthalpie** berechnet werden. Wegen der hohen Genauigkeit der Messung von ΔE ergeben sich sehr präzise thermodynamische Werte.

Druckabhängigkeit der EMK:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial p} \right)_{T, a} = \frac{\Delta_r V}{n_e F} \quad (8.74)$$

$\frac{\partial \Delta E}{\partial p}$ ist nur bei Gaselektroden wesentlich und kann bei Reaktionen in kondensierten Phasen vernachlässigt werden.

Elektrode 1. Art

Sie ist ein Halbelement, dessen Potential von der Aktivität der Ionen eines Stoffes abhängt, der bei dem potentialbildenden Vorgang in 2 Wertigkeitsstufen auftritt, z. B. Cu/Cu^{++} .

Elektrode 2. Art

Sie ist ein Halbelement, bei dem das Potential über das Löslichkeitsprodukt eines schwerlöslichen Stoffes von der Aktivität einer Ionenart bestimmt wird, die an der eigentlichen Elektrodenreaktion nicht teilnimmt, z. B. Kalomelektrode.

Spezielle Halbelemente

Gaselektrode

Die potentialbildenden Reaktionen verlaufen unter Beteiligung von Gasen.

Wasserstoffelektrode (Bezugselektrode, „Normalwasserstoffelektrode“)

Sie ist eine Platinelektrode, die von H_2 (meist bei Atmosphärendruck) umspült wird und in eine Lösung mit H^+ -Ionen eintaucht.

Potentialbildender Vorgang:



Nach internationaler Übereinkunft gilt $E_0 = 0$ für alle Temperaturen.

Chlorelektrode

Sie ist eine von Cl_2 umspülte Platinelektrode.

Potentialbildender Vorgang:

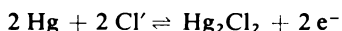
**Sauerstoffelektrode**

Sie ist eine von O_2 umspülte Platinelektrode.

Kalomelektrode (Bezugselektrode, Elektrode 2. Art)

Sie ist eine mit Kalomel überschichtete Hg-Elektrode, die mit einer Cl' -Ionenlösung (gewöhnlich KCl) in Wechselwirkung steht.

Potentialbildender Vorgang:

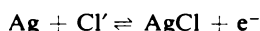


$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl'} \quad (\text{mit } E^0 = 0,2679 \text{ V bei } 25^\circ\text{C})$$

Silberchloridelektrode

Sie ist eine mit AgCl überzogene Silberelektrode, die in eine Cl' -Ionenlösung eintaucht.

Potentialbildender Vorgang:

**Amalgamelektrode (Bezugselektrode, Elektrode 2. Art)**

Das Elektrodenmaterial besteht aus einer (gewöhnlich flüssigen) Legierung aus Hg mit einem (meist unedlen) Metall. Wegen der variablen Zusammensetzung muß die Aktivität des Elektrodenmaterials in Gl. (8.67) berücksichtigt werden.

Redoxelektroden

Der potentialbildende Vorgang besteht in einer Ionenumladung. Die für die entstehende EMK empfindliche Elektrode (Indikatorelektrode) ist meist aus Platin.

Es gilt die **Peterssche Gleichung**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n_e F} \left(\ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (8.75a)$$

a_{Ox} , a_{Red} Ionen in oxydierter bzw. reduzierter Form, z. B. Cu^{++} und Cu

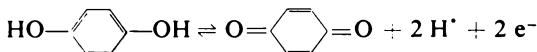
Enthält ein Redoxsystem Ionen desselben Metalls (M) in niedrigerer (z_1) und höherer Wertigkeit (z_2), so ergibt sich aus den Standardpotentialen des Metalls gegenüber den beiden Ionenarten für ΔE^0 (**Luthersche Gleichung**):

$$\Delta E^0(M^{z_1}/M^{z_2}) = \frac{z_2 \Delta E^0(M/M^{z_2}) - z_1 \Delta E^0(M/M^{z_1})}{z_2 - z_1} \quad (8.75b)$$

Chinhydronelektrode

Sie ist ein Spezialfall einer organischen Redoxelektrode, eine Platinelektrode in mit Chinhydron gesättigter wäßriger Lösung.

Potentialbildender Vorgang:



Chinhydron bildet in Wasser Lösungen von Chinon und Hydrochinon gleicher Aktivität. Deshalb hängt das Potential nur von a_{H^+} ab. Die Chinhydronelektrode ist deshalb bis pH 8 zur pH-Messung zu verwenden.

Glaselektrode

Sie ist ein mit Pufferlösung (z. B. PCh 8.1.3.1.) gefülltes dünnwandiges Glaskölbchen, das in eine Lösung unbekannten pH-Wertes (Außenlösung) eintaucht. An der Glasmembran treten innen und außen Ionenaustauschvorgänge auf, die ein Membranpotential hervorrufen.

In die Puffer- und Außenlösung tauchen 2 Ableitungselektroden ein, meist Kalomelektroden. Unter Vernachlässigung der geringen Diffusionspotentiale gilt für die Potentialdifferenz ΔE zwischen innen und außen im Idealfall:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})_{\text{außen}}}{(a_{\text{H}^+})_{\text{innen}}} \quad (8.76)$$

Es ergeben sich oft Abweichungen. Öfters tritt auch dann ein Potential (Asymmetriepotential) auf, wenn $(a_{\text{H}^+})_{\text{außen}} = (a_{\text{H}^+})_{\text{innen}}$. Glaselektroden werden zwischen pH 0 bis 12 zur pH-Messung, auch in oxydierenden oder verunreinigten Lösungen, verwendet.

Oxidelektroden

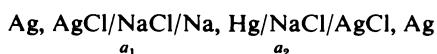
An den potentialbildenden Vorgängen sind Metalloxide und schwerlösliche Hydroxide beteiligt. Wegen der Abhängigkeit des Potentials von a_{H^+} können Oxidelektroden (z. B. *Antimonelektrode*, *Wismutelektrode*, *Tellurelektrode*) zur pH-Messung benutzt werden.

Spezielle galvanische Zellen

Ketten mit Überführung: Galvanische Zellen mit Diffusionspotential;

Ketten ohne Überführung: galvanische Zellen ohne Diffusionspotential.

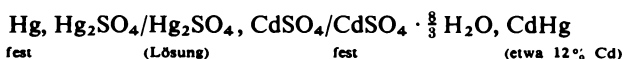
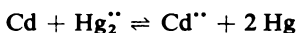
Zum Beispiel ist die HELMHOLTZsche Doppelzelle eine Konzentrationskette, in der der Stromschlüssel durch eine zweiseitig wirkende Amalgamelektrode ersetzt ist:



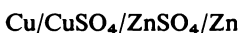
Es erfolgt eine völlige Ausschaltung des Diffusionspotentials.

Durch Vergleich der EMK von Ketten mit und ohne Überführung können Überführungszahlen bestimmt werden.

Normalelemente. Galvanische Zellen mit gut reproduzierbarer und sehr genau bekannter EMK, die zur Eichung bei EMK-Messungen benutzt werden.

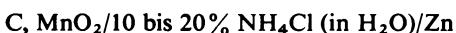
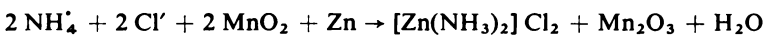
Weston-Normalelement*Aufbau:**Potentialbildender Vorgang:*

$$\Delta E = -1,01865 \text{ Volt bei } 20^\circ \text{C}$$

Daniell-Element*Aufbau:*

$$\Delta E \approx -1,1 \text{ V}$$

Früher zur Stromgewinnung benutzt.

Leclanché-Element*Potentialbildender Gesamtvorgang:*

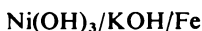
$$\Delta E \approx -1,5 \text{ V}$$

Verwendung zur Stromerzeugung in Trockenbatterien.

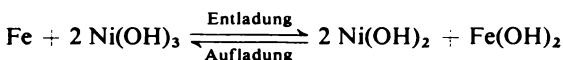
Akkumulatoren [Br 742 bis 746]. Annähernd reversibel arbeitende galvanische Zellen, die abwechselnd zur Abgabe (Entladung) und Speicherung (Aufladung) elektrischer Energie benutzt werden.

Bleiakkumulator*Aufbau:**Potentialbildender Vorgang:*

$$\Delta E \approx -2,06 \text{ V}$$

Edison-Akkumulator*Aufbau:*

Statt Fe kann auch Zn oder Cd verwendet werden.

Potentialbildender Vorgang:

$$\Delta E = -1,35 \text{ V}$$

8.2.3. Elektrischer Zustand von Phasengrenzen

Potentialdifferenzen an Phasengrenzen

An allen Grenzen elektrisch leitender Phasen treten elektrische Potentialsprünge auf [Br 878 bis 885].

Ursache: **Elektrische Doppelschicht**, die aus einem Ionen- und einem Dipolanteil besteht.

Die **gesamte Potentialdifferenz** $\Delta\varphi$ (Differenz der inneren Potentiale, sog. **Galvanispannung**) beträgt:

$$\Delta\varphi = \Delta\Psi + \Delta\kappa \quad (8.77)$$

$\Delta\Psi$ „**äußere Potentialdifferenz**“ (**Voltaspannung**), verursacht vom Ionenanteil
 $\Delta\kappa$ Differenz der Oberflächenpotentiale, verursacht vom Dipolanteil

$\Delta\varphi$ ist meßbar und in manchen Fällen gleich Null zu setzen.

$\Delta\kappa$ ist nicht meßbar. Man kann dennoch Relativwerte für $\Delta\varphi$ erhalten, indem nur geringe Änderungen am System vorgenommen werden, so daß $\Delta\kappa \approx \text{const.}$ Die Änderungen von $\Delta\varphi$ sind dann durch die Änderung von $\Delta\Psi$ bedingt. Um $\Delta\Psi$ theoretisch berechnen zu können, hat man sich Vorstellungen über die Struktur der Ionendoppelschicht gemacht.

Struktur der Doppelschichten

Nach der Theorie von STERN ist an einer Metallfläche, die an einen Elektrolyten grenzt, durch Adsorption eine **Ionendoppelschicht** der Dicke δ spezifisch adsorbiert. Daran schließt sich eine **diffuse Doppelschicht** an, deren Ladung, ähnlich wie die Ionenwolke der DEBYE-HÜCKEL-Theorie (7 PCh 8.1.3.2.), statistisch verteilt ist. Trägt man das Potential gegen den Abstand von der Metalloberfläche auf, ergibt sich für den Anteil der adsorbierten Ionenschicht (sog. **Helmholtzsche Doppelschicht**, verursacht in konz. Lösungen nahezu den gesamten Potentialabfall) bis zum Abstand δ ein linearer Abfall und für den Anteil der diffusen Doppelschicht (**Gouy-Chapmansche Doppelschicht**, verursacht in verdünnten Lösungen nahezu den gesamten Potentialabfall) ein exponentieller Abfall bis zum Wert Null im Innern des Elektrolyten.

Für den Zustand der Grenzfläche Metall-Elektrolytlösung gibt es 2 angenähert realisierbare Grenzfälle.

Nichtpolarisierbare Elektrode. Ungehemmter Ionen- oder Elektronenaustausch zwischen den beiden Phasen; die Potentialdifferenz wird durch die Aktivität der Ionen eindeutig festgelegt, z. B. Ag/Ag^+ .

Vollständig polarisierbare Elektrode. Kein Übergang geladener Teilchen zwischen den Phasen; innerhalb eines gewissen Bereichs kann man eine äußere angelegte Spannung variieren, ohne daß sich ein elektrochemisches Gleichgewicht einstellt, z. B. Hg/NaCl .

Da elektrische Ladungen gleichen Vorzeichens Abstoßungskräfte aufeinander ausüben, wird durch eine Polarisierung einer Hg-Oberfläche die Grenzflächenspannung erniedrigt.

Elektrokinetische Erscheinungen

Die elektrochemische Doppelschicht verursacht nicht nur Potentialdifferenzen in statischen, sondern auch in bewegten Systemen. Bei der Bewegung wird nur die diffuse Doppelschicht weitgehend abgestreift. Die HELMHOLTZsche Doppelschicht bleibt erhalten und bildet die äußere Grenzfläche, deren Potentialdifferenz zum Innern der Lösung als elektrokinetisches Potential (ζ -Potential) bezeichnet wird. Besonders in Systemen mit relativ großen Grenzflächen treten bei einer relativen Bewegung von fester zu flüssiger Phase 4 Arten elektrokinetischer Erscheinungen [Br 885 bis 892] auf.

Elektroosmose

Durch Anlegen einer äußeren Spannung wandert eine Flüssigkeit durch einen Festkörper, der ein Kapillarsystem enthält (Diaphragma). Die Wanderung erfolgt auch entgegen einem äußeren Druck bis zu einem Gleichgewicht, bei dem sich der der angelegten Spannung proportionale elektroosmotische Druck einstellt.

Anwendung: z. B. zur Entwässerung von Tonerde, Torf, Mauerwerk.

Strömungspotential

Umkehrung der Elektroosmose: Preßt man durch eine Kapillare eine Flüssigkeit hindurch, so entsteht zwischen den Enden der Kapillare eine dem angelegten Druck proportionale Potentialdifferenz, das Strömungspotential.

Elektrophorese

Bewegung der Teilchen einer dispersen Phase (meist Kolloide) im ruhenden Dispersionsmittel unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Die Geschwindigkeit ist proportional der Feldstärke.

Anwendung: analytische und präparative Trennung von hochmolekularen Naturstoffen, z. B. Proteinen; Reinigung von Ton- und Kaolinaufschlämmungen, Herstellung von Überzügen aus Kautschuk oder Graphit auf Metallteilen, Entfernung disperser Stoffe aus dem Rauch.

Elektrophoretisches Potential (Sedimentationspotential)

Umkehrung der Elektrophorese: Bei der Bewegung disperser Teilchen (z. B. Sedimentation von Kolloiden) im ruhenden Dispersionsmedium tritt eine Potentialdifferenz auf.

8.2.4. Polarisationserscheinungen

[Br 746 bis 757]

Zum Verständnis der an Elektroden auftretenden Erscheinungen sind Betrachtungen über den Gleichgewichtszustand allein nicht ausreichend. Wegen der endlichen Geschwindigkeit der Elektrodenprozesse sind *kinetische Untersuchungen* erforderlich.

Ein nach Gl. (8.67) definiertes Gleichgewichts-Elektrodenpotential läßt sich auch so verstehen, daß durch die Phasengrenze in beiden Richtungen ein Ionen- bzw. Elektronendurchtritt erfolgt. Das Gleichgewicht und damit das Gleichgewichtspotential E_{rev} wird erreicht, wenn der Durchtritt in beiden Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit vonstatten geht. Fließt nun durch die Elektrode ein zusätzlicher Strom (Elektrolyse oder Stromentnahme an einer galvanischen Zelle), so wird das Gleichgewicht gestört, und es stellt sich ein von der Stromdichte abhängiges Potential E_i ein.

Überspannung oder Polarisation:

$$E_{pol} = E_i - E_{rev} \quad (8.78)$$

Gewöhnlich ist E_{pol} bei Anoden positiv, bei Kathoden negativ.

Ursachen der Polarisation

1. **Konzentrationspolarisation**, bedingt durch Änderungen der Aktivität der das Potential bestimmenden Stoffe;
2. **Durchtrittspolarisation**, bedingt durch eine für den Durchtritt der Ladungsträger durch die Phasengrenze erforderliche Aktivierungsenergie;
3. **Widerstandspolarisation**, bedingt durch den Spannungsabfall am OHMSchen Widerstand des Elektrolyten oder der Elektrodenoberfläche.

Die Konzentrationspolarisation kann wiederum aus verschiedenen Gründen eintreten:

Diffusionspolarisation

Infolge Abscheidung bzw. Auflösung der Elektroden verändert sich die Aktivität der potentialbestimmenden Ionen in der Nähe der Elektroden (*1. Beispiel*) oder direkt auf den Elektroden (*2. Beispiel*).

Durch Diffusion werden die Unterschiede nur teilweise ausgeglichen.

1. Beispiel

Elektrolyse in der galvanischen Zelle $\text{Ag}/\text{AgNO}_3/\text{Ag}$

Kathodische Überspannung:

$$E_{\text{pol}}^{\text{K}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+\text{K}}}{a_{\text{Ag}^+\text{O}}} \quad (8.79)$$

Anodische Überspannung:

$$E_{\text{pol}}^{\text{An}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+\text{An}}}{a_{\text{Ag}^+\text{O}}} \quad (8.80)$$

$a_{\text{Ag}^+\text{K}}$, $a_{\text{Ag}^+\text{An}}$, $a_{\text{Ag}^+\text{O}}$ Aktivität der Silberionen an der Kathode bzw. Anode bzw. im Innern der Lösung

Für den stationären Fall ergibt sich ein **Diffusionsstrom**:

$$I_{\text{Diff}} = \frac{z_1 F D q c_{\text{Ag}^+\text{O}}}{\delta} \left(1 - e^{-\frac{z_1 F E_{\text{K}}}{RT}} \right) \quad (8.81)$$

D Diffusionskoeffizient der Ag^+ -Ionen
 q Fläche der Elektrode
 δ Dicke der Schicht mit Konzentrationsgefälle

Für $a_{\text{Ag}^+\text{K}} \rightarrow 0$ gilt $E_{\text{K}} \rightarrow -\infty$, d. h., der Klammerausdruck in Gl. (8.81) entfällt:

$$I_{\text{Diff}} \sim c_{\text{Ag}^+\text{O}}$$

Die Diffusionsüberspannung ist im Prinzip reversibel. Nach Abschalten der äußeren Spannung liefert die Zelle bis zum Konzentrationsausgleich eine *EMK*.

2. Beispiel

Elektrolyse in der Zelle $\text{Pt}/\text{HCl}/\text{Pt}$

Nach kurzer Zeit bildet sich anodisch eine Chlor-, kathodisch eine Wasserstoffelektrode, weil die abgeschiedenen Gase nicht beliebig schnell von der Elektrodenoberfläche wegdiffundieren. Es tritt eine Diffusionsüberspannung E_{Diff} auf, die der *EMK* der Zelle ($\text{Pt}, \text{H}_2/\text{HCl}/\text{Cl}_2, \text{Pt}$) entspricht. Erst wenn die äußere angelegte Spannung E_{Diff} übersteigt, d. h. oberhalb der sogenannten **Zersetzungsspannung**, tritt ein merklicher Stromfluß auf, und die Elektrolyse geht vonstatten. Ein geringer Stromfluß bei niedrigeren Spannungen heißt Reststrom und ist durch schwaches Abdiffundieren von Cl_2 und H_2 von den Elektrodenoberflächen bedingt.

Reaktionspolarisation

Eine der Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagerte chemische Reaktion verläuft mit geringer Geschwindigkeit und verändert dadurch die Aktivität eines potentialbestimmenden Partners.

Zum Beispiel wird bei der kathodischen Reduktion von Formaldehyd nur der freie Formaldehyd reduziert, während in wäßriger Lösung ein Hydrat vorliegt, das nur mit relativ geringer Geschwindigkeit zerfällt. Ein Spezialfall der Reaktionspolarisation ist die **Kristallisationspolarisation**. Sie tritt beim gehemmten Einbau von Metallatomen in das Kristallgitter bei der kathodischen Abscheidung auf.

Durchtrittspolarisation

Sie ist theoretisch zugänglich durch Betrachtung der Geschwindigkeit des Durchtritts der Ladungsträger durch die Phasengrenze in beiden Richtungen. Der Strom I ist dabei in charakteristischer Weise von der Überspannung E_{pol} abhängig:

$$I = I_0(e^{(1-\alpha)zFE_{\text{pol}}/RT} - e^{-\alpha zFE_{\text{pol}}/RT}) \quad (8.82)$$

I_0 Stromfluß im Gleichgewicht (Austauschstrom, der gleichzeitig in beiden Richtungen fließt)
 α sog. **Durchtrittsfaktor**, der angibt, daß das chemische Potential des Durchtritts in der einen Richtung um αzFE_{pol} erniedrigt, in der anderen um $(1 - \alpha) zFE_{\text{pol}}$ erhöht wird

Durchtrittsüberspannungen treten bei der Wasserstoffabscheidung an Quecksilber auf. Dabei gilt die empirische **Tafelsche Gleichung**:

$$E_{\text{pol}} = a - b \lg J \quad (8.83)$$

Die Durchtrittsüberspannung ist nicht nur von Elektrodenmaterial und Temperatur, sondern auch von der Stromdichte J abhängig.

Gewöhnlich hat eine auftretende Polarisation mehrere Ursachen. Die geschilderten Grundpolarisationsarten treten nur unter besonderen Bedingungen in einer Form auf.

Die *kathodische Wasserstoffabscheidung* hat z. B. folgende Teilschritte:

1. Wanderung der H_3O^+ -Ionen zur Phasengrenze (Möglichkeit der Diffusionspolarisation);
2. Entladung der H_3O^+ -Ionen zu H oder H_2 , wobei gleichzeitig der Durchtritt erfolgt (Möglichkeit der Durchtrittsüberspannung);
3. Reaktion $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ (Möglichkeit der Reaktionsüberspannung);
4. Desorption des H_2 von der Elektrode in die Lösung;
5. Wanderung des H_2 durch Diffusion oder in Gasblasen (Möglichkeit der Diffusionsüberspannung oder Beeinflussung durch Druckveränderung).

Hierbei bestimmt die langsamste Teilreaktion den gesamten Ablauf der Elektrodenkinetik. Welcher Teilschritt am langsamsten ist, hängt von den speziellen Bedingungen ab.

8.2.5. Anwendungen elektrochemischer Prozesse

Neben bereits erwähnten Anwendungen (Konduktometrie, Akkumulator, LECLANCHÉ-Element) gibt es noch einige andere Analysenmethoden sowie technische Anwendungen.

Bestimmung des pH - Wertes

[Br 702 bis 704]

Der pH-Wert kann aus *EMK*-Messungen an einer Wasserstoffelektrode bestimmt werden, die über einen Stromschlüssel mit einer Bezugselektrode (z. B. Kalomelektrode) verbunden ist. Dabei treten Diffusionspotentiale auf, die grundsätzlich Fehler mit sich bringen. Außerdem ist es gewöhnlich nicht möglich, Einzelionenaktivitäten zu bestimmen. Deshalb verzichtet man auf thermodynamisch exakte pH-Werte. Es wurde mit Hilfe standardisierter Pufferlösungen (↗ PCh 8.1.3.1.) eine konventionelle pH-Skala festgelegt. Für praktische pH-Messungen werden anstelle der Wasserstoffelektrode oft Chinhydronelektroden (↗ PCh 8.2.2.), Glaselektroden (↗ PCh 8.2.2.) oder Oxidelektroden (↗ PCh 8.2.2.) verwendet.

Potentiometrie

[Br 729 bis 732]

Der Zusammenhang zwischen *EMK* und Aktivität von potentialbestimmenden Ionenarten (↗ PCh Gl. 8.70) bietet die Möglichkeit, den Fortgang von Reaktionen zu verfolgen. Bei 25 °C beträgt die Änderung von ΔE nach Gl. (8.70) für eine Zehnerpotenz der Aktivitätsänderung 0,059 V.

Wenn im Verlauf einer Titrationsreaktion eine Ionenart verschwindet, indem ein wenig dissoziierter Stoff entsteht, so tritt in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine besonders starke Änderung der *EMK* auf.

Anwendung: Säure-Basen-Titrationen, Redoxreaktionen, Fällungsreaktionen

Polarographie

[Br 758 bis 771]

Die von HEYROVSKY entwickelte Methode beruht auf der Anwendung einer aus einer Kapillare tropfenden Quecksilberkathode für die Elektrolyse verdünnter Lösungen, denen zur Verbesserung der Leitfähigkeit ein nicht reduzierbarer Grundelektrolyt in hoher Konzentration zugesetzt wird.

An der Kathode tritt eine Diffusionspolarisation und oft auch eine Durchtrittspolarisation auf, wenn bei der Aufnahme einer $I - U$ -Kurve U langsam gesteigert wird. Erreicht man die Zersetzungsspannung eines reduzierbaren Stoffes, so erfolgt durch Depolarisation der Elektrode ein Stromanstieg bis zu einer gewissen „Stufenhöhe“, die der Konzentration dieses Stoffes proportional ist. Man kann so qualitativ (durch das von der Konzentration ziemlich unabhängige Potential bei der halben Stufenhöhe, das sog. **Halbstufenpotential**) und quantitativ gleichzeitig mehrere reversibel oder irreversibel reduzierbare (auch organische) Stoffe bis zu geringen Konzentrationen ($\approx 10^{-6}$ mol l⁻¹) bestimmen. Die tropfende Elektrode sorgt für eine stets frische Quecksilberoberfläche, erzeugt jedoch $I - U$ -Kurven mit sägezahnähnlichem Verlauf.

Amperometrie

[Am 970 bis 974]

Sie ist eine Abwandlung der Polarographie, bei der bei konstanter Spannung der durch einen reduzierbaren Stoff hervorgerufene Stromfluß gemessen wird. Durch den Verbrauch dieses Stoffes im Verlauf einer Titration geht am Äquivalenzpunkt infolge Polarisation der Elektrode der Strom auf einen Reststrom zurück. Sind beide Elektroden polarisierbar, handelt es sich um die sogenannte „**Dead-stop**“-**Endpunktsbestimmung**.

Voltametrie

[Am 974 bis 976]

Sie ist eine Abwandlung der Polarographie. Bei konstantem Stromfluß erfolgt während der Titration die Messung der Spannungsänderung. Wird dabei ein oxydierbarer bzw. reduzierbarer Stoff verbraucht, muß infolge der Polarisierung der Elektrode das Potential steigen, und somit ist der Endpunkt angezeigt.

Elektrogravimetrie

[Am 948 bis 957]

Es erfolgt eine elektrolytische Abscheidung und Wägung des Stoffes.

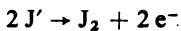
Coulometrie

[Am 957 bis 964]

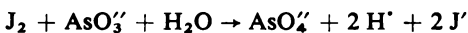
Es wird elektrolytisch eine Teilchenart erzeugt und gleichzeitig in einer chemischen Reaktion (Titration) verbraucht.

Durch coulometrische Ermittlung der bis zum Endpunkt der Umsetzung benötigten Ladungsmenge kann man die Reaktionspartner quantitativ bestimmen, z. B.:

Elektrolyse



Titration



Gegenstromelektrolyse

Bei einer Elektrolyse wandert eine schnellere Ionenart entgegen einer Strömung, während eine langsame trotz der Anziehung durch die Elektrode von der Strömung in die entgegengesetzte Richtung transportiert wird. Die Gegenstromelektrolyse dient der quantitativen Trennung von Ionen verschiedener Elemente oder Isotope.

Brennstoffelemente

Das sind Zellen zur *direkten Umwandlung chemischer in elektrische Energie* mit hohem Wirkungsgrad. Gewöhnlich wird die chemische Energie nicht direkt, sondern über eine Wärmekraftmaschine und eine Dynamomaschine umgewandelt, wobei die Energie der chemischen Umsetzung nur zu höchstens 35% ausgenutzt werden kann. Brennstoffzellen ermöglichen theoretische Umsätze bis zu 100%. In Hochtemperaturelementen bemüht man sich, die Verbrennung von Kohlenstoff elektrochemisch auszunutzen. Bei niederen Temperaturen können H_2 und gasförmige Kohlenwasserstoffe elektrochemisch oxydiert werden. Trotz noch vorhandener technischer Schwierigkeiten besitzen die Brennstoffelemente eine große Perspektive.

Galvanotechnik

Die technische Ausnutzung der Elektrolyse dient zur kathodischen Herstellung metallischer oder anodischen Herstellung oxidischer Überzüge, die einen wirksamen Korrosionsschutz bieten.

Kathodische Überzüge aus: Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Cr, Zn, Messing;

anodische Oxydation (Passivierung): Al.

Beim *elektrochemischen Polieren* entsteht im Verlauf einer Elektrolyse durch anodische Auflösung des Metalls eine polierte Oberfläche des Anodenmaterials.

9. Kolloidchemie

9.1. Definition und Einteilung der Kolloide

Kolloide Systeme sind disperse Systeme mit einem **Dispersionsgrad**, der zwischen der echten Lösung (molekulare Verteilung) und der grobdispersen Suspension liegt. Der in einem **Dispersionsmittel** verteilte **disperse Stoff** ist mikroskopisch nicht sichtbar (Teilchengröße etwa zwischen 1 nm u. 10^3 nm).

Einteilung nach dem Aggregatzustand

<i>Dispersionsmittel</i>	<i>Disperse Phase</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Beispiel</i>
Fest	fest	festes Sol	gefärbte Gläser
Fest	flüssig	–	Kristallflüssigkeit
Fest	gasförmig	fester Schaum	Bimsstein
Flüssig	fest	Sol	Goldsol in Wasser
Flüssig	flüssig	Emulsoid, Emulsion	Milch
Flüssig	gasförmig	Schaum	Bierschaum
Gasförmig	fest oder flüssig	Aerosol	Nebel

Am wichtigsten sind die kolloiden Systeme mit einem flüssigen Dispersionsmittel.

Einteilung nach der thermodynamischen Stabilität

Stabile Kolloide, z. B. Lösungen von Hochpolymeren;

instabile Kolloide, z. B. Metallsole in Wasser.

Einteilung nach der Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel

Lyophile Kolloide zeigen starke Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel und sind meistens stabil. Die Bildung erfolgt durch Vermittlung polarer Gruppen mit polaren Flüssigkeiten (z. B. Carboxylgruppen von Seifen mit Wasser) oder durch Wechselwirkung unpolarer Gruppen mit unpolaren Flüssigkeiten (z. B. Paraffinreste von Seifen mit Paraffinen).

Lyophobe Kolloide sind gewöhnlich instabil und zeigen eine Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel nur durch Vermittlung von Stabilisatoren (Ionen, die an der Oberfläche adsorbiert sind, grenzflächenaktive Stoffe wie Stärke und Gelatine). Wird der Stabilisator unwirksam (z. B. durch Erwärmen oder Neutralisation der adsorbierten Ionen), bilden sich größere Partikel, der kolloide Charakter verschwindet (z. B. durch Ionenadsorption stabilisiertes wäbriges Quarzsol).

Einteilung nach dem Aggregationsgrad der Teilchen

Bei *Molekülkolloiden* besteht jedes dispergierte Teilchen aus einem großen Molekül (z. B. Lösungen von Hochpolymeren). Bei *Assoziationskolloiden* ist jedes dispergierte Teilchen (Mizelle) aus mehreren kleineren Molekülen zusammengesetzt (z. B. Seifenlösungen in Wasser).

9.2. Darstellung von Kolloiden

Kondensation

Aufbau von Teilchen kolloider Dimensionen aus kleineren Teilchen: Entweder werden aus übersättigten Lösungen kolloide Teilchen ausgeschieden oder durch chemische Methoden assoziationsfähige Teilchen gebildet (z. B. frisch gefälltes Eisen(III)-hydroxid geht durch Elektrolytzusatz kolloid in Lösung).

Dispersion

Zerteilung von gröberen Aggregationen durch geeignete Methoden wie Auflösen (bei Hochpolymeren), Kolloidmühlen (bei Quarz, Kohlenstoff u. a.), elektrische Zerstäubung im Dispersionsmittel (Dispersion mit anschließender Kondensation, Anwendung bei Metallen), Ultraschalleinwirkung (besonders zur Herstellung von Emulsionen), Rühren und Schütteln (Herstellung von Emulsoiden).

Peptisation

Durch Einwirkung von Peptisatoren (meist Elektrolyte) gehen grobdisperse Phasen kolloid in Lösung. Die relative Stabilität beruht gewöhnlich auf einer gleichsinnigen elektrostatischen Aufladung der Kolloidteilchen, z. B. frischgefälltes Eisen(III)-hydroxid, mit HCl behandelt, ergibt eine kolloide Lösung.

Koagulation

Zusammenlagern von Kolloidteilchen zu größeren lockeren Aggregaten; aus einem Sol entsteht dabei ein lösungsmittelhaltiges Gel.

Koaleszenz

Entstehung einer kompakten Phase aus Kolloidteilchen.

9.3. Eigenschaften der Kolloide

Dialyse

Kolloide Teilchen können Membranen aus Pergamentpapier, Kollodium u. a. wegen ihrer Diffusionsgeschwindigkeit praktisch nicht durchdringen, während Ionen und kleinere Moleküle hindurchgehen. Das wird zur Abtrennung niedermolekularer Verunreinigungen aus Kolloidlösungen ausgenutzt.

Elektrodialyse

Sie ist eine Dialyse unter Mitwirkung eines elektrischen Feldes und besonders zur Abtrennung von Ionen aus Kolloidlösungen geeignet.

Ultrafiltration

Imprägniert man gewöhnliche Papierfilter mit speziellen Stoffen (z. B. Kollodiumlösung), entstehen feinporige Ultrafilter, die Kolloidteilchen nicht hindurchlassen (technische Verwendung zur Abtrennung kolloider Teilchen).

Optische Eigenschaften

Im durchfallenden Licht erscheint eine kolloide Lösung klar, bei seitlicher Beobachtung eines durchfallenden Lichtstrahls infolge Lichtstreuung trüb (**Tyndall-Effekt**). Durch normale mikroskopische Beobachtung sind die Kolloidteilchen nicht mehr zu erkennen. Bei seitlicher mikroskopischer Beobachtung des TYNDALL-Effektes (Ultramikroskop) ist jedes Teilchen als heller Lichtfleck erkennbar, allerdings nicht die wahre Form der Teilchen, sondern nur die durch Lichtstreuung am Teilchen hervorgerufenen Beugungskegel.

Die Lichtstreuung wird quantitativ in der *Theorie von Rayleigh* formuliert:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\pi^2(1 + \cos^2 \vartheta)}{2r^2} (\varepsilon - 1)^2 \frac{v^2}{\lambda^4} \quad (9.1)$$

I_0, I	Intensität des einfallenden bzw. gestreuten Lichts
ϑ	Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung
r	Beobachtungsabstand
ε	Dielektrizitätskonstante eines Teilchens, relativ zur Umgebung
v	Volumen des kugelförmigen Teilchens
λ	Wellenlänge des Lichts

Gl. (9.1) gilt streng nur für Teilchen mit einem Radius $r \ll \lambda$. Sie erklärt die Farbe von Kolloiden aus der Abhängigkeit der Streuintensität von der Wellenlänge des Lichts und gestattet, die Größe der Teilchen zu ermitteln und somit die Molmasse von Polymeren zu bestimmen.

Für Teilchen, die von der Kugelgestalt abweichen, gelten modifizierte Formeln. Die Messung der Lichtstreuung erlaubt auch Schlüsse auf die Gestalt der Teilchen.

Lösungen von fadenförmigen Kolloiden zeigen bei starker Strömung, infolge der Orientierung der Teilchen, Doppelbrechung (**Strömungsdoppelbrechung**).

Sedimentation

Unterscheiden sich die Dichten von kolloiden Teilchen ϱ und vom Lösungsmittel ϱ_L , stellt sich durch die Einwirkung des Erdschwerefeldes oder eines Zentrifugalkraftfeldes eine Gleichgewichtsverteilung der Teilchen (Sedimentationsgleichgewicht) ein. In Analogie zur barometrischen Höhenformel [Br 864] resultiert:

$$\ln \frac{N_1}{N_2} = \frac{Mg}{RT} (h_2 - h_1) \left(1 - \frac{\varrho}{\varrho_L}\right) \quad (\text{im Erdschwerefeld}) \quad (9.2)$$

$$\ln \frac{N_1}{N_2} = \frac{M\omega^2}{2RT} (r_1^2 - r_2^2) \left(1 - \frac{\varrho}{\varrho_L}\right) \quad (\text{im Zentrifugalkraftfeld}) \quad (9.3)$$

N_1, N_2	Teilchenzahlen pro Volumeneinheit
h_1, h_2	Abstand vom Boden
r_1, r_2	Abstand von der Drehachse
ω	Winkelgeschwindigkeit der Drehachse
M	scheinbare Molmasse

Molmassebestimmung kolloidaler Teilchen

Sedimentation (meist in der Ultrazentrifuge), Osmose (↗ PCh 4.2.3.2.), Viskositätsbestimmung (↗ PCh 4.1.2.4.), Messung der Diffusionskoeffizienten (↗ PCh 6.9.) der kolloiden Teilchen.

Donnan-Gleichgewicht**[Br 893 bis 900]**

Trennt eine Membran eine Lösung I eines niedermolekularen Elektrolyten (z. B. Na^+Cl^- mit der Anfangskonzentration c_I) und eine Lösung II eines Elektrolyten mit einer hochmolekularen Ionenart (Na^+R^- mit der Anfangskonzentration c_{II}) und ist nur für die niedermolekularen Ionenarten durchlässig, stellt sich eine Verteilung des NaCl in beiden Räumen ein:

$$\frac{[\text{NaCl}]_{II}}{[\text{NaCl}]_I} = 1 + \frac{c_I}{c_{II}} \quad (9.4)$$

Durch die ungleichmäßige Verteilung des NaCl tritt in der Lösung ein zusätzlicher osmotischer Druck (DONNANScher osmotischer Druck) sowie eine elektrische Potentialdifferenz (**Membranpotential**) auf.

Technische Chemie



1. Definition	173	2.4. Wärme und Kälte	208
2. Chemische Verfahrenstechnik und Apparatekunde	173	2.4.1. Wärmeerzeugung	208
2.1. Verfahren zur Rohstoffvorbereitung und Reaktionsproduktaufbereitung	173	2.4.2. Kälteerzeugung	211
2.1.1. Stoffzerkleinerung und -verteilung	173	2.4.3. Wärmeaustausch	212
2.1.1.1. Feste Stoffe	173	2.5. Reaktoren	216
2.1.1.2. Flüssigkeiten	175	2.6. Darstellung chemisch-technischer Verfahren	218
2.1.1.3. Gase	176	2.7. Entwicklung chemisch-technischer Verfahren	219
2.1.2. Stoffumformung	177	3. Anorganisch-technische Chemie	220
2.1.2.1. Stückigmachen	177	3.1. Luft	220
2.1.2.2. Formen – Kunststoffumformung	177	3.1.1. Allgemeines	220
2.1.3. Stoffmischung	178	3.1.2. Luftverflüssigung	222
2.1.4. Stofftrennung	182	3.1.3. Gewinnung von Sauerstoff, Stickstoff und Edelgasen durch Luftzerlegung	223
2.1.4.1. Mechanische Methoden	182	3.2. Wasser	224
2.1.4.2. Elektrische Methoden	189	3.2.1. Allgemeines	224
2.1.4.3. Thermische Methoden	190	3.2.2. Wasseraufbereitung	225
2.2. Stoffförderung	204	3.2.3. Wasserzerlegung	227
2.2.1. Feststoffe	204	3.3. Anorganische Säuren	228
2.2.2. Flüssigkeiten	204	3.3.1. Kohlendioxid, Kohlensäure	228
2.2.3. Gase	206	3.3.2. Blausäure	228
2.3. Vakuumtechnik und Druck-erzeugung	207		
2.3.1. Vakuumtechnik	207		
2.3.2. Druckerzeugung	207		

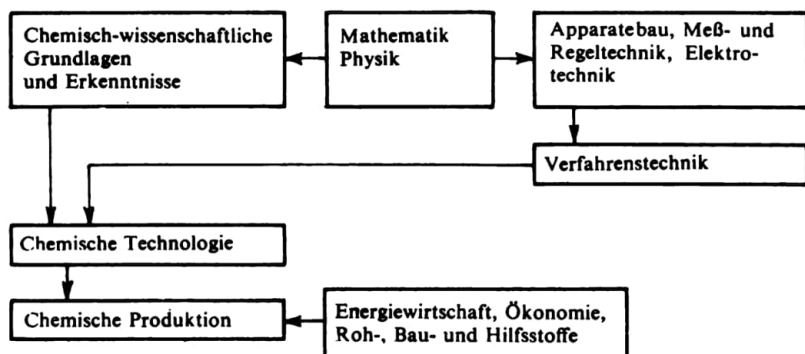
3.3.3.	Stickoxide, Salpetersäure	229	3.8.	Technologie der Metallgewinnung	272
3.3.4.	Phosphorpentoxid, Phosphorsäure	231	3.8.1.	Allgemeines	272
3.3.5.	Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Schwefelsäure	232	3.8.2.	Eisen	276
3.3.6.	Fluorwasserstoff, Flußsäure . .	238	3.8.3.	Stahlveredelnde Metalle	277
3.3.7.	Chlorwasserstoff, Salzsäure . .	238	3.8.4.	Leichtmetalle	279
3.4.	Anorganische Basen	240	3.8.5.	Edelmetalle	280
3.4.1.	Natronlauge	240	3.8.6.	Buntmetalle	280
3.4.2.	Kalilauge	241	4.	Organisch-technische Chemie	283
3.4.3.	Ammoniak	241	4.1.	Aufarbeitungstechnologie natürlicher Brennstoffe	283
3.4.4.	Hydrazin	242	4.1.1.	Kohle	283
3.4.5.	Hydroxylamin	243	4.1.1.1.	Allgemeines	283
3.5.	Nichtmetalle	244	4.1.1.2.	Kohleveredlung	285
3.5.1.	Bor	244	4.1.1.3.	Kohleextraktion	297
3.5.2.	Kohlenstoff	245	4.1.2.	Erdgas	299
3.5.3.	Stickstoff	248	4.1.2.1.	Allgemeines	299
3.5.4.	Phosphor	250	4.1.2.2.	Synthesegas aus Methan	299
3.5.5.	Sauerstoff	252	4.1.2.3.	Chemische Veredlung von Methan	299
3.5.6.	Schwefel	253	4.1.3.	Erdöl	300
3.5.7.	Fluor	256	4.1.3.1.	Allgemeines	300
3.5.8.	Chlor	258	4.1.3.2.	Destillation	301
3.5.9.	Brom	263	4.1.3.3.	Cracken	301
3.5.10.	Jod	263	4.1.3.4.	Raffinationsverfahren	304
3.6.	Technologie anorganischer Baustoffe	264	4.1.3.5.	Reformingverfahren	305
3.6.1.	Bindemittel	264	4.1.3.6.	Wichtige Erdölverarbeitungsprodukte	305
3.6.2.	Steine	266	4.1.4.	Thermische Verarbeitung von Holz, Torf, Ölschiefer	305
3.6.3.	Keramik	266	4.2.	Aufarbeitungstechnologie der Land- und Forstwirtschaftserzeugnisse	309
3.6.4.	Glas	269	4.2.1.	Chemische Aufarbeitung von Holz	309
3.7.	Technologie der Pigmente und Körperfarben	271			

4.2.1.1.	Holzaufschluß	310	4.3.11.	Reduktion aromatischer Nitro-, Nitroso- und Diazoverbindungen	358
4.2.1.2.	Zellstoffaufbereitung und -verarbeitung	311	4.3.12.	Oxydation	359
4.2.1.3.	Holzzerkleinerung	314	4.3.13.	Dehydratisierung	363
4.2.1.4.	Holzverzuckerung	315			
4.2.1.5.	Extraktion und Destillation ..	315			
4.2.2.	Zucker- und Stärkefabrikation	316	4.4.	Synthesen aliphatischer Grund- und Zwischenprodukte	364
4.2.2.1.	Zucker	316	4.4.1.	Chemie des Kohlenmonoxids .	364
4.2.2.2.	Stärke	317	4.4.1.1.	Kohlenmonoxidgewinnung ...	364
4.2.2.3.	Pektine	318	4.4.1.2.	Synthesen mit Kohlenmonoxid	366
4.2.3.	Gärungsindustrie	319	4.4.2.	Chemie des Methans	380
4.2.3.1.	Allgemeines	319	4.4.2.1.	Methangewinnung	380
4.2.3.2.	Bierbereitung	320	4.4.2.2.	Synthesen mit Methan	380
4.2.3.3.	Weinherstellung	321			
4.2.3.4.	Spritherstellung	321	4.4.3.	Chemie des Acetylens	383
4.2.4.	Industrie der Eiweißstoffe	322	4.4.3.1.	Acetyलगewinnung	383
4.2.5.	Industrie der natürlichen Ester	325	4.4.3.2.	Synthesen mit Acetylen	384
4.2.5.1.	Fette, Öle	325			
4.2.5.2.	Fettspaltung	327	4.4.4.	Chemie des Äthylens	402
4.2.5.3.	Trocknende Öle	328	4.4.4.1.	Äthylengewinnung	402
4.2.5.4.	Wachse	328	4.4.4.2.	Synthesen mit Äthylen	403
4.3.	Chemische Einheitsprozesse der organischen Zwischenproduktchemie	329	4.4.5.	Chemie des Äthans	413
4.3.1.	Sulfierung	329	4.4.5.1.	Äthangewinnung	413
4.3.2.	Nitrierung	333	4.4.5.2.	Synthesen mit Äthan	414
4.3.3.	Halogenierung	335	4.4.6.	Chemie des Propylens	415
4.3.3.1.	Chlorierung	335	4.4.6.1.	Propylengewinnung	415
4.3.3.2.	Fluorierung	338	4.4.6.2.	Synthesen mit Propylen	415
4.3.4.	Aminierung (Amidierung)	339	4.4.7.	Chemie des Propan's	421
4.3.5.	Hydroxylierung	340	4.4.7.1.	Propangewinnung	421
4.3.6.	Acylierung	347	4.4.7.2.	Synthesen mit Propan	421
4.3.7.	Carboxylierung	350	4.4.8.	Chemie der Butene und des Butans	422
4.3.8.	Alkylierung	351	4.4.8.1.	Gewinnung der Butene und des Butans	422
4.3.9.	Hydrierung	353	4.4.8.2.	Synthesen mit n-Butenen	423
4.3.10.	Dehydrierung	356	4.4.8.3.	Synthesen mit i-Buten	424
			4.4.8.4.	Synthesen mit n-Butan	427

4.4.9.	Synthesen mit höheren Alkenen	428	4.6.	Technologie vollsynthetischer organischer Gebrauchsgüter ..	451
4.4.10.	Synthesen mit höheren Alkanen	429	4.6.1.	Arzneimittel	451
4.5.	Synthesen aromatischer Grund- und Zwischenprodukte	432	4.6.2.	Geruchs- und Geschmacksstoffe	456
4.5.1.	Synthesen mit Benzol	432	4.6.3.	Explosivstoffe	458
4.5.2.	Synthesen mit Toluol	442	4.6.4.	Schädlingsbekämpfungsmittel	461
4.5.3.	Synthesen mit Xylolen	445	4.6.5.	Synthetische organische Farbstoffe	468
4.5.4.	Synthesen mit Naphthalin ...	446	4.6.6.	Synthetische Wasch- und Textilhilfsmittel	476
4.5.5.	Synthesen mit Anthracen	450	4.6.7.	Vollsynthetische makromolekulare Verbindungen	480

1. Definition

Die Rohstoffe werden durch stoffliche Umwandlungen, wobei sowohl chemische als auch verfahrenstechnische Erkenntnisse anzuwenden sind, veredelt.



Übersicht 1.1. Stellung der chemischen Technologie

Technisch erzeugt man etwa 250 bis 300 anorganische und mehr als 1500 organische Produkte.

2. Chemische Verfahrenstechnik und Apperatekunde

2.1. Verfahren zur Rohstoffvorbereitung und Reaktionsproduktaufbereitung

2.1.1. Stoffzerkleinerung und -verteilung

2.1.1.1. Feste Stoffe

Def Zerkleinern

Für den Verbraucher bzw. zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen Umsetzungen wird eine bestimmte Korngröße geschaffen.

Th Zerkleinerungsgrad: $n = D/d$

D größter Korndurchmesser im Aufgabegut

d größter Korndurchmesser im zerkleinerten Gut

Die neugebildete Oberfläche F_0 ist der beim Zerkleinern aufgewendeten Energie E allgemein proportional (RITTINGER).

$$F_0 = k_0 E$$

k_0 -Werte 0,06 bis 3,0

(hohe Energieverluste durch ungenutzte Reibungs-, Biegungs- und Druckkräfte sowie durch Wärme und Erschütterung.)

Tabelle 2.1. Einteilung der Zerkleinerung nach der Stoffhärte

Art der Zerkleinerung	Härte nach Mohs	Verwendung
Hartzerkleinerung	5...10	Erz, Gestein, Schlacken, Klinker
Mittelhartzerkleinerung	2...5	Kalkstein, Dolomit, Mergel, Gips, Erden, Rohsalze, Kohle
Weichzerkleinerung	bis 1	Ton, Plaste, Getreide, Früchte

TV Tabelle 2.2. Zerkleinerungsverfahren und ihre Verwendung

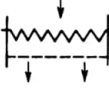
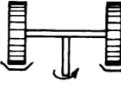
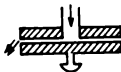
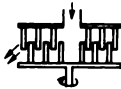
Zerkleinerung	n	Endkorngröße in mm	Apparat	Arbeitsprinzip	Wirkung	L/h in t	Verwendung
Grobzerkleinerung	3...6	> 50	Backenbrecher		Druck	10...30	Hartzerkleinerung
			Kegelbrecher		Druck, Reibung	50...70	Hartzerkleinerung
			Walzenbrecher		Druck, Reibung	40...60	Mittelhartzerkleinerung
Mittelzerkleinerung	4...10	5...50	Hammermühle		Schlag, Reibung	8...12	Mittelhartzerkleinerung
			Schlagmühle		Schlag, Reibung	4...6	Mittelhartzerkleinerung
			Brechschnecke		Druck		Mittelhartzerkleinerung
			Kollergang		Druck, Reibung		Hart-, Mittelhartzerkleinerung
Feinzerkleinerung	10...50	0,1...5	Pochwerke		Schlag, Stoß		Hartzerkleinerung
			Walzwerke	↗ Walzenbrecher	Druck, Reibung	5...8	Hart-, Mittelhartzerkleinerung

Tabelle 2.2. (Fortsetzung)

Zerkleinerung	n	Endkorngröße in mm	Apparat	Arbeitsprinzip	Wirkung	L/h in t	Verwendung
Feinzerkleinerung			Mahlgang		Druck, Reibung	6...8	Mittelhart-, Weichzerkleinerung
			Kugelmühle		Schlag, Reibung		Hart-, Mittelhartzerkleinerung
			Schlagstiftmühle		Schlag, Reibung		Mittelhart-, Weichzerkleinerung
			Luftstrahlmühle		Druck, Reibung	0,5...1	Mittelhartzerkleinerung
Feinstzerkleinerung	50	0,1	Schwingmühle		Schlag, Reibung	1,5...2,5	Mittelhartzerkleinerung
			Kolloidmühle		Druck, Reibung		Mittelhartzerkleinerung
			Schlagstiftmühle	↗ oben	Schlag, Reibung		Mittelhart-, Weichzerkleinerung
			Walzenstühle		Druck, Reibung		Hart-, Mittelhartzerkleinerung
Weichzerkleinerung	Scheiben, Schnitzel		Schneideapparat		Reißen, Schneiden, Reibung		Weichzerkleinerung (zäh, elastisch)
	Fasern, Brei		Schleifapparat		Reibung, Druck		

2.1.1.2. Flüssigkeiten

Def Verteilen in Tropfen- oder Schleierform

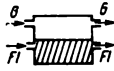
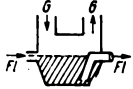
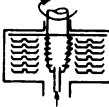
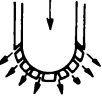
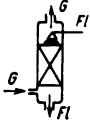
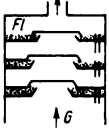
Es wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei chemischen Umsetzungen erhöht und eine schnelle und möglichst vollständige Entfernung von Verunreinigungen erreicht.

Th Die Flüssigkeitsverteilung ist meist mit anderen Verfahren (Absorbieren, Extrahieren, Rektifizieren, Trocknen, Verdampfen, Waschen) verbunden. Die Verteiler sind dann Teile der dafür verwendeten Apparate.

Prinzip

Überwindung der VAN DER WAALSSchen Kohäsionskräfte durch Druck (Zerstäuben mit Düsen), Schwerkraft (Rieseln, Tropfen), Zentrifugalkraft (Zerstäuben mit rotierenden Scheiben und Wellen), / Tab. 2.3.

TV Tabelle 2.3. Flüssigkeitsverteilungsverfahren

Verfahren	Apparat	Arbeitsprinzip	Apparat	Arbeitsprinzip
Aufteilung in Behälter	CELLARIUS (technisch überholt)		Tourill (technisch überholt)	
Zerstäubung: Düsen	Düsen mit Flüssigkeitsdruck		Düsen mit Preßgas	
Rotierende Scheiben bzw. Teller	Tellerzerstäuber		Scheibenzerstäuber	
Rotierende Wellen	Drehwäscher		STRÖDER-Wäscher	
	Tellerwäscher		Feldwäscher	
Tropfenbildung	Lochböden		Überlaufrohrböden	
	Brausen		Verteilerspinnen	
Rieselflächenbildung	Füllkörpertürme		Bodentürme	

2.1.1.3. Gase

Def Die Verteilung von Gasen in Flüssigkeiten erfolgt, indem Gase durch gelochte Rohre, poröse Körper (Fritten) oder Düsen gepreßt werden.

2.1.2. Stoffumformung

2.1.2.1. Stückigmachen

Def Es wird kompakt- oder porösstückiges Material zur Erhöhung der Formfestigkeit oder zur Bereitstellung bestimmter mittlerer Korngrößen bzw. vorgegebener Formen erzeugt.

TV Tabelle 2.4. Formgebungsverfahren

Verfahren	Apparat	Arbeitsprinzip
Granulieren	Trommeln, Schneckenmischer	Erzeugung von Granalien ($\varnothing$ 0,5...20 mm) durch Wälzen angefeuchteten Pulvers in rotierenden Trommeln oder Schnecken
Brikkettieren, Tablettieren	Stempel-, Strang-, Walzen- oder Ringwalzenpresse (* TCh 187), vielstempelige Presse	Vereinigung kleiner Teilchen (mit oder ohne Bindemittelzusatz) durch Druck zu Körpern vorgegebener Form
Sintern	Schacht- oder Drehrohrofen (* TCh 2.5.), Sinterpfanne (diskontinuierlich) Sinterband	Vereinigung feinkörniger Teilchen zu porösen Stücken durch kurzes Erhitzen, so daß die Oberflächenmoleküle miteinander in Wechselwirkung treten (Gitterdiffusion) und zusammenfritten.
Sinterrösten	DWIGHT-LLOYD-Apparat	Die auf einem Rost befindliche Mischung wird gezündet und mittels von unten durchgesaugter (Saugzug) oder von oben durchgeblasener (Aufwind) Luft abgeröstet [O/R 625].

2.1.2.2. Formen – Kunststoffumformung

Def Aus Plasten und Elasten werden, meist unter Einarbeitung von Zusatzstoffen (z. B. Weichmacher, Stabilisatoren, Magerungsmittel, Pigmente, * TCh 3.7.), mittels spezieller Verfahren Gebrauchsartikel produziert.

TV Die Formgebung erfolgt im dünnflüssigen, gelösten, plastischen oder festen Zustand durch drucklose Verarbeitung, Bearbeitung unter Druck oder spanabhebende Verfahren.

Tabelle 2.5. Kunststoffverformungsverfahren und ihre Anwendung

Verfahren	Arbeitsprinzip	Anwendung
Tauchen	Eintauchen einer Form in die Lösung, Dispersion oder Schmelze eines Kunststoffes	Handschuhe, Überzüge (z. B. auf Drahtgewebe), Sauger
Tauchschmelzen	Eintauchen heißer Formen in feste, leicht erweichbare Pulver	s. o.
Tränken, Imprägnieren	Aufsaugen dünnflüssiger oder gelöster Plaste durch unter Vakuum stehenden Körper	Pheno-, Aminoplaste → Tränken von Holz Polyesterharze; Styrol → elektrische Geräte Acryl-, Metacrylsäureester, Vinylacetat, PVC, Vinyläther, Styrol → Dichten von Metall; Imprägnieren von Papier, Textilien, Cellulose, Glasfaserfäden
Gießen	Gießen flüssiger Rohstoffe (Lösung, Schmelze, Dispersion) in Formen oder Fällbäder, Erstarren des Stoffes	Polyesterharze, Aminoplaste → Massivkörper, Apparateile der Elektroindustrie PVC-Pasten, Polyacrylsäure-Dispersionen → Hohlkörper, Fäden, Bänder

Tabelle 2.5. (Fortsetzung)

Verfahren	Arbeitsprinzip	Anwendung
Streichen, Imprägnieren	Beschichten umlaufender Gewebe mit flüssigen oder gelösten Rohstoffen	Epoxidharze → Papier, Textilien
Kleben	Auftragen von Bindemitteln auf Festkörper durch Aufsprühen oder Streichen	Zusammenkleben von Fertigteilen
Schweißen	durch homogenes Vereinigen zweier Teile im plastischen Zustand (Erwärmen), keine Zwischenschicht	Maschinen-, Apparatebau, Täschnerwaren, Bekleidungsindustrie, Verpackungsmaterial
Schäumen	Salzlöseverfahren (Einlagern von Salz und späteres Herauslösen) Schaumschlagverfahren Treibgasverfahren	Polystyrol, Polyurethane → Isolierstoffe, Möbelindustrie, Schwimmkörper, Schwämme
Pressen	(↗ TCh 187)	Pheno- oder Aminoplaste → Tafeln, Platten PVC-, Polystyrol-, Polyesterformteile
Sprühen	Pressen der Lösungen, Dispersionen oder Schmelzen mit Gas durch Düsen und Aufbringen (in feinverteilter Form) auf einen Gegenstand	Bindemittelauftrag auf Holzfasern, Fasern, Späne, Verpackungsmaterial; Korrosionsschutzüberzüge
Blasen	Einblasen von Luft in einen erweichten Rohling, der dadurch eine bestimmte Form ausfüllt.	Hohlkörper (Flaschen, Behälter)
Spritzguß	Verflüssigte oder plastifizierte Massen werden mittels Schnecken oder Kolben durch einen Kanal in eine kalte Werkzeughöhhlung gespritzt.	Thermoplaste: Profile, Rohre, Schläuche, Folien, Fäden
Kalandrieren	Auswalzen plastifizierter Massen zu einem Fell, das auf ein Gewebe aufgepreßt wird.	Folien, Bänder, Belagstoffe (Fußbodenbelag, Tischtücher)
Spanabhebende Fertigungstechniken	Sägen, Bohren, Schnitzen, Fräsen, Drehen	alle Arten Gebrauchsgegenstände, Fertigteile, Apparateile

2.1.3. Stoffmischung

Def Verschiedene Stoffe werden zur Verbesserung des Stoff- und Wärmetransports, zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und zur Erzeugung bestimmter Endprodukte gleichmäßig verteilt.

Th *Mischungsgrad* (M) $\triangleq$ Grad der Verteilung [VM 275]

$$\text{Mischungsgeschwindigkeit} \quad \frac{dM}{d\tau} = k(1 - M)$$

τ Mischzeit

k Konstante, stoff- und apparateabhängig

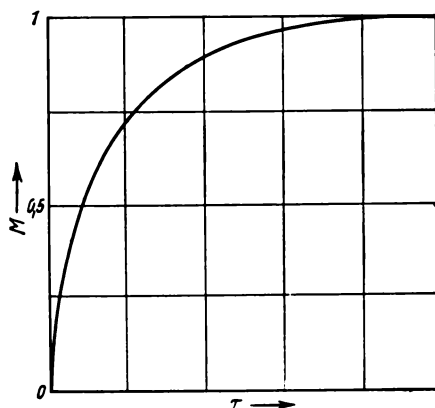


Bild 2.1. Abhängigkeit des Mischungsgrades (M) von der Mischzeit (τ)

IV Tabelle 2.6. Mischverfahren

Aggregatzustand	Verfahren	Apparate	Arbeitsprinzip
Gas – Gas	Diffusion		unbeeinflusstes Vermischen durch Eigenbewegung der Moleküle (Ficksches Gesetz, $\uparrow$ PCh 6.9.)
	Konvektion	<i>Strahlmischer:</i> Ein Gas strömt mit hoher Geschwindigkeit in ein in einem Raum befindliches zweites Gas. <i>Düsen:</i> besondere Formstücke, in denen Druck in Geschwindigkeit umgesetzt wird. <i>Ventilator</i> <i>Propeller</i> <i>Einbauten:</i> Prallbleche, Füllkörper	Beschleunigung des Diffusionsvorganges durch Erzeugung turbulenter Strömung und Verwirbelung der Gaskomponenten
Gas – Flüssigkeit	Absorption		Lösen von Gasen in Flüssigkeiten ($\uparrow$ TCh 200)
	Sättigung		Verdunsten einer Flüssigkeit (unterhalb K_p .) in ein Gas bis zur Sättigung
	Verschäumung	<i>Schlagbesen</i> <i>Schnellrührer</i> <i>Siebböden</i> <i>Düsenrohre</i>	Verteilen einer gasförmigen dispersen Phase in einer flüssigen Dispersionsphase durch Erzeugung von Flüssigkeitslamellen, die Gasblasen umschließen.
Gas – Feststoff	Verstäubung	<i>Düsen</i>	Verteilen kleinster fester Teilchen ($1/1000$ bis $1/10$ mm $\varnothing$) in einem Gas: Aerosol – schwebende Staubteilchen Aerogel – abgesetzte Staubteilchen

Tabelle 2.6. (Fortsetzung)

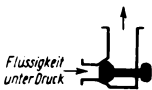
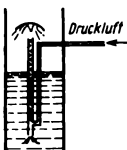
Aggregatzustand	Verfahren	Apparate	Arbeitsprinzip
	Wirbelung		Gase durchströmen eine Schütt- schicht feinkörniger Feststoffe von unten nach oben: <i>Festbett</i> Strömungsgeschwindigkeit < Wirbelpunktgeschwindigkeit Reibungskraft < Schwerkraft <i>Fließbett</i> Strömungsgeschwindigkeit = Wirbelpunktgeschwindigkeit Reibungskraft = Schwerkraft <i>Flugstaubwolke</i> Strömungsgeschwindigkeit > Wirbelpunktgeschwindigkeit Reibungskraft > Schwerkraft
Flüssigkeit – Lös- sigkeit	Lösung	<i>Rührwerke (Flüssigkeitsumlauf)</i> 1. <i>pneumatische</i>: Durchblasen von Flüssigkeiten mit inerten Gasen, die am Behälterboden oder parallel dazu durch ge- lochte Rohre, Düsen oder Injektoren eingeführt werden. 2. <i>mechanische</i>: Erzeugung tur- bulenter Strömung durch rotie- rende Bewegung besonders kon- struierter Rührer, Rührertypen, Anordnung, Form, Größe richten sich nach dem Einsatz (s. Tab. 2.7).	molekulares Verteilen einer Flüssigkeit in einer äußeren zweiten Flüssigkeit
	Emulsion	<i>Rührwerke</i> <i>Turbomischer</i> <i>spezieller Homogenisierapparat</i> 	disperses Verteilen einer inneren flüssigen dispersen Phase als Tröpfchen (Tröpfchengröße 1 bis 10 μm) in einer äußeren flüssigen Dispersionsphase, wobei man oberflächenaktive Stoffe (Emulga- toren) bis zu 1% zusetzt, die an der Tröpfchenoberfläche adsorbiert werden, die Grenzflächen- spannung erniedrigen und durch ihre gleichsinnige elektrische La- dung die Tröpfchen voneinander abstoßen.
Flüssigkeit – Feststoff	Lösung, Sättigung	<i>Löseessel mit Rührwerken</i> <i>Schneckenlöser (ähnlich Förder- schnecken)</i> <i>Mammutrührwerk</i> 	molekulares Verteilen von Fest- stoffen in Flüssigkeiten zur Er- zeugung verdünnter bis gesättig- ter Lösungen, wobei der Stoff- transport vorwiegend durch Dif- fusion und Konfektion erfolgt. Die Lösegeschwindigkeit ist ab- hängig vom Strömungszustand der Flüssigkeit, von der Feststoff- oberfläche, von der Temperatur, vom Konzentrationsgefälle.

Tabelle 2.6. (Fortsetzung)

Aggregatzustand	Verfahren	Apparate	Arbeitsprinzip
	Suspension	<i>Rührwerksbehälter Homogenisierapparat (Bild 7 Emulsion)</i>	disperses Verteilen einer festen dispersen Phase (Teilchengröße 0,1...100 μm) in einer äußeren flüssigen Dispersionsphase
	Anteigen	<i>Arm-, Schaufel-, Schnecken-kneter Walzenstühle Planeten-, Kreiselmischer</i>	Vereinigen fester und flüssiger Stoffe zu plastischen oder teigigen Massen
Feststoff – Feststoff	Mengen	<i>Tellermischer Schaufelmischer Mischtrommeln Kollergänge Schleudermühle Kugelmühle</i> 	Vermischen fester Stoffe durch freien Fall, Aufwirbeln oder Umschaukeln

Tabelle 2.7. Rührertypen und ihre Verwendung

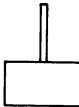
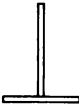
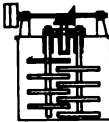
Rührer	Rührströmung	Prinzipiskizze	Verwendung
Blattrührer	tangential		niederviskose Flüssigkeiten
Balkenrührer	tangential		Flüssigkeiten mittlerer bis höherer Viskosität
Kreuzbalkenrührer	tangential		
Ankerrührer	tangential		
Gitterrührer	tangential		

Tabelle 2.7 (Fortsetzung)

Rührer	Rührströmung	Prinzipskizze	Verwendung
Propellerrührer	axial		Emulgieren, Suspendieren
Impellerrührer	axial		Emulgieren, Suspendieren
Scheibenrührer	radial		Vermischen horizontal und nicht vertikal oder umgekehrt
Turbinenrührer	radial		Emulgieren, Suspendieren
Planetenrührer			dünne bis steife Pasten, breiiges Material
Kreiselmischer			Vermengen, Kneten, Lösen, Emulgieren, Anteigen

2.1.4. Stofftrennung

2.1.4.1. Mechanische Methoden

Die Trennung erfolgt nach verschiedenen Korngrößen oder unterschiedlichen Dichten mit Hilfe der Trennkkräfte: Schwerkraft, Überdruck, Vakuum, Zentrifugalkraft.

Sieben

Def Körniges Material bis zu 0,05 mm Teilchengröße wird in Kornklassen aufgetrennt; Unterlauf (Unterkorn) und Überlauf (Überkorn).

Th *Siebanalyse*: genormte Prüfsiebe TGL 0-4186, 0-4189.

$$\text{Siebgütegrad} = \frac{\text{Feinkorn im Siebunterlauf}}{\text{Feinkorn im Aufgabegut}}$$

Siebleistung

Die Aufgabemasse je Siebflächeneinheit und Zeit ist abhängig von der offenen Siebfläche, der Größe der Sieböffnung, dem Unterkorn, der Feuchtigkeit des Aufgabegutes und der Siebkennzahl (Maß für den Bewegungsvorgang).

TV Tabelle 2.8. Siebverfahren und ihre Verwendung

Apparat	Arbeitsprinzip	Verwendung
Siebrost	stehende, schräg geneigte oder hin- und herbewegte Roste aus durchlochtem Holz-, Plaste-, Keramik- oder Metallplatten bzw. aus verknüpften Drähten (Plaste, Metall)	grobes Material
Bandsieb	endlos umlaufende Siebroste	unterschiedliches Material
Trommelsieb	geneigte rotierende Trommeln mit gelochten oder geschlitzten Wänden	Korn < 100 mm
Schwingsieb	Roste, die Pendel-, Kreis- oder Ellipsenschwingungen senkrecht zur Siebfläche ausführen.	feines Material
Luftstrahlsieb	Siebung mit Luftstrahlen, die auf ein rotierendes Siebgewebe gerichtet sind.	feines, schmierendes, klebendes Material

Sichten

Def Trockenes, feinkörniges Material bis zu 1000 μm Teilchengröße wird mittels Sichtluftstrom in Anteile gleicher Absetzgeschwindigkeit (Gleichfälligkeitsklassen) getrennt.

Th Die Absetzgeschwindigkeit (v) der Feststoffteilchen ist eine Funktion ihrer Durchmesser (d , Korngrößen):

$$v = K \sqrt{\frac{d\rho'}{\rho}}$$

ρ' Dichte des Feststoffs

ρ Dichte des strömenden Mediums

K Konstante (Teilchengestalt, Behinderung)

TV Tabelle 2.9. Sichtverfahren und ihre Verwendung

Apparat	Arbeitsprinzip	Verwendung
Vibrationssichter	Durch ein Vibratorsieb strömt Luft, die das Sichtgut in der Schwebe hält und die Feinteile abtrennt.	0,1 ... 10 mm (z. B. Steinkohle)
Schleudersichter	Sichtgut wird von einem rotierenden Teller aufgewirbelt, die Feinteile reißt ein Luftstrom (Ventilator) in einen äußeren Hohlkegel, während die groben Teilchen innen nach unten sinken.	<i>Feinsichten</i> 40 ... 100 μm <i>Grobsichten</i> 100 ... 1000 μm
Spiralsichter	Die Trennung des Sichtgutes erfolgt durch Rotationsströmung der Luft (Ausnutzung der Zentrifugalkraft).	Feinsichten
Rieselsichter	Sichtgut rieselt über Walzen und Jalousien, wird dabei auseinandergezogen und dann durch Luftstrom getrennt.	

Stromklassieren

Def Mehrere verschiedene suspendierte Teilchen werden durch ein flüssiges strömendes Medium, wobei Gruppen gleicher Absetzgeschwindigkeit (Gleichfälligkeit) anfallen, getrennt.

TV Tabelle 2.10. Stromklassierungsverfahren

Apparat	Arbeitsprinzip
Spitzkasten	Die Strömungsgeschwindigkeit verlangsamt sich in Durchflußrichtung.
Rechenklassierer	Grobgutaustrag mit Spiralen oder Rechen am oberen Ende, das Feingut befindet sich am unteren Ende eines geneigten Behälters.
Stromapparat	Die Trennung erfolgt im aufwärtsgerichteten Wasserstrom (Verminderung der Absetzgeschwindigkeit).
Hydrozyklon	Feststoffteilchen werden mit hoher Durchsatzgeschwindigkeit aus der Flüssigkeit (durch Zusammenwirken von Schwerkraft und Fliehkraft) abgeschieden, indem die Suspension unter Druck tangential in einen Zylinder einströmt und sich spiralförmig nach unten bewegt.

Sortieren

Def Feststoffe unterschiedlicher Dichten trennt man mit Hilfe eines bewegten Mediums (Dichtesortieren).

Th Die Absetzgeschwindigkeit (v) eines kugelförmigen Feststoffteilchens ($\varnothing = d$, Dichte = ϱ') in einem turbulent strömenden Medium (Dichte = ϱ) beträgt:

$$v = K \sqrt{\frac{d(\varrho' - \varrho)}{\varrho}} \quad (\text{NEWTON, RITTINGER})$$

Das Verhältnis der Absetzgeschwindigkeit zweier gleich großer Teilchen A und B mit unterschiedlichen Dichten ergibt sich zu:

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{\varrho'_A - \varrho}{\varrho'_B - \varrho}$$

TV Tabelle 2.11. Sortierverfahren und ihre Verwendung

Verfahren	Arbeitsprinzip	Verwendung
Setzen	In einem abwechselnd auf- und abwärtsgerichteten Wasserstrom wird das Gut aufgewirbelt. Die freie Absetzgeschwindigkeit der leichteren Körner ist geringer als die Spülwassergeschwindigkeit, so daß die Teilchen mitgerissen werden.	<i>Vorsetzer</i> 20...50 mm <i>Grobvorsetzer</i> 3...25 mm <i>Feinvorsetzer</i> 1...3 mm
Schwerflüssigkeits-sortieren	Die Trennung verschiedener Feststoffe geschieht mit einer Trennflüssigkeit (Dichte liegt zwischen den Dichten der Feststoffe) in Schwimmgut (spezifisch leichter) und Sinkgut (spezifisch schwerer).	5...150 mm
Herdsortieren	Spülwasserströmung und Schüttelbewegung sind so eingeregelt, daß leichteres Gut mit Wasser abfließt, während schweres auf Herdflächen sinkt, darauf haftet (Reibung) und mitgeführt wird.	< 2 mm

Sedimentieren (Klären, Dekantieren)

Def Eine Suspension wird auf Grund der größeren Dichte der dispersen Phase gegenüber der Dispersionsphase getrennt, so daß feste Teilchen sedimentieren und am Boden anfallen, während sich die Flüssigkeit klärt.

Th Der Absetzvorgang wird in ruhender oder wirbelfrei strömender Flüssigkeit (keine turbulente Strömung) durchgeführt. Für die Absetzgeschwindigkeit der Feststoffteilchen gilt:

$$v = \frac{d^2(\rho' - \rho) g}{18\eta}$$

g Erdbeschleunigung
 η Viskosität der Suspension

Absetzleistung

Volumen (V_s) der in der Zeiteinheit geklärten Suspensionsflüssigkeit:

$$V_s = KFv$$

F Querschnittsfläche des Behälters
 K Erfahrungskonstante (0,7 bis 0,8)

TV Tabelle 2.12. Sedimentationsverfahren

Apparat	Arbeitsprinzip
Klärbecken Einkammer-DORR-Eindicker	flache Behälter, langsame Durchflußgeschwindigkeit Langsam rotierende Rührarme befördern den Schlamm zur Mitte des Behälterbodens, wo er mit Pumpen abgezogen wird. Die klare Flüssigkeit fließt über den Rand in Ablauftrinnen.
Mehrkammerdekantierer	Mehrere selbständig arbeitende Kammern befinden sich in einem Behälter.
Gegenstromdekantierer	Suspension und Frischwasser (Waschwasser) durchlaufen im Gegenstrom ein System hintereinandergeschalteter Eindicker.

Filtrieren

Def Eine Dispersion trennt man mit Hilfe einer porösen Schicht, die die flüssige Dispersionsphase hindurchläßt, die feste disperse Phase aber zurückhält.

Th Die Filtriergeschwindigkeit v_F ist das in der Zeiteinheit τ durch die Filterfläche F tretende Filtratvolumen V_F :

$$v_F = \frac{1}{F} \frac{dV_F}{d\tau}$$

Zur Zeit τ wird sie durch den Druckabfall Δp am Filter und den Widerstand der Filterschicht R , $R = R_s$ (Filter) + R_k (Kuchen), bestimmt.

$$v = \frac{\Delta p}{R} = \frac{\Delta p}{R_s + R_k}$$

$$R_k = \eta \rho_k h_k$$

$$R_s = \eta \rho_s h_s$$

Elementargesetz der Filtration:

$$\frac{dV_F}{d\tau} = \frac{\Delta p F}{\eta \varrho_K h_K} (R \approx R_K)$$

Für konstanten Filtrationsdruck ergibt sich, bezogen auf 1 m² Filterfläche, die Filtergleichung:

$$V_F^2 + 2 V K_1 = K_2 \tau$$

K_1, K_2 experimentell zu bestimmen

Tabelle 2.13. Filtertypen

Filterschicht	R	Porenweite in μm	Material
Lose Schichten	$R_S \gg R_K$	150	Sand, Kies, Koks, Kohle, Schlacke
Filtergewebe	$R_K \gg R_S$	< 1	Wolle, Baumwolle, synthetische Fasern, Mineralfasern (Asbest), Metallgewebe
Poröse Filter		1 ... 100	keramische Stoffe, Quarz, Kieselgur, Sintermetalle

Filterhilfsstoffe: Asbest, Glaswolle, Holzmehl, Kieselgur, A-Kohle. Sie lockern schleimige und dichte Rückstände und verringern die Widerstände.

Flockungsmittel: Polymerelektrolyte, z. B. Polyacrylsäureamid.

TV Tabelle 2.14. Filtrationsverfahren

Apparat	Arbeitsweise	Arbeitsprinzip	Wirksame Kraft
Kies- und Sandfilter	diskontinuierlich	offene Behälter mit horizontalen Flächen aus Kies und Sand	hydrostatischer Druck
Filternutsche	diskontinuierlich	offene und geschlossene Nutschen, die mit Filtertuch überspannte Siebplatten enthalten.	Vakuum, Druck
Kerzenfilter	diskontinuierlich	offene und geschlossene Hohlkerzen aus porösem Material tauchen in die Suspension.	Vakuum, Druck
Blattfilter	diskontinuierlich	mit Filtertuch bespannte Rohrrahmen	Vakuum, Druck
Filterpresse	diskontinuierlich	Rahmenfilterpressen Kammerfilterpressen	Druck
Bandfilter	kontinuierlich	endlos umlaufende Filterbänder, Filternutschen	Vakuum
Trommelzellenfilter	kontinuierlich	in Sektoren eingeteilte, mit Filtertuch bespannte Trommeln, an denen 3 Arbeitsgänge – Ansaugen, Trockensaugen und Waschen — gesteuert nacheinander ablaufen.	Vakuum
Innenzellenfilter	kontinuierlich	ähnlich Trommelzellenfilter, Ansaugen innen	Vakuum

Pressen

Def Die Verdichtung fester Stoffe wird zum Auspressen von Flüssigkeiten (z. B. Öl, Wein, Fruchtsäfte, Fett, Rübensaft) oder zur Formgebung (↗ TCh 2.1.2.) eingesetzt.

TV Tabelle 2.15. Pressenarten

Pressentyp	Druckerzeugung
Walzenpresse	mechanisch durch 2 gegeneinander rotierende Walzen
Ringwalzenpresse	mechanisch durch eine federdruckbelastete Scheibe
Kolbenpresse	mechanisch durch Schraubenspindeln, Dampfkolben, Hebel
Strangpresse	mechanisch durch periodisch arbeitende Kolben oder kontinuierlich arbeitenden Schraubengang
Hydraulische Presse	hydraulisch durch Druckflüssigkeiten (Wasser, Öl)

Zentrifugieren

Def Heterogene Systeme, Suspensionen, Emulsionen und verschmutzte Flüssigkeiten werden durch Ausnutzung der Zentrifugalkraft in mit hoher Geschwindigkeit rotierenden Trommeln getrennt.

Th Zentrifugalkraft $P = m \frac{v^2}{r}$

m Masse des Trommelinhaltes
 r Trommelradius
 v Umfangsgeschwindigkeit = $2\pi rn$
 n Drehzahl

Trennzeit: abhängig von P , dem Unterschied der Dichten und der Viskosität der Flüssigkeit. Beschleunigungsverhältnis (Trennfaktor):

$$Z = \frac{P}{G}$$

G Schwerkraft

TV Tabelle 2.16. Zentrifugenarten und ihre Verwendung

Zentrifugentyp	Arbeitsweise	Arbeitsprinzip	Verwendung
Vollmantelzentrifugen z. B. Überlaufzentrifuge	diskontinuierlich	vollwandige Trommeln Der Feststoff setzt sich an der Wand ab, die geklärte Flüssigkeit steigt daran hoch und fließt über den Rand ab.	Suspension, Schlamm
Röhrenzentrifuge	kontinuierlich	Zulauf am Boden, die spezifisch schwerere Komponente steigt an der Trommelwand aufwärts, die spezifisch leichtere innen.	Emulsion, Suspension
Schälzentrifuge	diskontinuierlich	Entfernung des Rückstandes mit einem Schälmesser	Suspension

Tabelle 2.16 (Fortsetzung)

Zentrifugentyp	Arbeitsweise	Arbeitsprinzip	Verwendung
Schneckenaustrag-zentrifuge	kontinuierlich	Konische Trommel, in der mit gleicher Drehrichtung eine Schneckentrommel läuft. Die Flüssigkeit fließt am weiten Ende ab, der Feststoff wird durch die Schnecke zum engen Ende transportiert und entfernt.	Suspension
Siebzentrifugen z. B. stehende Siebzentrifuge	diskontinuierlich	Die Trommeln sind siebartig und mit Filtergewebe bespannt. Die Flüssigkeit wird durch das Filtergewebe hindurchgeschleudert, der Feststoff bleibt zurück und kann nach Beendigung entfernt werden.	Mischung: Feststoff-Flüssigkeit Waschen, Trocknen, Filtrieren
Siebschälzentrifuge	halbkontinuierlich	Nach der Filtration wird bei halber Drehzahl der Filterkuchen mit einem Schälmesser entfernt.	Mischung: Feststoff-Flüssigkeit Waschen, Trocknen, Filtrieren
Schubzentrifuge	kontinuierlich	Horizontale Trommeln, in denen ein in Achsenrichtung beweglicher Schubboden den Filterkuchen zur Trommelöffnung befördert.	Mischung: kristalliner Feststoff-Flüssigkeit Filtrieren, Reinigen

Flotieren

Def Feste feinkörnige Stoffgemische (Korngrößen $50\ \mu\text{m}$ bis $2\ \text{mm}$) werden auf Grund unterschiedlicher Benetzbarkeit der Komponenten (Sortierungsvorgang) getrennt.

Th Schlecht benetzbare Teilchen können unter geeigneten Bedingungen (z. B. Gasblasen, Schäume) entgegen der Schwerkraft an die Flüssigkeitsoberfläche steigen und schwimmen, während gut benetzbare zu Boden sinken. Sammler unterstützen den Vorgang.

Sammler

Moleküle mit polaren Gruppen, die am flotierenden Stoff als Molekularfilm adsorbiert werden, und mit unpolaren Gruppen, die nach außen gekehrt sind und hydrophob wirken.

Tabelle 2.17. Sammler und ihre Verwendung

Sammler	Aktivität	Verwendung
Xanthogenate ROCS_2'	anionenaktiv	Buntmetallsulfide ($\neq$ TCh 3.8.6.)
Carboxylate RCOO'	anionenaktiv	
Alkylsulfate ROSO_3'	anionenaktiv	Carbonate, Sulfate
Alkylsulfonate RSO_3'	anionenaktiv	Phosphate der Erdmetalle
Alkylamine	kationenaktiv	silicatische und oxidische Erze, Alkalisalze
Alkylammoniumsalze		

Steuerung des Vorganges durch Regler

Ionen, die den Sammler unterstützen, wenn sie entgegengesetzt dem Sammlerion geladen sind, bzw. den Sammler passivieren, wenn sie gleichsinnig geladen sind, da sie mit der Oberfläche des zu flotierenden Stoffes in Wechselwirkung treten.

Schäumer

Polare organische Verbindungen, die die Feinverteilung der Luft in Flüssigkeiten durch Bildung eines Adsorptionsfilms an der Grenzfläche Wasser/Luft unterstützen, wobei die hydrophile Gruppe in die Flüssigkeit und die hydrophobe in das Gas ragt, z. B. Terpenderivate, Phenole, Fettalkohole.

TV Rührwerksbehälter mit mechanischer und/oder pneumatischer Rührung, in die Druckluft eingeführt wird.

Dialysieren

Def Kolloide oder Kristalloide werden auf Grund des unterschiedlichen Diffusionsvermögens durch Membranen getrennt.

TV *Dialysepressen*. Sie entsprechen den Filterpressen, besitzen aber an Stelle der Filterschicht eine halbdurchlässige Membran.

Trockenes mechanisches Reinigen von Gas

TV *Trennkammern mit Prallwänden*. Feste Teilchen verlieren beim „Aufprall“ auf Prallwände kinetische Energie und sinken infolge ihrer Trägheit herab.

Aerozyklone. Staubbelaadene Gase treten tangential in ein zylindrisches, nach unten konisches Gehäuse, wobei sich der Staub an der Innenwand abscheidet.

2.1.4.2. Elektrische Methoden*Elektroabscheidung*

Def Die Gasreinigung oder Rückgewinnung wertvoller Substanzen aus Abgasen erfolgt durch Abscheidung von Schwebestoffen im elektrischen Feld.

Th Negative Sprühelektroden (Drähte, Bänder) erzeugen Gasionen, die im Hochspannungsfeld wandern und beim Zusammenstoß mit Staub- oder Nebelteilchen diese negativ aufladen. An geerdeten positiven Niederschlagselektroden (Metallzylinder, -platten, -netze) werden die negativen Teilchen entladen und abgeschieden.

TV Röhrenelektrofilter, Plattenelektrofilter.

Elektrische Flüssigkeitsreinigung: Elektrophorese(/ PCh 8.2.3.), Elektroosmose(/ PCh 8.2.3.).

Magnetscheidung

Def Feststoffgemenge werden auf Grund unterschiedlicher magnetischer Eigenschaften sortiert.

Th Das Magnetfeld wird durch gleichstromerregte Elektromagneten erzeugt.
Feldstärke:

$$H = \frac{wI}{l}$$

w Zahl der Windungen
 I Stromstärke
 l Länge der Spule

Ziehende Kraft im Magnetfeld:

$$P_F = k \times$$

k Konstante
 $\times$ magnetische Suszeptibilität (s. PCh 2.4.), auch Maß für die Magnetisierbarkeit oder bezüglich P für die Ziehbarkeit eines magnetisierbaren Stoffes

TV Tabelle 2.18. Magnetscheidungsverfahren

Verfahren	Arbeitsprinzip
Haftverfahren	Das Gemenge wird direkt auf die rotierende magnetische Fläche aufgebracht, die die magnetischen Teilchen festhält und die nichtmagnetischen abwirft.
Aushebeverfahren	Aus einem fließenden Gemenge werden die magnetischen Teilchen herausgehoben.

2.1.4.3. Thermische Methoden

Verdampfen

Def Flüssig/flüssig- oder flüssig/fest-Gemische werden durch Erhitzen der Mischung (Lösung) und Überführung der niedriger siedenden Komponente in den Dampfzustand (Brüde) getrennt.

Th Temperatur und Druck richten sich nach dem Verlauf der Dampfdruckkurven (s. PCh 4.2.3.1.).

Einflüsse auf technische Verdampfungsprozesse haben

1. das Temperaturgefälle zwischen Heizmedium und Lösung,
2. die Art der Beheizung (s. TCh 2.4.1.),
3. die Probleme der Wärmeübertragung (s. TCh 2.4.3.),
4. die Strömungswiderstände in der Lösung,
5. Zustand und Beschaffenheit der Heizflächen,
6. die Viskosität der Lösung,
7. die Siedepunktserhöhung der Flüssigkeit bei zunehmender Konzentrierung,
8. die Schaumbildung,
9. die Kristallisationsneigung,
10. die Höhe der Lösungssäule (Siedetemperaturgefälle in einer Lösung von unten nach oben je nach dem hydrostatischen Druck).

Übertragene Wärmemenge pro Zeiteinheit:

$$Q = KFA\tau$$

K Proportionalitätsfaktor
 F Fläche
 τ Temperatur

TV Tabelle 2.19. Verdampfungsverfahren und ihre Verwendung

Apparat	Arbeitsprinzip	Verwendung
Vertikalrohrverdampfer	Heizkammer mit vertikalem Röhrensystem und abgetrennter oder unmittelbar angeschlossener Brüdenkammer	fast alle Lösungen, insbesondere Trink- und Speisewasser
Horizontalrohrverdampfer	liegende oder stehende Kessel mit horizontalem Röhrensystem und getrennter Brüdenkammer	
Schrägrohrverdampfer	Heizraum mit Röhrensystem, das zum getrennt angeordneten Brüdenraum um 45° geneigt ist.	
Fallfilmverdampfer	Düsen verteilen die Lösung so, daß an den Innenwänden der Siederohre ein dünner Film abläuft.	temperaturempfindliche oder stark schäumende Lösungen
Rotorverdampfer	Die Verteilung der Lösung als Film an der Heizmantelinnenwand erfolgt durch ein vertikalachsiges Rotorsystem.	
Zentrifugalverdampfer	Rotierende Kammer mit beheizten kegelförmig angelegten Segmenten, auf denen die Lösung durch die Zentrifugalkraft als Film verteilt wird.	
Schneckenverdampfer	Die Lösung wird auf beheizten Schneckenpaaren befördert, verteilt und eingedampft.	dickflüssige bis teigige Lösungen

Trocknen

Def Restflüssigkeit aus Feststoffen, Gasen oder anderen Flüssigkeiten wird durch Verdampfen der Restflüssigkeit (physikalisches Trocknen) oder durch chemische Reaktion mit feuchtigkeitsbindenden Substanzen (chemisches Trocknen) entfernt.

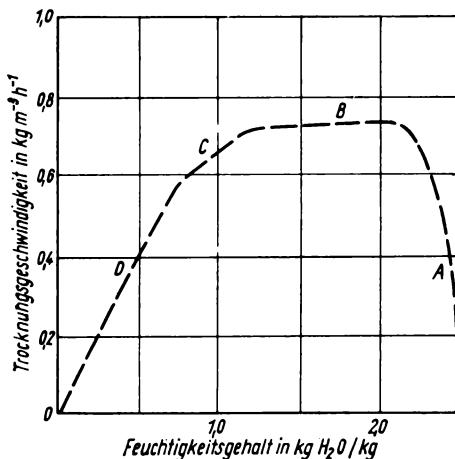
Th Tabelle 2.20. Feuchtigkeitsbindung

Art	Hauptbindungskraft	Feuchtigkeitsentfernung
Abtropfwasser Haftwasser	nicht gebunden Kohäsionskräfte	Filtern, Zentrifugieren Verdunsten, Verdampfen (zur Beschleunigung)
Kapillarwasser	Kapillarkräfte	Verdampfen bei bestimmter erforderlicher Temperatur
Kristallwasser	VAN-DER-WAALS-Kräfte	Zersetzen, Verdampfen

Berechnungsgrundlagen für technische Trocknungsprozesse

Absolute Feuchtigkeit	x	Masse des Dampfes in 1 m ³ Luft-Dampf-Gemisch
Relative Feuchtigkeit	$\varphi = \frac{x}{x_{\max}}$	Verhältnis der tatsächlichen zur maximal möglichen Feuchtigkeitsmenge in 1 m ³ Luft-Dampf-Gemisch

Trockenluftbedarf	$l = \frac{m}{m_w}$	Verhältnis der Trockenluftmasse zur Feuchtigkeitsmasse
	$l = \frac{1}{x_E - x_A}$	x_E, x_A End- bzw. Anfangsfeuchtigkeit der Trockenluft
Wärmebedarf		Aufheizen der Trockenluft, des Trockengutes und gegebenenfalls des Trockners; Verdampfen der Flüssigkeit, Wärmeverluste
Spezifischer Wärmebedarf	q_L	spezifischer Wärmebedarf der Luft
	$q = \frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Feuchtigkeitsmenge}}$	
	$q = q_L + q_v$	
	$q_L = \frac{i_E - i_A}{x_E - x_A}$	i_E, i_A Wärmehalt am Ende bzw. am Anfang;
		q_v spezifische Verlustwärme meist $\ll q_L$
Wärmehalt	$i = (0,24 + 0,47 x) t + 595 x$	in kcal/kg Trockenluft
Trocknungsgeschwindigkeit	$v = \frac{m_w}{F\tau}$	materialabhängig, rein rechnerisch schwierig zu ermitteln F Trockengutoberfläche, τ Zeit



- A Erwärmung
- B konstante Trocknungsgeschwindigkeit
- C konstante Verzögerung
- D abnehmende Trocknungsgeschwindigkeit

Bild 2.2. Experimentelle Bestimmung der Trocknungsgeschwindigkeit

MOLLIER $I - x$ -Diagramm enthält die Größen

- i Wärmehalt,
- t Temperatur,
- X Feuchtigkeitsgehalt,
- φ relative Feuchtigkeit,
- x absolute Luftfeuchtigkeit

und gestattet, wenn 2 Größen bekannt sind, die Bestimmung anderer Parameter und eine graphische Verfolgung des Trockenverlaufs.

TV Tabelle 2.21. Trocknungsverfahren für Naßgut

Apparat	Arbeitsweise	Arbeitsprinzip	Konsistenz des Naßgutes
Chargentrockner	diskontinuierlich	Das Naßgut ist auf Siebblechen oder Drahtgeflechten in Hordenstellen ausgebreitet.	pastig bis grobstückig
Kanaltrockner	kontinuierlich	Die Hordenwagen mit Naßgut wandern im Gegen- oder Kreuzstrom zum Trockenmittel durch einen Kanal.	teigig bis grobstückig
Bandrockner	kontinuierlich	Endlos umlaufende Transportbänder befördern das Naßgut im Gegen- oder Kreuzstrom zum Trockenmittel.	breiig bis grobstückig
Etagentrockner	kontinuierlich	Krählarme befördern das Naßgut im Kreuz- und Gegenstrom zum Trockenmittel von Etage zu Etage.	rieselfähig
Walzentrockner	kontinuierlich	Die Kontakttrocknung erfolgt auf der Außenfläche rotierender beheizter Walzen.	flüssig bis pastig
Trommeltrockner	kontinuierlich	In schwach geneigten rotierenden Trommeln bewegt sich das Naßgut im Parallel- oder Gegenstrom zum Trockengas.	rieselfähig, pastig
Röhrentrockner	kontinuierlich	Kontakttrocknung in Röhren, die in einer rotierenden Trommel von Heizgasen umspült werden.	schüttbar
Stromtrockner	kontinuierlich	Die Kurzzeittrocknung wird während des pneumatischen Förderns im Heißluftstrom durchgeführt.	feinkörnig, pulvrig, kristallin
Fließbettrockner	kontinuierlich	Die Trocknung erfolgt in der Wirbelschicht ($\nearrow$ TCh 180).	feinkörnig
Sprühtrockner	kontinuierlich	Naßgut wird in einen Heißluftstrom versprüht.	feinkörnig
Vakuumtrockenschrank	diskontinuierlich	Beheizbare, evakuierbare Trockenschränke, in denen das Naßgut auf Horden ausgebreitet ist.	beliebig
Vakuumwalzentrockner	kontinuierlich	Das Arbeiten unter Vakuum geschieht wie bei normalen Walzentrocknern.	breiig

Kristallisieren

Def Kristalline Stoffe werden von ihren Lösungen abgetrennt.**Th** *Kristallisationsmöglichkeiten*Abkühlungskristallisation
(auch Ausfrieren)

Die Löslichkeit des Feststoffs steigt mit der Temperatur.

Verdampfungskristallisation

Die Löslichkeit des Feststoffs sinkt mit der Temperatur oder ist temperaturunabhängig.

Vakuumbkristallisation	Das Lösungsmittel wird verdampft, die Lösung abgekühlt.
Sprühkristallisation	Das Versprühen der Lösung erfolgt in einen Kalt- oder Warmluftstrom.
Fraktionierte Kristallisation	Mehrkomponentensysteme werden stufenweise getrennt.
Adduktive Kristallisation	Es bilden sich kristalline Anlagerungsverbindungen organischer Stoffe an Harnstoff oder Thioharnstoff.
Kristallzüchtung	Sonderfall: Man gewinnt gut ausgebildete Kristalle.

TV Tabelle 2.22. Kristallisationsverfahren

Apparat	Arbeitsprinzip
Kristallisierpfanne	diskontinuierlich mit Luftkühlung
Rührkristallisator	diskontinuierlich arbeitende Rührgefäße mit Kühlmantel und konischem Boden
Kristallisierwiege	in Schaukelbewegung gehaltene muldenförmige Rinne mit Kühlmantel oder Luftkühlung
Rohrkristallisator	Rotierendes ummanteltes Drehrohr, in dem die Lösung im Gegenstrom zur Kaltluft bewegt wird.
Säulenkristallisator	Vertikaler zylindrischer Behälter mit innen befindlicher Kühlspirale und Außenmantel, durch den die heiße Lösung aufsteigt und in den Behälter überläuft.
Vakuumbkristallisator	Zylindrische Rührwerksbehälter, in denen ein Teil des Lösungsmittels durch Vakuum (mehrstufige Dampfstrahlvakuum pumpen) adiabatisch verdampft wird.

Destillieren, Rektifizieren

Def Zwei- und Mehrstoffgemische werden durch Verdampfen von Flüssigkeiten und anschließendes Kondensieren der Dämpfe in Einzelkomponenten oder in Fraktionen gleicher Siedebereiche zerlegt.

Th Die Grundlage für die Bestimmung des Trennaufwandes bei Destillations- und Rektifikationsverfahren bilden die Phasengleichgewichte Dampf – Flüssigkeit (↗ PCh 4.2.3.1.); Gleichgewichtskurven: Abszisse (x) – Molenbruch der leichtersiedenden Komponente in der Flüssigkeit, Ordinate (y) – Molenbruch der leichtersiedenden Komponente in der Dampfphase.

Bestimmung der Gleichgewichtskurven

1. Rechnerisch auf der Grundlage des **RAOULT**schen und **DALTON**schen Gesetzes bei idealem Verhalten (↗ PCh 4.2.2.1.);
2. experimentell durch die
 - Destillationsmethode – einmaliges Verdampfen und Analyse des Kondensats,
 - Zirkulationsmethode – fortgesetzte Destillation bis zur Erreichung eines stationären Zustandes zwischen Blase und Vorlage sowie Analyse von Proben.

Maße für die Schwierigkeit von Destillationsproblemen sind die Siededifferenz der Komponenten und die relative Flüchtigkeit:

$$\alpha = \frac{p_1}{p_2}$$

α Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten

Einfache Destillation. Es erfolgt einmaliges Verdampfen, Abführen der Dämpfe und Kondensation. Bei der Destillation eines binären Gemischs wird die leichtersiedende Komponente im Dampf angereichert:

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \alpha \frac{x_1}{1 - x_1} \quad \text{RAYLEIGHsche Gleichung}$$

x_1 Molenbruch, leichtersiedende Komponente in der Flüssigkeit
 y_1 Molenbruch, leichtersiedende Komponente im Dampf

Fraktionierte Destillation. Durch mehrmalige Wiederholung des Verdampfungs- und Kondensationsvorganges wird das Destillat jeweils Vorlage des folgenden Prozesses. Anreicherung der leichtersiedenden Komponente – Potenzierung der Trennwirkung:

$$\frac{y_n}{1 - y_n} = \alpha^n \frac{x_1}{1 - x_1}$$

n Zahl der Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge

Rektifikation. Die multiplikative Verdampfung und Kondensation ist am besten realisierbar durch Gegenstrom von Dampf und Flüssigkeit (teilweiser Rückfluß des Destillats D) mit ständigem Stoff- und Wärmeaustausch in den Kolonnen.

$$y = \frac{v x_{\text{Blase}}}{1 + v} + \frac{x_{\text{Destillat}}}{1 + v}$$

v Rücklaufverhältnis = $\frac{\text{Rücklaufmenge}}{\text{Destillatmenge}}$

Die Anreicherung der leichtflüchtigen Komponente, entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht, erfolgt in jeweils ideal arbeitenden Kolonneneinheiten – theoretischen Trennstufen oder theoretischen Böden n_{th} (für spezielle Trennvorhaben sind ganz bestimmte theoretische Trennstufen erforderlich).

Bestimmung der erforderlichen theoretischen Bodenzahlen

1. Graphisch wird die Bestimmung nach THIELE-MACCABE mit Hilfe der Geradengleichung durchgeführt.
2. Abschätzung aus den Siedetemperaturen der Komponenten:

$$n_{\text{th}} = \frac{T_2 + T_1}{K(T_2 - T_1)}$$

$K = 2,5$ n_{th} maximal, $K = 3$ n_{th} optimal, $K = 4$ n_{th} minimal.

3. Rechnerisch nach FENSKE:

$$n_{\text{th}} = \frac{\lg \frac{x_D(1 - x_B)}{x_B(1 - x_D)}}{\lg \alpha}$$

Praktische Böden

Bodenkolonnen:

$$n_{pr} = \frac{n_{th}}{S}$$

S Verstärkungsverhältnis, $S \cdot 100\% =$ Bodenwirkungsgrad

Füllkörperkolonnen:

$$n_{pr} = \text{Trennstufenhöhe (HETP-Wert)} = \frac{\text{Kolonnenlänge}}{n_{th}}$$

Einfluß der Fahrweise auf die Wirksamkeit der Kolonnen haben

1. das Rücklaufverhältnis: $v = \frac{\text{Rücklaufmenge}}{\text{Destillatmenge}}$,
2. die Belastung: in der Zeiteinheit durchgesetzte Substanzmenge – Destillatmenge + Rücklaufmenge,
3. der Betriebsinhalt: insgesamt in der Kolonne befindliche Substanzmenge.

Druckverhältnisse bei Destillationen und Rektifikationen

Vakuum	zusätzliche Einrichtungen, verminderte Durchsatzleistung (zersetzliche Stoffe, Azeotrope)
Normaldruck	billigste Ausführung, für die meisten Trennvorhaben angewandt
Überdruck	für Flüssiggasgemische

TV Kolonnenarten

Bodenkolonnen	zylindrische Behälter mit fest angeordneten Glockenböden, Siebböden, Hordenböden, Kaskadenböden, Zackenböden, Ventilböden
Füllkörperkolonnen	zylindrische Behälter mit locker aufgeschütteten Füllkörpern (RASCHIG-Ringe, Intosringe, BERL-Sattelnkörper, Zwillingskörper, HALTMEIER-Rollen, Metallspiraln, -netze oder -wendeln)
Rotationskolonnen	zylindrische Behälter mit rotierenden Einsätzen (Metallspiraln, büstenbesetzten Rotoren, durchbrochenen Zylindern)

Tabelle 2.23. Destillations- und Rektifikationsverfahren und ihre Verwendung

Arbeitsprinzip	Bezeichnung	Arbeitsweise	Apparate	Verwendung
Gleichstromdestillation	einfache Destillation	Verdampfen der Flüssigkeit und völlige Kondensation der Dämpfe	direkt oder indirekt beheizbare Blase, Kondensator (Oberflächenkühler → Wasser, Sole oder Luft), Vorlage	Gemische mit großer Siedepunktsdifferenz der Komponenten; Trennung von Gemischen in grobe Siedepunktsbereiche

Tabelle 2.23. (Fortsetzung)

Arbeitsprinzip	Bezeichnung	Arbeitsweise	Apparate	Verwendung
	Teilkondensation	Verdampfen der Flüssigkeit und teilweise Kondensation der Dämpfe	beheizbare Blase, Dephlegmator (Kühltemperatur nur wenig unter K_p), Vorlage	
	Dünnschichtdestillation	Verdampfen der Komponenten aus einem dünnen Flüssigkeitsfilm	Rotorverdampfer (Rotorsystem, Heizfläche, Kondensator)	temperaturempfindliche Stoffe
Echte Gleichstromdestillation	Molekulardestillation	Im Feinvakuum ($10^{-2} \dots 10^{-4}$ Torr) verdampfte Moleküle gelangen ohne Zusammenstoß oder Bremsung direkt von der Verdampfungsfläche zur Kondensationsfläche.	Abstand zwischen Verdampfungs- und Kondensationsfläche < mittlere freie Weglänge; Temperaturdifferenz $50 \dots 100^\circ \text{C}$	temperaturempfindliche Stoffe mit hohen Molmassen
Gegenstrom	Rektifikation	In einer zwischen Verdampfungsblase und Kondensator befindlichen Kolonne findet ein ständiger Wärme- und Stoffaustausch zwischen aufsteigenden Dämpfen und zurückfließender Flüssigkeit statt (diskontinuierlicher Betrieb).	beheizbare Blase Kolonne ($^1 \text{TCh 196}$) Rücklaufkondensator (meist völlige Kondensation) Rücklaufverteiler (gibt einen Teil des Kondensats als Rücklauf zur Kolonne, regelt das Rücklaufverhältnis) Destillatkühler Vorlage	weitgehende Trennung von engsiedenden Gemischen in Einzelkomponenten
		Ein kontinuierlich zwischen Verstärker- und Abtriebssäule eingeführtes vorerhitztes Gemisch wird in Kopf- und Sumpfprodukt getrennt, wobei ebenfalls ständiger Stoff- und Wärmeaustausch zwischen aufsteigenden Dämpfen und zurückfließender Flüssigkeit stattfindet.	Vorwärmer Flüssigkeitseingeber Abtriebssäule Verstärkersäule Rücklaufkondensator Rücklaufverteiler Destillatkühler Destillatvorlage Sumpfvorlage	weitgehende Trennung von engsiedenden Gemischen in Einzelkomponenten, sehr hohe Durchsatzleistungen
Gegen- oder Gleichstrom	Trägerdampfdestillation (Wasserdampf)	Verdampfen bei niedriger Siedetemperatur (verminderter Druck), da sich der Gesamtdampfdruck aus Wasserdampfdruck und Komponentendruck zusammensetzt.	Beheizte Blase, in die Dampf oder überhitzter Dampf über Verteilungsvorrichtungen eingeblasen wird.	temperaturempfindliche, hochsiedende Stoffe

Extrahieren

Def Stoffgemische werden mit Hilfe von Lösungsmitteln getrennt, die ein spezifisches Lösevermögen für die abzutrennende Komponente haben. Es gibt zwei verschiedene Extraktionsverfahren, die **Feststoffextraktion** (↗ Tab. 2.24) und die **Solventextraktion** (↗ Tab. 2.25).

Th Tabelle 2.24. Feststoffextraktion und ihre Verwendung

Extraktionsgut	Extraktionsmittel	Vorgang	Extrakt	Raffinat	Verwendung
Feststoffe, die den festen oder flüssigen Extraktstoff einschließen.	Lösungsmittel mit selektivem Lösevermögen für Extraktstoff	Diffusion (Ficksches Gesetz, ↗ PCh 6.9.)	Feststoff oder Flüssigkeit	fester Rückstand	Früchte, Ölsaaten, Fette, Pflanzen (↗ TCh 4.2.5.1.)

Solventextraktion

Tabelle 2.25. Solventextraktion und ihre Verwendung

Extraktionsgut	Extraktionsmittel	Vorgang	Extrakt	Raffinat	Verwendung
Flüssigkeitsgemisch „Abgeber“	Lösungsmittel mit selektivem Lösevermögen für den Extrakt, das im Abgeber unlöslich ist und nicht mit ihm reagiert oder Emulsionen bildet.	Diffusion bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes	Flüssigkeit	zurückbleibende Trägerflüssigkeit	z. B. Erdöl (↗ TCh 4.1.3.4.), Essig, Phenol

Grundlage für die Berechnung des Trennaufwandes sind die Verteilungsgleichgewichte.

NERNSTscher Verteilungssatz:

$$\alpha = \frac{C_A}{C_B}$$

Das Verhältnis der Extraktverteilung auf Aufnehmer und Abgeber ist konstant.

Verteilungskurven:

Ordinate (y) Beladung des Abgebers

Abszisse (x) Beladung des Aufnehmers

$$\text{Beladung} = \frac{\text{Extrakt in g}}{\text{Lösungsmittel in kg}}$$

(Auswertung ähnlich der Destillation, mit dem MACCABE-THIELE-Verfahren.)

Einfache Extraktion (Anreicherung des Extraktes im Extraktionsmittel):

$$x_1 = x_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{V_{EM}}{V_{EG}K}} \right)$$

- x_1 Konzentration des Extraktes im Extraktionsmittel
- x_0 Ausgangskonzentration des Extraktes im Extraktionsgut
- V_{EM} Volumen des Extraktionsmittels
- V_{EG} Volumen des Extraktionsgutes
- K Konstante

Mehrmalige Extraktion (fraktionierte Verteilung):

$$x_n = x_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{V_{EM}}{V_{EG}K}} \right)^n$$

Gegenstromextraktion. Ähnlich der Rektifikation wird mit teilweisem Rückfluß des Extraktes und ständigem Stoffaustausch in Extraktionsbatterien oder Kolonnen, in denen sich das Extraktionsgut und das Extraktionsmittel im Gegenstrom bewegen, gearbeitet.

Theoretische Trennstufe

Ideal wirkender (gedachter) Kolonnenabschnitt, in dem sich das Verteilungsgleichgewicht einstellt.

TV Tabelle 2.26. Extraktionsverfahren

Apparat	Arbeitsweise	Arbeitsprinzip
Einzelextraktor	diskontinuierlich	In stehenden, zylindrischen Rührwerksbehältern auf Siebböden oder in rotierenden Trommeln befindliches Extraktionsgut wird längere Zeit oder mehrmals mit Extraktionsmittel behandelt; Trennung des Extraktes vom Extraktionsmittel ausschließlich durch Destillation.
Extraktorbatterie	halbkontinuierlich	Das Extraktionsmittel durchfließt mehrere hintereinandergeschaltete Extraktoren, in denen sich Extraktionsgut befindet.
Schnecken- oder Becherwerksextraktor	kontinuierlich	Das Extraktionsgut wird im Extraktor mit Fördereinrichtungen (Becherwerke, Schnecken) im Gegenstrom zum Extraktionsmittel bewegt.
Extraktionsbatterie (Mixer-Settler)	kontinuierlich	Mehrere hintereinandergeschaltete Paare von Mischern (Rührwerksbehälter oder Pumpen zur innigen Vermischung der Komponenten) und Abscheidern (Trennen der Phasen nach der Gleichgewichtseinstellung), in denen Extraktionsmittel und Extraktionsgut im Gegenstrom bewegt werden.
Extraktionskolonne	kontinuierlich	Boden-, Rotations-, Rühr-, Pulsations- oder besonders Füllkörperkolonnen, in denen Extraktionsmittel und Extraktionsgut im Gegenstrom bewegt werden, wobei die schwerere Phase am Kopf und die leichtere am Boden eingeführt wird.
Zentrifugalextraktor	kontinuierlich	Ähnlich Tellerzentrifugen, wobei die Zentrifugalkraft zum Mischen und Trennen der im Gegenstrom geführten Phasen ausgenutzt wird.

Sorbieren

Def Tabelle 2.27. Sorptionsverfahren

Sorptions- verfahren	Sorptionsprozeß	Sorptionsmittel	Abzutrennende Komponente	Sorptions- produkt	Reversibler Vorgang
Absorption	Aufnahme des Absorptivs im Absorbens unter Bildung einer Mischphase (molekular-disperse Verteilung)	Absorbens (Feststoff, meist Flüssigkeit)	Absorptiv (Gase, Dämpfe)	Absorbat	Exsorption (Verdampfen, Destillieren)
Adsorption	Anreicherung des Adsorptivs an der Oberfläche des Adsorbens	Adsorbens (meist Feststoff, Flüssigkeit)	Adsorptiv (Gase, Flüssigkeit)	Adsorbat	Desorption

Absorption

Th Die Gasaufnahme im Absorbens wird durch chemische oder physikalische Kräfte bewirkt.

Chemische Lösekräfte führen zu wesentlich stärkerer Gasaufnahme und beträchtlichen Wärmetönungen, z. B. Hydratationsvorgänge.

Bei physikalischer Absorption besteht für eine konstante Temperatur Proportionalität zwischen der Konzentration des Absorptivs (C) im Absorbens und dem Druck des Absorptivs in der Gasphase (p). HENRYSches Gesetz:

$$C = kp$$

k Konstante, abhängig von der Art des Gases, der Flüssigkeit und der Temperatur

Für Gasmischungen gilt, daß die Konzentration des gelösten Gases dem Partialdruck proportional (DALTON) ist. Entstehen beim Absorptionsvorgang ideale Lösungen, dann läßt sich die Löslichkeit des Absorptivs im Absorbens aus den Dampfdruckkurven der Komponenten mit Hilfe des RAOULTschen Gesetzes (s. PCh 4.2.3.1.) berechnen.

In allen anderen Fällen muß die Löslichkeit experimentell bestimmt werden.

Absorptionsvorgang

1. Diffusion des Gases bis zur Grenzfläche,
2. Grenzflächenübergang des Gases,
3. Diffusion in die Flüssigkeit (bei chemischer Absorption chemische Reaktion).

Technische Maßnahmen zur Beeinflussung des Absorptionsvorganges

1. Ständig hohes Konzentrationsgefälle im Gas und in der Flüssigkeit,
2. gute Flüssigkeitsverteilung – große Grenzfläche,
3. Einsatz von Absorbentien niedriger Viskosität, da die Diffusion in der Flüssigkeit von der Viskosität der flüssigen Phase abhängt.

TV Technische Absorptionsverfahren bestehen aus **Absorption** und **Exsorption** (Austreibung des Absorptivs zur Rückgewinnung des Absorbens und zur Reinerhaltung des Absorptivs).

Exsorption durch: Temperaturerhöhung (Verdampfen), Vakuumdestillation, Wasserdampfdestillation und Druckwäschen.

Tabelle 2.28. Absorptionsverfahren

Absorber	Arbeitsprinzip
Oberflächenabsorber	Tourills (↗ TCh 2.1.1.2.), Quarzrohrabsorber, Dünnschichtabsorber, in denen an der Rohrrinnenwand das Absorbens als dünner Film im Gegenstrom zum Absorptiv herabläuft.
Kolonnenabsorber	Die Verteilung der Flüssigkeit erfolgt durch Versprühen, Tropfen- oder Rieselflächenbildung im Gegenstrom zum Gas in Hordentürmen, Bodenfüllkörper- oder Rotationskolonnen (↗ TCh 2.1.1.2. u. 196).
Rotationsabsorber	Zerstäubung der Flüssigkeit im Gas durch rotierende Wellen (↗ TCh 2.1.1.2.)

Adsorption

Th Das Adsorptiv wird am Adsorbens, bei normaler physikalischer Adsorption durch Grenzflächenkräfte (VAN-DER-WAALS-Kräfte), bei Chemisorption durch chemische Kräfte, ange-reichert. Zusammenhang zwischen Konzentration des Adsorptivs im Gasraum (z. B. Partialdruck) und seiner Menge an der Oberfläche des Adsorbens („Oberflächenkonzentration“ C oder auch Beladung in Masse-%, bezogen auf das reine Adsorbens) bei konstanten Temperaturen nach OSTWALD-BOEDECKER-FREUNDLICH:

$$C = k_1 p^{k_2}$$

k_1, k_2 Konstanten, abhängig von Art und Beschaffenheit des Adsorbens

Monomolekulare Bedeckung: LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme (↗ PCh 4.3.2.);

Mehrschichtenadsorption (Kapillarkondensation): Beziehung von BRUNNAUER, EMMETT und TELLER (↗ PCh 4.3.2.).

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Oberflächendiffusion im Kräftebereich des Adsorbens sowie von der Kapillardiffusion und wird meist experimentell bestimmt.

TV Technische Adsorptionsprozesse sind mit Desorptionsprozessen zur Wiedergewinnung des Adsorbens und des reinen Adsorptivs verbunden.

Desorption wird erreicht durch Druckerniedrigung, Temperaturerhöhung oder Spülen mit Hilfsgasen (z. B. Wasserdampf).

Tabelle 2.29. Adsorptionsverfahren

Adsorbens	Arbeitsprinzip
Festbettadsorber	Das Adsorbens, das auf Siebböden in einfachen Kesseln untergebracht ist, wird vom Gas durchströmt; wechselseitig wird in einem Kessel adsorbiert und in einem zweiten das Adsorptiv mit Spüldampf desorbiert.
Adsorptionskolonnen	Das Adsorbens wird als Festbettwäderschicht (<i>Hypersorptionsverfahren</i>) und als Fließbett (<i>Fließbettadsorption</i>) im Gegenstrom zum Gas durch kontinuierlich arbeitende Kolonnen geführt, die in mehrere Zonen (Verteilerzone, Adsorptionszone, Desorptionszone, Fraktionierzone) eingeteilt sind.

Adsorbentien

Tabelle 2.30. Oberflächenaktive Stoffe

Stoffe	Wirksame Kräfte	Oberflächenbeschaffenheit
Ruß, Kieselgur	Grenzflächenkräfte	große äußere Oberfläche (hoher Zerteilungsgrad)
A-Kohle, Kieselgel, Metalloxyde	Grenzflächenkräfte	große innere Oberfläche (starke Zerklüftung, Kapillaren)
Ionenaustauscher	chemische Kräfte	poröse Struktur, große innere Oberfläche
Molekularsiebe	Grenzflächenkräfte	poröse Struktur, einheitliche Porengröße

Ruß (Teilchengröße 80 bis 200 Å)**Gew** ↗ TCh 3.5.2.**Vw** ↗ TCh 3.5.2.**Kieselgur****Ent** Sie wurde durch biologische Zersetzungsprozesse in Jura, Kreide, Tertiär und Quartär gebildet.

Gew 1. Abbauen bergmännischer Abbau der Lagerstätten im Tagebau mit Baggern
 2. Aufschlämmen Rührbottiche
 3. Trocknen Drehrohröfen
 4. Glühen
 5. Zerkleinern Schlagkreuzmühlen, Enteisung
 6. Reinigen und mit Cl_2 in Drehrohröfen
 Trocknen

Vw Wasseraufbereitung; Reinigung und Klärung von wäßrigen Lösungen, Obst, Fruchtsäften; Aufbereitung von Ölen; Füllstoff; Stabilisierung von Trinitroglycerin und Acetylen.**A-Kohle****Gew** Der Nichtkohlenstoffanteil aus Holz, Stroh, Melasse, Stärke und Schmelzkoks wird unter Beibehaltung des ursprünglichen Kohlenstoffgerüsts entfernt. Die Entfernung erfolgt mit ZnCl_2 -Lösung (ZnCl_2 in H_2SO_4 , HCl oder NaOH im Verhältnis 1 : 1) und durch Calcinieren der Maische bei 400 bis 700 °C in Drehrohröfen oder durch Anmischen von Schmelzkoks mit Teer/Kaliumsalzemulsionen, Verpressen bei 300 at und Aktivierung im Schachtofen.**Vw** Wasseraufbereitung, Klärung wäßriger Lösungen, Aufbereitung von Ölen, Katalysatorträgermaterial.**Kieselgel** (Korngröße 2 bis 6 mm)**Gew** Hydrolyse gelöster Alkalisilicate (Wasserglas, ↗ ACh 98) durch Mineralsäuren, z. B. H_2SO_4 ; Abpressen des Wassers, Waschen und Trocknen bei 200 °C.**Vw** Aufbereitung von Ölen, Katalysatorträgermaterial.

Aktive Tonerden

- Gew** Thermische Aufarbeitung von natürlich vorkommendem Bauxit bei 400 °C in Drehrohr-öfen oder Fällung von Aluminiumhydroxiden aus Aluminiumsalzlösungen mit NH_3 -, NaOH -, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -, Na_2CO_3 -Lösungen; Waschen der Niederschläge auf Horden und Trocknung in Drehrohröfen bei 250 bis 400 °C.
- Vw** Wasseraufbereitung, Klärung wäßriger Lösungen, Ölaufbereitung, Katalysatorträgermaterial, Füllstoff, Glasindustrie.

Ionenaustauscher

- Def** Polyvalente Festsäuren (Kationenaustauscher) oder polyvalente Festbasen (Anionenaustauscher), die mit Elektrolytlösungen ihre Ionen austauschen können.

Anorganische Kationenaustauscher

- Gew** Natürliche Zeolithe, $\text{Na}(\text{Si}_2\text{AlO}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$, oder synthetische Schmelzzeolithe (Permutite), die durch Zusammenschmelzen von Quarz, Tonerdesilicaten und Alkalicarbonaten gewonnen werden. Zusammensetzung: 46% SiO_2 ; 22% Al_2O_3 ; 13,6% Na_2O ; 18,4% H_2O .

Organische Kationenaustauscher

Natürlicher Torf, Lignin, Kasein oder synthetische Phenolformaldehydharze und Styrolharze.

Anorganische Anionenaustauscher

Natürlicher Dolomit, Apatit, Bauxit oder synthetische Aluminiumoxidgele, Eisenoxidgele, Schwermetallsilicate.

Organische Anionenaustauscher

Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Aminen oder Aminoderivate von Styrolharzen.

- Vw** Wasseraufbereitung, Vitaminanreicherung, Entsalzen von Lösungen, Trennung Elektrolyt – Nichtelektrolyt, Kernforschung, analytische Chemie.

Molekularsiebe

- Def** Zeolithtypen – Alkali- bzw. Erdalkalialuminiumsilicate, die mit Kristallwasser kristallisieren, dieses bei höheren Temperaturen (350 bis 450 °C) abgeben und dabei das ursprüngliche Kristallgitter beibehalten. Dadurch entstehen Hohlräume (Poren) einheitlicher Größe.
- Gew**
- | | |
|--------------------|--|
| 1. Mischen | Herstellen der wäßrigen Lösung der Silicate, Aluminate, Alkalien oder Erdalkalien |
| 2. Kristallisieren | Erwärmen des Gels unter Rühren auf 50 bis 350 °C |
| 3. Trocknen | Trocknen des von der Mutterlauge abgetrennten und gewaschenen/mikrokristallinen Niederschlages bei höheren Temperaturen |
| 4. Entwässern | Entfernen des Kristallwassers bei 350 bis 450 °C.
Mit 15 bis 20% Ton werden die Kristalle ($\varnothing = 10^{-4}$ cm) zu Kugeln oder Stäbchen von 2 bis 3 mm $\varnothing$ geformt. |

Molekularsiebtypen des VEB Farbenfabrik Wolfen:

Zeosorb 3 A (Poren- $\varnothing$: 3 nm)

Zeosorb 4 A (Poren- $\varnothing$: 4 nm)

Zusammensetzung: $(0,95 \pm 0,05) \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,89 \pm 0,06) \text{ SiO}_2$.

Zeosorb 5 A (Poren- $\varnothing$: 5 nm)

Zeosorb-10x (Poren- $\varnothing$: 8 nm)

Vw Trocknung organischer Lösungsmittel, Trennung verschiedener organischer Stoffe, Reinigung chemischer Substanzen.

2.2. Stoffförderung

Def **Ferntransport** mit Hilfe von Schiffen, Schienenfahrzeugen, Lastkraftwagen (Kisten, Tanks, Kessel, Ballons, Flaschen, Ballen, Druckbehälter, Kühlbehälter – je nach Aggregatzustand) oder Pipelines zur Regelung der Rohstoffversorgung und der außerbetrieblichen Produktverteilung.

Innerbetrieblicher Stofftransport, meist eng mit den Verfahren verbunden, durch spezielle Förder- und Dosiereinrichtungen, die maßgeblich vom Aggregatzustand des Fördergutes bestimmt werden.

2.2.1. Feststoffe

Fördern: Rutschen, Hubräder, Elevatoren, Förderrinnen, Förderschwemmen, Förderschnecken, Förderbänder, Pendelbecherwerke, Gabelstapler, Saug- und Druckluftförderer.

Be- und Entladen: Kipper, Kräne, Greifer, Kettenförderer, Löffelbagger.

Dosieren: nach Volumen – Zellenrad, Förderband, Tellerspeiser; nach Masse – Chargenwaage, Dosierbandwaage.

2.2.2. Flüssigkeiten

Th **Fördern:** Die Flüssigkeitsförderung erfolgt durch Schwerkraft, mit Hilfe mechanisch arbeitender Pumpen oder durch Treibmittelpumpen. Die Auswahl geeigneter Apparate ist abhängig von der Fördermenge, der Förderhöhe, der erlaubten Strömungsgeschwindigkeit und den Eigenschaften des Fördergutes.

Transport durch Rohrleitungen

Rohrdurchmesser d abhängig von Durchflußvolumen V in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ und Strömungsgeschwindigkeit w in ms^{-1}

$$d = 2 \sqrt{\frac{V}{\pi w}}$$

Rohrwandstärke abhängig von Durchmesser, Betriebsdruck, Materialfestigkeit

Rohrleitungsnormen Nenndruck (ND) – TGL 0-2401
Nennweite (NW) – TGL 0-2402

Tabelle 2.31. Flüssigkeitsförderer

Apparat	Eigenschaften	Arbeitsprinzip
Kolbenpumpen Scheibenkolben Tauchkolben Membrankolben	empfindlich gegen Verunreinigungen (Ventile) Förderhöhe: 50...70 m Wirkungsgrad: 50...90 % Förderleistung = Hubvolumen $\times$ Hubzahl	hin- und hergehende Bewegung des Kolbens, pulsierende Förderung, Ausgleich durch Windkessel
Kreiselpumpen Schleuderpumpe Turbinenpumpe	unempfindlich gegen Verunreinigungen (keine Ventile) Förderhöhe: $\approx$ 25 m (mehrstufige höher) Wirkungsgrad: 50...75 %	rotierende Bewegung eines Laufrades, gleichmäßige Förderung, Anfahrffüllung notwendig
Rotationspumpen Zahnradpumpe Kreiskolbenpumpe Verdrängerpumpe	geeignet für zähe, schmierige Flüssigkeiten (keine Ventile) Wirkungsgrad: 50...60 % Förderleistung: $\sim$ Drehzahl	mit hoher Drehzahl rotierende Verdränger, stetige Förderung
Treibmittelpumpen Wasserstrahlpumpe Dampfstrahlpumpe [(Injektoren) Druckpumpe (Ejektoren) Saugpumpe] Druckgaspumpen Mammutpumpe Pulsometer	unempfindlich gegen verschmutzte aggressive oder heiße Flüssigkeiten Wirkungsgrad: bis 30 % Förderhöhe: 60 m Mammutpumpe – Leistung: 125 l min ⁻¹	Umwandlung der kinetischen Energie des strömenden Mediums in Druck, pulsierende und stetige Förderung

Druckverluste in Rohrleitungen:

$$\Delta p = \lambda \frac{l}{d} \varrho \frac{w^2}{2} \rightarrow \Delta p = \xi \varrho \frac{w^2}{2}$$

mit $\xi = \lambda \frac{l}{d}$ und $\lambda = f(Re)$ (/ TCh 2.7.).

λ Konstante
 l Rohrlänge
 ξ Widerstandszahl

Glatte Rohre: $\lambda = 64/Re$

Rauhe Rohre: $\lambda = (2 \lg 1/n + 1,138)^{-2}$, mit $Re = 100/n$

n (relative Wandrauigkeit) = $\frac{K}{d}$ K = absolute Rauheit

Inhaltskennzeichnung

Benennung, z. B. N₂, VC, und Angabe der Durchflußrichtung.

Farbanstrich

Dampf – rot, Preßluft – blau, Vakuum – grau, Säuren – orange, Basen – lila, Gas – gelb, Öl – braun, Wasser – grün, Teer – schwarz.

Dichtungen

Gummi, Asbest, Leder, Kunststoffe, Metalle (Pb, Cu).

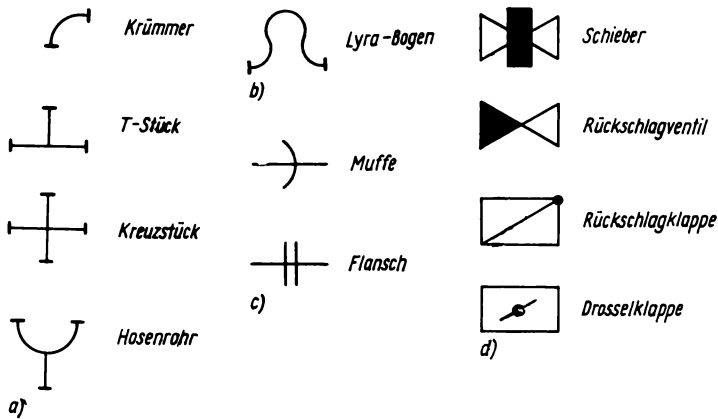


Bild 2.3. Sinnbilder für Rohrleitungen

- a) Rohrrichtungsänderungsstücke
 b) Ausdehnungsstück
 c) Rohrverbindungsstücke
 d) Rohrabsperrvorrichtungen

Dosieren ↗ Tab. 2.32.

Tabelle 2.32. Flüssigkeitsdosierung

Meßmethode	Meßgerät	Arbeitsweise	Messung
Gravimetrisch	Waage	Wägen	Masse
Volumetrisch	Maßgefäß Kippmesser	Füllen und Entleeren Auslitterung mit geeigneten Behältern	Zahl der Behälter Zahl der Kippungen
Dynamisch	Flügelrad Rotamesser Durchflußmesser, Ausflußmesser Dosierpumpe	Die strömende Flüssigkeit dreht ein Flügelrad. Je nach Stärke der Strömung stellt sich ein Schwimmer in verschiedenen Höhenlagen ein. An einem Drosselgerät (Düse, Blende, Venturirohr) stellt sich ein Druckunterschied ein. Kolbenpumpen (↗ TCh 205)	Zahl der Umdrehungen Stand des Schwimmers Druckunterschied ($p_1 - p_2$) wird im Mengenmaß geeicht. Zahl der Kolbenhübe

2.2.3. Gase

Transport mit Hilfe von Rohrleitungen ↗ TCh 2.2.2.

Dosierung, ähnlich Flüssigkeitsdosierung, ↗ TCh 2.2.2.

Fördern ↗ Tab. 2.33.

Tabelle 2.33. Gasförderer

Förderapparat	Arbeitsweise
Kolbenverdichter z. B. Einstufenkompressor Mehrstufenkompressor Membranverdichter	Sie arbeiten wie Kolbenpumpen (↗ TCh 2.2.2.): Ansaugen – Verdichten – Drücken, Leistung 500...2500 m ³ h ⁻¹ .
Kreiselverdichter z. B. Ventilator Kreiselgebläse Turbokompressor	Die Zentrifugalkraft eines rotierenden Laufrades schleudert das Gas unter Verdichtung über Außenkreis und Leitrad in das Gehäuse (↗ TCh 2.2.2.), Leistung bis 10000 m ³ h ⁻¹ .
Rotationsverdichter z. B. Drehkolbenverdichter Drehschieberverdichter Flüssigkeitsringpumpe	Durch mit hoher Drehzahl rotierende Verdrängerkörper werden Gase gefördert und verdichtet (↗ TCh 2.2.2.).
Treibmittelverdichter Dampf- oder Wasserstrahlvakuumpumpe	(↗ TCh 2.2.2.)

2.3. Vakuumtechnik und Druckerzeugung

2.3.1. Vakuumtechnik

Def Es wird Unterdruck erzeugt, der zur Evakuierung von Behältern, zum Fördern von Flüssigkeiten und Gasen, zur schonenden Verdampfung, Destillation und Trocknung oder zur beschleunigten Filtration, Kristallisation sowie Desorption dient.

TV	Tabelle 2.34 Evakuierungsverfahren	Vakuumpumpentyp	Vakuum-einteilung	p in Torr
		Kolbenpumpe (6...8 Torr) Schieberpumpe Wasserringpumpe Ejektor 2stufige Kolbenpumpe (0,5 Torr) Ölluftpumpe (0,05 Torr) Hg-Pumpe Diffusionspumpe (Hg, Öl)	Grobvakuum Feinvakuum Hochvakuum	760...4,6 4,6...10 ⁻³ 10 ⁻³ ...10 ⁻⁶

2.3.2. Druckerzeugung

Def Es wird Überdruck erzeugt für Druckreaktionen, zur Gas- und Flüssigkeitsförderung, zur Verflüssigung von Gasen sowie zum Verdichten von Gasen, z. B. Preßluft.

TV

Tabelle 2.35. Komprimierverfahren		
Kompressorotyp	Druckeinteilung	p in kp cm^{-2}
Rotationskompressor	Niederdruck	< 10
Turbokompressor	Mitteldruck	$10 \cdots 80$
Kolbenkompressor (mehrstufig, mit Zwischenkühlung zur annähernd isothermen Kompression)	Hochdruck	> 80

2.4. Wärme und Kälte

2.4.1. Wärmeerzeugung

| Verbrennung

Def Die Brennstoffe Kohle, Erdöl, Erdgas, Holz, Torf oder deren Veredlungsprodukte reagieren mit Sauerstoff exotherm.

Th **Heizwert:** Verbrennungswärme je Masse- oder Volumeneinheit (1 kg, 1 Nm³) des Brennstoffs.

Experimentelle Bestimmung BERTHELOTSche Bombe, Kalorimeter

Theoretische Bestimmung aus der Elementaranalyse

Unterer Heizwert H_u Verbrennung zu gasförmigen Endprodukten – H₂O als Dampf

Oberer Heizwert H_o Verbrennung und Abkühlung des Gases auf Anfangstemperatur – H₂O als Kondensat

Näherungsgleichungen

Steinkohle: $H_u = 81 C + 344,6 \left(H_2 - \frac{O_2}{8} \right) + 25 S - 6 (9 H_2 + H_2O)$ in kcal kg⁻¹

Braunkohle, Torf, Holz: $H_u = 81 \left(C - \frac{3}{8} O_2 \right) + 57 \frac{3}{8} O_2 + 345 \left(H_2 - \frac{O_2}{16} \right) + 25 S - 6 (9 H_2 + H_2O)$ in kcal kg⁻¹

Tabelle 2.36. Heizwerte einiger Stoffe

Brennstoff		H_u in kcal kg ⁻¹
Fest	Holz	3 500 ... 4 000
	Torf	2 800 ... 3 600
	Braunkohle	2 000 ... 2 500
	Braunkohlenbrikett	5 000
	Steinkohle	6 500 ... 8 000
	Anthrazit	8 100
Flüssig	Erdöl	9 300 ... 10 400
	Benzin	9 980 ... 10 700
	Petroleum	9 500 ... 10 500
	Heizöl	9 600 ... 9 900
	Braunkohlenteeröl	9 500 ... 9 900
	Steinkohlenteeröl	9 000 ... 9 300
Gasförmig	Erdgas	8 500 ... 9 000
	Generatorgas	1 000 ... 1 200
	Wassergas	2 500 ... 2 600
	Leuchtgas	4 000 ... 5 000
	Kokereigas	4 500 ... 5 000
	Schwelgas	6 000 ... 7 000

Tabelle 2.37. Verbrennungskenngrößen

Kenngröße	Berechnung	Konstante	Brennstoff	flüssig	gasförmig
			fest		
Theoretischer Luftbedarf L_{th}	1. aus Verbrennungsgleichung 2. $L_{th} = aH_u + b$	a b	$2,6 \cdot 10^{-4}$ 0,5	$2,0 \cdot 10^{-4}$ 2,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$ bis 0,25
Theoretisches Abgasvolumen V_{th}	1. aus Verbrennungsgleichung 2. $V_{th} = cH_u + d$	c d	$2,1 \cdot 10^{-4}$ 1,65	$2,6 \cdot 10^{-4}$ 0	$2,7 \cdot 10^{-4}$ 0,25
Praktischer Luftbedarf L_p	$L_p = L_{th}n$	Luftüberschusszahl n	1,4...2	1,2...1,4	1,0...1,2
Praktisches Abgasvolumen V_p	$V_p = V_{th} + (n - 1) L_{th}$				
Theoretische Verbrennungstemperatur t_{th}	$t_{th} = H_u / c_p V_p$	c_p mittlere spezifische Wärme der Verbrennungsgase			

TV Feuerungen

Feuerungsanlagen umfassen Brennstoffaufgabevorrichtungen, Luftzuführungen, Feuerräume, Entaschungs- und Abgaseinrichtungen sowie Wärmeaustauschflächen.

Unmittelbare Energieausnutzung durch direkte Beheizung des Heizgutes bzw. der Apparate,

mittelbare Energieausnutzung durch Anwendung stofflicher Wärmeträger (Wasserdampf, Diphenyl, Glycerin, Öle, Salz- und Metallschmelzen), die die Wärme von der Heizquelle auf das Heizgut bzw. die zu beheizenden Apparate übertragen.

Tabelle 2.38. Feuerungsanlagen

Brennstoff	Apparat	Arbeitsweise	Leistung
Steinkohle Koks Braunkohlenbriketts	Planrost Schrägrost Treppenrost	feststehende Roste Schütthöhe: 80...250 mm	100...250 kg m ⁻² h ⁻¹
Steinkohle Brikett (Körnung 5...50 mm)	Wanderrost Unterschubrost Rückschubrost Überschubrost	bewegte Roste Schütthöhe: 80...200 mm	200...600 kg m ⁻² h ⁻¹
Steinkohle Braunkohle (Körnung 0,05...0,3 mm)	Flachbrenner Wirbelbrenner Mühlenfeuerung	Staubfeuerung	40...600 kg h ⁻¹
Heizöl Dieselöl Teeröl Rückstandsöle	Druckluft-, Dampfstrahlzerstäuber	Flüssigkeitszerstäubung durch strömende Luft oder Dampf	5...900 kg h ⁻¹
Technische Heizgase	Vormischer Mischbrenner Gasluftbrenner	Mischung vor dem Brenner Mischung im Brenner Mischung im Brennraum	bis 150 m ³ h ⁻¹

Es werden 2 Beheizungsarten angewendet: **elektrische Heizung** (↗ Tab. 2.39) und **Dampf-beheizung** (↗ Tab. 2.40).

Tabelle 2.39. Elektrische Heizmethoden

Heizmethode		Arbeitsweise
Widerstandsheizung	direkt	Heizgut als Widerstand, Wärmeentwicklung $W = \mu \cdot U \cdot J$ μ = Wirkungsgrad
	indirekt	Heizleiter als Widerstand (Metall- oder Legierungsspiralen, SiC- oder C-Stäbe)
Lichtbogenheizung	indirekt	Emittierte Elektronen und Gasionen erzeugen beim Aufprall auf eine Gegenelektrode Temperaturen bis 10000 °C. Die Elektroden brennen über dem Heizgut – Strahlungswärme.
	direkt	Der Lichtbogen schließt sich durch das Heizgut.
Induktivheizung		Beim Fließen eines durch Induktion erzeugten Sekundärstroms entsteht Wärme durch OHMSchen Widerstand; Sekundärspulen = Metallschmelzen, Behälterwände.
Dielektroheizung		Zwischen Kondensatorplatten als Dielektrikum wirkendes Heizgut wird durch hochfrequente elektrische Wechselfelder ange-regt und gleichmäßig erwärmt.
Strahlungsheizung		Infrarotstrahler

Dampfbeheizung

Def Sie ist eine Form der indirekten Wärmeübertragung.

Th Tabelle 2.40. Wärmeträger

Wärmeträger	Erläuterung	Erreichbare T in °C
Wasserdampf	Brügendampf: 1 at Abdampf: 1...5 at Frischdampf: 5...20 at	bis 200
Diphenylgemisch	70% Diphenyläther 30% Diphenyl $Kp. = 250\text{ °C}$	200...400

Dampfkesselanlagen bestehen aus: Feuerung, Kessel, Überhitzer, Luftvorwärmer.

Kennzahlen

1. Kesselwirkungsgrad $\eta = \frac{\text{nutzbare Dampfwärmeabgabe}}{\text{abgegebene Brennstoffwärmemenge}}$,
2. spezifische Heizflächendampfbelastung: erzielbare Dampfmenge D in kg h^{-1} pro m^2 Heizfläche (F),
3. Betriebsdruck p ,
4. Bruttoverdampfungszahl: Verhältnis der erzeugten Dampfmasse zur eingesetzten Brennstoffmasse.

TV Tabelle 2.41. Kesselanlagen

Grundtyp	Kesselbezeichnung	Betriebsdruck in at	Heizfläche in m ²	Maximale Dampfmenge in th ⁻¹
Großwasserkessel	Walzenkessel	10	bis 20	bis 2
Flammrohrkessel	Einflammrohrkessel	10...20	bis 50	bis 3,5
	Zweiflammrohrkessel	10...20	50...100	3...4
	Dreiflammrohrkessel	10...20	bis 200	3...4
Rauchrohrkessel	Heizrohrkessel	15	50...200	
	Flammrohr-, Rauchrohrkessel	15	100...500	bis 4,5
Wasserrohrkessel	Steilrohrkessel	20...180	100...7000	bis 600
	LÖFFLER-Kessel	100...200	bis 1000	
Zwangsumlaufkessel		10...180	100...1200	40...600

2.4.2. Kälteerzeugung

Schmelzen fester Stoffe

Def Durch Entzug der Schmelzwärme aus der Umgebung tritt Abkühlung ein.

Kälteträger: Eis, Kunststoffe mit hoher Schmelzwärme.

Auflösen fester Stoffe (Kältemischungen)

Def Durch Entzug der Lösungswärme aus der Umgebung tritt Abkühlung ein.

Kälteträger: H₂O/NH₄Cl (−3,4 °C), H₂O/CaCl₂ (−12 °C), Eis/NaCl (−21 °C), Eis/CaCl₂ (−55 °C), CO₂/C₂H₅OH (−72 °C).

Verdampfen fester Stoffe (Sublimieren)

Def Durch Entzug der Sublimationswärme aus der Umgebung tritt Abkühlung ein.

Kälteträger: CO₂.

Verdampfen flüssiger Stoffe

Def Durch Entzug der Verdampfungswärme aus der Umgebung tritt Abkühlung ein. Die Verdampfungswärme wird in Wärmeaustauschern, Kühltönen, Wasser oder leicht verflüssigbaren Gasen entzogen. Diese kühlen dabei ab, speichern und übertragen die Kälte.

TV Apparative Möglichkeiten

Kompressionskälteanlage ↗ Bild 2.4, Tab. 2.42 (↗ TCh 212, 213)

Absorptionskälteanlage ↗ Bild 2.5 (↗ TCh 212)

Kälteträger: H₂O/NH₃, CaCl₂ · 8 NH₃, MgCl₂ oder LiCl, A-Kohle/CH₃OH, Kieselgur/SO₂

Dampfstrahlkälteanlage ↗ Bild 2.6 (↗ TCh 213)

Expansion komprimierter Gase ↗ TCh 3.1.2.

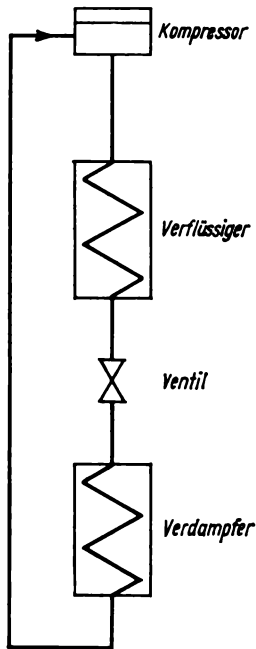
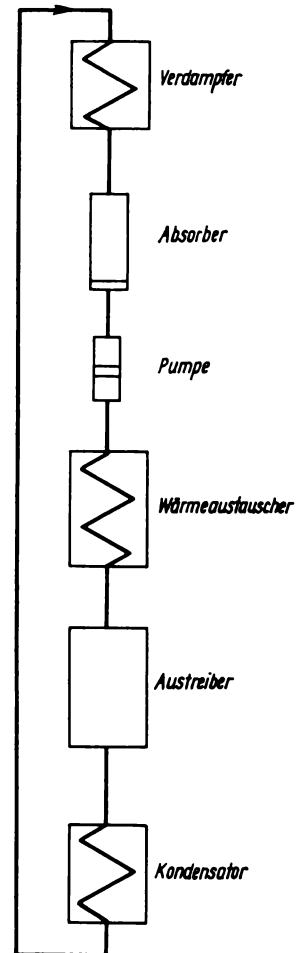


Bild 2.4. Kompressionskälteanlage

- | | |
|--------------|---|
| Kompressor | → Verdichten des Gases |
| Verflüssiger | → Verflüssigung durch Wasserkühlung |
| Ventil | |
| Verdampfer | → Verdampfen der Flüssigkeit und Wärmeentzug aus der Kühlsole |

Bild 2.5. Absorptionskälteanlage

- | | |
|------------------|--|
| Verdampfer | → Abkühlung der Sole durch NH_3 -Verdampfung |
| Absorber | → Absorption des NH_3 in H_2O |
| Pumpe | → Verdichtung auf 9 kp/cm ² |
| Wärmeaustauscher | → Abkühlung |
| Austreiber | → Austreiben des NH_3 durch Wärmezufuhr |
| Kondensator | → Verflüssigung des Gases durch Kühlung |



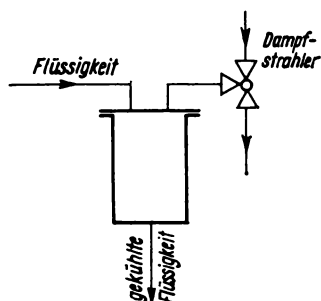


Bild 2.6. Dampfstrahlkälteanlage

Dampfstrahler zur Vakuumerzeugung
K_p-Wert der Flüssigkeit, die verdampft
 und sich abkühlt, sinkt

Tabelle 2.42. Kälteträger

Stoff	NH ₃	CF ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	SO ₂	CO ₂
<i>K_p</i> in °C	−33,5	−29,8	−81,5	−23,7	−12	−10	−78
ΔH in kcal <i>kp</i> ^{−1} bei <i>K_p</i>	32,6	40,0	35,8	102,7	85,9	93,1	136,6

2.4.3. Wärmeaustausch

Def Die Wärmeenergie wird von einem heißen auf ein kälteres Medium übertragen zum Heizen oder Kühlen bei chemischen Prozessen oder thermischen Grundoperationen.
 Die Triebkraft des Wärmestroms ist ein Temperaturgefälle (Δt).

Arten des Wärmeaustausches

Wärmeleitung

Th Die Wärmeenergie wird von Molekül zu Molekül durch Schwingungen übertragen, ortsgebundener Wärmestrom.
 Die in der Zeiteinheit durch eine Wand übergehende Wärmemenge (Q) ist der Triebkraft (Δt) proportional und umgekehrt proportional dem Widerstand (R), der von der Wandstärke (S), dem Querschnitt (F) und der Wärmeleitzahl (λ – materialabhängige Konstante in kcal mol^{−1} grd^{−1}) abhängt:

$$Q = \frac{\Delta t}{R} = \frac{\lambda F \Delta t}{S}$$

Für Wandungen mit mehreren verschiedenen Schichten gilt:

$$Q = \frac{\Delta t}{R_1 + R_2 + R_3}$$

Für Rohrwände:

$$F = 2\pi r_m l$$

$$r_m = \frac{(r_{\text{außen}} - r_{\text{innen}})}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \quad (\text{dicke Rohre})$$

$$r_m = \frac{(r_a - r_i)}{2} \quad (\text{dünne Rohre})$$

$$Q = \frac{2r_m l}{r_a - r_i} \Delta t$$

Tabelle 2.43. Wärmeleitzahlen verschiedener Stoffe bei 20 °C

Stoff	λ in kcal mol ⁻¹ grd ⁻¹	Stoff	λ in kcal mol ⁻¹ grd ⁻¹	Stoff	λ in kcal mol ⁻¹ grd ⁻¹
Ca	384	VA-Stahl	15	Gläser	0,39 ... 0,82
Al	204	Bronze	48	Steinzeug	1,0 ... 1,6
Fe	50	Messing	75	Porzellan	0,9

Stoff	λ in kcal mol ⁻¹ grd ⁻¹	Stoff	λ in kcal mol ⁻¹ grd ⁻¹
Gummi	0,17	Kesselstein	0,1 ... 0,9
Asbest	0,09	Ölschicht	0,1
Watte	0,04	Wasser	0,5

Konvektion

Def Die Wärmeenergie wird durch die in Bewegung befindlichen Teilchen fluider Medien (Flüssigkeiten, Gase) ausgetauscht, ortsveränderlicher Wärmestrom.

Wärmeübergang

Th Der Übergang der Wärme erfolgt von fluiden Medien auf feste Wände oder umgekehrt. Für die PRANDTLsche Grenzschichtströmung, laminar (↗ TCh 2.7.), gilt:

$$Q = F \alpha \Delta t$$

α in kcal m⁻² h⁻¹ grd⁻¹ entspricht hinsichtlich der Größeneinheit: λs^{-1} Wärmeübergangszahl, abhängig von Strömungsgeschwindigkeit, Dichte und Viskosität des fluiden Mediums sowie dem Wandmaterial (Berechnung von α aus dimensionslosen Ähnlichkeitszahlen, ↗ TCh 2.7., [VM 319])

Wärmedurchgang

Th Die Wärme geht von fluiden Medien durch feste Wände auf fluide Medien über.

$$Q = \frac{\Delta t F}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}} \sim \frac{1}{\alpha_1} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} = \frac{1}{K}$$

K Wärmedurchgangswiderstand

Wärmeaustausch

Th Die Wärme wird vom strömenden heißeren Medium (H) auf das strömende kältere Medium (K) übertragen.

$$Q = KF \Delta t_m$$

Δt_m mittlere Temperaturdifferenz

Bei Gleichstrom (Wirkungsgrad = 0,5) gilt:

$$\Delta t_m = \frac{(t_H - t_K) - (t'_H - t'_K)}{\ln \frac{(t_H - t_K)}{(t'_H - t'_K)}}$$

t_H, t'_H Eingangs- bzw. Ausgangstemperatur des heißen Mediums
 t_K, t'_K Eingangs- bzw. Ausgangstemperatur des kälteren Mediums

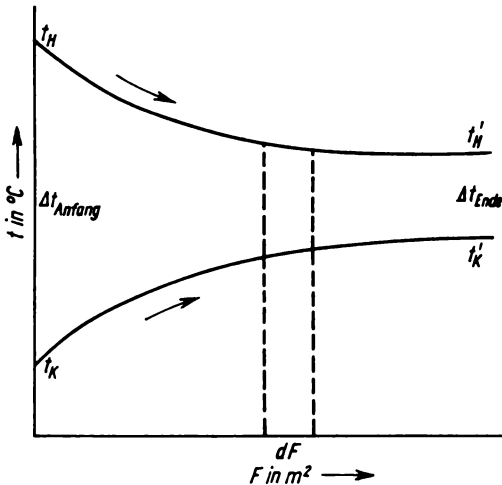


Bild 2.7. Gleichstromwärmeaustausch

Bei Gegenstrom (Wirkungsgrad = 0,8 bis 0,9) gilt:

$$\Delta t_m = \frac{(t_H - t'_K) - (t'_H - t_K)}{\ln \frac{(t_H - t'_K)}{(t'_H - t_K)}}$$

Dadurch ist die Berechnung der Größe von Wärmeaustauschern möglich.

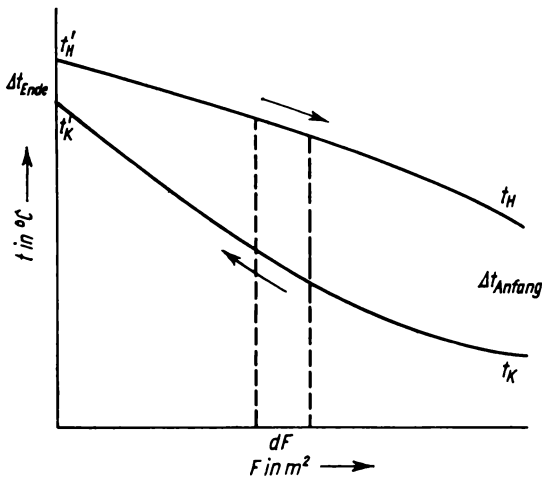
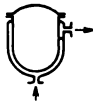
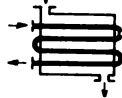
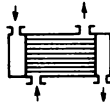
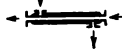
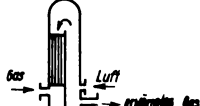


Bild 2.8. Gegenstromwärmeaustausch

TV Tabelle 2.44. Wärmeaustauscher

Bezeichnung	Arbeitsprinzip
Mantel-Wärmeaustauscher	
Schlangen-Wärmeaustauscher	
Rohrbündel-Wärmeaustauscher	
Doppelrohr-Wärmeaustauscher	
Rippenrohr-Wärmeaustauscher	
Regeneratoren, Cowper	

Wärmestrahlung

Th Elektromagnetische Wellen (Wellenlänge = 0,8 bis 15 μm) werden durch feste, flüssige oder gasförmige Stoffe absorbiert und emittiert. Wärmestrahlungsaustausch zwischen zwei Flächen:

$$Q = KF \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right]$$

K Konstante; abhängig von Lage, Art und Farbe der Flächen

2.5. Reaktoren

Th *Aufgaben:* Abschluß des Reaktionsraumes, Schaffung und Aufrechterhaltung der Reaktionsbedingungen, Stoffbewegung.

Form, Aufbau und Material: beeinflusst durch Aggregatzustände sowie chemische Eigenschaften der Stoffe, Energieformen, Temperatur, Druck, Verweilzeitverhalten, Wärme- und Stofftransport.

Einteilung: nach den zur Reaktionsauslösung erforderlichen Energien (thermische Verfahren, elektrochemische Verfahren, photochemische Verfahren), den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur [H 202]) oder den Phasenkombinationen der Reaktionsmassen.

Gestaltung der Reaktoren: nach kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Arbeitsweise.

Diskontinuierliche Arbeitsweise: Änderung von Druck und Temperatur, Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Umsatz; geringere Anlagekosten.

Kontinuierliche Arbeitsweise: geringe Änderung der Parameter, bessere Mechanisierung und Automatisierung, einheitlichere Produkte; meist größere Anlagekosten.

TV

Tabelle 2.45. Reaktorgrundtypen

Phasen- kombination	Reaktor	Arbeitsweise	Arbeitsbedingungen T in °C	Druck	Reak- tions- raum	Anwendungsbeispiele
Homogene Phase gasförmig	Druckrohr	diskontinuierlich	> 400		groß	$C_2H_2 \rightarrow Ruß$ († TCh 3.5.2.)
	Umsetz- kammer	kontinuierlich	< 400		groß	Stickoxidoxydation († TCh 3.3.5.)
	Brenner	kontinuierlich	> 400		klein	HCl († TCh 3.3.7.)
	Lichtbogen- ofen	kontinuierlich	> 400		klein	$CH_4 \rightarrow C_2H_2$ († TCh 4.4.3.1.)
Homogene Phase flüssig	Rührkessel	diskontinuierlich	< 400	Normaldruck		zahlreiche anorganische und organische Verfahren
	Bottich	diskontinuierlich	< 400	Normaldruck		Kaliindustrie
	Wanne	diskontinuierlich, kontinuierlich	ver- schieden	Normaldruck		Glasschmelze († TCh 3.6.4.)
	Autoklav	diskontinuierlich	< 400	Hochdruck		organisch-chemische Reaktionen
	Tiegel	diskontinuierlich	> 400	Normaldruck		Glasschmelze
	Kaskade	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		H_2O_2 -, WEISSENSTEINER- Verfahren“ († TCh 3.5.5.)
	Elektrolyse- zelle	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		Chloralkalielektrolyse († TCh 3.5.8.)
		kontinuierlich	> 400	Normaldruck		Schmelzelektrolyse († TCh 3.8.4.)
Heterogene Phase gasförmig- flüssig	Tourille	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		HCl-Absorption († TCh 3.3.7.)
	Turm	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		SO_3 -Absorption († TCh 3.3.5.)
	Kolonne	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		Flüssigkeitsverteilung († TCh 2.1.1.2.), Destil- lation
	Wäscher	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		Gasreinigung
	Hochdruck- rohre	kontinuierlich	> 400	Hochdruck		Hydrierungsreaktion († TCh 4.1.1.2.)
Heterogene Phase gasförmig- fest	Muffel	diskontinuierlich	> 400	Normaldruck		Tonbrennen († TCh 3.6.3.)
	Netzkontakt- ofen	kontinuierlich				NH_3 -Synthese († TCh 3.4.3.)
	Röhrenkon- taktfen	kontinuierlich				SO_3 -Synthese († TCh 3.3.5.)
	Plattenkon- taktfen	kontinuierlich				
	Hordenkon- taktfen	kontinuierlich				

Tabelle 2.45. (Fortsetzung)

Phasen- kombination	Reaktor	Arbeitsweise	Arbeitsbedingungen <i>T</i> in °C	Druck	Reak- tions- raum	Anwendungsbeispiele
	Wander- schichtofen Schachtofen Etagenofen	<i>Kontinuierlich:</i> Die Feststoffe wer- den durch die Schwerkraft von oben nach unten durch den Reaktor bewegt, das Gas im Gegen- strom.				Fe-Verhüttung (¹ TCh 3.8.2.), Pyritröstung (¹ TCh 3.3.5.)
	Kanalofen Wanderrost	<i>Kontinuierlich:</i> Die Feststoffe werden auf Wagen oder Rosten im Gegen- strom zum Gas bewegt.				Sinterröstung (¹ TCh 2.1.2.1. u. 3.3.5.)
	Drehrohr- ofen	<i>Kontinuierlich:</i> Die Feststoffe wer- den durch Reaktor- drehung bewegt.				Kalkbrennen, Pyritrösten (¹ TCh 3.3.5.)
	Wirbel- schichtofen Flugstaub- ofen	<i>Kontinuierlich:</i> Die Feststoffe wer- den durch den Gas- strom bewegt.				Crackverfahren (¹ TCh 4.1.3.3.), Kohlevergasung (¹ TCh 4.1.1.2.)
	Rieselwol- kenofen	<i>Kontinuierlich:</i> Die Feststoffe rieseln durch mit Gas gefüllte Räume.				Erzrösten
Heterogene Phase flüssig-fest	Rührkessel	diskontinuierlich	< 400	Normaldruck		DORR-Dekantation (¹ TCh 3.3.4.)
	Rührautoklav	diskontinuierlich	< 400	Hochdruck		Polymerisation (¹ TCh 4.6.7.)
	Drehtrom- meln	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		Kalklöschen
	Schnecken	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		Kalklöschen
	Kneter	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		
	Umlauf- reaktor	kontinuierlich	< 400	Normaldruck		

2.6. Darstellung chemisch-technischer Verfahren

Th Die Darstellung erfolgt durch **Verfahrensfließbilder** (¹ Tab. 2.46, S. 219), **Mengen- und Wärme-strombilder** und das **konstruktive Fließbild**.

Konstruktives Fließbild

Die Darstellung sämtlicher **Apparate und Maschinen** erfolgt **maßstäblich** und **höhengerecht** (Lage der Bühnen). Nur Pumpen erscheinen als Symbole. Das **gesamte Rohrleitungssystem** (Rohrleitungsnormen, z. B. Nenndruck TGL 0-2401, Nennweite TGL 0-2402, Material, Stoffflußkennzeichnung, Isolierung, Beheizung oder Kühlung) wird dargestellt.

Tabelle 2.46. Verfahrensfließbilder

Qualitativ	Apparativ	Quantitativ	Symbolisch
Stoffflußdarstellung allgemein, z. B.	Anordnung der Apparate (Symbole: TGL 22 505), der wichtigsten Rohrleitungen, der BMSR-Grundausrüstung (keine Armaturen)	Stoffflußdarstellung mit Stoffangaben, Verfahrensbezeichnung, Temperaturangaben	Stoffflußdarstellung und Verfahrensangaben symbolisch, z. B.
○ Ausgangsprodukt			Hauptweg →
□ Zwischenprodukt			Nebenweg →
◇ Endprodukt			Kreuzung ↘↗
△ Nebenprodukt			Mischung +
			Energie Q
			Druck
			Vakuum

Das komplette **Meß- und Regelschema** ist mit Symbolen nach TGL 14 021 anzugeben, z. B.:

- Meßstelle Anzeige am Ort
- ⊖ Meßstelle Anzeige in der Meßwerte

Prozeßgrößen

T	Temperatur
F	Durchfluß
L	Füllstand
P	Druck

Funktionen

I	Anzeige
R	Registrierung
C	Regelung
S	Zählung
A	Alarm
E	Noteingriff

Anwendungsbeispiele

- ⊙ Temperaturanzeige am Ort
- ⊙Ⓡ Temperaturanzeige und Registrierung in der Meßwerte

2.7. Entwicklung chemisch-technischer Verfahren

Th Wesentlich bei der Entwicklung ist eine sinnvolle, zeitsparende Maßstabsübertragung. Sie erfolgt über die Stufen **Laborapparatur – kleinsttechnische Anlage – Pilotanlage – Großtechnik**, wobei auch eine oder zwei Stufen übersprungen werden können.

Laborapparatur, kleinst-technische Anlage
Pilotanlage

Erforschung von Thermodynamik, Reaktionskinetik, Verweilzeitverhalten, Wärme und Stofftransport
Erforschung von Anwendungstechnik, Nebenproduktverwertung, Werkstofffragen, Korrosionsproblemen, Apparateentwicklung, Regeltechnik, Sicherheitstechnik

Maßstabsübertragung nach folgenden Methoden:

Empirisches Vorgehen, Extrapolation und Interpolation, Aufstellung mathematischer Modelle, Anwendung des Ähnlichkeitsprinzips.

Ähnlichkeitsprinzip

Da zwischen einander entsprechenden charakteristischen Größen konstante Beziehungen bestehen, lassen sich die an Modellen gewonnenen Ergebnisse mit Hilfe von Ähnlichkeitsbeziehungen auf größere technische Apparate übertragen. Jedes physikalische Gesetz ist unabhängig von der Wahl des Maßsystems und läßt sich durch dimensionslose Größen, Ähnlichkeitskonstanten, ausdrücken. Gleiche Werte dieser Konstanten bedeuten einander ähnliche Vorgänge (↗ TCh 221, Tab. 2.47).

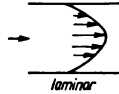
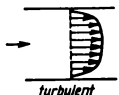
3. Anorganisch-technische Chemie**3.1. Luft****3.1.1. Allgemeines****phE** Tabelle 3.1. Zusammensetzung der Luft

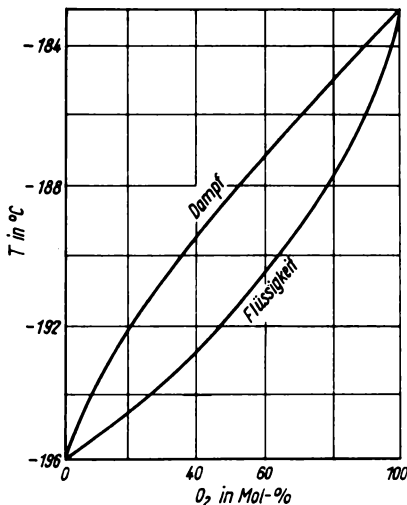
Bestandteil	Anteil in Vol.-%	Masse-%	Molmasse	t_k in °C	T_v in °C	Verdampfungswärme in kcal Nm ⁻³
Stickstoff	78,09	75,5	28,016	-147,1	-195,8	59,6
Sauerstoff	20,95	23,1	32,000	-118,8	-183,0	72,8
Kohlendioxid	0,033	$4,59 \cdot 10^{-2}$	44,011	+ 31,0	- 78,5	163,0
Wasserstoff	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1,004	-239,9	-252,8	10,04
Ozon	$2 \cdot 10^{-6}$	$33 \cdot 10^{-6}$	48,000			1
Helium	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	4,003	-267,9	-268,9	1,07
Neon	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	20,183	-228,7	-246,1	18,52
Argon	0,932	1,285	39,944	-122,4	-185,9	69,51
Krypton	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	83,800	- 63,8	-153,2	103,06
Xenon	$8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	131,300	+ 16,6	-108,0	134,74
Radon	$6 \cdot 10^{-18}$	$4,6 \cdot 10^{-17}$	222,000	-104,1	- 63,2	

Siedediagramm N₂-O₂ ↗ TCh 222.

Vw Gewinnung von SO₃ (↗ TCh 3.3.5.) und Salpetersäure (↗ TCh 3.3.3.), Hüttentechnik (↗ TCh 3.8.), Chlorwasserstoffoxydation (↗ TCh 3.5.8.), Wasserstoffverbrennung, Oxydation organischer Verbindungen (z. B. Naphthalin zur Phthalsäure; Aldehyd zur Essigsäure, ↗ TCh 4.3.1.2.), Kohlevergasung (↗ TCh 4.1.1.2.), Antrieb von Motoren.

Tabelle 2.47. Ähnlichkeitsbeziehungen

Ähnlichkeit	Bezeichnung	Gleichung und Kennzahl	Erklärung
Geometrisch		$\pi = \frac{U}{d}$	
		$\frac{a}{a_1} = \frac{b}{b_1} = \frac{c}{c_1} = K$	
Strömung	REYNOLDS-Zahl	$Re = \frac{w d}{\nu}$ $Re \leq 2320$ laminar $Re = 2320 \dots 10000$ Übergang $Re \geq 10000$ turbulent	Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Zähigkeitskräften des strömenden Mediums ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit (w), dem Rohrdurchmesser (d) und der kinematischen Zähigkeit (ν):  laminar: $w = \frac{w_{\max}}{2}$  turbulent: $w = (0,8 \dots 0,9) w_{\max}$
Wärmeübergang	PRANDTL-Zahl	$Pr = \frac{\nu}{a}$	Vergleich des Impulstransportes durch Reibung mit dem Wärmetransport durch Leitung ν kinematische Viskosität, $a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$ λ Wärmeleitzahl c_p spezifische Wärme
	GRASHOF-Zahl	$Gr = \frac{g l^3}{\nu^3} \gamma \Delta t$	Verhältnis der thermisch bedingten Auftriebskraft zur Trägheitskraft γ Volumenausdehnungszahl
	NUSSELT-Zahl	$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}$ $Nu = f(Re, Pr, Gr)$	Verhältnis tatsächlicher Wärmestromdichte zu reiner Wärmeleitung durch eine Schicht der Dicke l α Wärmeübergangszahl
Stoffaustausch	ARCHIMEDES-Zahl	$Ar = \frac{g l^3}{\nu^2} \left(\frac{\rho}{\rho_{gr}} - 1 \right)$ (analog GRASHOF)	Verhältnis der auf die Teilchen wirkenden Auftriebskraft zur Trägheitskraft
	GALILEI-Zahl	$Ga = \frac{g l^3}{\nu^2}$	Verhältnis der Schwerkraft zur Trägheitskraft
	SCHMIDT-Zahl	$Sc = \frac{\nu}{D}$ (analog PRANDTL)	Vergleich des Impulstransportes und Stofftransportes D Diffusionszahl
	SHERWOOD-Zahl	$Sh = \frac{\beta l}{D}$ $Sh = f(Re, Sc, Ar)$ (analog NUSSELT)	Verhältnis der Stoffstromdichte bei Stoffaustausch durch Konvektion zur Stoffstromdichte der reinen Diffusion β Stoffübergangszahl

Bild 3.1. Siedediagramm Stickstoff (N_2) – Sauerstoff (O_2)

3.1.2. Luftverflüssigung

Th Um die zur Luftverflüssigung notwendigen tiefen Temperaturen zu erreichen, wird die Luft isotherm komprimiert (Abführung der Kompressionswärme), durch Gegenstromwirkung gekühlt und anschließend entspannt.

TV Es gibt zwei Verfahren der Luftverflüssigung:

Verflüssigung nach Drosselentspannung (Linde-Verfahren) und Verflüssigung durch Entspannen eines Teilstroms in einer Expansionsmaschine (Claude-Verfahren).

Tabelle 3.2. Verflüssigung der Luft nach dem LINDE-Verfahren (Drosselentspannung)

	Arbeitsprinzip	Apparatur
	Verdichter (1) Kühler (2) Wärmeaustauscher (3) Drosselventil (4) Flüssige Luft (6)	1 isotherme Verdichtung 2–3 Abkühlung der verdichteten Luft im Wärmeaustauscher 4 Entspannung 5 Trennung der flüssigen und gasförmigen Phase Turbokompressor ($\nearrow$ TCh 2.2.3. und 2.3.2.) Regeneratoren: mit geriffelten Al-Blechen gefüllte Kammern, die paarweise angeordnet sind und im periodischen Wechsel von wenigen Minuten arbeiten. $\nearrow$ Lufttrennung

Tabelle 3.3. Verflüssigung der Luft nach dem CLAUDE-Verfahren (adiabatische Entspannung eines Teilstromes)

	Arbeitsprinzip		Apparatur
	Verdichter (1)	1 Kompression	Turbokompressor (/ TCh 2.2.3. und 2.3.2.)
	1. Wärmeaustauscher (2)	2 Abkühlung im ersten Wärmeaustauscher	Regeneratoren
	Expansionsmaschine (3)	Entspannung und Abkühlung eines Teiles in der Expansionsmaschine	Expansionsmaschine
	2. Wärmeaustauscher (4)	4 Abkühlung des Restgases im 2. Wärmeaustauscher	Regeneratoren
	Drosselventil (5)	5 Entspannung des Restgases	
	Flüssige Luft (6)	5-6 Trennung der gasförmigen und flüssigen Phase	

In der Praxis erfolgt die Einteilung nach der Höhe des angewandten Verdichtungsdruckes.

Tabelle 3.4. Technische Luftverflüssigungsverfahren

Verfahren	Anlaßdruck in at	Beharrungsdruck in at
Hochdruckverfahren	200	35 ... 60
Mitteldruckverfahren	40 ... 50 (Expansionsmoment)	15 ... 20
Kombiverfahren	kleiner Teil hochverdichtet	Rest 4 ... 6

3.1.3. Gewinnung von Sauerstoff, Stickstoff und Edelgasen durch Luftzerlegung

TV Die vorgekühlte Luft wird in einem Drosselventil auf den Betriebsdruck der Druckkolonne (unterer Teil der Rektifiziersäule) entspannt (z. B. 6 at) und anschließend rektifiziert. Es erfolgt die Trennung in fast reinen Stickstoff, der in „Tassen“ am Kopf der Druckkolonne anfällt, und sauerstoffreiche Luft, die sich im „Sumpf“ anreichert. Die flüssigen Sumpf- und Tassenprodukte gelangen, auf Normaldruck entspannt (Drosselventile), in die obere Kolonne (die Sumpfprodukte führt man in der Mitte der oberen Kolonne ein, die Tassenprodukte am Kopf) und werden dort weitgehend in reinen Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Die Gewinnung der Edelgase erfolgt durch Zerlegung bestimmter Fraktionen, in denen die Edelgase konzentriert vorliegen.

Die Edelgasgewinnung wird in Tab. 3.5 (/ TCh 224) dargestellt.

Vw **Sauerstoff:** Kohlevergasung (/ TCh 4.1.1.2.), Gewinnung von Salpetersäure (/ TCh 3.3.3.), Hüttentechnik, Schweißtechnik, Bohrtechnik, Raketenantrieb, Pyrolyse von Methan (/ TCh 4.4.3.1.), Essigsäuresynthese (/ TCh 4.4.3.2.), Antrieb schnellaufender Turbinen;
Stickstoff: Ammoniaksynthese (/ TCh 3.4.3.), Kalkstickstoffherstellung (/ TCh 3.5.3.), Inertgas in der Viskose- und Konservenindustrie sowie bei der Lagerung und Verarbeitung brennbarer Stoffe;

Tabelle 3.5. Edelgasgewinnung

Edelgas	Ausgangsprodukt	Weitere Aufarbeitung
Helium Neon	Luftzerlegungsprodukt am Kopf der Druckkolonne	Entfernung des N_2 bei 450 °C an CaO oder Mg-Spänen, Adsorption des Ne-He-Gemisches an Holzkohle und fraktionierte Desorption
Argon	Luftzerlegungsprodukt der oberen Kolonne	weitere Rektifikation und Ent- fernung des O_2 durch Verbrennung
Krypton Xenon	Anreicherung im Sumpf der Druckkolonne	Entfernung von Kohlenwasser- stoffen und Sauerstoff durch Ver- brennung

Helium: Luftschiffahrt, Tieftemperaturtechnik, Narkosegase, Schutzgas beim Lichtbogen-schweißen, Gasthermometerfüllung, Beleuchtungstechnik;

Neon: Beleuchtungstechnik;

Argon: Beleuchtungstechnik, Schutzgas;

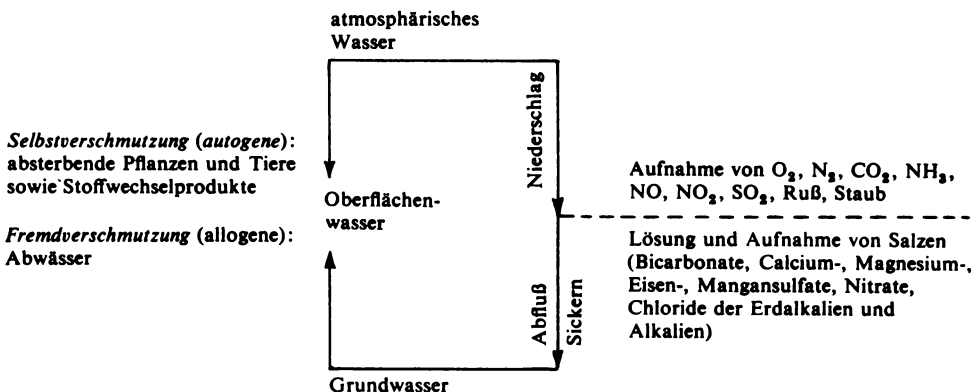
Krypton: Beleuchtungstechnik;

Xenon: Beleuchtungstechnik.

3.2. Wasser

3.2.1. Allgemeines

Das Gesamtwasservolumen der Erde beträgt $1,5 \cdot 10^9 \text{ km}^3$. Es befindet sich im ständigen Kreislauf und nimmt beim Niederschlag, Sickervorgang und Fließen an der Erdoberfläche verschiedene Fremdstoffe auf.



Übersicht 3.1. Kreislauf des Wassers

3.2.2. Wasseraufbereitung

Rohwasser

Wasser reinigt sich teilweise durch natürliche biochemische Prozesse selbst (↗ Tab. 3.6).

Tabelle 3.6. Wasserselbstreinigung

Selbstreinigung	Prozeß	Überführung organischer Verbindungen in
Anaerob	Reduktion	Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Methan
Aerob	Oxydation	Sulfate, Nitrate, Chloride, Phosphate, Kohlendioxid, Wasser

Oberflächenwasser muß meistens zusätzlich aufbereitet werden (↗ Tab. 3.7).

TV Tabelle 3.7. Technische Wasseraufbereitungsverfahren

Reinigungs- verfahren	Entfernte Ver- unreinigungen	Reinigungsvorgang	Apparatur Arbeitsprinzip
Klärung	Sinkstoffe, gröbere Teilchen	Sedimentation beim langsamen Durchfluß von Absetzbecken	Rundklär- oder Rechteckbecken von 2 bis 3 m Tiefe Durchflußzeit: 100 mm h ⁻¹
Flockung	feiner Tonschlamm, Kolloide, Huminstoffe	Zusatz von Elektro- lyten [Al ₂ (SO ₄) ₃] → Neutralisation → Adsorption an Metall- hydroxide und Aus- flockung	Flockulatoren (Accelator), Becken mit langsam umlaufen- den Pendelrädern
Filterung	feine Schwebestoffe, Mikroorganismen	Filtration über Kies oder Gaze	Langsamfilter: 0,1 bis 0,3 m ³ h ⁻¹ (große Fläche) Schnellfilter: 5 bis 20 m ³ h ⁻¹ , Mikrosiebfilter (Gaze), kontinuierliches Trommelfilter
Entsäuerung	freie aggressive Kohlensäure	Binden des CO ₂ durch Kalk, Verdüsen des H ₂ O	1. Zusatz von Kalkmilch 2. Filtration über Marmor Verdüsen über Horden (sehr hartes Wasser)
Enteisenung	Eisenbicarbonat	Oxydation zu Fe(III), Fe(OH) ₃ ↓	1. Verdüsen 2. Einblasen von Luft
Entmanganung	Manganbicarbonat	Oxydation zu MnO ₂	Filtration über Filtermassen mit KMnO ₄ - und MnO ₂ -Überzug
Entkeimung	Krankheitserreger, Kleinlebewesen	Mineralisation, Oxydation	Zusatz von Chlor oder Ozon
Enthärtung → Fällungs- enthärtung (Kalkung)	Carbonathärte (tempo- räre Härte), Carbonate, Bicarbonate	Ausscheidung von CaCO ₃ und Mg(OH) ₂	Zusatz von <i>Kalkmilch</i> , kleine Reaktionsgefäße zur innigen <i>Durchmischung</i> , große Klär- becken zur <i>Abscheidung</i> , Kies- filter zur <i>Nachklärung</i>
Kalk-Soda- Verfahren und Ätznatron- Verfahren	Carbonathärte und Nichtcarbonathärte (permanente Härte), Sulfate, Nitrate, Chloride, Silicate der Erdalkalien	Ausscheidung der Erdalkalien als Carbonate	Zusatz von Ca(OH) ₂ und Na ₂ CO ₃ bzw. NaOH

Tabelle 3.7. (Fortsetzung)

Reinigungs- verfahren	Entfernte Ver- unreinigungen	Reinigungsvorgang	Apparatur Arbeitsprinzip
Trinatrium- phosphat-Ver- fahren	Gesamthärte (Carbonat- + Nicht- carbonathärte)	Ausscheidung der Erd- alkalien als Phosphate	Zusatz von $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Gipsenthärtung	CaSO_4	BaSO_4 -Ausscheidung	Zusatz von BaCO_3
Thermische Verfahren	Salze	Destillation	Verdampfer, Dampfumformer [MW 80]
Ionenaustausch			
Neutralent- härtung	Gesamthärte	Austausch von Alkali- gegen Erdalkaliionen	Durchlaufen von Kationenaus- tauschfilterbetten
Teilentsalzung	Gesamthärte und Kationen	Austausch von H-Ionen gegen Kationen	Durchlaufen von H^+ -Austausch- filtern
Vollentsalzung	sämtliche Kationen und Anionen	1. Austausch von H-Ionen gegen Kationen 2. Austausch von OH-Ionen gegen Anionen	Durchlaufen von Kunstharz- austauschern
Entgasung	Sauerstoff	1. Verkochen 2. Reduktion durch Chemikalien	1. Sieden des H_2O durch Gegenstromwirkung mit Dampf 2. Zusatz von Na_2SO_3 oder N_2H_4

Industrieabwässer

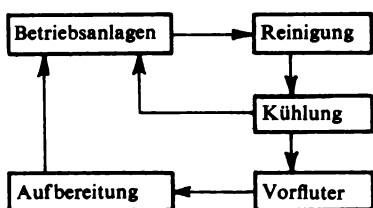
TV Die Art der Reinigung von Industrieabwässern bzw. Wertstoffgewinnung aus Abwässern ist eng mit der entsprechenden Produktion verbunden und von Fall zu Fall verschieden.

Industriebetriebe haben zwei Kanalisationsnetze:

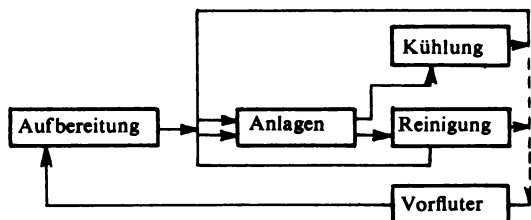
1. für harmlose Wässer → direkt zum Vorfluter,
2. für Fabrikabwässer → Reinigung → Vorfluter.

Die Betriebswasserwirtschaft für Fabrikabwässer kann entweder nach dem Durchlauf- oder dem Kreislaufverfahren betrieben werden (↗ Übers. 3.2).

Durchlaufverfahren

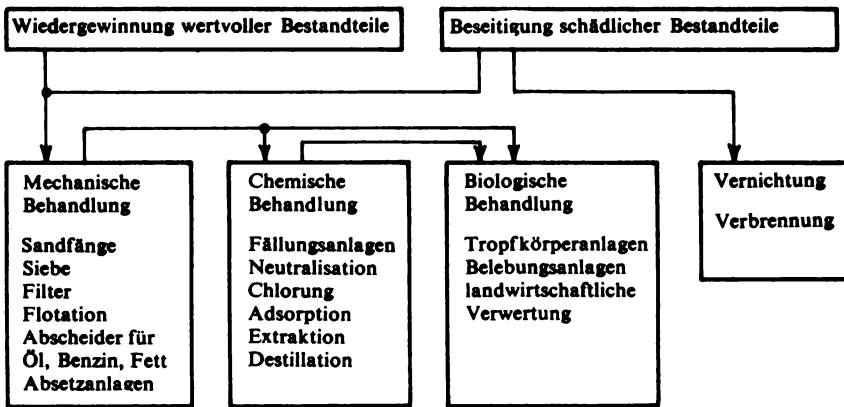


Kreislaufverfahren



Übersicht 3.2. Wasserkreisläufe der Industrie

Allgemein ergeben sich für die Behandlung industrieller Abwässer nach HUSMANN die aus Übersicht 3.3 ersichtlichen Möglichkeiten.



Übersicht 3.3. Möglichkeiten der Abwasserreinigung [nach OR 160]

Meerwasser

1 m³ Meerwasser enthält (abgesehen von besonderen Randmeeren) 32,23 kg Salz (0,18 kg Ca (HCO₃)₂; 1,2 kg CaSO₄; 1,95 kg MgSO₄; 3,30 kg MgCl₂; 25,60 kg NaCl).

TV *Aufgaben der Technik:* Gewinnung der Salze und gleichzeitige Erzeugung von Süßwasser.

Zwei Aufbereitungsverfahren

1. Besondere Destillationsverfahren, wobei die Ablagerungskrusten ständig entfernt werden („Niederdruck-Thermoflex-Verdampfer-Heizelement“);
2. Membranelektrolyse.

Vw Trinkwasser, Kesselwasser, Heiz- bzw. Kühlwasser, Lösungsmittel, Emulsions- und Suspensionsmittel, Transportmittel, Rohstoff für technische Synthesen.

Qualitätsansprüche an Brauchwässer

phE	Trinkwasser	frei von Krankheitserregern, farblos, kühl (5 bis 12 °C), guter Geschmack
chE	Kesselwasser	geringer Gehalt an MgCl ₂ , O ₂ , Öl, Fett, Härtebildnern, freier Kohlensäure, Kieselsäure
	Kühlwasser	frei von Korrosion verursachenden Stoffen (H ₂ CO ₃ , H ₂ S, organische Säuren, Carbonathärte, Gips, Fe- und Mn-Verbindungen, Algen)
	Betriebswasser	je nach Industriezweig unterschiedliche Anforderungen

3.2.3. Wasserzerlegung

Def Die elektrolytische Zerlegung des Wassers liefert reinen Wasserstoff und Sauerstoff (H₂ 99,9%; O₂ 99,5 bis 99,8%) sowie im Rückstand angereichert schweres Wasser (D₂O).

TV Die Elektrolyse erfolgt in uni- oder bipolaren Zellen mit eisernen Kathoden, vernickelten Anoden, Diaphragmen und Gasfanghauben für O₂ bzw. H₂. Die Elektrolytlösungen sind alkalisch.

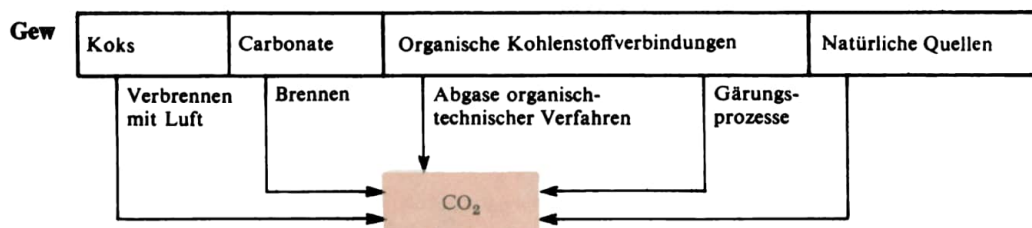
Vw **Sauerstoff:** ↗ TCh 3.1.;

Wasserstoff: Ammoniaksynthese (↗ TCh 3.4.3.), Methanolsynthese (↗ TCh 4.4.1.2.), Fett-härtung (↗ TCh 4.2.5.2.), Hydrierung von Kohle, Teer und Erdöl (↗ TCh 4.1.1.2.); Reduktion von Fettsäuren (↗ TCh 4.4.10.), Reformingverfahren (↗ TCh 4.1.3.5.), Oxosynthese (↗ TCh 4.4.1.2.), Schweißtechnik, Beleuchtungstechnik;

Schweres Wasser: Kernforschung.

3.3. Anorganische Säuren

3.3.1. Kohlendioxid, Kohlensäure

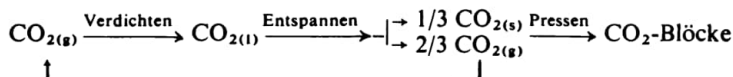


Übersicht 3.4. Gewinnung von Kohlendioxid

- TV**
1. Das **Verbrennen von Koks** erfolgt unter Dampfkesseln mit geringem Luftüberschuß. Die Abgase enthalten 18% CO_2 , das an Soda- oder Pottaschelösungen gebunden, anschließend durch Dampf wieder abgetrieben und mittels Kühlung in 99,9% Reinheit gewonnen wird.
 2. Brennen von Kalkstein in Schacht-, Ring- oder Drehrohröfen bei 1000 °C liefert Abgase mit 30 bis 35 Vol.-% CO_2 . Moderne Schachtöfen arbeiten kontinuierlich mit einer Beschickung von 90% Kalkstein und 10% Koks.
 3. **Auffangen von Abgasen** organisch-technischer Verfahren ↗ TCh 4.1.1.2.
 4. **Auffangen von Gas** bei Gärungsprozessen ↗ TCh 4.2.3.

Vw CO_2 : Inertgas, Schweißtechnik, Gießereitechnik, Getränkeherstellung (Bier, Brause, Selterwasser), Carbonisieren von KOH (↗ TCh 3.5.2.).

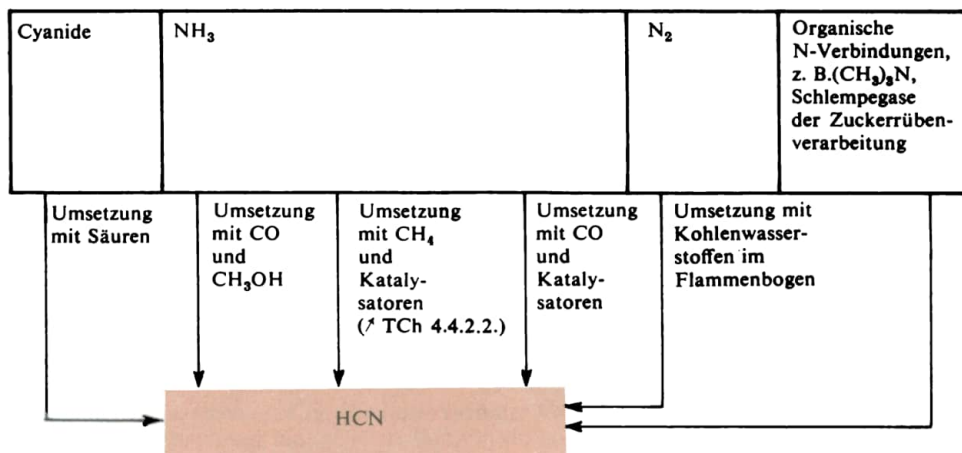
Trockeneis: Transportkühlung, Kältemaschinen, Eisfrischhaltung; Kälteleistung: 152 kcal kg^{-1} ; sublimiert bei 1 atm und $-78,5^\circ\text{C}$.



3.3.2. Blausäure

Gew ↗ Übersicht 3.5.

- TV**
1. Die Umsetzung von CO und CH_3OH bei 200 at in Gegenwart von Natriummethylat ergibt Methylformiat, das bei 3 bis 5 at und 45°C mit NH_3 zu Formamid reagiert. An AlPO_4 -Katalysatoren erfolgt bei 400°C in NH_3 -Atmosphäre die Reaktion zu HCN und H_2O .



Übersicht 3.5. Gewinnung von Blausäure

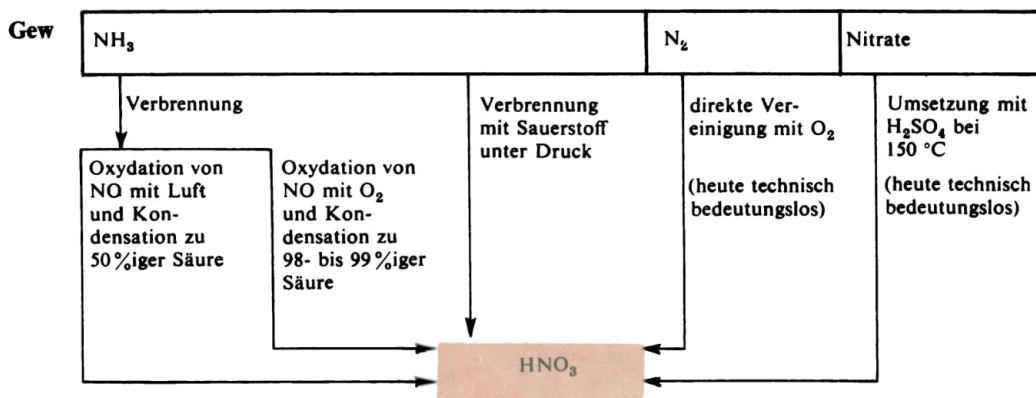
- Die Umsetzung von NH₃, CH₄ und O₂ wird bei 1000 °C in Gegenwart von Pt-Katalysatoren durchgeführt, wobei HCN und H₂O (ANDRUSSOW-Verfahren) entstehen.
- Die Umsetzung von CO und NH₃ bei 700 °C an MgO, CaCN₂ oder Al₂O₃-Katalysatoren ergibt HCN und H₂O.
- Die Umsetzung von Erdöldämpfen mit N₂ erfolgt an einem ringförmigen Flammenbogen, der in einem Drehstromofen zwischen drei wassergekühlten Elektroden erzeugt wird.
- Durch Erhitzen der Schlempegase, die Methylamin enthalten (↗ TCh 4.2.2.1.), auf 1000 °C in Überhitzern entstehen 10 Vol.-% HCN:



Vw HCN: aus Acetoncyanhydrin (↗ TCh 4.4.2.2. u. 4.4.3.2.) O-Glas, aus Äthylencyanhydrin (↗ TCh 4.4.4.2.) Acrylate, Schädlingsbekämpfungsmittel (↗ TCh 4.6.4.);

Cyanide (↗ TCh 3.5.3.): komplexe Cyanide.

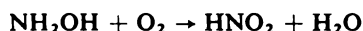
3.3.3. Stickoxide, Salpetersäure



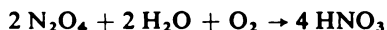
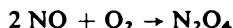
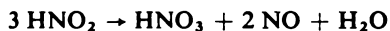
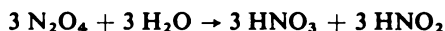
Übersicht 3.6. Gewinnung von Salpetersäure

TV Verbrennung von NH_3 mit Luft**RT:** 900 °C**K:** Pt-Netze > 3500 Maschen/cm², Pt-Rh-Netze, Bi_2O_3 -haltiges Fe_2O_3 .

Gereinigtes NH_3 (P- u. S-frei) und Luft werden in einer Mischkammer im Verhältnis 1 : 10 gemischt und durch den Verbrennungsofen geleitet. An der Kontaktfläche – die Verweilzeit beträgt $1/1000$ s, um NH_3 -Zersetzung zu H_2 und N_2 zu vermeiden – entsteht NH_2OH , das hinter dem Katalysator (hohe O_2 - und geringe NH_3 -Konzentration) mit O_2 zu NO reagiert:



Nach Nutzung der Wärmetönung (Abhitzekeessel) erfolgt eine weitere Abkühlung der Gase in Türmen und gleichzeitig Oxydation des NO zu NO_2 und geringen Mengen N_2O_3 durch Luft oder reinen O_2 . In Kondensationstürmen (Granit, Edelstahl), in denen die Gase mit H_2O bzw. verdünnter HNO_3 berieselt werden, entsteht 50%ige oder 98- bis 99%ige HNO_3 , wenn mit reinem O_2 oxydiert wurde.



Die Kühlung der Berieselungsflüssigkeit erfolgt durch Kreisumlauf in Kühlanlagen aus Ferrosilicium.

Die Konzentrierung der 50%igen HNO_3 wird durch Wasserentzug mit H_2SO_4 (96%ig) zu 98%iger HNO_3 oder durch Rektifikation in außen beheizten Kolonnen erreicht.

Verbrennung von NH_3 mit Sauerstoff unter Druck

RT: 800 bis 850 °C

Ein stöchiometrisches Gemisch von NH_3 und reinem O_2 , das zur Vermeidung von Explosionen mit H_2O -Dampf verdünnt ist, reagiert an Pt-Rh-Netzen zu NO . Nach der Druckoxydation (5 bis 7 at) verbinden sich die verflüssigten N_2O_4 -Gase mit 60%iger Salpetersäure zu 98- bis 99%iger Säure.

Vw **52,8%ige HNO_3 :** Düngemittelherstellung (Ammonnitrat, Calciumnitrat, Natriumnitrat, / TCh 3.5.3.);

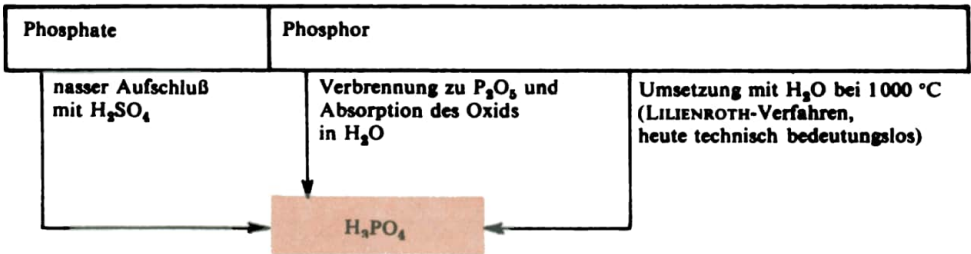
62%ige HNO_3 (Transport in Edelstahl- oder Steinzeugbehältern): Herstellung von Schwermetallnitraten (AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), Scheidewasser (Gold-Silber-Trennung), Bleikammerverfahren (/ TCh 3.3.5.), Ätzen von Metall;

98- bis 99%ige HNO_3 (Transport in Al-Kesseln, Al-Fässern, Glasballons): Sprengstoffindustrie (/ TCh 4.6.3.), Raketenantrieb;

Mischsäure (36% HNO_3 + 58% H_2SO_4): Nitrierungen (Nitroglycerin / TCh 4.6.3.; Nitrocellulose / TCh 4.2.1.2.).

3.3.4. Phosphorpentoxid, Phosphorsäure

Gew



Übersicht 3.7. Gewinnung von Phosphorsäure

TV Naßaufschluß

Fein gemahlene Rohphosphate (/ TCh 3.5.4.) werden mit 60- bis 80%iger H_2SO_4 umgesetzt.

Tabelle 3.8. Naßaufschlußverfahren zur H_3PO_4 -Gewinnung

Verfahren	Technologie	Reaktionsbedingungen	Endprodukt
DORR-Dekantationsverfahren	Mischen in 2 Rührgefäßen (Phosphat, verd. H_3PO_4 , H_2SO_4) Aufschluß in mehreren Rührgefäßen Trennung Gips/Säure durch Dekantation in Rührgefäßen	$75 \dots 85^\circ\text{C}$	17%ige H_3PO_4 Gips
DORR-Filtrationsverfahren	Mischen und Aufschluß wie oben Trennung durch kontinuierlich arbeitende Vakuumkastenbandfilter	100°C Kühlung: Einblasen von Luft	20%ige H_3PO_4 Gips
NORDENGREN-Verfahren	Anteigen in Mischschnecken Aufschluß in Rührgefäßen Trennung durch Vakuumkastenbandfilter	135°C höhere Säurekonzentration beim Aufschluß	30%ige H_3PO_4 Anhydrit

Trockenaufschluß

Thermisch, / TCh 3.5.4.; elektrothermisch, / TCh 3.5.4.

Einstufenverfahren

Die Verbrennung des Phosphors wird sofort im gleichen Reaktionsraum durchgeführt.

Zweistufenverfahren

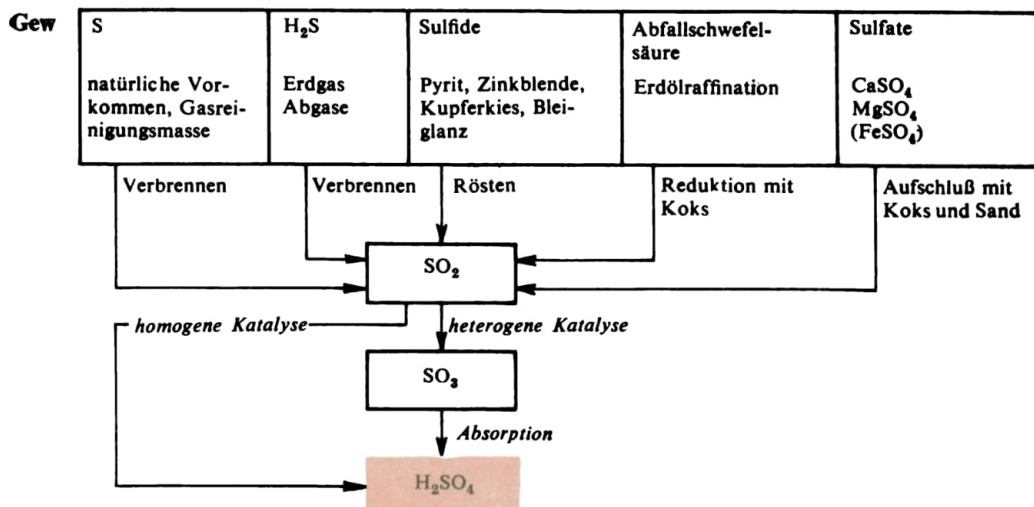
Die Verbrennung erfolgt in besonderen Anlagen. Die Verbrennung des P und die Absorption des P_2O_5 laufen entweder in getrennten Räumen (TVA-Verfahren) oder in einem Raum (Piesteritzer Verfahren) ab. In einem Turm (Eisenzylinder mit säurefesten Steinen) wird Phosphor verdunstet und mit Luft (Ansaugen mit Ventilatoren) zu P_2O_5 verbrannt. 70 bis 75 % des P_2O_5 werden von an den Innenwänden des Turms herabrieselnder verd. H_3PO_4 absorbiert.

Abgasreinigung: elektrostatisch in Cotrells oder in Venturirohren.

Vw H_3PO_4 (**Naßaufschluß**): Düngemittelherstellung (↗ TCh 3.5.4.);

H_3PO_4 (**Trockenaufschluß**, 80- bis 85%ige H_3PO_4): Phosphate für Reinigungs- und Waschmittel sowie zur Wasseraufbereitung (↗ TCh 3.2.2.); Glühlampenindustrie, Zündholzindustrie, Oberflächenveredlung in der Metallurgie, Säuerung von Getränken, Flammenschutzmittel für Holz und Textilien, Phosphorsäureestergewinnung (Weichmacher), Stabilisator von Peroxiden, Schädlingsbekämpfungsmittel (↗ TCh 4.6.4.).

3.3.5. Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Schwefelsäure



Übersicht 3.8. Gewinnung von Schwefelsäure

Schwefeldioxid

TV ↗ Tab. 3.9 (↗ TCh 234 u. 235).

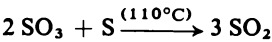
Entfernung von Staub, Kolloiden und gasförmigen Fremdstoffen sowie H_2O aus den Röstgasen:

Entstauben	mechanisch (↗ TCh 2.1.4.1.), Heiß-EGR (↗ TCh 2.1.4.2., Sprühelektrode: Fe-Draht, Niederschlagselektrode: Fe-Mantel)
Kühlen	Waschtürme mit Pb-Mantel und säurefester Auskleidung (Kühlmittel: kalte H_2SO_4 ; 1. Stufe 130 °C, 2. Stufe 20 bis 40 °C)
Entarsenieren (mg As/ $\text{m}^3 < 0,005$)	EGR (Sprühelektrode: Cu, Niederschlagselektrode: Pb-Platten)
Trocknen	gußeiserne ausgemauerte Türme (Trockenmittel: konz. H_2SO_4)

100 „iges SO_2

- TV**
1. Die Absorption des SO_2 der Röstgase erfolgt unter Druck in Wasser (SCHRÖDER-GRILLO-Verfahren) oder in Toluidin/Xylidin (Sulfidinverfahren), das Austreiben des SO_2 mit Dampf. Kühlung und Verflüssigung wird unter Druck durchgeführt.
 2. Verfahren, das auf reiner Verflüssigung beruht.

3. Umsetzung von 25%igem Oleum mit S bei 110 °C:



- Vw Röstgase:** Schwefelsäureproduktion, Zellstoffproduktion (↗ TCh 4.2.1.1.);
SO₂, flüssig (in Stahlflaschen): Kältemaschinen (↗ TCh 2.4.2.), Erdölraffination (EDELANU-Verfahren, ↗ TCh 4.1.3.4.), Lösungsmittel;
SO₂, gasförmig (Transport in druckfesten eisernen Kesselwagen, feuchtes Gas in Blei-behältern): Bleich- und Desinfektionsmittel, Fruchtsaft- und Marmeladenindustrie, Sulfo-chlorierungen (↗ TCh 4.4.10.).

| Schwefeltrioxid, Schwefelsäure

Nitroseverfahren

- Th Reaktoren**
TV GLOVER-Turm Blei oder säurefeste Steine (↗ Tab. 3.10)
Bleikammern oder Kammern aus Blei oder Füllkörpertürme mit säurefester Ausmaue-
Reaktionstürme rung (↗ Tab. 3.11)
GAY-LUSSAC-Türme Füllkörpertürme mit säurefester Ausmauerung (↗ Tab. 3.12 u. 3.13, TCh 236)

Tabelle 3.10. Vorgänge im GLOVER-Turm

Funktion, Reaktion	Reaktionsgleichung
Reinigung	
Abkühlung der 300 bis 400 °C heißen Röstgase	
Konzentrierung und Denitrierung der aus den Kammern bzw. Türmen zurückfließenden 65%igen Kammersäure	$\text{HSO}_4 \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$
Grenzflächenreaktionen	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$
Oxydationsreaktionen (die wegen des zu geringen Raumes nicht zu Ende geführt werden)	$\text{NO}^+ + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{NOSO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{NO}^+ + \text{NOSO}_3^- \rightarrow 2 \text{NO} + \text{SO}_3$
Absorptionsreaktionen	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$

Tabelle 3.11. Vorgänge in den Bleikammern oder Reaktionstürmen

Funktion, Reaktion	Reaktionsgleichung
Einleiten der aus dem GLOVER-Turm kommenden abgekühlten Gase, Berieselung mit Wasser	
Oxydation des NO in der Gasphase mit Luftsauerstoff zu NO ₂	$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
Bildung des Nitroxylions durch Reaktion der nitrosen Gase mit der stark sauren flüssigen Phase	$2 \text{HNO}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NO}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$
Oxydation des Sulfitions (wirksames Oxydationsmittel ist der dreiwertige N im Nitroxylion)	$\text{NO}^+ + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{NOSO}_3^- + \text{H}^+$ $\text{NO}^+ + \text{NOSO}_3^- \rightarrow 2 \text{NO} + \text{SO}_3$
Absorptionsreaktion	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
Grenzflächenreaktionen	$\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_2$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

Tabelle 3.9. Verfahren zur SO_2 -Gewinnung

Verfahren	Rohstoff	Reaktor	Technologie	Reaktions- temperatur in °C	Leistung in t/a	Endprodukt
Schwefelbrennen	S	Düsenbrenner	Verbrennung des flüssigen verdünnten Schwefels	1000		Abgase mit 8...10% SO_2
		Verbrennungsöfen	Verbrennung von Schwefel mit Luft in rotierenden Haupt- öfen und Nachverbrennungs- kammern		3...20 Schwefel	Abgase mit 8...10% SO_2
Rösten von Gasreinigungsmasse	Gasreinigungsmasse	Wirbelschichtofen, Etagenöfen	Pyritröstung	1000		SO_2 -haltige Abgase sowie Cyanide und teerige Bestandteile (die entfernt werden müssen)
Verbrennen von H_2S	H_2S	Gasfeuerungsöfen	Verbrennung des H_2S -Luft- Gemisches bei ausreichender Strömungsgeschwindigkeit (Vermeidung explosiver Gemische)	1000		SO_2 -haltige Abgase
Rösten von Sulfiden, Pyritrösten	Pyrit	Etagenöfen (Herdöfen) 11 bis 16 mit Fallöchern verschiedene Etagen befinden sich in einem zylindrischen Mantel (0,7 m Ø). Zwischen den Etagen sind auswechselbare Rührarme an der drehbaren Mittel- welle befestigt (Königs- welle).	Feingemahlener Pyrit wird durch Rührarme kontinuierlich von Etag zu Etag (Fallöcher) bewegt und bei ständig veränderter Ober- fläche durch entgegenströmende Röstluft verbrannt.	450...650 °C Die Reaktion ist exotherm, so daß das Abbrennen ohne Wärme- zufuhr verläuft.	70 Pyrit- satz	SO_2 -haltige Abgase (z. B. 83% N_2 , 10% O_2 , 7% SO_2)
		Drehrohrofen mit innen angebrachten Wendern	Verteilung der Röstluft auf Länge und Umfang des Ofens erfolgt durch Düsen; Wender sorgen für Bewegung des Röstgutes.	500 °C	100 Pyrit	Röstgase mit 7,5...8,5% SO_2

Tabelle 3.9. (Fortsetzung)

Verfahren	Rohstoff	Reaktor	Technologie	Reaktions- temperatur in °C	Leistung in t/a	Endprodukt
Sinterrösten	Zinkblende, Kupferkies, Eisglanz	Sinterröstofen: kontinuierlich arbeitende Sinterbänder, runde Sinterapparate	Brennstoff und Feinerz werden auf einem Saugrost, der gasdicht mit einem Gebläse verbunden ist, zur Reaktion gebracht. Der Rost ist zum Schutz vor Überhitzungen mit 3 bis 5 cm altem Röstgut bedeckt.	500 °C	100...2000	Röstgase mit 4...5% SO ₂
Schwebelösten	feingemahlene sulfidische Erze und Verbren- nungsluft	FLASH-Röster, FREEMANN- Ofen: rechteckige oder zylindrische Reaktionsräume mit keglig zulaufenden Böden	In einen Schacht wird das Erz von oben nach unten entgegengesetzt zu einem aufsteigenden Luftstrom eingeblassen. Bei genügend hoher T bildet sich eine Staubflamme, in der der Röstprozeß stattfindet; schwere abgeröstete Teilchen fallen nach unten, leichte gehen oben als Flugstaub ab.	1000	100	SO ₂ -haltige Abgase mit viel Flugstaub
Wirbelschicht- rösten	fein gemahlene sulfidische Erze und Verbren- nungsluft	Wirbelschichtröstofen: zylindrischer Schacht mit Rost und darunter liegen- dem Konus, durch den die Verbrennungsluft eintritt.	Das Erz wird durch Tellerzuteiler dosiert, die Verbrennungsluft tritt von unten durch einen metallischen Rost in eine 500 bis 700 mm hohe Abrauschicht mit so hoher Geschwindigkeit (0,3 bis 1,8 m s ⁻¹ , je nach Korngröße und Belastung) ein, daß die Schicht schwebt und das Erz in der Schwebe abröstet; der Abbrand läuft aus einem Über- lauf ab.	700...900		SO ₂ -haltige Abgase mit viel Flugstaub
MÜLLER-KÜHNE- Verfahren	Sulfate, Koks, Sand und Ton	Drehrohröfen: 70 m lang, 3,2 m Ø; Eisen- zylinder, der mit Schamotte- und Magnesitsteinen aus- gekleidet ist; Neigung 3 bis 3,5°; Heizung mit Kohlestaub.	Die Umsetzung von CaSO ₄ mit Koks zu CaO, CO ₂ und SO ₂ erfolgt bei 900 bis 1200 °C. Ton und Sand ergeben mit dem freiwerdenden Kalk bei 1400 °C Zementklinker.	1400	80	Abgase mit 9% SO ₂ 20% CO ₂ 0,5% O ₂ Rest N ₂ und Portlandzement

Tabelle 3.12. Vorgänge im GAY-LUSSAC-Turm

Funktion, Reaktion	Reaktionsgleichung
Wiedergewinnung der nitrosen Gase durch Waschen der Abgase aus den Kammern oder Reaktionstürmen mit kalter 78 %iger Säure aus dem GLOVER-Turm	$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{HSO}_4 \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
Rückführung der mit nitrosen Gasen beladenen 78 %igen Säure in den GLOVER-Turm	

Tabelle 3.13. Technische Stickoxidverfahren

Verfahren	Anlage	Ausbeute SO ₃ in kg m ⁻³
Bleikammer-verfahren	GLOVER-Turm, mehrere viereckige Bleikammern, in denen H ₂ O versprüht wird, und GAY-LUSSAC-Türme.	3...6
MILLS-PACKARD-Kammer-Verfahren	GLOVER-Turm, mehrere runde mit Innenwandwasserberieselung arbeitende Bleikammern und GAY-LUSSAC-Türme	13...14
GAILLARD-Kammer-Verfahren	GLOVER-Turm und runde Bleikammern, von deren Decke Säure versprüht wird (intensivere Gasdurchmischung und Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit).	16
Turmverfahren	GLOVER-Turm. 3 mit Füllkörpern gefüllte Reaktionstürme, die mit Säure berieselt werden, und 2 GAY-LUSSAC-Türme.	120

Kontaktverfahren

Th Die Lage des Oxydationsgleichgewichtes
 $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_3 \quad \Delta H = -46,4 \text{ kcal}$
wird beeinflusst von *RT*, *RD* und den Konzentrationen der Reaktionspartner. Die SO₃-Ausbeute wächst mit steigender O₂-Konzentration:

$$[\text{SO}_3]/[\text{SO}_2] = \sqrt{[\text{O}_2]/K_p}$$

Erhöhte Drücke verschieben das Gleichgewicht zugunsten der SO₃-Bildung.

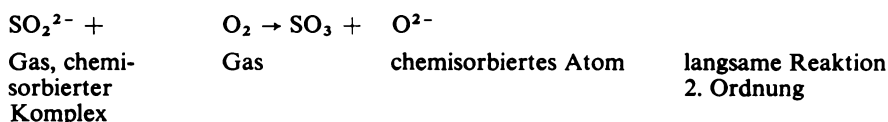
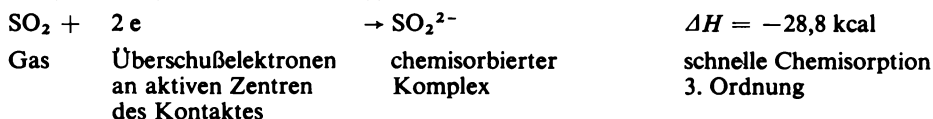
Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten:

$$\lg K_p = \frac{5186,4}{T} + 0,611 \lg T - 6,749$$

Gute SO₃-Ausbeuten ergeben sich bei genügend großer Umsatzgeschwindigkeit durch Einsatz von Katalysatoren.

Katalysator	Trägermaterial
Pt	Asbest, Kieselgur, Silicagel
Eisenoxide	Asbest, Kieselgur, Silicagel
V ₂ O ₅ /K ₂ O (1 : 2,5)	Kieselgur (Korngröße 4 bis 6 mm)

Tabelle 3.14. Katalysatoren zur SO₂-Oxydation

Reaktionsmechanismus am Kontakt:

TV $RT: 430^\circ \text{C}$
 $\tau_K = 2 \text{ s}$

Die Reaktion läuft in Röhren-, Horden- oder kombinierten Röhrenhordenkontaktöfen bis zu 98% Umsatz ab. Die Oxydation erfolgt mit Sauerstoffüberschuß bei optimalen Verweilzeiten (2 s).

Leistungsfähigster Reaktor: Hordenkontaktofen (bis 400 t/ato SO_3), der aus Vorkontakt, Hauptkontakt (in einem ausgemauerten Eisenzylinder) und mehreren Wärmeaustauschern besteht.

Absorption des SO_3

Die Reaktionsgase werden durch wassergekühlte Rohre geleitet, dadurch auf 100°C abgekühlt und in Oleumabsorbern (Stahlzylinder, der mit Oleum berieselt wird) oder Schwefelsäureabsorbern (ausgemauert mit Porzellanfüllkörpern beschickter schmiedeeiserner Turm, der mit 98%iger H_2SO_4 berieselt wird) absorbiert.

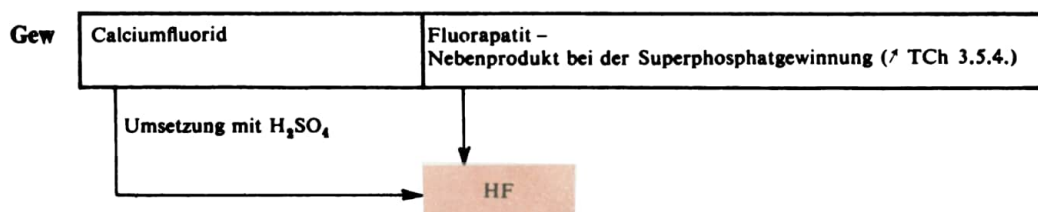
Reine Schwefelsäure, Oleum, SO_3

Völlig reine Säure gewinnt man aus gasförmigem SO_3 , das aus Oleum verdampft wurde, und dest. Wasser in Quarzapparaturen. Die Konzentrierung der Schwefelsäure erfolgt durch Erhitzen auf über 300°C oder Einleiten von SO_3 .

Handelsübliche Oleumsorten: 20, 25, 35 und 65% freies SO_3 .
 100%iges SO_3 wird durch Destillation aus Oleum gewonnen.

Vw H_2SO_4 : Herstellung von Sulfaten – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (↗ TCh 3.5.3.), Na_2SO_4 (↗ TCh 3.5.6.), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , CuSO_4 ; Superphosphatproduktion (↗ TCh 3.54.); Gewinnung anorganischer Säuren – H_3PO_4 (↗ TCh 3.3.4.), HCl (↗ TCh 3.3.6.), HF (↗ TCh 3.3.7.), H_3BO_3 ; Metallverarbeitung, Erdölraffination (↗ TCh 4.1.3.4.), Zellwolle- und Kunstseidenindustrie (↗ TCh 4.2.1.2.), Sprengstoffe (↗ TCh 4.6.3.), Titandioxid, Silicagel, Akkumulator-säure, Alkylsulfonate (↗ TCh 4.6.6.), Caprolactam (↗ TCh 4.5.1.), Zitronensäure, Gastrocknung, Uranerzaufbereitung, Naphthol (↗ TCh 4.5.4.), synthetischer Kautschuk.

3.3.6. Fluorwasserstoff, Flußsäure



Übersicht 3.9. Gewinnung von Flußsäure

TV RT: 270 °C

Naß- (Setzmaschinen, s. TCh 2.1.4.1.; Flotationsanlagen, s. TCh 2.1.4.1.) oder trockenmechanisch aufbereiteter Flußspat wird in sehr fein verteilter Form (94- bis 96%ig) mit 96%iger H_2SO_4 in außen beheizten Drehrohröfen umgesetzt (≈ 15 m lang, ≈ 2 m $\varnothing$; Tagesleistung etwa 10 t HF). Durch Kondensation der Abgase ergibt sich 90- bis 96%iger HF und als Nebenprodukt Gips.

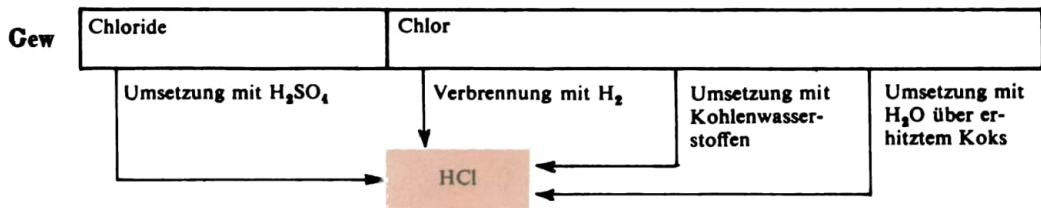
100%iger HF: durch Destillation von 90- bis 96%iger Flußsäure;

Azeotrop: 38,26% HF und 71,74% H_2O .

Vw **Flußsäure** (Transport in Eisen-, Blei- oder Kunststoffbehältern – Polytetrafluoräthylen): Herstellung von Fluoriden und organischen Fluorverbindungen; Alkylierungskatalysatoren, Entmaillierung, Glasätzen, Textilreinigung, Metallbeizen, Antiseptikum, Herstellung von Elektrodenkohle.

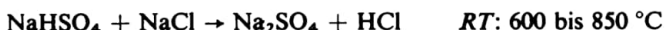
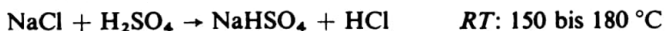
3.3.7. Chlorwasserstoff, Salzsäure

Chlorwasserstoffgas



Übersicht 3.10. Gewinnung von HCl

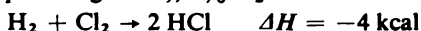
TV 1. Umsetzung von Natriumchlorid und Schwefelsäure bei kontinuierlichem Betrieb im Sulfatautomaten:



Die Abgase enthalten 40 bis 80% HCl (Kühlung u. Reinigung über Koksfilter).

Sulfatautomat: Muffelofen mit Rührwerk, der von Feuergasen umspült wird.

2. Umsetzung in Quarzbrennern unter sehr gleichmäßigen Verbrennungsbedingungen (Explosionsgefahr!), 5% H₂-Überschuß:



Verbrennungsräume: mit Wasser gekühlter zylindrischer Teil, der in spiralförmige Kühlschlangen übergeht (*Material:* Eisen, verbleites Metall oder gasdicht imprägnierter Elektrographit).

3. Bei Chlorierungsprozessen als Nebenprodukt:



4. Beim Überleiten von Chlor und Wasserdampf über Koks bei 350 °C entstehen HCl und CO₂.

Chlorwasserstoff (flüssig)

TV Trocknen mit konz. H₂SO₄, Verdichten auf 60 at und Verflüssigung durch Abkühlung (Transport in Stahlflaschen).

| Salzsäure (wäßrige Lösung von Chlorwasserstoff)

TV **Isotherme Absorption von HCl (ergibt unreine Säure)**

Löst man 1 kg HCl zu einer 33%igen Säure, werden 400 kcal frei. Die Lösungswärme muß durch Kühlen abgeführt werden (↗ Tab. 3.15).

Tabelle 3.15. Isotherme Absorption von HCl

Kühler	Baustoff	Wärmeleitfähigkeit	Kühlung	Technologie
Tourills CELLARIUS-Kühler (↗TCh 2.1.1.2.)	Steinzeug	schlecht	Luft	50 und mehr hintereinander geschaltete treppenförmig angeordnete Behälter, in denen H ₂ O und HCl im Gegenstrom geführt werden.
Corobonkühler	mit Phenol-Formaldehydharzen imprägnierter Elektrographit	gut	Wasser	Plattenkühler, in dem sich der Gasraum zwischen zwei vom Kühlwasser durchflossenen dünnen Flüssigkeitsräumen befindet und HCl sowie H ₂ O im Gegenstrom fließen.

Adiabatische Absorption von HCl (ergibt reine Säure)

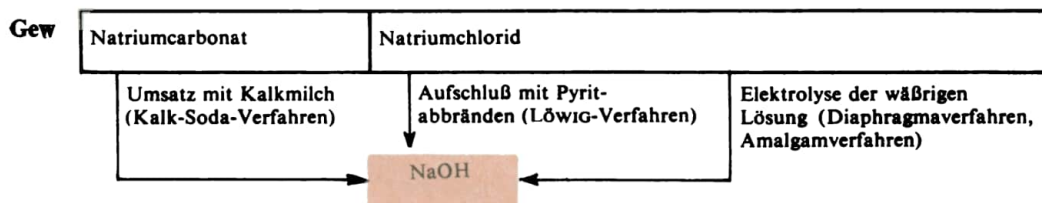
Die Lösungswärme wird durch Verdampfen von Wasser abgeführt. HCl-Gas und Wasser (100 °C) werden in einem mit Füllkörpern beschickten Turm im Gegenstrom geführt. Die Konzentrationsverhältnisse der Salzsäure sind von der Temperatur abhängig [H 411].

Vw **Chlorwasserstoff:** Ausgangsprodukt für die Kunststoffindustrie (PVC, ↗ TCh 4.4.3.2.), Chlorsulfonsäuren, Acetylchloride;

Salzsäure (Transport in Korbflaschen, Topfwagen, gummierten Kesselwagen): Farbenindustrie (↗ TCh 4.4.4.), Erzaufschluß, Metallurgie, Herstellung von Chloriden (↗ TCh 3.5.8.).

3.4. Anorganische Basen

3.4.1. Natronlauge



Übersicht 3.11. Gewinnung von Natronlauge

TV Kalk-Soda-Verfahren

Caustifizieren

Umsetzung von 10- bis 12%iger Na_2CO_3 -Lösung mit gelöschtem Kalk unter mechanischer (eiserne Rührwerksbehälter) oder pneumatischer Rührung (Einblasen von Dampf) bei Siedetemperaturen. Das Verhältnis $[\text{OH}^-]/[\text{CO}_3^{2-}]$ beeinflusst die Ätznatronausbeute, erhöhte Temperatur beschleunigt die Umsatzgeschwindigkeit.

Klären

Die Trennung der Reaktionsprodukte (12% Lauge u. CaCO_3 -Schlamm) erfolgt in Klärgefäßen. Der Schlamm wird nach dem Auswaschen und Filtrieren (Filterpressen, Trommelzellenfilter) wieder zu frischer Kalkmilch- ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung) aufgearbeitet.

1. Konzentrieren

Das Eindampfen geschieht in eisernen Pfannen oder in mehrstufigen Vakuumverdampfern.

Filtrieren

Durch Entfernen der abgeschiedenen Salze (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl) wird eine 28%ige Lauge gewonnen, die als „flüssige Lauge“ in den Handel kommt.

2. Konzentrieren

Das Eindampfen der 28%igen Lauge erfolgt in gußeisernen Gefäßen.

Völliges Entwässern

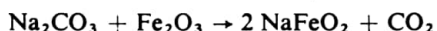
In Schmelzkesseln (Gußeisen) wird auf 350 bis 700 °C erhitzt.

Festes NaOH

Geschmolzenes NaOH tropft auf gekühlte Blechtrommeln und erstarrt zu Schuppen, oder die heiße Schmelze erstarrt in Trommeln zum Block, 96,6% NaOH.

Löwig-Verfahren

Umsetzung von Soda und Pyritabbränden in feinverteilter Form in Flammöfen:



Die Zersetzung des NaFeO_2 erfolgt mit heißem Wasser zu NaOH und Fe_2O_3 .

Diaphragmaverfahren (Chloralkalielektrolyse – TCh 3.5.8.)

Die anfallende Lauge enthält neben 100 bis 140 g NaOH/l 160 bis 200 g gelöstes NaCl. Durch Eindampfen wird auf $\approx 50\%$ NaOH konzentriert und das NaCl bis zu $\approx 2\%$ Restgehalt abgeschieden.

Chloridfreie Lauge ist nach 3 Verfahren zu gewinnen:

Kristallisationsverfahren. Es erfolgt Abkühlung auf 5 °C und Abscheidung des Hydrates $\text{NaOH} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$. Der Kristallbrei wird abzentrifugiert, die Kristalle mit Dampf geschmolzen und die erforderlichen Konzentrationen mit Wasser eingestellt (Restverunreinigung 0,8 % NaCl).

Extraktionsverfahren. Die Verunreinigungen werden mit flüssigem NH_3 bei 60 at und 60 bis 80 °C (Restverunreinigung 0,08 % NaCl) extrahiert.

Fällungsverfahren. Das NaCl fällt man durch Zugabe von Na_2SO_4 in 50%iger Lauge als Tripelsalz $\text{NaOH} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ aus.

Amalgamverfahren (Chloralkalielektrolyse, / TCh 3.5.8.)

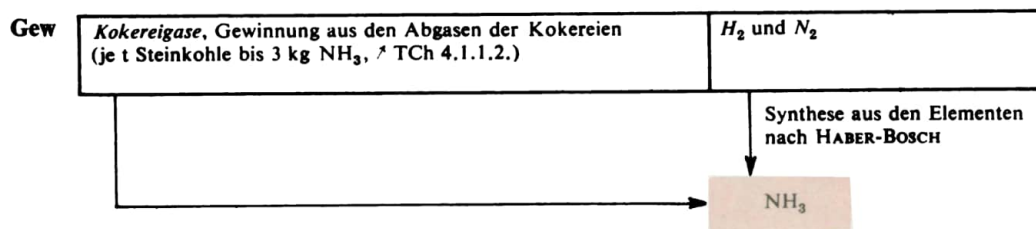
Die Lauge ist NaCl-frei und wird von Eisen- und Quecksilberverunreinigungen durch Filtration über gepreßte Nickelpulver gereinigt.

- Vw** 50%ige sowie 70%ige Lauge (Transport in Eisenfässern u. Kesseln) und feste Ware mit $\approx 90\%$ (Transport in Eisenblechtrommeln): Chemikalienproduktion, Kunstseideproduktion (/ TCh 4.2.1.1.), Zellstoff- und Papierindustrie (/ TCh 4.2.1.1.), Erdölraffination (/ TCh 4.1.3.4.), Seifenherstellung (/ TCh 4.6.6.), Filmproduktion, Textilindustrie.

3.4.2. Kalilauge

- TV** Durch Elektrolyse wäßriger KCl-Lösung nach dem Diaphragma (Elektrolyselösung: 375 g KCl/l) oder Amalgamverfahren (Elektrolyselösung: 355 g KCl/l) und anschließendes Eindampfen der erzeugten Bäderlaugen, ähnlich den NaOH-Verfahren.
- Vw** Herstellung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 und K_2CO_3 .

3.4.3. Ammoniak



Übersicht 3.12. Gewinnung von Ammoniak

Haber-Bosch-Verfahren

- Th** Bildung von NH_3 :



Die Reaktion wird durch hohe Drücke günstig, durch hohe Temperaturen ungünstig beeinflusst (Prinzip von LE CHATELIER, / PCh 5.1.1.). Sie erfordert allerdings eine so hohe Aktivierungsenergie, daß sie auch in Gegenwart guter Katalysatoren nur bei höheren Temperaturen mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft.

Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten nach GILLESPIE, für > 100 at gilt:

$$\lg K_p = [2172,26 + 1,99082 p] / T - 5,2405 - 0,002155 p$$

TV RT: 300 bis 500 °C

RD: 100 bis 1000 at (Mehrstufige Kompression, / TCh 2.2.3., und dazwischenliegende Kühlung zur Abführung der Kompressionswärme.)

K: Eisenkatalysatoren; mit Al_2O_3 , K_2O , CaO oder MgO promotiert.

Komprimierte, gereinigte stöchiometrische Stickstoff-Wasserstoff-Gemische werden im Kreislauf über die Katalysatoren geführt. Das gebildete NH_3 wird flüssig durch Tiefkühlung abgeschieden und die unumgesetzten Gase in den Prozeß zurückgeführt.

Apparaturen. Röhren- oder Vollraumkontaktöfen, die aus einem Stahlmantel und im Innenraum aus Behältern für den Katalysator sowie Wärmeaustauschbündeln bestehen.

Baumaterial: Chrommolybdänstahl (gegen H_2 -Korrosion);

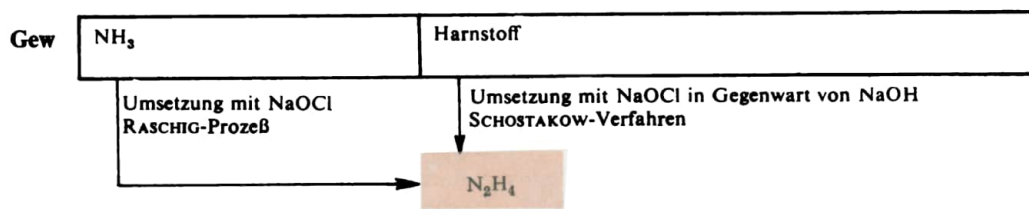
Durchsatz: $20000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ Kontaktraum.

Umsatz. Der Bruchteil H_2 , der bei einmaligem Durchsatz umgesetzt wird, ist abhängig von folgenden Parametern:

1. Aktivität des Katalysators,
2. Gasreinheit (AsH_3 , PH_3 , H_2S sind Kontaktgifte; Inertgase, z. B. CH_4 , senken die Partialdrücke),
3. Temperaturverlauf,
4. Betriebsdruck,
5. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches,
6. Verweilzeit der Gase; dabei muß ein Optimum erreicht werden (niedrige τ -Werte $\rightarrow$ kleine Konverter, geringer Umsatz, aber großer Kreislaufaufwand; hohe τ -Werte $\rightarrow$ große Konverter, großer Umsatz, aber kleiner Kreislaufaufwand).

Vw 25%ige wäßrige Lösung (Transport in Kesselwagen) und wasserfreies Produkt bei 16 at (Transport in Druckkesselwagen oder Stahlflaschen): Kälteanlagen (/ TCh 2.4.2.), Salpetersäuresynthese (/ TCh 3.3.3.), Caprolactamsynthese (/ TCh 4.5.1.), Herstellung von Ammoniumsalzen (/ TCh 3.5.3.), Düngemittelindustrie – Harnstoff, Ammonsulfat (/ TCh 3.5.3.), Kalkammonsalpeter (/ TCh 3.5.3.); pharmazeutische Industrie.

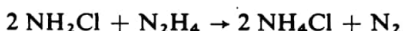
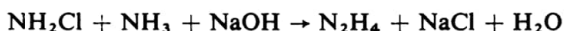
3.4.4. Hydrazin



Übersicht 3.13. Gewinnung von Hydrazin

Raschig-Prozeß

Th NH_3 wird durch NaOCl zu NH_2Cl (Chloramin) oxydiert, das in zwei Konkurrenzreaktionen entweder mit NH_3 zu Hydrazin oder mit N_2H_4 zu Stickstoff reagiert:



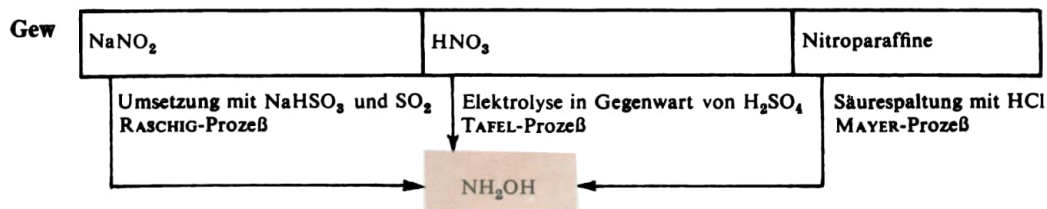
Die Hydrazinbildung wird begünstigt durch:

1. reine Ausgangsprodukte (frei von Schwermetallen),
2. Zusatz von Inhibitoren zur Komplexbildung mit Schwermetallresten (Leim, Gelatine),
3. Überschuß von NH_3 zur Stabilisierung des Monochloramins,
4. langsame Steigerung der Reaktionstemperatur.

- TV**
1. Mischung $\text{NH}_3 + \text{NaOH} + \text{Inhibitoren}$ in gläsernen Gefäßen
 2. Reaktion parallele von Hochdruckdampf umspülte Eisenrohre ($l = 6 \text{ m}$, $\varnothing = 6 \text{ mm}$)
 $RT: 200^\circ\text{C}$ $RD: 30 \text{ at}$
 3. NH_3 -Abscheidung mit RASCHIG-Ringen gefüllter Behälter und nachgeschalteter Turm
 4. Entspannung NH_3 zurück in den Kreislauf (Hydrazinhydrat $\approx 3\%$)
 5. Verdampfung Separatoren aus V4A-Stahl:
Verdampfen des Hydrazins zur Trennung von Salzen (z. B. NaCl)
 6. Konzentrierung V2A-Stahl-Kolonnen mit V2A-Stahl-Füllkörpern:
Konzentration auf 15 bis 64%iges N_2H_4 (je nach Bedarf)

Vw (Transport in Metall-, Kunststoff-, Glas- und Emaillegefäßen)
Reduktionsmittel ($\nearrow$ ACh 114), Synthese von Hydrazonen ($\nearrow$ OCh 327) und Ketazinen, Herstellung von Hydraziden ($\nearrow$ OCh 369), Sauerstoffentfernung aus Kesselspeisewasser, Lötflußmittel, Treibstoffzusatz für Raketen, Treibmittel (Zersetzung unter N_2 -Bildung); pharmazeutische Präparate, z. B. *INH*.

3.4.5. Hydroxylamin



Übersicht 3.14. Gewinnung von Hydroxylamin

TV Raschig-Prozeß

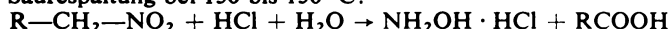
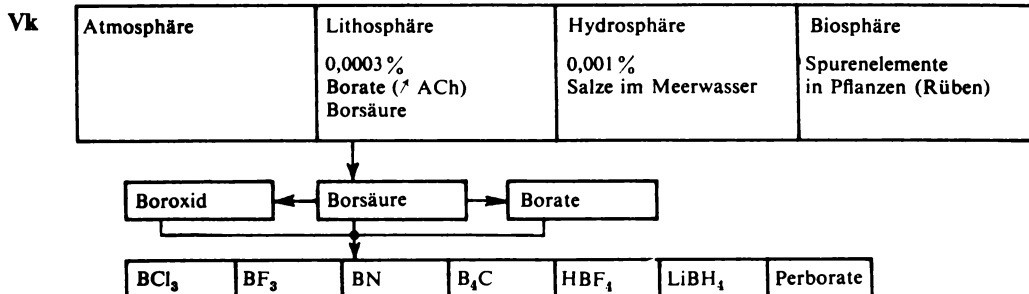
SO_2 läßt man auf eine Lösung von NaNO_2 und NaHSO_3 einwirken. Das Hydroxylamindisulfonat hydrolysiert beim Kochen zu Hydroxylammoniumsulfat und Natriumsulfat.

Tafelprozeß

Elektrolyse bei $< 20^\circ\text{C}$ in Zellen mit amalgamierten Bleikathoden, Bleianoden und Diaphragma.

Mayer-Prozeß

Säurespaltung bei 130 bis 150°C :

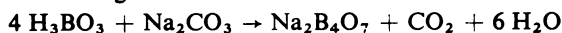
**Vw** Reduktionsmittel, Herstellung von Oximen (↗ OCh 327), ϵ -Caprolactamsynthese (↗ TCh 4.5.1.).**3.5. Nichtmetalle****3.5.1. Bor**

Übersicht 3.15. Vorkommen und Verwendung von Bor

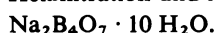
Borsäure

TV Kristallisation aus den Dampfquellen der Toskana oder Umsetzung von Boracit ($\text{Mg}_6\text{Cl}_2 \cdot \text{B}_{14}\text{O}_{26}$) mit H_2SO_4 .**Vw** Holzschutzmittel, Herstellung von Borax und Boroxid (Entwässern).

Borate (Borax)

TV 1. Umsetzung von Borsäure mit Soda:

Heißfiltration und Abkühlung ergibt kristallines Borax:

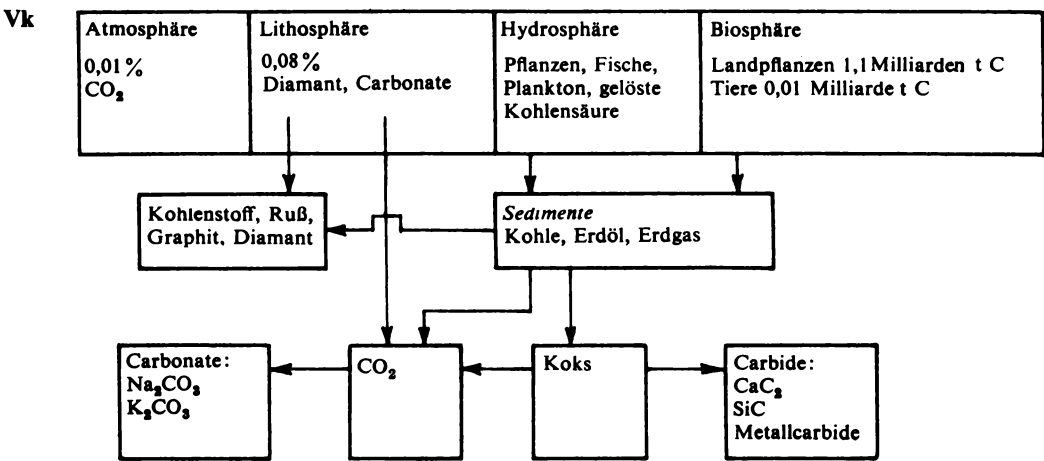
2. Das Zersetzen von Borkalk mit Sodalösung erfolgt bei 3 at CO_2 -Druck und Hitze.

Vw Schmelz- und Flußmittel in der Glas- und Emailindustrie, Löten von Metallen, Seifenzusatz, Düngemittel, Medizin; / Tab. 3.16.

Tabelle 3.16. Darstellung und Verwendung anorganischer Borverbindungen

Verbindung	Herstellungsverfahren Reaktionsbedingung	Verwendung
BF₃	Erhitzen von B ₂ O ₃ , CaF ₂ und H ₂ SO ₄ auf 180 °C in gußeisernen Rührkesseln	
BCl₃	Erhitzen von Borax mit Holzkohle im Cl ₂ -Strom	
HBF₄	Reaktion zwischen Borsäure und Flußsäure	
LiBH₄	Umsetzung von Li, BF ₃ und H ₂	organische Synthesen, Raketen
Perborate	Umsetzung von Boraxlösung mit H ₂ O ₂ und etwas NaOH	Wasch- und Bleichmittel, Mundwassertabletten, Salben
Borcarbid	Schmelzen von B ₂ O ₃ mit Koks im elektrischen Ofen	Werkstoffindustrie
Bornitrid	Reaktion von BCl ₃ und NH ₃ (Überschuß)	Bau von Reaktoren, Düsen, Raketen

3.5.2. Kohlenstoff



Übersicht 3.16. Vorkommen und Verwendung von Kohlenstoff

Elementarer Kohlenstoff

Ruß (/ Tab. 3.17)

TV / Tab. 3.17 (/ TCh 246).

Vw Zusatzstoff (Kautschukindustrie), Farbenindustrie (/ TCh 3.7.), Bauindustrie, Herstellung von Trockenbatterien, Schallplattenindustrie.

Tabelle 3.17. Rußarten und ihre Herstellung

Rußart	Herstellungsverfahren
Flammruß	unvollständige Verbrennung flüssiger Brennstoffe in Pfannen
Gasruß	unvollständige Verbrennung von Methan oder Leuchtgas
Ofenruß	unvollständige Verbrennung von Gemischen aus Erdgas, flüssigen Brennstoffen in Reaktoren und thermische Zersetzung der Verbrennungsprodukte in Aktivatoren
Spaltruß	thermische Zersetzung von Erdgas (↗ TCh 4.4.2.2.)
Acetylenruß	thermische Spaltung von C_2H_2 (↗ TCh 4.4.3.2.) Lichtbogenspaltung von C_2H_2 (↗ TCh 4.4.3.2.)

Graphit

TV *Elektrographit:* Ein bei 150 °C erzeugtes Gemisch aus Koks und Teerpech (Bindemittel) wird in Strangpressen zu Elektroden geformt, mit Wasser abgeschreckt, dann im Ringofen 2 bis 3 Wochen auf 1200 bis 1400 °C erhitzt und im elektrisch beheizten Ofen bei 2600 bis 3000 °C graphitisiert.

Imprägnierter Elektrographit: In den porösen Elektrographit werden Kunstharze (20 bis 25 % Porenraum) eingeführt.

Vw Baustoffe (Corobon), Elektroden, Bleistifte.

Diamant

TV 1. Ausbeutung natürlicher Vorkommen;
2. *Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese:* Graphit wird in Gegenwart anorganischer Zuschläge bei 25000 bis 100000 at und 4000 °C zu Diamanten in der Größe von 0,5 bis 1,2 mm umgesetzt.

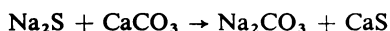
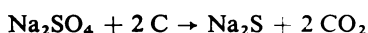
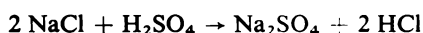
Vw Schleif- und Schneidmaterial, Schmuck.

Kohlensäure und Kohlendioxid (↗ TCh 3.3.1.)

Carbonate: Kalkstein ($CaCO_3$), Dolomit ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), Marmor (kristalline Form des Dolomits), Mergel (tonhaltige Kalkgesteine).

Soda (Na_2CO_3)

TV **Leblanc-Verfahren** (historisches Interesse)

**Solvay-Verfahren**

1. Sättigen Unter Kühlung wird in gesättigte NaCl-Lösung eine äquivalente
2. Fällen Menge NH_3 eingeleitet und bei 50 °C in Kolonnenapparaten durch Sättigen mit CO_2 $NaHCO_3$ gefällt:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

3. Trennen Die Abscheidung des NaHCO_3 geschieht durch Drehfilter und Großleistungszentrifugen.
4. Calcinieren Erhitzen des NaHCO_3 in Drehrohröfen:
 $2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. Rückgewinnung des NH_3 Die Umsetzung des NH_4Cl erfolgt mit Ca(OH)_2 zu NH_3 und CaCl_2 unter Abtreiben des Ammoniaks.
- CO_2 Es entsteht durch Kalkbrei-Lösen (gebrannter Kalk CaO wird gelöst und mit NH_4Cl umgesetzt) und aus der Calcination.

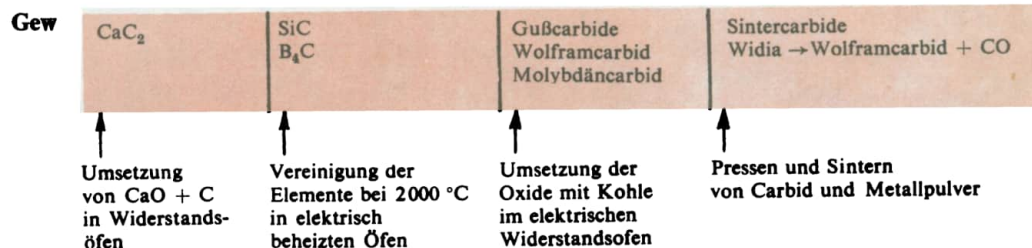
Vw Glaserzeugung (↗ TCh 3.6.4.), Textilveredlung, Seifenindustrie (↗ TCh 4.6.6.), Herstellung von NaOH (↗ TCh 3.4.1.), NaHCO_3 für Backpulver.

Pottasche (K_2CO_3)

TV Einleiten von CO_2 bzw. dessen Lösungen in KOH .

Vw ↗ Na_2CO_3 .

| Carbide



Übersicht 3.17. Gewinnung von Carbiden

Calciumcarbid

Th $\text{CaO} + 3 \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO} \quad \Delta H = +110,9 \text{ kcal}$

Bildungsmindesttemperatur: etwa 1634°C .

Bis 2000°C entstehen verschiedene Eutektika ($x \text{CaO} \cdot y \text{CaC}_2$), $> 2000^\circ\text{C}$ liegt eine ungesättigte Schmelze vor, und $> 2500^\circ\text{C}$ beginnt die Carbiddissoziation:

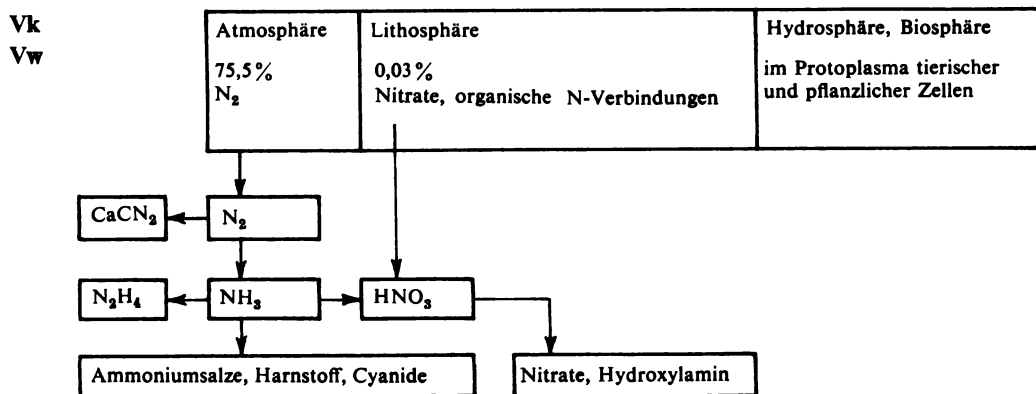
$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{Ca}_{\text{Gas}} + 2 \text{C} \quad \Delta H = -13,2 \text{ kcal}$

TV RT: 2200 bis 2300°C

Die Umsetzung von gebranntem Kalk und aschearmem Koks erfolgt in elektrischen Widerstandsöfen, die mit Wechsel- oder Drehstrom niedrigerer Spannung ($\approx 150 \text{ V}$) betrieben werden. Die Ofenwannen bestehen aus feuerfesten Steinen mit einem eisernen Außenmantel und Abstichöffnungen. In die Wanne tauchen SÖDERBERG-Elektroden (die Elektrodenmasse in Eisenblechmänteln wird während des Betriebes erst gebrannt), die in Dreiecksform angeordnet sind. Zum Abstich zündet man eine Abstichelektrode. Das flüssige Carbid wird in eisernen Gefäßen aufgefangen und gekühlt.

Vw Äthingewinnung, ↗ TCh 4.4.3.1.

3.5.3. Stickstoff



Übersicht 3.18. Vorkommen und Verwendung von Stickstoff

Elementarer Stickstoff / TCh 3.1.3.

Kalkstickstoff

Th Umsetzung von CaC₂ mit N₂ (über die Zwischenstufe Ca(CN)₂) zu CaCN₂:



Über 1000 °C ist Ca(CN)₂ die stabilere Form. Durch Zusätze von CaCl₂ und CaF₂ erreicht man bei Temperaturen um 800 bis 900 °C ausreichende Azotierungsgeschwindigkeiten (Bildung tiefschmelzender Eutektika). Kalkstickstoff fällt als Reaktionsprodukt an.

- TV**
1. **Franc-Caro-Verfahren.** In einen Schachtofen mit ≈ 10 t Carbidmehlfüllung wird von unten N₂ eingeleitet. Durch Initialzündung mit einem in der Mitte befindlichen Kohlestab erreicht man die erforderliche Anfangstemperatur.
 2. **Polzenius-Krauss-Verfahren.** Kanalöfen, in denen mit Carbidmehl gefüllte Eisenbehälter im Gegenstrom zum N₂ wandern und nach Zündung (beheizte Ofenzone) in eine Kühlzone gelangen.
 3. **Drehrohrofenverfahren.** N₂ und CaC₂-Mehl durchwandern im Gleichstrom einen Drehrohrofen.

Vw Düngemittel.

Ammoniak / TCh 3.4.3., **Hydrazin** / TCh 3.4.4.

Ammoniumsalze

TV / Tab. 3.18 (/ TCh 249).

Vw

Harnstoff



Vw Düngemittel, Kunstharze (/ TCh 4.6.7.).

Tabelle 3.18. Herstellung und Verwendung von Ammoniumsalzen

Ammoniumver- bindung	Technische Synthese	Verwendung
Ammoniumsulfat	1. Umsetzung von NH_3 -Gas erfolgt mit 80%iger H_2SO_4 in Sättigern. 2. Zu Brei angerührter Gips wird unter Rühren in Sättigern mit NH_3 und CO_2 -Gas zur Reaktion gebracht: $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Düngemittel
Ammoniumchlorid	1. Einleiten von NH_3 in Salzsäure und Verdampfen des H_2O 2. Nebenprodukt beim SOLVAY-Prozeß (↗ TCh 3.5.2.)	Düngemittel
Kalkammon	Mischen von NH_4Cl und CaCO_3	Düngemittel
Ammoniumnitrat	Sättigen von HNO_3 mit NH_3 -Gas bei 180 bis 200 °C	Sprengstoffe, Düngemittel
Kalkammonsalpeter	Mischen von NH_4NO_3 und CaCO_3	Düngemittel
Kallammonsalpeter	Mischen von NH_4NO_3 und KCl	Düngemittel
Ammoniumphosphate $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	stufenweise Neutralisation von H_3PO_4 mit NH_3	Mischdünger

Cyanide

- TV** 1. **Castner-Kellner-Verfahren.** In eisernen Kesseln werden NH_3 , Na und Holzkohle auf 800 °C erhitzt, wobei sich über die Zwischenstufe NaNH_2 Natriumcyanid bildet:

$$\text{NaNH}_2 + \text{C} \rightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2$$
2. Schmelzen von Kalkstickstoff mit Steinsalz:

$$\text{CaCN}_2 + \text{C} + 2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{NaCN} + \text{CaCl}_2$$
3. Einwirken von NH_3 und CO auf Soda oder Pottasche bei 600 °C:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NH}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{NaCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2 \quad \Delta H = +29 \text{ kcal}$$
4. HCN (↗ TCh 3.3.2.) wird in NaOH oder KOH eingeleitet.

Vw Gold- und Silbergewinnung (↗ TCh 3.8.5.), Stahlhärtung, Galvanoplastik.

Salpetersäure ↗ TCh 3.3.3.

| Nitrate

Natriumnitrat

- TV** 1. Die alkalische Absorption der Restgase der HNO_3 -Herstellung und Umsetzung der NaNO_2 -Lauge mit HNO_3 erfolgt in Füllkörpertürmen. In Vakuumverdampfern wird eingedampft und das Salz anschließend abgeschleudert und getrocknet.
2. Es werden HNO_3 und Soda umgesetzt.
3. Man setzt NaCl mit NH_4NO_3 um.
4. Der Abbau von Rohchilesalpeter (10% NaNO_3) und die Aufarbeitung der „Caliche“ wird nach dem GUGGENHEIM-Verfahren durchgeführt (Auslaugen bei 40 °C, Kristallisation bei 5 °C); Mutterlauge zur Jodverarbeitung (↗ TCh 3.5.10.).

Vw Düngemittelindustrie.

Kaliumnitrat

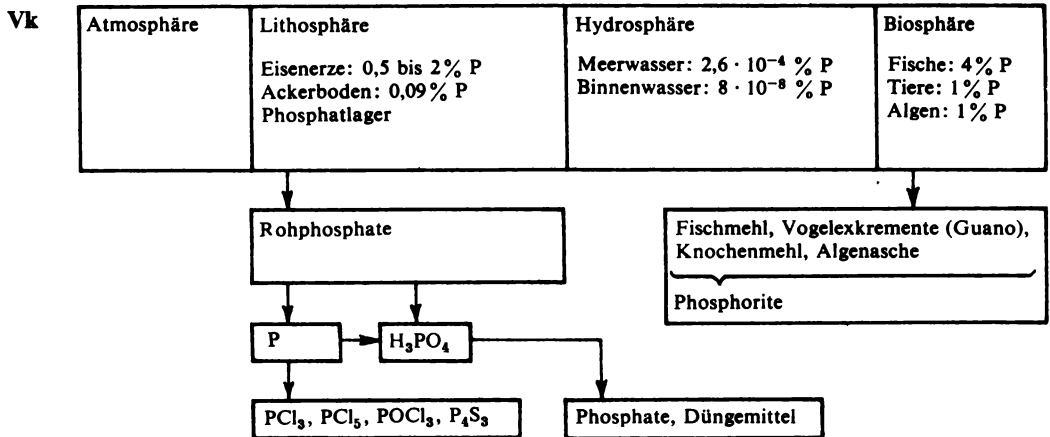
TV Umsetzung heißer NaNO_3 -Lauge mit KCl und Auskristallisieren von KNO_3 .

Vw Sprengstoffindustrie, Glasfabrikation (↗ TCh 3.6.4.), pyrotechnische Artikel.

Calciumnitrat

TV Neutralisation von verd. HNO_3 (40 bis 50%) mit CaO .

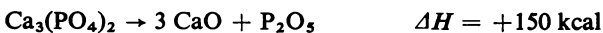
Vw Düngemittelindustrie.

3.5.4. Phosphor

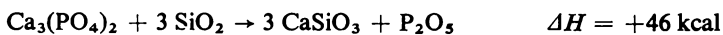
Übersicht 3.19. Vorkommen und Verwendung von Phosphor

| Elementarer Phosphor

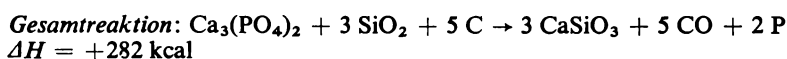
Th Elementarer Phosphor wird durch Reduktion von Rohphosphaten mit Kohlenstoff gewonnen. Für den Zersetzungsprozess ist eine sehr hohe Zersetzungstemperatur erforderlich:



Sie kann durch Verschlacken des Kalkes mit Kieselsäure wesentlich herabgesetzt werden:



P_2O_5 wird durch Kohlenstoff reduziert:



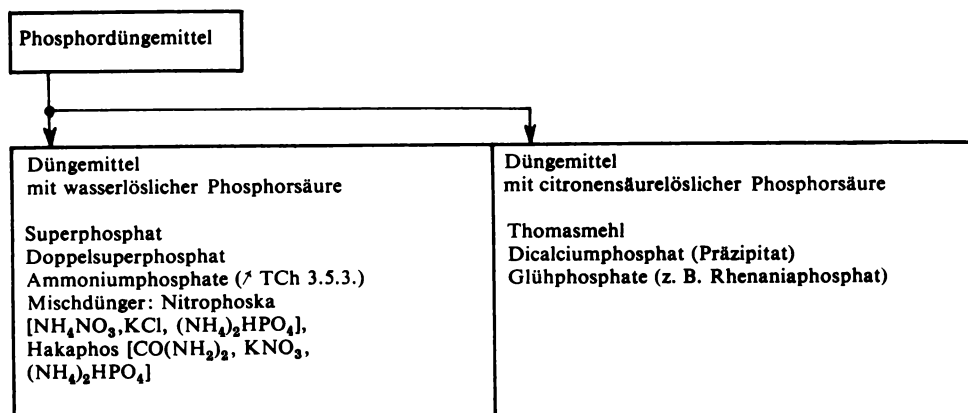
- TV** 1. **Schachtofenverfahren.** Briketts aus Rohphosphat-Kohlenstoff-Gemischen werden mit Sand und Koks als *Möller* im Hochofen durch aufgeheizte Durchzugsluft und Verbrennung des Kokses zur Reaktion gebracht. Die Abgase durchziehen Entstaubungsvorrichtungen. Anschließend erfolgt die Kondensation von Phosphor.
2. **Elektrothermisches Verfahren.** Rohphosphat sowie eine ungefähr stöchiometrische Menge Kohlenstoff und Kieselsäure werden kontinuierlich einem Elektroschachtofen (Mantel aus Eisenblech, mit Kohle ausgemauert) zugeführt. In diesem Ofen befinden sich drei SÖDERBERG-Elektroden, die die Energie übertragen. Am Ofenboden erfolgt der Abstich von Schlacke und Ferrophosphor. Die P-haltigen Gichtgase werden elektrisch entstaubt und anschließend der Phosphor kondensiert.
- Vw** Düngemittel ($\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ Phosphate, / TCh 3.3.4.), Weichmacher, Wasch- und Reinigungsmittel (z. B. Wasserenthärtung, / TCh 3.2.2.), Phosphorchloride und Phosphorsulfide, Zündholzindustrie.

| Phosphorchloride, Phosphorsulfide

TV Tabelle 3.19. Herstellung und Verwendung von Phosphorchloriden und -sulfiden

Verbindung	Technische Synthese	Verwendung
PCl_3	Umsetzung von gelbem P und Cl_2 in Gegenwart von PCl_3 und Verdampfungskühlung	Säurechloride
PCl_5	Zerstäuben von PCl_3 in einem Chlorstrom	Säurechloride
POCl_3	Umsetzung von PCl_3 und KClO_3 : $3 \text{PCl}_3 + \text{KClO}_3 \rightarrow 3 \text{POCl}_3 + \text{KCl}$	organische Phosphorsäureester
P_4S_3	Umsetzung von geschmolzenem P und S; hellgelbes P_4S_3 wird bei 420 °C abdestilliert.	Zündholzindustrie

| Phosphate – Phosphordüngemittel



Übersicht 3.20. Phosphordüngemittel

Superphosphat

- TV** Feingemahlene Phosphate (Kugelmühlen, / TCh 2.1.1.1.) und 60- bis 70%ige H_2SO_4 werden in gußeisernen Behältern gemischt und in ausgemauerten Kellern umgesetzt. Das entstandene saure Superphosphat (6 bis 9 % freie H_2SO_4) wird mit zersetzlichen Phosphaten neutralisiert, in Schleudertrommeln getrocknet und gesiebt.



Nebenprodukte: HF, SiF_4 bzw. daraus gebildetes H_2SiF_6 .

Doppelsuperphosphat

- TV** Aus niedrigprozentigen Phosphaten wird mit verd. H_2SO_4 freie H_3PO_4 gewonnen. Nach Konzentrierung auf 30 bis 50 % erfolgt die Umsetzung mit hochprozentigen feingemahlenden Phosphaten:



Thomasmehl

- TV** Bei der Stahlproduktion anfallende Schlacken enthalten 15 bis 20 % P_2O_5 als zitronensäurelösliches Calciumsilicophosphat ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$). Sie werden in Kugelmühlen (/ TCh 2.1.1.1.) feingemahlen und in den Handel gebracht.

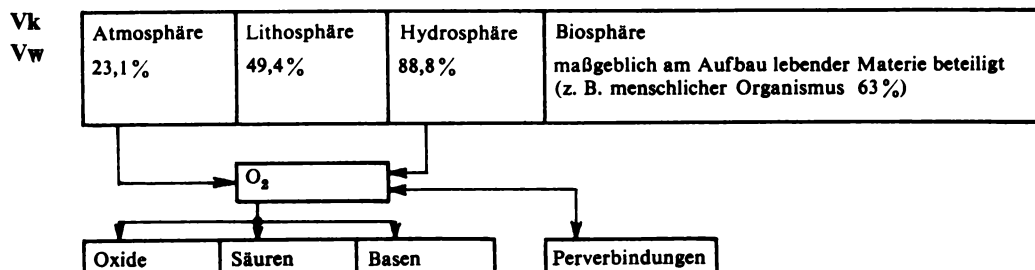
Dicalciumphosphat

- TV** Tricalciumphosphat wird mit HCl zu primärem Phosphat gelöst und das Dicalciumphosphat durch CaO-Zusatz ausgefällt.

Glühphosphate

- TV** Durch Glühen von feingemahlenden Rohphosphaten mit Soda und Sand bei 1 100 bis 1 200 °C in Drehrohröfen entstehen poröse Massen, die gekühlt und feingemahlen Rhenaniaphosphat mit 25 bis 30 % zitronensäurelöslicher Phosphorsäure ergeben.

3.5.5. Sauerstoff

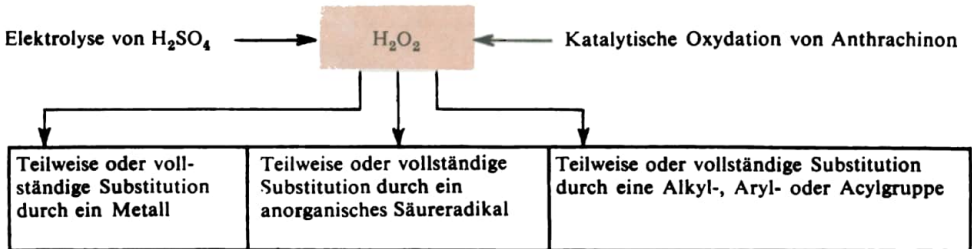


Übersicht 3.21. Vorkommen und Verwendung von Sauerstoff

Peroxide

Wasserstoffperoxid

Gew

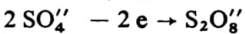


Übersicht 3.22. Gewinnung und Verwendung von Wasserstoffperoxid

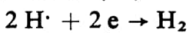
- TV 1. Elektrolyse von H_2SO_4 .** Die Oxydation von H_2SO_4 erfolgt in kaskadenförmig angeordneten Elektrolysezellen an Pt-Anoden zu $H_2S_2O_8$. Die Überschwefelsäure wird in der Wärme zersetzt und das H_2O_2 im Vakuum abdestilliert.

Endprodukt: 35%ige H_2O_2 -Lösung.

Anode (Pt); Stromdichte 0,5 bis 1 A cm^{-2} :



Kathode (Pb, Corobon); Stromdichte 0,1 A cm^{-2} :



Energieausbeute: 70 bis 75%.

- 2. Katalytische Oxydation von Anthrachinon.** Die Reduktion einer 10%igen Äthylanthrachinonlösung in Benzol erfolgt bei 25 bis 30 °C an RANEY-Nickel unter erhöhtem Druck. Das entstandene Zwischenprodukt wird nach Entfernung des Katalysators (Filtration) in Aluminiumtürmen oxydiert und anschließend mit Wasser eine 10- bis 20%ige H_2O_2 -Lösung herausgelöst.

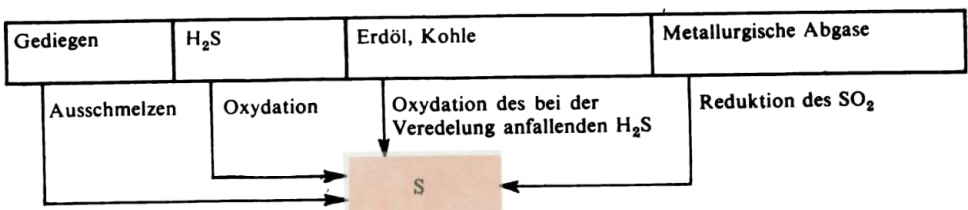
Vw Bleichmittel, Oxydationsmittel, Initiatoren, Konservierungsmittel, Saatgutbeizebehandlung, Färberei, Druckerei, Atmungsapparate, Zündkirschen, Antrieb von Torpedos und Raketen, Desinfektionsmittel, Waschmittel, Zahnpflegemittel, Backhilfsmittel.

3.5.6. Schwefel

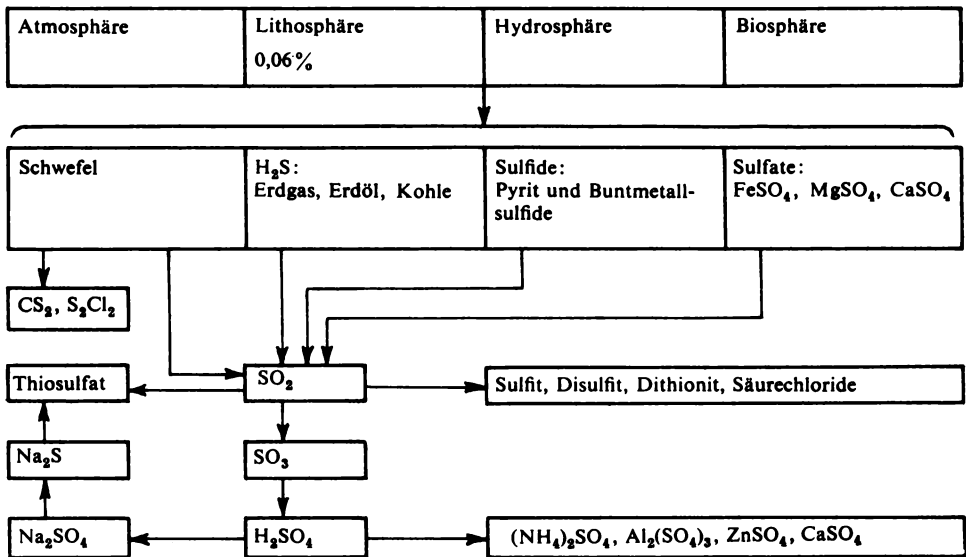
Vk ↗ Übersicht 3.23 (↗ TCh 254).

Elementarer Schwefel

Gew



Übersicht 3.24. Gewinnung von Schwefel



Übersicht 3.23. Vorkommen und Verwendung von Schwefel

- TV**
- Calcarone-Verfahren.** Den Schwefel schmilzt man aus dem Erz aus, wobei die erforderliche Energie durch teilweise Verbrennung ($\approx 33\%$) des Schwefels gewonnen wird.
 - Frash-Verfahren.** Das unterirdische Ausschmelzen erfolgt mit H₂O-Dampf und das Fördern mit warmer Luft.
 - Polnisches Verfahren.** Das Schwefelerz wird gesprengt, gebaggert, gebrochen, in Schmelzgruben geschmolzen und filtriert.
 - Oxydation von H₂S.** Im SCOTCH-MARINE-Ofen führt man die Umsetzung von Luft und H₂S im Gegenstrom bei 1400 °C am Bauxitkontakt (modifizierter CLAUS-Prozeß) durch:

$$6 \text{ H}_2\text{S} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ S} + 6 \text{ H}_2\text{O} \quad \Delta H = -159 \text{ kcal}$$

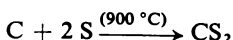
$$2 \text{ H}_2\text{S} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ SO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \quad \Delta H = -124 \text{ kcal}$$

$$2 \text{ H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{ S} + 2 \text{ H}_2\text{O} \quad \Delta H = -35 \text{ kcal'}$$
 - Reduktion von SO₂.** Die Reduktion des beim metallurgischen Abbrand entstehenden SO₂ zu Schwefel erfolgt an heißem Koks.

Vw Herstellung von Farbstoffen (↗ TCh 4.6.5.), Vulkanisation von Kautschuk (↗ TCh 4.6.7.), Herstellung von H₂SO₄ (↗ TCh 3.3.5.), Gewinnung von SO₂Cl₂, Herstellung von CS₂.

Schwefelkohlenstoff

TV Umsetzung zwischen Schwefel und Buchenholzkohle in ausgemauerten gußeisernen Retorten:



Vw Viskosefasern (↗ TCh 4.2.1.1.), Schädlingsbekämpfungsmittel, Kautschukindustrie, Lösungsmittel.

Schwefelwasserstoff

TV Absorption aus Erdgasen, in denen er bis zu 38 % enthalten sein kann (Frankreich, Kanada), und als Nebenprodukt bei der Kohle- und Erdölverarbeitung (↗ TCh 4.1.1.2.).

Vw Schwefelgewinnung $\rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ und deren Folgeprodukte.

Schwefeldioxid ↗ TCh 3.3.5.

Sulfite, Dithionit, Säurechloride, Thiosulfat

TV Tabelle 3.20. Herstellung und Verwendung von Sulfiten, Dithionit, Säurechloriden, Thiosulfat

Vw	Verbindung	Technische Synthese	Verwendung
	NaHSO_3	Die Endgase der H_2SO_4 -Produktion leitet man im Gegenstrom zu in Füllkörpertürmen herabrieselnder NaOH - oder Sodalösung. Die Lösung enthält dann 22 % SO_2 (z.B. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$). Durch Übersättigen mit SO_2 und Zufügen von Na_2CO_3 entsteht festes NaHSO_3 mit 62 bis 64 % SO_2 .	Reduktionsmittel Bleichmittel
	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	vollständige Neutralisation der NaHSO_3 -Lösung	Desinfektionsmittel
	Na_2SO_3	Trocknen des wasserhaltigen Produktes (46 bis 48 % SO_2)	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	In H_2O suspensierter Zn-Staub wird bei 30 °C mit reinem SO_2 -Gas behandelt ($\text{Zn} + 2 \text{SO}_2 \rightarrow \text{ZnS}_2\text{O}_4$). Mit Sodalösung erfolgt die Umsetzung zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, das mit NaCl ausgesalzt und mit Alkohol gewaschen sowie getrocknet wird.	Reduktion von Küpenfarben, Bleicherei
	SOCl_2	$\text{PCl}_3 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$	Chlorierungsmittel
	SO_2Cl_2	Vereinigung von SO_2 und Cl_2 über Graphit, Einleiten von SO_2 in sodahaltige Na_2S -Lauge	Chlorierungsmittel
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ Erhitzen von Na_2SO_3 -Lösung bei 4 at in Gegenwart von S: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Nebenprodukt bei der Schwefelfarbstoff-Fabrikation	schwaches Reduktionsmittel, Fixiersalz, Antichlor

Schwefeltrioxid ↗ TCh 3.3.5.

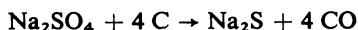
Sulfate

TV ↗ Tab. 3.21 (↗ TCh 256).

Vw

Sulfide

TV Na_2S -Gewinnung durch Reduktion von Na_2SO_4 mit Anthrazitfeinkohle (Flammöfen: 1200 °C) oder H_2 (Drehrohröfen: 900 °C) und Auslaugen des Reaktionsproduktes mit H_2O :



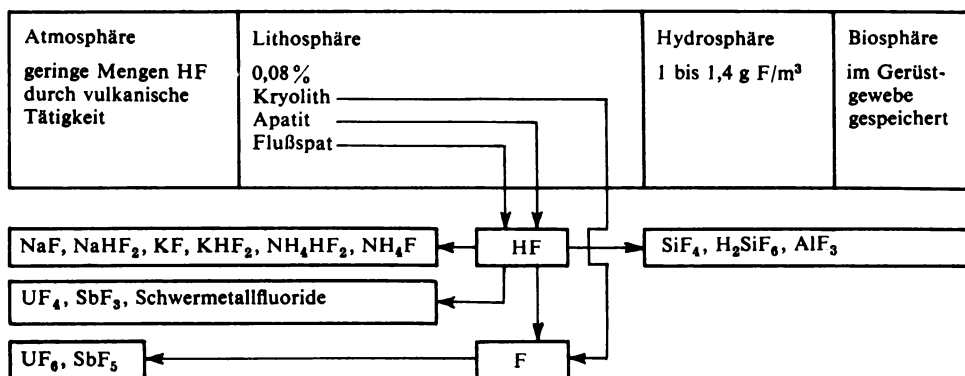
Vw Lederindustrie als Enthornungsmittel (↗ TCh 4.2.4.), Färben von Gläsern, Schwefelfarbenindustrie (↗ TCh 4.6.5.), Reduktion von Nitroverbindungen.

Tabelle 3.21. Herstellung bzw. Gewinnung und Verwendung von Sulfaten

Verbindung	Technische Synthese, Gewinnung	Verwendung
MgSO_4	Nebenprodukt bei der Kalisalzverarbeitung (↗ TCh 3.5.8.)	
CaSO_4	Abbau von Anhydrit und Gips (↗ TCh 3.6.1.)	Baustoffe
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	(↗ TCh 3.5.3.)	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Auflösen von Ton in H_2SO_4	Wasserreinigung, Papierleimung, Lackherstellung
Na_2SO_4	Herstellung aus Steinsalz (↗ TCh 3.5.8.), Umsetzung von MgSO_4 mit NaCl bei -5°C in wäßriger Lösung: $\text{MgSO}_4 + 2 \text{NaCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ Das Rösten von Kupfer- oder Zinksulfiden in Gegenwart von NaCl liefert neben Cu bzw. Zn auch Na_2SO_4 , das durch Vakuumkristallisation abgeschieden wird.	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Auflösen von Eisen in H_2SO_4 , Verwitterungsprodukt von Pyriten, Nebenprodukt bei der Kupfergewinnung und Titanweißherstellung	Desinfektionsmittel, Pflanzenschutz, Farbenfabrikation
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Auflösen von Kupfergranalien in 70%iger H_2SO_4 in Gegenwart von O_2 (Luft): $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Kupferreylon (↗ TCh 4.2.1.2.), Farben (↗ TCh 3.7.)
ZnSO_4	Auflösen von Zn oder ZnO in H_2SO_4	Lithopone (↗ TCh 3.7.)

3.5.7. Fluor

Vk



Übersicht 3.25. Vorkommen und Verwendung von Fluor

Fluorwasserstoff ↗ TCh 3.3.6.

Elementares Fluor

TV Elektrolytische Zersetzung von HF. Bei einer Zellspannung von 7 bis 14 V und einer Stromdichte von $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ an Anoden und Kathoden sowie einer Stromstärke bis zu 3000 A ergibt sich eine Stromausbeute von 90 bis 95%. Zur Leitfähigkeitsverbesserung wird KF zugesetzt. Je nach Arbeitstemperatur wechselt das Verhältnis HF/KF.

Tieftemperaturzellen: 30 bis 70 °C; 2,5 Teile KF und 5 Teile HF;

Mitteltemperaturzellen: 80 bis 120 °C, 2 Teile KF und 2,5 Teile HF.

Apparatur

Zelle aus Monel, Nickel, Kupfer oder Elektron, mit Portland/CaF₂-Gemisch abgedichtet.

Anode Nickel

Kathode Stahl

Diaphragma Monel

Die Zelle enthält außer dem Elektrolyseraum einen Regenerierungsraum, in den HF kontinuierlich eingeführt wird, so daß die KF · HF-Zusammensetzung konstant bleibt.

Anodenvorgang: $2 F' - 2 e \rightarrow F_2$

Kathodenvorgang: $2 H' + 2 e \rightarrow H_2$

Ab Die Reinigung des Fluors und die Entfernung des HF bis zu 2% wird durch Abkühlung auf -80 °C erreicht. Die Beseitigung von restlichem HF erfolgt durch Absorption an HF und die Entfernung von O₃ sowie OCIF durch Erhitzen des Gases auf 300 °C.

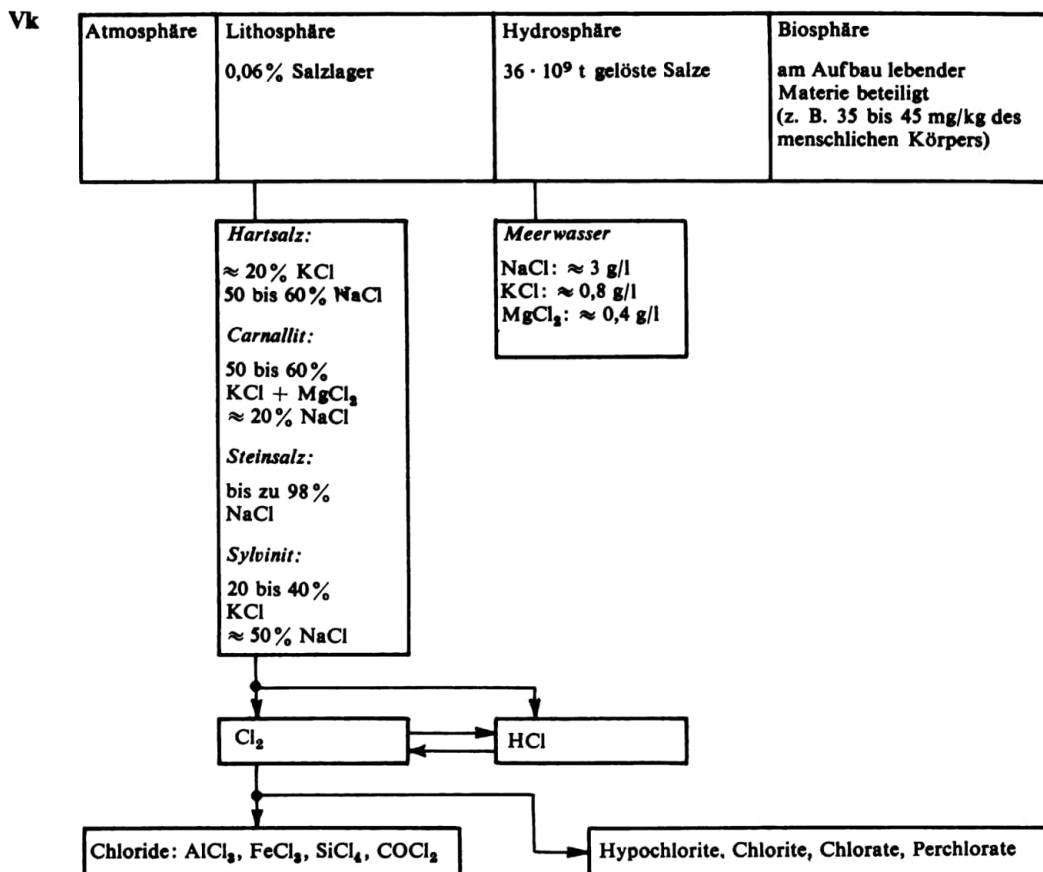
Vw (Lagerung in siliciumarmen Stahlbehältern)
Herstellung von UF₆ und SbF₅, Raketentreibstoff (z. B. mit N₂H₄).

Fluoride

TV Tabelle 3.22. Herstellung bzw. Gewinnung und Verwendung von Fluoriden

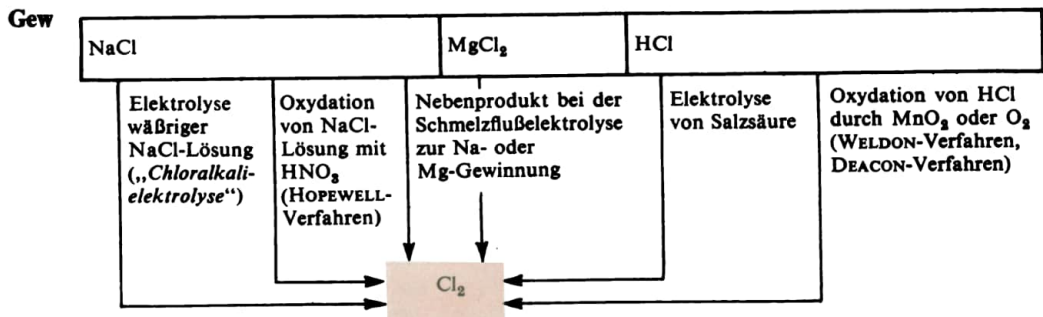
Vw	Verbindung	Herstellung, Gewinnung	Verwendung
	CaF ₂	Abbau von Lagerstätten (UdSSR, USA, Spanien, Frankreich, DDR, BRD)	HF-Erzeugung
	AlF ₃	Wirbelschichtumsetzen von trockenem Al(OH) ₃ mit HF oder Umsetzen von H ₂ SiF ₆ und Al(OH) ₃ : H ₂ SiF ₆ + 2 Al(OH) ₃ → 2 AlF ₃ + SiO ₂ + 4 H ₂ O	Zusatz bei der Al-Gewinnung
	NaF	Umsetzen von Na ₂ SiF ₆ oder H ₂ SiF ₆ mit NaOH in mit Blei ausgekleideten Rührwerksbehältern bei 100 °C	Imprägnieren von Holz, Trübungsmittel in der Emaille-Industrie
	KF	Zugabe von KOH zu vorgelegter Flußsäure	Holzschutzmittel, Glasätzung
	NH ₄ F	Einleiten von NH ₃ in Flußsäure, die sich in mit Gummi ausgekleideten Rührwerksbehältern aus Stahl befindet.	Desinfektionsmittel, Mg-Oberflächenschutz beim Flusssol-Verfahren
	UF ₄	Überleiten von HF-Gas über UO ₂ bei 300 bis 400 °C	Urangewinnung
	UF ₆	Reaktion von UF ₄ mit F ₂ bei 600 °C in Nickelreaktoren	Trennung von ²³⁸ U und ²³⁵ U
	SbF ₃	Auflösen von Sb ₂ O ₃ in Flußsäure und Eindampfen der Lösung	Katalysator, Färberei, Beizenherstellung
	SiF ₄	Erwärmen eines Gemisches aus CaF ₂ und SiO ₂ mit konz. H ₂ SO ₄	
	Na ₃ AlF ₆	In gummierten Rührwerksbehältern wird Tonerde von HF gelöst und Kryolith mit NaCl oder Na ₂ CO ₃ gefällt. Nach Trennung über Drehzellenfilter erfolgt die Trocknung in Drehrohröfen: Al(OH) ₃ + 6 HF + 3 NaCl → Na ₃ AlF ₆ + 3 HCl + 3 H ₂ O Auch Umsetzungen von Al ₂ (SO ₄) ₃ , Na ₂ SO ₄ und KF, von NH ₄ F und Na ₃ AlO ₃ oder von NaF und AlF ₃ werden technisch durchgeführt.	Aluminiumgewinnung (* TCh 3.8.4.)

3.5.8. Chlor



Übersicht 3.26. Vorkommen und Verwendung von Chlor

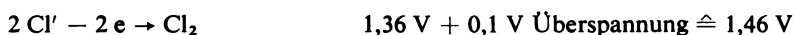
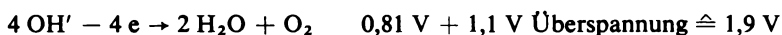
| Elementares Chlor



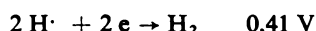
Übersicht 3.27. Gewinnung von Chlor

Chloralkalielektrolyse

Th Die Abscheidung von Cl_2 an Graphitanoden ist beim Diaphragma- und Amalgamverfahren deshalb möglich, weil man die Abscheidungsspannung für O_2 durch Überspannung so erhöht, daß sie um $\approx 0,4 \text{ V}$ größer als die der Cl_2 -Abscheidung wird.



An Eisenkathoden (Diaphragmaverfahren) scheidet sich H_2 ab:



An Hg-Kathoden (Amalgamverfahren) tritt so starke Potentialverschiebung ein, daß das Potential der H_2 -Entwicklung negativer als das der Na-Abscheidung wird.

Potential der Na-Abscheidung:

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}} \approx \varepsilon_{\text{Na}^+/\text{Na}} + F_N \lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}}}$$

Es wird positiver, da a_{Na^+} in NaCl-Lösung > 1 und a_{Na} durch Amalgambildung sehr klein sind. Das Potential der H_2 -Bildung tritt durch die Überspannung des H_2 am Hg um $1,15 \text{ V}$ negativer auf. Beim Diaphragmaverfahren entstehen zusätzliche Spannungsverluste am Diaphragma, so daß die Gesamtzellenspannung für beide Verfahren fast gleich wird.

Tabelle 3.23. Zusammenstellung einiger Kenngrößen wichtiger Chloralkalielektrolysezellen

Typ	BILLITER	BGK 17	HOOKE S ₃ B	SOLVAY	R-100
Diaphragma	horizontal	vertikal	vertikal	—	—
Belastung in kA	12	20...25	27	170	100
Zellspannung in V	4,1	3,3	3,83	4,4	4,45
Stromausbeute in %	95	95	96	96	96
Energieverbrauch in kWh/t NaOH	2900	2325...2480	2700	3180	3140

Tabelle 3.24. Gegenüberstellung der Wirtschaftlichkeit von Diaphragma- und Amalgamverfahren

Vergleichsgröße	Diaphragma- verfahren	Amalgam- verfahren
Gleichstromverbrauch in kWh/t NaOH	2350...2700	3120...3250
Dampfverbrauch in t/t NaOH	3,5...4,5	—
Hg-Verbrauch in kg/t NaOH	—	0,2...0,4
Mehrkosten in M je t Cl_2 bei Elektrolysestrom	—	20,80
Hg-Verbrauch	—	13,50
Laugeverarbeitung	49,50	—
Laugereinigung	11,50	—

TV Diaphragmaverfahren

1. Fällern Entfernung von Mg^{++} -, Cu^{++} - und SO_4^{--} -Ionen durch Fällung mit Na_2CO_3 , NaOH und BaCO_3
2. Filtrieren Trennung der Lauge von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 und BaCO_3 , um Diaphragmaverstopfung und O_2 -Abscheidung zu verhindern.

3. Elektrolysieren Um die Wanderung der OH' -Ionen in den Anodenraum zu unterbinden, wird der Flüssigkeitsstrom immer vom Anodenraum durch das Diaphragma in den Kathodenraum geleitet. Die Gewinnung von Cl_2 erfolgt an den Anoden und von H_2 an den Kathoden.
Kathodenlauge: $\approx 135 \text{ g NaOH/l}$ und 200 g NaCl/l
4. Aufarbeiten der Lauge In Vakuum eindampfen erfolgt die Trennung in 50%ige NaOH mit $\approx 1\%$ NaCl-Gehalt und festes Salz, das durch Absaugen und Abzentrifugieren mit Salzzentrifugen gewonnen wird ($\nearrow$ TCh 3.4.1.).

Amalgamverfahren

1. Fällen Entfernung von V, Cr, Mo, Cu, Fe, SO_4'' durch Fällung mit NaOH NaCO_3 und BaCO_3
2. Filtrieren Trennung der Lauge von den Niederschlägen
3. Elektrolysieren Abscheidung von Cl_2 an den Anoden und von Na an der im Kreislauf geführten Hg-Kathode als NaHg_4 (Natriumamalgam)
4. Zersetzen Im separaten Zersetzer werden NaHg_4 mit H_2O zu 50%iger sehr reiner NaOH und Hg, das wieder in die Elektrolysezelle gepumpt wird, zersetzt. Gleichzeitig fällt H_2 an.

Ab Chloraufarbeitung

- Kühlen in korrosionsgeschützten, mit RASCHIG-Ringen gefüllten, von H_2O berieselten Türmen
- Trocknen durch Berieselung mit konz. H_2SO_4 oder Besprühen mit H_2SO_4 -Nebeln

Verflüssigungsarten:

- Druckverflüssigung Mit Kolbenkompressoren wird auf 10 bis 12 at verdichtet und durch Wasserkühlung verflüssigt.
- Mitteldruckverflüssigung Mit 4 at erfolgt Verdichtung und durch Freonkühlung Verflüssigung.
- Kälteverflüssigung Es wird ohne Verdichten durch NH_3 - oder Freonkühlung verflüssigt.

Vw Herstellung von

HCl ($\nearrow$ TCh 3.3.7.), AlCl_3 , FeCl_3 , PCl_3 , CaOCl_2 , CoCl_2 , Bleichlaugen (NaOCl), Sprengstoffen (KClO_3), Textilhilfsmitteln (NaOCl), Alkylchloriden ($\nearrow$ TCh 4.4.2.2.), Vinylchlorid ($\nearrow$ TCh 4.4.4.2.), Vinylidenchlorid ($\nearrow$ TCh 4.4.3.2.), Schädlingsbekämpfungsmitteln ($\nearrow$ TCh 4.6.4.); Äthylenoxidsynthese ($\nearrow$ TCh 4.4.4.2.), Zellstoff- und Papierindustrie – Bleichmittel ($\nearrow$ TCh 4.2.1.1.).

Chlorwasserstoff $\nearrow$ TCh 3.3.7.

| Chloride

- Ent Beim Eintrocknen von Binnenmeeren entstanden Salzlagerrstätten. Je nach Löslichkeit (Temperaturunterschied) schieden sich entsprechend ihren Konzentrationen die Salze wie folgt ab:

CaCO₃ (Zechsteinlager)

Im Sommer	CaSO ₄ · 2 H ₂ O (Gips), CaSO ₄ (Anhydrit), 2 CaSO ₄ · MgSO ₄ · K ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O (Polyhallit)
Im Winter	NaCl (Steinsalz), MgSO ₄ · H ₂ O (Kieserit), KCl · MgCl ₂ · H ₂ O (Carnallit)
Leichtlösliche Kalisalze	(Sylvinit, Hartsalz)

Natriumchlorid

- TV** Bergmännischer Abbau von Steinsalzlagerstätten, Eindunsten oder Ausfrieren von Meerwasser und Salzseen in Salzgärten oder Eindampfen von Salzsolen (Einfachverdampfer, Vakuum-mehrfachverdampfer, Gradierwerke).
- Vw** Chlorerzeugung, HCl-Gewinnung (↗ TCh 3.3.7.), Na-Gewinnung durch Schmelzflußelektrolyse, Sodaerzeugung (↗ TCh 3.5.2.), Glaubersalz (↗ TCh 3.5.6.).

Kaliumchlorid

- TV** Aufarbeitung der Minerale Carnallit, Sylvinit und Hartsalz:
1. Auflösen Carnallit ist in 10- bis 20%iger MgCl₂-Lösung zu lösen.
 2. Filtrieren Die KCl-haltige Lösung wird vom Kieserit abgetrennt.
 3. Abkühlen 65 bis 70% KCl und 25 bis 30% NaCl werden abgeschieden.
 4. Aufarbeiten Durch 4- bis 6maliges Übergießen der Salze mit kaltem Wasser wird NaCl gelöst und 90 bis 98%iges KCl gewonnen.
 5. Aufarbeiten der Mutterlauge Durch Eindampfen der Mutterlauge auf $\frac{2}{3}$ des Volumens erfolgt wieder Abscheidung von Carnallit und Gewinnung einer hochkonzentrierten MgCl₂-Endlauge.
- Vw** Düngemittelindustrie.

Magnesiumchlorid

- Ap** Es fällt bei der KCl-Gewinnung als Nebenprodukt an.
- Ab** Aufarbeitung durch Eindampfen und Umkristallisieren der Endlauge.
- Vw** Magnesiazement, Steinholzindustrie, Textilindustrie (Feuchthalten der Schlichte).

Aluminiumchlorid

- TV** Umsetzung von Al₂O₃ mit Phosgen:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{COCl}_2 \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO}_2$$
- Vw** Katalysator (FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen, Cracken, ↗ OCh 278, 322).

Eisenchlorid

- TV** Chlorierung von Stahlschrott in wassergekühlten Reaktoren.
- Vw** Katalysator (↗ OCh 279), Wasserreinigung.

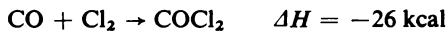
Siliciumtetrachlorid

TV Chlorierung von Ferrosilicium oder reaktionsfähigem SiO_2 .

Vw Herstellung von Alkylkieselsäureestern, Siliconchemie (/ $\nearrow$ TCh 4.6.7.), Kieselsäureherstellung.

Phosgen

TV Überleiten von 98%igem CO_2 und Cl_2 über A-Kohle bei 40 °C:



Vw Pharmazeutika, Insektizide, Farbstoffe, Polyurethane (/ $\nearrow$ TCh 4.6.1., 4.6.4., 4.4.1.2.). Polycarbonate (/ $\nearrow$ TCh 4.6.7.).

| Sauerstoffverbindungen des Chlors

Hypochlorite

TV **NaOCl:** durch Einleiten von Cl_2 in 50%ige NaOH oder durch Elektrolyse 10%iger NaCl-Lösung ohne Diaphragma;

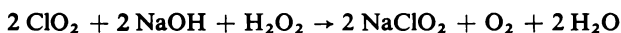
CaOCl₂: durch Umsetzung von Löschkalk mit Cl_2 in Etagenöfen nach dem Gegenstromprinzip;

Ca(OCl)₂: durch vollkommenes Auschlorieren von Ca(OH)_2 .

Vw Bleichmittel, Desinfektionsmittel.

Chlorite

TV Umsetzung von ClO_2 und NaOH in Gegenwart von H_2O_2 oder Na_2O_2 :

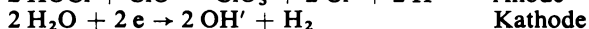
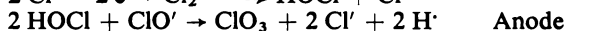
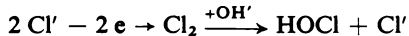


Das Endprodukt enthält 80% NaClO_2 und gibt beim Ansäuern leicht ClO_2 ab.

Vw Zellstoffbleichmittel (/ $\nearrow$ TCh 4.2.1.2.), Desinfektionsmittel.

Chlorate

TV Anodische Oxydation von KCl oder NaCl in diaphragmalosen Zellen an Graphitelektroden in Gegenwart von 2 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Vermeidung von Hypochloritreduktion) bei pH 6 bis 7 (Verhinderung der elektrochemischen Chloratbildung – Spannungsverluste):



Vw Sprengstoffe, Zündhölzer, Kosmetika, Unkrautbekämpfung.

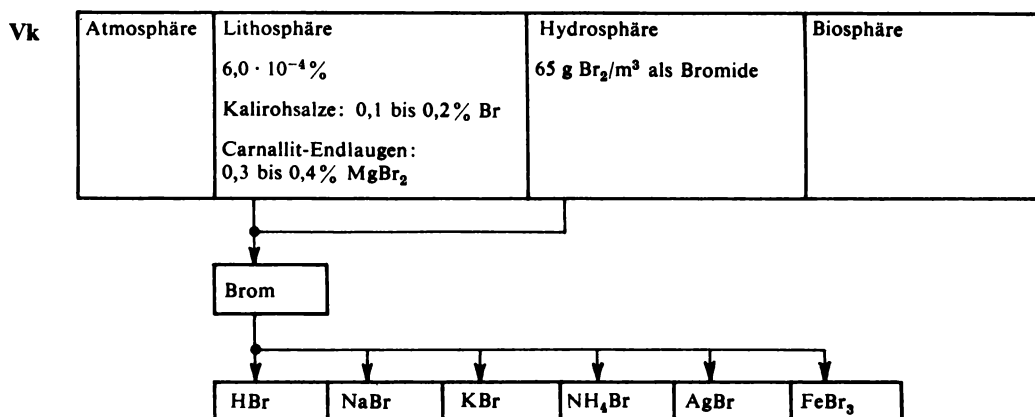
Perchlorate

TV Anodische Oxydation von NaOCl_3 -Lösungen an Pt-Anoden und Fe- oder Ni-Kathoden bei 60 bis 65 °C und Stromdichten von $\approx 3000 \text{ A m}^{-2}$ in diaphragmalosen Zellen.

HOClO₄: durch Elektrolyse von in HClO_4 gelöstem HCl oder Cl_2 an Pt-Anoden.

Vw Propergole (75% Perchlorat, 25% Makromolekulare), Düsenmaschinen- und Raketenantrieb.

3.5.9. Brom



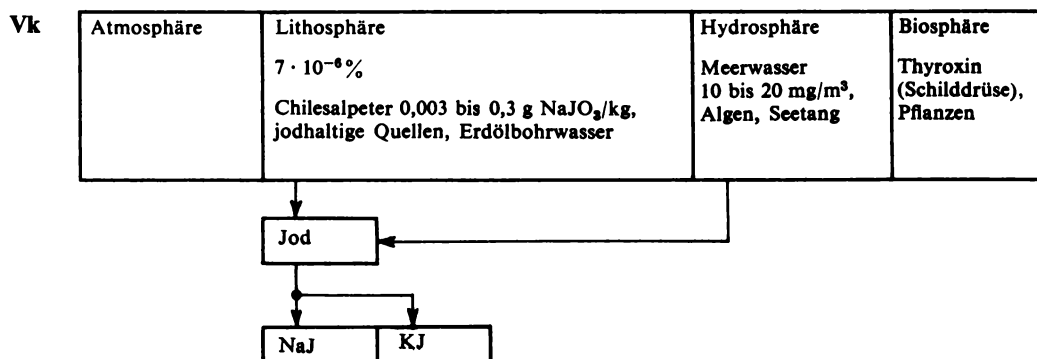
Übersicht 3.28. Vorkommen und Verwendung von Brom

Elementares Brom

TV Die Carnallitendlaugen (s. TCh 3.5.8.) und im Meerwasser enthaltene Bromide werden mit Chlor oxydiert. Entstehendes Brom wird mit Luft ausgeblasen oder abdestilliert und zur Chlorentfernung in Kolonnen raffiniert.

Vw Herstellung von organischen Bromverbindungen, z. B. Äthylenbromid (Antiklopfmittelzusatz); Pharmazeutika (Beruhigungsmittel), AgBr für die Photochemie, Verbindungen für die Farbstoffindustrie (Eosin, Bromindigo), GRIGNARD-Verbindungen.

3.5.10. Jod

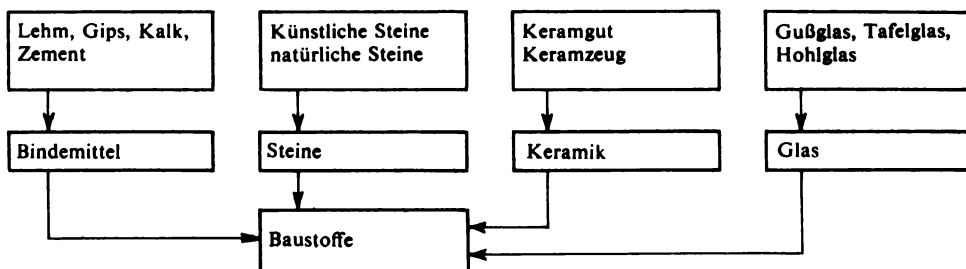


Übersicht 3.29. Vorkommen und Verwendung von Jod

Elementares Jod

- TV** 1. NaJO_3 reichert sich in den Mutterlaugen der Salpetergewinnung bis zu 10 g/l an und wird mit NaHSO_3 als J_2 gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation.
 2. Die bei der Seetangverbrennung zurückbleibende Asche enthält 0,1 bis 1 % Jodid, das mit Wasser ausgelaugt und mit Chlor zu Jod oxydiert wird.
- Vw** Herstellung von NaJ , KJ und Dithymoldijodid; Katalysator bei Chlorierungen, analytische Chemie (z. B. Fettzahlbestimmung), Jodoformgewinnung.

3.6. Technologie anorganischer Baustoffe



Übersicht 3.30. Baustoffe

3.6.1. Bindemittel

Mörtel

Def Stoffe, die während der Verarbeitung formbar sind und später zu festen Stoffen erhärten.

Th Sie bestehen aus

Bindemittel: Lehm, Gips, Kalk und Zement als Träger der Festigkeitseigenschaften;

Magerungsmittel: Sand und Kies zur Verhinderung zu starken Schwindens und Wasser. Die Erhärtung tritt durch stoffliche Umwandlungen in mehreren Stufen – Abbinden, Erhärten und Nachhärten – ein.

Gips: erhärtet durch Wasseraufnahme und Bildung des Doppelhydrates $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das auskristallisiert.

Luftkalk: erhärtet durch CO_2 -Aufnahme und CaCO_3 -Bildung und bindet durch Austrocknung ab.

Wasserkalk: erhärtet durch Hydratation der aus CaO und sauren Bestandteilen (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) gebildeten Substanz.

Zement: erhärtet durch Hydrolyse von $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zu Ca(OH)_2 und Calciummetasilicat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) oder Calciumhydrosilicat, die sich als Gele abscheiden. Kapillar- und Grenzflächenkräfte zwischen den Gelteilchen ergeben steinartige Verfestigung.

Ap Tabelle 3.25. Rohstoffe für die Bauindustrie

Rohstoff	Bezeichnung, Zusammensetzung
Kalkstein	Calcit, Kalkspat (bis 95 % CaCO_3), Marmor – kristalline (hexagonale) Modifikation
Mergel	Kalksteinmergel: 70–80 % CaCO_3 und Ton Tonmergel: 30 bis 50 % CaCO_3 und Ton
Dolomit	Doppelsalz $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Dolomitmergel	tonhaltige Dolomite
Magnesit	MgCO_3
Ton	Kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Montmorillonit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n \text{H}_2\text{O}$, Illit
Lehm	mit Eisenoxiden und Sand verunreinigte Tone
Schiefer	geologisch ältere Tongesteine
Gipsgesteine	Anhydrit CaSO_4 , Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Puzzolane	natürlich – Vulkangesteine künstlich – Hochofenschlacke

TV	Rohstoffgewinnung	Bohren, Sprengen, Brechen
	Zerkleinern, grob	Backenbrecher, Kegelbrecher (Kalkbetriebe), Hammerbrecher (Zementbetriebe, / TCh 2.1.1.1.)
	Zerkleinern, fein;	Naßklassierung (/ TCh 2.1.4.1.), Flotation (/ TCh 2.1.4.1.)
	Sortieren	
	Trocknen	Trockentrommeln
	Vermahlen	Kugelmühlen, Rohrmühlen (/ TCh 2.1.1.1.)
	Mischen	Rühren in Mischsilos
	Brennen	<i>diskontinuierlich</i> in Kammeröfen und Trichteröfen <i>kontinuierlich</i> in Ring-, Schacht- und Drehrohröfen, Saugzugsinterapparaturen (Kalk bis 1200 °C, Zementklinker bis 1400 °C)
	Kühlen	Kühltrommeln, Rostkühler
	Kalklöschern	Löschschnecken, Mischer, Überlauflöscher, Durchlauflöscher
	Vermahlen	Kugelmühlen, Ringwalzen, Rohrmühlen
Vw	/ Tab. 3.26 (/ TCh 266).	

*Beurteilung der Zemente***Th** Hydraulischer Modul:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ in Massen-}\% \text{ (soll 1,8 bis 2,3 betragen)}$$

Silicatmodul:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ in Massen-}\%$$

Zemente mit hohem Silicatmodul erhärten langsam.

Tabelle 3.26. Bindemittel; Zusammensetzung, Gewinnung und Verwendung

Bindemittel	Zusammensetzung	Gewinnung	Verwendung
Stuckgips	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Erhitzen von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf 130 bis 180 °C	Putz, Bildhauerei
Estrichgips	CaSO_4	Erhitzen von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf 900 °C	
Leukolith	$\text{CaSO}_4 + 1 \dots 3\% \text{ Ätzkalk}$		Steine
Weißkalk	90% CaO + < 5% MgO	Brennen von Kalkstein bei 1200 °C	Verbinden von Bauelementen
Graukalk	CaO + MgO	Brennen von Dolomit	Verbinden von Bauelementen
Carbidkalk	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nebenprodukt bei der Äthingewinnung	Putz
Wasserkalk	> 10% lösliche saure Bestandteile und CaO		
Hydraulischer Kalk	> 15% HCl-lösliche saure Bestandteile und CaO	Brennen von Kalkmergel bei 1200 °C	
Portlandzement	18...22% SiO_2 58...66% CaO 5% Al_2O_3 2% Fe_2O_3	Zusammensintern von Kalk und tonigen Bestandteilen	
Tonerdezement	35...60% CaO 3...10% SiO_2 38...48% Al_2O_3 1...18% Fe_2O_3	Zusammenschmelzen von Bauxit und Kalk	Bauwesen
Sulfathüttenzement	Schlackensand 5...15% Gips 1...4% Kalk ($\nearrow$ TCh 3.3.5.)		Betonherstellung
Eisenportlandzement	Mischung von 30% Hochofenschlacke, Portlandzement und 3% Gips		Betonherstellung
Hochofenzement	Mischung von 30 bis 85% Hochofenschlacke, 4% Gips und Portlandzement		Betonherstellung

3.6.2. Steine

TV $\nearrow$ Tab. 3.27 ($\nearrow$ TCh 267).

3.6.3. Keramik

Th Ton besitzt die Fähigkeit, die beim Verformen erhaltene Gestalt beim Trocknen und Brennen beizubehalten.

Ap $\nearrow$ Tab. 3.28 und 3.29 ($\nearrow$ TCh 267).

Tabelle 3.27. Baustoffe und ihre Herstellung

Bezeichnung	Herstellung
Mauerziegel	Aus Ton oder Lehm bei 1000 bis 1200 °C gebrannt (↗ TCh 3.6.1.)
Feuerfeste Steine	(↗ TCh 3.6.3.)
Kalksandstein	Aus Quarzsand und 5 bis 8 % gelöschtem Kalk geformte Steine werden bei 180 °C und 8 bis 15 at in Dampfkesseln gehärtet.
Hüttenstein	Aus Schlackensand und gelöschtem Kalk geformte Steine werden an der Luft oder durch Dampfeinwirkung gehärtet.
Schwemmstein	Steine aus Bims Kies und hydraulischen Bindemitteln
Schlackenstein	Steine, die aus Verbrennungsrückständen von Steinkohle oder Koks und hydraulischen Bindemitteln erzeugt werden.
Beton	Durch Erhitzen einer Mischung aus Zementmörtel, Kies oder Steinschlag erhält man Bauteile.
Steinholz	Mit $MgCl_2$ -Lösung und Füllstoffen (Holzmehl, Korkmehl, Quarz, Schmelzschlacken) gemischtes MgO erhärtet durch Schrumpfung der Gallerte und Magnesiumoxichloridbildung.

Tabelle 3.28. Vorgänge beim Erhitzen von Tonwaren

Prozeß	T in °C	Vorgang
Trocknen	20...100	Abgabe des hygroskopisch gebundenen H_2O , 20 Vol.-% Schwund, Porenbildung
Brennen	500...600	Abgabe des chemisch gebundenen H_2O , weiteres Schwinden und Porenbildung, Bildung von Metakaolin
Brennen	900...1000	chemische Reaktion → Mullitbildung ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$) poröses Material → Irdengut, Keramikgut, Tongut
	bis 1500	dichtes Material → Sintergut, Keramikzeug, Tonzeug Schließen der Poren durch Sinterung, 30 Vol.-% Schwund

Tabelle 3.29. Keramikrohstoffe und ihre Verwendung

Rohstoff	Verwendung
Tone, Kaoline, Lehme, Mergel	bildsame Bestandteile
Sand, Sandstein, Kieselgur, Quarzit	Magerungsmittel, Verringerung des Schwundes
Feldspäte	Flußmittel
Metalloxide von Fe, Mn, Ti, V	Färbungsmittel
Soda, Pottasche, Rutil, Borax, Borsäure	Glasurmittel
Korund, Siliciumcarbid, Magnesit, Chromerz, Kohlenstoff, Zirkon	Erhöhung der Feuerfestigkeit

TV	1. Aufbereiten	Zerkleinern der Rohstoffe, Grob-Feinstzerkleinerung (✓ TCh 2.1.1.1.); Sieben (Trommel- und Vibrationssiebe, ✓ TCh 2.1.4.1.); Mischen (bis 10% Wassergehalt in Knetkollern und Trogmischen, bis 18% H ₂ O in Tonschneidern, ✓ TCh 2.1.1.1.)
	2. Umformen	geringplastische Massen in Pressen (Spindel-, Hebel-, Hydraulikpressen), plastische Massen auf Töpferscheiben oder mit Strangpressen, flüssige Massen durch Formgießen
	3. Trocknen	Trockenkammern, Trockenkanäle
	4. Brennen	Öfen <i>diskontinuierlich</i> in Kammeröfen (Schamotte), Rundöfen (Porzellan, Steinzeug) <i>kontinuierlich</i> in Ringöfen (Ziegel), Kanalöfen (Geschirr), Herdwagenöfen (Porzellan), Muffelöfen (Glasuren)

Keramgut

Vw Tabelle 3.30. Keramik-Erzeugnisse und ihre Verwendung

Erzeugnisgruppe	Verwendung		
Ziegeleierzeugnisse	Mauerziegel, Dachziegel, Dränrohre, Kabelschutzhauben, Filter, Platten		
Töpferwaren	Blumentöpfe, feuerfestes Geschirr, Ofenkacheln, Terrakotten, Fayence, Majolika, Wasserverdunster		
Feuerfeste Erzeugnisse	<i>Ofenbaumaterial</i>	<i>Zusammensetzung in %</i>	<i>T_{max} in °C</i>
	Silicasteine	SiO ₂ 95...97 Rest: Ton	1 650
	Korund	Al ₂ O ₃ 65...85 SiO ₂ 15...35	1 500...1 700
	Schamotte	Al ₂ O ₃ 30...45 SiO ₂ 50...60	1 300...1 600
	Magnesit	MgO 84...92	1 600
		CaO } SiO ₂ } Al ₂ O ₃ } Rest Fe ₂ O ₃ }	
	Chromit	Cr ₂ O ₃ 38...42 Al ₂ O ₃ ≈30 Fe ₂ O ₃ ≈20 MgO ≈10	1 400...1 500
	Zirkonsteine	ZrO ₂ 80...97 Rest: SiO ₂	> 1 750
	Mullit	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	1 600...1 800
	Kohlenstoffsteine (Graphit)		> 1 800
	Feuerschutz- und Isoliermaterial (Asbest, Schaumsteine)		
Abriebfeste Erzeugnisse	Schleifscheiben (Korund, Siliciumcarbid)		

Keramzeug**Vw** Tabelle 3.31. Keramzeug-Erzeugnisse und ihre Verwendung

Erzeugnisgruppe	Verwendung
Grobsteinzeug	säurefeste Steine, Platten, Behälter und Füllkörper (z. B. RASCHIG-Ringe)
Feinsteinzeug	säurefeste Geräte, Elektrosteinzeug, sanitäres Steinzeug
Porzellan	Hartporzellan: Geschirr, technische Geräte, Elektrogeräte Weichporzellan: Ziergegenstände, Geschirr, Fritten, Sanitärerzeugnisse
Steatiterzeugnisse	Elektrogeräte (Isolatoren, Zündkerzen)
Sinterhartstoffe	Schneidwerkstoffe, Polierwerkstoffe, Matrizen (z. B. ZrC, SiC, TiC, CrB, MoSi ₂ , ZrB ₂)
Oxidkeramik	z. B. Al ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , BeO, ThO ₂

3.6.4. Glas

Def Gläser sind Stoffe, die sich im amorphen Zustand befinden (Struktur ähnlich den Flüssigkeiten), deren Viskosität aber bei normalen Temperaturen so hoch ist (10^{13} bis 10^{14} Poise), daß sie als feste Körper anzusehen sind (Mikrokristallittheorie [OR 443], Netzwerktheorie nach ZACHARIASEN).

Ap Tabelle 3.32. Glasrohstoffe, ihre Funktionen und Eigenschaften

Rohstoff	Funktion	Erläuterung besonderer Eigenschaften
Quarz Quarzite Borsäure Borax Phosphate	Netzwerkbildner (SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅)	Erhöhung von thermischer Widerstandsfähigkeit, Zugfestigkeit sowie Oberflächenhärte und Verringerung der Wärme-dehnung; P ₂ O ₅ uv-durchlässig, chemisch wenig resistent
Soda Pottasche	Flußmittel	Erniedrigung der Schmelztemperatur
Feldspäte Pegmatite	Stabilisator (2 bis 3 % Al ₂ O ₃)	Erhöhung von mechanischer Festigkeit, chemischer Beständigkeit, Temperaturwechsel- und Wasserbeständigkeit
Kalkspat Marmor Kreide	Stabilisator (CaO)	wasserunlöslich
Dolomit	Stabilisator (MgO)	Läuterung des Glases, bessere Verarbeitungsmöglichkeiten
BaCO ₃	Stabilisator (BaO)	Erhöhung von Glanz, Lichtbrechung und Verarbeitungsintervall
Mennige Bleiweiß	Stabilisator (PbO)	Erhöhung von Lichtbrechung, elektrischem Widerstand und Verarbeitungsintervall
CdCO ₃	Stabilisator (CdO)	30 bis 35 % CdO, Neutronenabsorption
Zinkweiß	Stabilisator (ZnO)	Erhöhung von Lichtbrechung, Wärmeleitfähigkeit und chemischer Widerstandsfähigkeit
TiO ₂	Stabilisator (TiO ₂)	Erhöhung von Brechungsindex, chemischer Widerstandsfähigkeit, Erweichungspunkt

Tabelle 3.32. (Fortsetzung)

Rohstoff	Funktion	Erläuterung besonderer Eigenschaften
Na_2SO_4 Na_2SiF_6 NaNO_3 As_2O_3 Sb_2O_3	Läuterungsmittel (SO_2 , O_2 , SiF_4 , NO_2 , NO)	Beim Schmelzen werden Gase abgespalten, die läuternd wirken, indem die gebildeten großen Gasblasen aufsteigen und dabei alle kleinen Blasen mitreißen und entfernen.
CaF_2 Na_3AlF_6 Na_2SiF_6	Trübungsmittel (CaF_2 , NaF)	Gläser werden durch kleine NaF - oder CaF_2 -Kristalle, die einen anderen Brechungsindex als das Glas haben, getrübt.
Metallsalze	Färbungsmittel (Metalloxide)	gefärbte Gläser

- TV** 1. *Mischen* Mischen der pulvrigen bis körnigen Rohstoffe in bestimmten Gewichtsverhältnissen (Tellerischer, Trommelmischer)
2. *Glasschmelze*
- | | | |
|-----------------|----------------|---|
| Zersetzung | 600...800 °C | Abspaltung von CO_2 |
| Silicatbildung | 800...1000 °C | Bildung von Na_2SiO_3 , CaSiO_3 |
| Glasbildung | 1000...1200 °C | Lösung der Kieselsäure in Silicaten |
| Läuterung | 1400...1450 °C | Entfernung kleiner Gasbläschen |
| Homogenisierung | 1400...1450 °C | mechanisches oder pneumatisches Rühren zur Entfernung von Schlieren |
3. *Abstehen* Abkühlung auf 1200...900 °C bis zu der zur Verarbeitung erforderlichen Viskosität von 10^4 bis 10^6 Poise

Tabelle 3.33. Glasschmelzöfen

Ofentyp	Arbeitsweise	Beheizung	Schmelzleistung in t/h
Hafenofen Büttenofen Rundofen	diskontinuierlich, periodisch (Perioden von 24 h)	Ferngas, Generatorgas	1...8
Schmelzwanne Herdofen	kontinuierlich	gasförmige Brennstoffe (über die Glasschmelze streichen Flammen)	2...180 (je nach Wannengröße)
Schmelzwanne	kontinuierlich	elektrische Widerstandsheizung	

4. *Formgebung* Sie erfolgt im heißen (900 bis 1200 °C) zähflüssigen Zustand bei Viskositäten zwischen 10^4 und 10^6 Poise.
- Pressen hydraulische und mechanische Pressen (↗ TCh 2.1.4.1.), Federkorb- und Exzenterpressen
- Walzen innen gekühlte Walzen

Blasen	Glasmacherpfeife, Hohlformen, OWENS-Maschine, HARTFORD-, S-Maschinen [OR 463]
Ziehen	Ziehdüsen mit Ziehmaschine, Ziehkammern [OR 465]
Schleudern	Zentrifugen
5. Abkühlung	Zur Vermeidung innerer Spannungen im Glas wird in Kühlöfen auf eine Temperatur abgekühlt, die 50 °C über der liegt, bei der das Glas eine Viskosität von 14,5 Poise hat.

Vw Tabelle 3.34. Glassorten und ihre Verwendung

Glassorte	Zusammensetzung in %	Formgebungs- verfahren	Verwendung
Tafelglas	SiO ₂ 72...73 Na ₂ O 12...15 CaO 10	Ziehen Gießen Walzen	Stäbe, Bänder Schaufenster Scheiben
Spiegelglas	SiO ₂ 73 CaO 14 Na ₂ O 13	Ziehen Walzen	Schaufenster Schliffgläser
Gußglas	SiO ₂ 72 CaO 13 Na ₂ O 13,5	Ziehen Walzen	Tafeln, Scheiben Röhren
Hohlglas	Al ₂ O ₃ 1...10 Na ₂ O 5...15 SiO ₂ 60...70 CaO 10...20	Blasen	Flaschen, Kolben, Krüge, Glühlampen, Ballons
Optische Gläser	<i>Lanthankron:</i> La ₂ O ₃ bis 20 <i>Borkron</i> B ₂ O ₃ bis 30 <i>Schwerflint</i> PbO bis 62		optische Geräte, Farbgläser
Chemisches Geräteglas	<i>Thüringer Glas</i> K ₂ O-haltig <i>Supremaxglas</i> Al ₂ O ₃ 20 <i>Rasothermglass</i> Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃		chemische Geräte

3.7. Technologie der Pigmente und Körperfarben

- Def** Anstrichfarben bestehen aus Pigmenten und einem umgebenden Bindemittel (Leim, Lack, Wasserglas).
- Th** Auffallendes Licht (380 bis 770 mμ) wird an den Grenzflächen der beiden Komponenten mehr oder weniger diffus reflektiert (Brechung und Beugung der Strahlen) und/oder absorbiert. Die diffuse Reflexion („Remission“) ist abhängig vom Verhältnis der Brechungsindices der Komponenten und der Teilchengröße.
- pHE** ↗ Tab. 3.35 (↗ TCh 272).

Weitere wichtige Eigenschaften: Schüttgewicht, Ölaufnahme, Lichtechtheit, Ausgiebigkeit, chemische Indifferenz und Toxizität.

Tabelle 3.35. Kenngrößen für Pigmente und Körperfarben

Farbe	Reflexion Absorption $\frac{R}{A}$	Relativer Brechungsindex $m = \frac{n_{D, \text{Pigment}}}{n_{D, \text{Bindemittel}}}$	Korngröße in μ	Deckfähigkeit
Weiß	$R \gg A$	1	< 0,3 0,3...0,5	durchscheinend, deckend
Bunt	$R \approx A$ (reflektierter Teil bestimmt die Farbe)	> 1	abnehmende Korngröße führt zu helleren Farben	durchscheinend, deckend
Schwarz	$R \ll A$	entfällt		kein Unterschied

TV $\nearrow$ Tab. 3.36 ($\nearrow$ TCh 273 und 274).
Vw

Titanweiß

- TV
1. Aufschließen In Rührbehältern werden Ilmenit und Eisenschrott mit H_2SO_4 in Gegenwart von H_2O -Dampf umgesetzt.
 2. Kristallisieren Im Kristallisierer wird $TiSO_4$ vom $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ abgetrennt.
 3. Reinigen, Hydrolysieren In mehreren Rührbehältern und dazwischengeschalteten Drehfiltern erfolgt durch H_2O eine Hydrolyse zu H_2TiO_3 und Trennung vom restlichen $FeSO_4$.
 4. Brennen In Drehrohröfen wird H_2TiO_3 durch H_2O -Abspaltung zu TiO_2 umgesetzt.

Lithopone

1. Fällen Bei 80 °C werden BaS - und $ZnSO_4$ -Lösung zu $BaSO_4$ und ZnS umgesetzt.
2. Filtrieren Trennung der Salze vom Wasser
3. Trocknen Etagentrockner ($\nearrow$ TCh 2.1.4.3.)
4. Glühen 800 °C, in Drehrohröfen
5. Aufarbeiten Abschrecken mit H_2O , Mahlen in Naßmühlen, Filtrieren und Trocknen

3.8. Technologie der Metallgewinnung

3.8.1. Allgemeines

Etg Einteilung der Metalle

Eisen (Fe);

Buntmetalle: Cu, Ni, Co, Pb, As, Sb, Bi, Sn, Zn, Cd, Hg;

Stahllegierungsmetalle: Mn, Cr, W, Mo, V;

Leichtmetalle: Al, Mg, Ti, Be;

Edelmetalle: Ag, Au, Platinmetalle;

Alkali- und Erdalkalimetalle: Li, Na, K, Ca, Sr, Ba;

Spurenmetalle: z. B. Ce, Zr.

Tabelle 3.36. Herstellung und Verwendung von Mineralfarben

Farbe	Korngröße in μ	Name	Formel	Gewinnung	Verwendung
Weiß		Kreide	CaCO_3	Abbau natürlicher Vorkommen	Bauindustrie
		Kaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		keramische Industrie (Porzellan), Bildhauerei
		Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	0,5 ... 1	Zinkweiß	ZnO	Verdampfen von Elektrolytzinn aus Retorten und Verbrennen der Dämpfe	Lacke, Puder, Schminken, Füllstoff für Gummi, Papier, Plaste
	0,4	Titanweiß	TiO_2	(¹ TCh 3.7.)	Anstrichfarben, Füllstoff
	0,5	Lithopone	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$	(¹ TCh 3.7.)	Anstrichfarben, Öl- und Leimfarben, Lacke
	1 ... 2,5	Bleiweiß	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	1. Auflösen von Pb-Platten in Essigsäure- CO_2 -Dämpfen 2. Lösen von PbO in Essigsäure und Füllen mit CO_2	Malerfarben, Anstrichfarben, Rostschutz, Farbmischungen
		Antimonoxid	Sb_2O_3	Verdampfen von Sb und Verbrennen der Dämpfe zu Sb_2O_3	Anstrichfarbe, Füllstoff
		Ocker	FeO(OH)	Abbau natürlicher Vorkommen	Malerfarben, Anstrichfarben,
		Chromgelb	PbCrO_4	Fällen von Bichromatlösung mit Pb^{++} -Ionen	Tapetendrucke, Einfärbungen von Papier und Kunststoffen
Gelb		Cadmiumgelb	CdS	Fällen von CdCl_2 -Lösung mit S^{2-} -Ionen	
		Goldschwefel	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_5$	Einwirken von H_2SO_4 auf SCHLIPPSCHES Salz	
		Musivgold	SnS_2	Erhitzen einer Mischung von Sn , Hg , NH_4Cl und S	

Tabelle 3.36. (Fortsetzung)

Farbe	Korn- größe in μ	Name	Formel	Gewinnung	Verwendung
Rot		Eisenrot	Fe_2O_3	natürliche Vorkommen, aus Eisenschrott	
		Mennige	Pb_3O_4	Erhitzen von PbO	
		Zinnober	HgS	natürliche Vorkommen	
Braun		Manganbraun	$\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3$	natürliche Vorkommen aus $\text{MnCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	
Grün		Chromgrün	$\text{PbCrO}_4 + \text{Berliner Blau}$	Mischen der Komponenten	
		Chromhydratgrün	$2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Reduktion von Dichromat	
		Schweinfurter Grün	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Fällen aus einer siedenden Lösung von CuSO_4 und Na_3AsO_3 mit Essigsäure	
Blau		Ultramarin	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$	Brennen von Kaolin, Quarz, Kohle und Na_2SO_4	
		Berliner Blau		($\uparrow$ ACh 235)	
		Kobaltblau	CoAl_2O_4		
Schwarz		Graphit, Ruß	C	($\uparrow$ TCh 3.5.2.)	Bleistifte, Füllstifte
Grau		Ruß + Weißpigmente		Mischen	

Gew Ablauf der Metallgewinnung
TV

Rohstoffgewinnung	bergmännischer Abbau der Erze [Metalle (gediegen) oder Metallverbindungen (vorwiegend Sulfide, Silicate, Oxide, Carbonate) mit Gangart (Silicat-, Ton- oder Kalkgestein)]
Aufbereitung der Erze	Anreicherung der metallhaltigen Komponenten und Absonderung der Gangart durch trocken-, naßmechanische oder magnetische Verfahren (↗ TCh 2.1.4.1. u. 2.1.4.2.)
Gewinnung der Metalle	↗ Tab. 3.37.
Raffinationsverfahren	Reinigung der Metalle von Verunreinigungen (↗ Tab. 3.38)

Tabelle 3.37. Verfahren der Metallgewinnung

Verfahren	Anwendungsbeispiel	Reaktor
Rösten		Schachtofen, Sinterapparat (↗ TCh 2.5.), Herdofen, Drehrohrföfen
<i>oxydierend</i>	Eisen-, Blei-, Kupfer-, Nickelsulfide zu den Oxiden und SO ₂	
<i>brennend</i>	Carbonate (z. B. MgCO ₃ , CaCO ₃) zu Oxiden und CO ₂	
<i>sulfatisierend</i>	Metallsulfide (z. B. CuS) zu Sulfaten	
<i>chlorierend</i>	Metalloxide (z. B. MgO, BeO, TiO ₂ , ZrO ₂) mit Cl ₂ und C zu Chloriden und CO	
Röstreaktion	teilweises Rösten von Sulfiden (z. B. CuS, PbS) zu Oxiden und Reaktion der Oxide mit den Restsulfiden zu Metall und SO ₂	
Reduktion	Reduktion von Metalloxiden mit Reduktionsmitteln zu Metallen: Eisen-, Zink-, Blei-, Kupfer-, Magnesiumoxide <i>mit C</i> Chrom-, Eisen-, Wolfram-, Titan-, Vanadin-, Molybdänoxide <i>mit Al</i> Titan-, Zirkon-, Beryllium-, Tantal-, Uranoxide <i>mit Mg, Na oder Ca</i> Magnesium-, Chromoxide <i>mit Si</i> Eisen-, Wolfram-, Molybdän-, Germaniumoxide <i>mit H₂</i> Eisen-, Zinkoxide <i>mit CO</i>	Gebläseschachtofen, Flammofen, Elektroöfen, Verblaseöfen, Drehrohröfen, Wassermantelöfen
Laugung	saures oder alkalisches Auslaugen der Erze	Rinnen, Becken, Tank
Zementierung	Ausfällen von Metallen aus ihren Salzlösungen durch Zusatz unedlerer Metalle	
Elektrolyse	kathodische Abscheidung von Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Sn, Cr, Ga aus einer entsprechenden wäßrigen Salzlösung	Elektrolysezelle
Schmelzflußelektrolyse	kathodische Abscheidung von Na, K, Li, Mg, Al, Ca, Ba, Sr, Ti, Zr, Be, U, Th, Ce aus einer Salzschnelze	Elektrolysewanne
Amalgambildung	Abscheidung von Zn oder Cd an Hg-Kathoden	

Tabelle 3.38. Raffinationsverfahren

Verfahren	Anwendungsbeispiel	Reaktor
Oxydieren	Oxydation und Entfernung von Si, C, Mn, P, S mit Luft (O ₂) oder Eisenerz zur Stahlerzeugung Entfernung von: Cu, Ni, Co, Sn, As, Sb, Zn, Bi <i>aus Pb</i> Pb, Ni, Co, S, Fe, As, Zn <i>aus Cu</i> Fe, As, Sb, Cu <i>aus Sn</i>	Konverter, SIEMENS-MARTIN-Ofen Konverter, Flammofen
HARRIS-Prozeß	Entfernung von As, Sb <i>aus Pb</i> durch Einwirkung einer Salpeterschmelze auf die Pb-Schmelze Entfernung von Hg, Alkalien und Erdalkalien <i>aus Al</i> Ca und Alkalien <i>aus Mg</i> durch Einwirkung einer Chloridschmelze auf die Al- bzw. Mg-Schmelzen	
Seigern	Entfernung von: Cu, Ag, Bi, Au <i>aus Pb</i> Pb, Fe <i>aus Zn</i> Fe, Cu, As, Sb <i>aus Sn</i>	
Ausfällen	Zusatz von Zn <i>zu Pb</i> Mg <i>zu Al</i> Zr <i>zu Mg</i> zur Bildung einer intermetallischen Phase	
Elektrolyse	Auflösen von Cu, Au, Ag, Ni- oder Pb-Anoden und kathodische Abscheidung der reinen Metalle	Elektrolysezelle
Destillation	Verdampfen von Zn, Mg, Cd, Hg oder Alkalien und Kondensation der reinen Metalle	

3.8.2. Eisen

Ap Magnetit (Fe₃O₄) mit 50 bis 70% Fe und kiesliger Gangart, Hämatit (Fe₂O₃) mit 35 bis 60% Fe und kiesliger oder toniger Gangart, Spateisenstein (FeCO₃) mit 25 bis 40% Fe und kiesliger oder kalkiger Gangart, Brauneisenstein (2 Fe₂O₃ · 3 H₂O) mit 25 bis 40% Fe, Eisenkies (FeS₂) mit 40 bis 60% Fe.

Ab 1. Zerkleinern, Klassieren (Sieben), Magnetscheiden oder naßmechanische Anreicherung;
2. Zerkleinern, Rösten oder Sintern, Magnetscheiden.

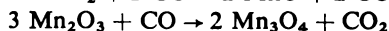
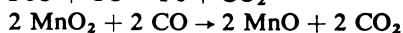
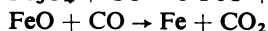
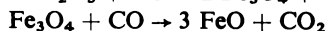
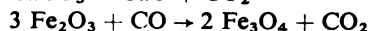
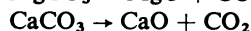
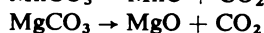
TV Hochofenbetrieb

Der Ofen besteht aus 70 bis 80 cm dicken Schamottewänden, die von eisernen Bändern umgeben sind. Von oben nach unten durchwandert ihn ein Gemisch aus Erz, Schrott, Koks und Zuschlägen (Dolomit oder Kalkstein, wenn die Gangart sauer ist; Tonschiefer oder Granit, wenn sie basisch ist). Koks wirkt als Reduktionsmittel, Lockerungsmittel und Legierungskomponente und zu $\frac{2}{3}$ als Heizstoff, wobei er von im Gegenstrom zu den Feststoffen geführtem heißem Wind verbrannt wird. Die dabei anfallenden heißen Gichtgase (CO + N₂) dienen zur Vorheizung des Windes in „Cowpern“. Die Gangart des Erzes bildet mit den Zuschlägen leichtschmelzende Schlacke, die auf dem spezifisch schwereren Roheisen schwimmt und von Zeit zu Zeit mit dem Roheisen abgestochen wird.

Reaktionsvorgänge

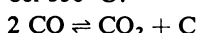
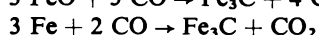
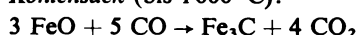
Verdampfen der Feuchtigkeit

Indirekte Reduktion, Carbonatspaltung

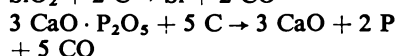
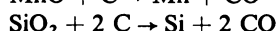
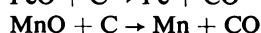
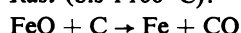
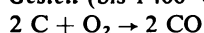
Gicht (bis 200 °C)*Schacht* (bis 900 °C):Einstellung des BOUDOUARD-
Gleichgewichtes

Aufkohlung des Eisens

bei 550 °C:

*Kohlensack* (bis 1000 °C):

Direkte Reduktion aller Oxide

Rast (bis 1100 °C):Verbrennung des C, Verflüssigung des
C-haltigen Eisens, Absetzen des Roh-
eisens und der Schlacke*Gestell* (bis 1400 °C):

Elektroofenbetrieb

Die Hitzeerzeugung erfolgt durch elektrische Beheizung. Wind ist dabei nicht erforderlich, und Koks wird nur $\frac{1}{3}$ von der beim Hochofen üblichen Menge (Reduktion) eingesetzt.

TV $\nearrow$ Tab. 3.39 ($\nearrow$ TCh 278).Vw *Schlacke*: Zementproduktion ($\nearrow$ TCh 3.6.1.), Bauindustrie;*Roh Eisen*: Stahlsorten, Gußeisen.**3.8.3. Stahlveredelnde Metalle**

Chrom

Ap Chromeisenstein ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), Rotbleierz (PbCrO_4).

TV 1. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung, die durch Umsetzung von Chromeisenstein, Soda und Kalk im Drehrohrofen mit Kohlenstaubfeuerung und anschließendes Auslaugen der Ofenprodukte mit Wasser zu gewinnen ist, wird elektrolysiert.

2. Reduktion von Ferrochrom mit Al oder von Chromeisenstein mit Kohle.

Vw Chromnickelstähle, Verchromungen.

Tabelle 3.39. Herstellungsverfahren und Verwendung von Eisen und Stahl

Bezeichnung	Verfahren	Verwendung
Gußeisen	Langsame Abkühlung von grauem Roheisen ($> 1,8\% \text{ C}$) ergibt Grauguß (abgeschiedener C), schnelle Abkühlung weißes Gußeisen.	Maschinenteile, Zylinder, Kolben, Kessel, Ventile, Hähne
Flußstahl	BESSEMER: Entkohlung von weißem Roheisen ($< 1,8\% \text{ C}$) durch Einblasen von Luft bei 1600°C (Si und Mn gleichzeitig oxydiert und verschlackt) THOMAS: Entkohlung bei hohen Temperaturen und Entfernung von P durch CaO-Zusatz $\rightarrow$ THOMAS-Schlacke SIEMENS-MARTIN: Stahlerzeugung aus Roheisen und Schrott durch Oxydation der Beimengungen bei 1800°C (Brennstoffe sind auf 800°C vorgewärmte Kokereigase) Beim BESSEMER- und THOMAS-Verfahren wird mit Ferromangan und Koks rückgeköhlt ($0,4\% \text{ C}$).	Bleche, Rohre, Formstähle, Stabstähle
Schweißstahl	Im Herdofen wird das durch Umrührhaken ständig gewendete Eisen mit oxydierenden Gasen entköhlt, wobei Eisen zu Klumpen zusammenschweißt.	
Elektrolyteisen	Die elektrolytische Reduktion von FeCl_2 -Lösungen erfolgt an mit As überzogenen Cu-Kathoden.	Elektromotoren, Transformatoren

Mangan

- Ap** Braunstein (MnO_2), Braunit (Mn_2O_3), Manganit [$\text{MnO}(\text{OH})$], Hausmannit (Mn_3O_4).
TV Aluminothermische Reduktion von Braunstein.
Vw Zusatz in Stahlföfen.

Vanadin

- Ap** Patronit (V_2S_3), Vanadinbleierz ($\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_3\text{PbCl}$).
TV Gewinnung bei der Verhüttung von Fe oder Cu, wobei es sich in der Schlacke anreichert.
Vw Herstellung harter Stähle: Panzer, Federn, Achsen.

Wolfram

- Ap** Wolframit (FeMnWO_4), Scheelit (CaWO_4).
TV Erzeugung von WO_3 durch Sodaaufschluß der Erze bei 850°C und Reduktion des Oxids mit C oder H_2 bei 1000 bis 1400°C .
Vw Werkzeugstähle, Glühfäden, Röntgenröhren, RFT-Röhren.

Molybdän

- Ap** Molybdänglanz (MoS_2), Gelbbleierz (PbMoO_4).

- TV** Rösten von MoS_2 bei 700°C zu MoO_3 und aluminothermischer Aufschluß oder Reduktion des Oxids mit H_2 bei 500 bis 1000°C .
- Vw** Legierungskomponente, Elektroindustrie.

3.8.4. Leichtmetalle

Aluminium

- Ap** Bauxit $[\text{AlO}(\text{OH})]$, Kryolith $(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$.
- Ab** **Bayer-Verfahren.** Geglühter Bauxit ist mit 42%iger NaOH bei 5 at in Autoklaven aufzuschließen. Das Eisenhydroxid wird unter Druck abfiltriert. Aus dem Filtrat (Natriumaluminat) fällt man durch „Impfen“ mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ das Aluminiumhydroxid, filtriert und führt die Restlauge nach Eindampfen wieder dem Autoklaven zu. Das Hydroxid wird zu wasserfreiem Al_2O_3 geglüht.
- TV** Die Schmelzflußelektrolyse von Al_2O_3 erfolgt in Elektrolysierwannen, die als Kathoden mit Kohle ausgestampfte Eisenkästen und als Anoden SÖDERBERG-Elektroden enthalten. Der Elektrolyt ist eine Schmelze von Kryolith, 10 bis 18% Al_2O_3 und etwas CaF_2 . Das Bad wird durch den Widerstand der Schmelze auf 950°C erhitzt. Das kathodisch abgeschiedene Al befindet sich unter der Schmelze und ist von Zeit zu Zeit abzustechen ($\varrho_{\text{Al}} = 2,34$; $\varrho_{\text{Schmelze}} = 2,15$).
- Vw** Legierungskomponente, Herstellung von Haushaltartikeln und Industrieanlagen, Elektroindustrie, Aluminothermie.

Magnesium

- Ap** Magnesit (MgCO_3) , Dolomit $(\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3)$, Carnallit $(\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$, Bischofit $(\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$.
- Ab** 1. Die Carbonate werden mit Kohle und Chlor in elektrisch beheizten Öfen zu MgCl_2 umgesetzt.
2. Die Entwässerung natürlicher Chloride erfolgt in Drehrohröfen.
- TV** Die Schmelzflußelektrolyse des MgCl_2 wird in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalichloriden bei 675 bis 725°C durchgeführt. Die Abscheidung des Mg erfolgt an Stahlkathoden.
- Vw** Blitzlicht, Apparaturen zur Fluorgewinnung, Legierungen, galvanische Elemente.

Titan

- Ap** Titandioxid (TiO_2) , Ilmenit (FeTiO_3) .
- Ab** Die Erze werden durch naßmechanische Verfahren konzentriert, die Konzentrate mit H_2SO_4 aufgeschlossen und anschließend mit KCl/HCl K_2TiCl_6 gefällt, das thermisch zu TiCl_4 und KCl zersetzt wird. Man kann auch TiO_2 bei 800°C in Schachtöfen chlorieren.
- TV** 1. **Kroll-Verfahren.** Eintropfen von TiCl_4 in Mg bei 750°C :
 $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow 2 \text{MgCl}_2 + \text{Ti}$
2. TiO_2 wird durch Aluminothermie reduziert.
3. Die Umsetzung von unreinem Ti mit J_2 -Dämpfen erfolgt bei 250°C , und die Zersetzung des TiJ_4 an 1500°C heißen Drähten liefert reines Ti.

3.8.5. Edelmetalle

Silber

- Ap** Silberglanz (Ag_2S), Fahlerz ($4 \text{AgS} \cdot \text{Sb}_2(\text{As}_2\text{S}_3)$), silberhaltige Pb- und Cu-Erze.
- TV** 1. „**Verbleiung**“. Sie erfolgt durch Zinkentsilberung des Werkbleis / TCh 282.
 2. „**Verkupferung**“. Das Silber wird im Anodenschlamm bei der Kupferraffination angesammelt.
 3. „**Cyanidlaugerei**“. Auflösung des Silbers mit NaCN-Lösung unter Luftzutritt zu $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ und anschließende Fällung mit Zn:

$$2 \text{NaAg}(\text{CN})_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 + 2 \text{Ag}$$
- Vw** Münzen, Apparatebau, Photographie, Juwelierarbeiten, medizinische Geräte, Glasspiegel.

Gold

- Ap** Berggold (3 bis 7 g/t Erz), Waschgold, Schrifterz (AuAgTe_4), Ag-, Pb- und Cu-Erze.
- TV** 1. „**Verbleiung**“ oder „**Verkupferung**“,
 2. „**Cyanidlaugerei**“ mit NaCN in Gegenwart von Luft und Fällung des Au mit Zn aus der $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ -Lösung,
 3. **Amalgamierung** und anschließende **Destillation** des Hg.
- Vw** Münzen, Juwelierarbeiten, Zahntechnik, Vergoldungen, Währungsreserven.

Platin

- Ap** Gediegen (5 g/t Erz), Sperrylith (PtAs_2), Cooperit (PtS) und Ni- oder Ni-Cu-Erze.
- TV** Das Erz wird in Königswasser zu H_2PtCl_6 gelöst, die Lösung eingedampft und mit HCl extrahiert. Aus dem Extrakt wird mit NH_4Cl (NH_4) $_2\text{PtCl}_6$ gefällt, das man glüht und im elektrischen Ofen zu kompaktem Metall schmilzt.
- Vw** Katalysatoren, Elektroden, Geräte, Zahntechnik, Juwelierarbeiten, Elektronik, Kernphysik.

3.8.6. Buntmetalle

Kupfer

- Ap** Rotkupfererz (Cu_2O), Kupferkies (CuFeS_2), Buntkupferkies (Cu_5FeS_4), Malachit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), Kupferglasur ($2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), Atacamit ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$), Kupferglanz (Cu_2S).
- Ab** Flotation, / TCh 2.1.4.1.
- TV** *Trockenes Verfahren*
- | | |
|--------------|--|
| 1. Vorrösten | Flammofen – Erschmelzen von Rohstein (40% Cu als $\text{Cu}_2\text{Sn} \cdot \text{FeS}$) |
| 2. Rösten | Flammofen – Erschmelzen von Konzentrationsstein (60 bis 70% Cu als Cu_2S) |

3. Reduzieren Schachtofen – Röstreaktion und Röstreduktion mit C ergibt Schwarzkupfer.
4. Raffinieren Flammofen – „Polen“ durch Zufügen von frischem Holz (Barrenkupfer 99- bis 99,9%ig)

Nasses Verfahren

- Laugen Lösen und Oxydieren der sulfidischen Erze zu CuSO_4 (Lösen mit H_2SO_4 -haltiger Lauge)
- Elektrolysieren Abscheiden des Cu an Cu-Kathoden
oder
- Zementieren Fällen des Cu durch Zugabe von Eisenschrott

Vw Elektrotechnik, Apparatebau, Fernmeldetechnik, Legierungen.

Nickel

Ap Pendlandit $[(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}]$ oft Cu-haltig], Garnierit $[(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, Rotnickelkies (Ni, As).

Ab Magnetscheidung / TCh 2.1.4.2., Flotation / TCh 2.1.4.1.

- TV** 1. Vorrösten Flammofen – Rohstein (40% Ni als Ni_2S), Fe in der Schlacke
2. Rösten Konverter – Konzentrationsstein (65% Ni als Ni_2S)
3. Rösten Konverter – Feinstein (75% Ni)
4. Totrösten Flammofen – NiO
5. Reduzieren Tiegelofen – Reduktion bei 1200 °C mit Holzkohle ergibt Rondell-Nickel (verwendet werden Preßlinge aus NiO, Dextrin und Holzkohlepulver).

BASF-Verfahren Die Umsetzung des Ni_2S mit CO bei 240 °C und 200 at ergibt $\text{Ni}(\text{CO})_4$, das bei 180 °C zersetzt werden kann (99,9% Ni).

Oxford-Verfahren Die Trennung erfolgt durch Na_2S -Zusatz in Ni_3S_2 (Boden) und $\text{Na}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ (Kopf), Weiterverarbeitung des Ni_3S_2 durch Totrösten, Reduktion.

Legieren Totrösten der Mischung und Reduktion mit Kohle führt zu Monelmetall (6% Ni, 28% Cu, 5% Fe).

Vw Legierungen, Katalysatoren (Fetthärtung, / TCh 4.2.5.2.), Galvanotechnik, Apparatebau.

Kobalt

Ap Kobaltglanz (CoAsS), Speisekobalt $[(\text{NiCo})\text{As}]$, Kobaltmanganerz $[(\text{Mn}, \text{Co})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ und Ni-, Cu-, Pb-Erze.

TV Die aufbereiteten Erze werden auf Stein oder Speise (As-haltige Erze) verschmolzen, geröstet und mit HCl behandelt (Laugen). Ni, Cu, Pb, As und Fe fällt man aus. Anschließend erfolgt die Elektrolyse der Lösung oder die Fällung des Kobaltoxidhydrates, das nach Trocknung mit Kohle reduziert wird.

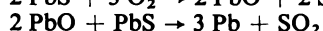
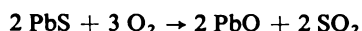
Vw Legierungen, CoO zur Porzellanmalerei und Glaserzeugung.

Blei

Ap Galenit (PbS).**Ab** Flotation (✓ TCh 2.1.4.1.) bis zu 70% Pb.

TV 1. Sinterrösten DWIGHT-LLOYD (✓ TCh 2.1.2.1.) – Abrösten des PbS zu PbO
 2. Reduktion Schachtofen – Die Reduktion mit Koks führt zu Werkblei und Schlacke (FeO, CaO, SiO₂), die das Zn aufnimmt oder bei sehr Cu-haltigen Erzen einen Pb-Cu-Stein ergibt, der geröstet und auf Cu verarbeitet wird.

oder Röstreaktion 60- bis 70%ige Erze werden in einem Prozeß zu Herdofenblei umgesetzt:



3. Raffination

3.1. Seigern und Schwefeln führt zur Entfernung von Cu und Fe als Kupferschlicker.

3.2. Oxydation Durch Oxydation in Flammöfen werden Sn, As, Sb entfernt.

HARRIS-Verfahren Durch NaOH-NaCl-NaNO₃-Schmelze sind Sn, As, Sb zu verschlacken.

3.3. PARKES-Verfahren Entsilberung erfolgt durch Einrühren von Zn in die 480 °C heiße Bleischmelze. An der Oberfläche scheidet sich ein Schlamm von Ag-Zn-Mischkristallen ab, der auf „Güldisch-Silber“ aufgearbeitet wird, während das darunter befindliche Werkblei nach den 3 Verfahren zu Weich- und Feinblei raffiniert werden kann.

Vw Legierungen, Kabelmäntel, Elektroden, Bleifarben, Akkus, Apparatebau.

Zinn

Ap Zinnstein (SnO₂).**Ab** Naßmechanische und magnetische Aufarbeitung auf 37 bis 75% Sn.

TV Die Reduktion von SnO₂ verläuft bei 1000 °C mit Kohle im Flammofen, und die Raffination des Sn erfolgt durch Seigern und Polen oder chlorierendes Rösten des Erzes bei 800 °C, wobei SnCl₂ abdestilliert, das nach der Kondensation in H₂O gelöst und anschließend elektrolysiert wird.

Vw Weißblech, Stanniol, Legierungen, Verzinnen.

Zink

Ap Zinkblende (ZnS), Galmei (Zn₂SiO₄ · H₂O).**Ab** Naßmechanische Aufarbeitung und Flotation bis zu 60% Zn.

TV 1. Rösten RT: 900 °C
 DWIGHT-LLOYD- (✓ TCh 2.1.2.1.) oder Herdöfen:
 $\text{ZnS} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$

2. Reduzieren, Destillieren In stehenden Muffeln werden Briketts (aus ZnO, Pech, Koks und Sulfitablauge; vorher bei 900 °C erzeugt) bei 1100 °C umgesetzt, und das entstehende Zn destilliert ab (als Nebenprodukt destilliert vorher Cd ab).

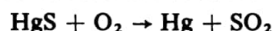
3. Umschmelzen In Flammöfen erfolgt Entfernung von Fe und Pb:
Hüttenzink (98% Zn)

4. Destillieren Abtrennung von Pb, Fe, Cd, Sn-, Cu-Resten:
Feinzink (99,9%)
- oder 1. Laugen ZnO löst sich in H_2SO_4 (5 g/l) zu ZnSO_4 .
2. Reinigen Zusatz von Fe fällt As und Sb. MnO_2 -Zugabe ergibt $\text{Fe}(\text{OH})_3$, das durch ZnO gefällt wird. Durch Zusatz von Zn werden Cu, Co und Ni entfernt.
3. Elektrolysieren Zn wird an Al-Kathoden in diaphragmalosen Zellen abgeschieden.

Quecksilber

Ap Zinnober (HgS).

TV Reduktion mit Luft in Schacht- oder Drehrohröfen:



Die Kondensation der Dämpfe erfolgt in mit H_2O gefüllten Kühlrohren und die Raffination durch Destillation.

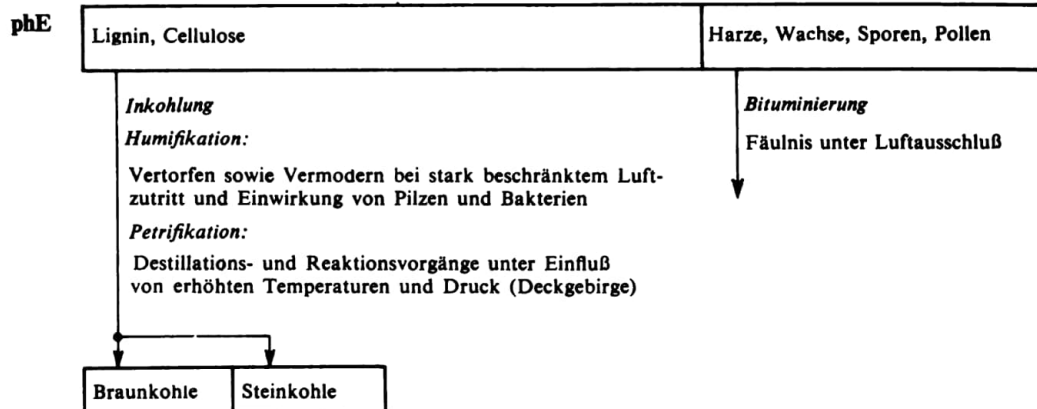
Vw Hg-Lampen, Hg-Pumpen, Elektrolysezellen (/ TCh 3.5.8.), Thermometer, Barometer, Amalgammetallurgie, Zinnober als Farbe.

4. Organisch-technische Chemie

4.1. Aufarbeitungstechnologie natürlicher Brennstoffe

4.1.1. Kohle

4.1.1.1. Allgemeines



Übersicht 4.1. Kohlebildungsprozesse

Tabelle 4.1. Kohlearten und ihre Zusammensetzung

Kohleart	Zusammensetzung in % flüchtige Bestandteile	H ₂ O	C	H	Heizwert H_u in cal	Flamme
Steinkohle	40					
Flammkohle	40	2...3	75...80	5,8...6	bis 7850	} lang matt
Gasflammkohle	28...35	3...4	80...85	5,6...5,8	7850...8100	
Gaskohle	19...28	3...5	85...87,5	5,0...5,6	8100...8350	
Fettkohle	10...14	3...5	87,5...89,5	4,5...5,0	8350...8450	leuchtend
Magerkohle	10...18	3...5	89,5...91,5	3,75...4,5	8450	} kurz, nicht leuchtend
Eßkohle	10	3...5				
Anthrazit		5	91,5	3,75	8430	
Braunkohlen:						
Weichbraunkohle	50...55	bis 60	25...30	2	2500	
Hartbraunkohle (Mattbraunkohle, Glanzbraunkohle, Pechbraunkohle)	45...50	bis 25	bis 35	2,5	bis 5000	

- Gew** Steinkohle → Tiefbau → Ablösen: Preßlufthammer, Kohlenhobel, Spezialsprengstoffe
(> 100 m Tiefe)
Transport: Schüttelrutschen, Kettenförderer, Förderwagen, Seil-
aufzug
- Braunkohle → Tagebau → 1. Bagger und Förderbrücken
(< 100 m Tiefe) 2. Kabelbagger

Steinkohle

- Ab** Unverbrennbare Mineralstoffe werden zur Erhöhung des Heizwertes durch Klassieren (Sieben, Stromklassieren), Sortieren (Sinkscheiden) und Flotieren abgeschieden.
- Zerkleinern Walzenstachelbrecher (↗ Tab. 4.2)
- Klassieren (↗ TCh 2.1.4.1.)
- Sortieren (↗ TCh 2.1.4.1.)
- Filtrieren (↗ TCh 2.1.4.1.)
Trennung vom Wasser (Zellen-, Trommel-, Scheibendrehfilter)
- Trocknen (↗ TCh 2.1.4.3.)
Entfernung der Restfeuchtigkeit (Röhren- oder Trommeltrockner)

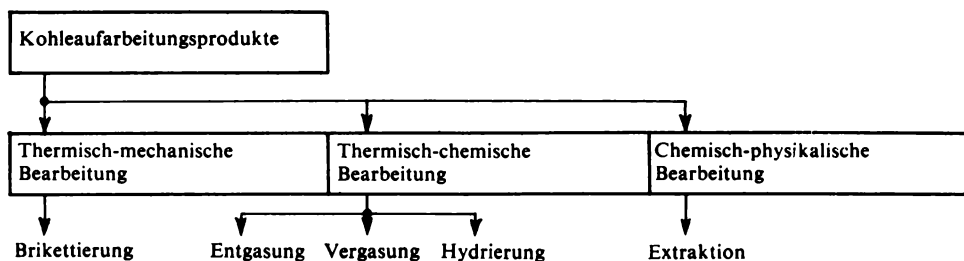
Braunkohle

Keine Naßaufbereitung, nur Zerkleinern (Stachelwalzenbrecher), Trocknen und Sieben zu Korngrößeklassen.

Bezeichnung	Korngröße in mm
Stückkohle	bis 80
Nußkohle I	50...80
II	30...50
III	18...30
IV	10...18
V	6...10
Feinkohle	< 6
Kohlenstaub	< 0,2

Tabelle 4.2. Handelsübliche Kohlsorten

4.1.1.2. Kohleveredlung



Übersicht 4.2. Kohleveredlungsverfahren

| Brikettierung

TV Feinkohlen oder Kohlegrieß (Nuß V) werden mit 1 bis 2 % Pech oder 5 bis 6 % Sulfitcellulose-ablaugen (s. TCh 4.2.1.2) in Dampfknetern bei höheren Temperaturen plastifiziert und in Pressen (s. TCh 2.1.4.1.) bei einem Druck von 500 kg cm^{-2} brikettiert.

Die Brikettierung ohne Bindemittel erfolgt bei 250°C und 1500 bis 2000 kg cm^{-2} .

Braunkohlen (bis 6 mm Korngröße) werden auf 15 % Wassergehalt (Dampfteller- oder Röhrentrockner) getrocknet und bei 2000 bis 3000 kg cm^{-2} gepreßt. Nur bei der Herstellung von Schwelbriketts wird etwas Teer als Bindemittel zugesetzt.

phE Steinkohlenbriketts

Aschegehalt 3 %

Wassergehalt bis 2 %

$H_u = 7500$ bis 8400 kcal m^{-3}

Braunkohlenbriketts:

Aschegehalt bis 10 %

Wassergehalt bis 15 %

$H_u = 4800$ bis 5200 kcal m^{-3}

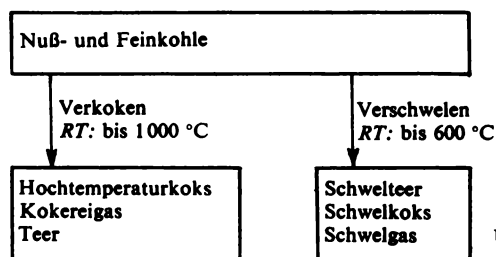
Vw Brennstoff für Hausbrand, Kesselfeuerungen; Rohstoff zur Entgasung.

Entgasung der Kohle

Th Die Wärmebehandlung unter Luftabschluß („trockene Destillation“) führt zur pyrogenen Zersetzung der Kohle unter Gas-, Flüssigkeits- und Koksbildung (↗ Tab. 4.3).

Tabelle 4.3. Vorgänge bei der Entgasung

<i>T</i> in °C	Vorgang
100	Abgabe von Feuchtigkeit und Konstitutionswasser
270...300	Abgabe von CO, CO ₂
bis 450	Zersetzung und Teerbildung
> 500	Crackung des Rohteers, Abgabe von H ₂ , Bildung ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe
bis 600	Ende der Teerbildung – Schwelkokszone
600...800	Mitteltemperaturkokszone – Zersetzungsreaktionen, weitere Gasbildung
800...1000	Hochtemperaturkokszone



Übersicht 4.3. Kohleentgasungsverfahren

Verkoken

TV RT: bis 1000 °C (Brennkammertemperatur: 1200 bis 1400 °C, Regenerativkammertemperatur: bis 1000 °C)

In Kammeröfen wird die Kohle unter Luftabschluß durch Wärmeübertragung von den hocherhitzten Kammerwänden (Heizflächen) zersetzt. Zwischen 2 Kammeröfen befindet sich jeweils eine Brennkammer, deren Wände sich durch die Verbrennung von Gicht-, Generator- oder Eigengas mit vorgewärmter Luft aufheizen und die die Wärme auf die Kammerwände übertragen. Die flüchtigen Bestandteile werden aus der Kohle ausgetrieben, durch Brennkammern geleitet (zum Vorwärmen der Kammern), anschließend zum Heizen von Regenerativkammern verwendet, in denen die Verbrennungsluft vorgewärmt wird, und schließlich aufgearbeitet.

Apparaturen

„Regenerativkoksofen“: 20 bis 60 Kokskammern (Fassungsvermögen: 15 bis 25 t Kohle) mit dazwischen liegenden Brennkammern und darunter liegenden Regenerativkammern.

Silicamaterial: 98 % Quarz, 2 % Kalkstein.

Abhitzekoksofen: Verwendung der gesamten Destillationsprodukte zur Beheizung der Kokskammern.

Aufarbeitung und Gewinnung der Haupt- und Nebenprodukte der Verkokung

Koksgewinnung

TV 1. Entleeren der Kokskammern

mit Ausdrückstempeln an der Stirnseite der Kammern

2. Ablöschen

Wasserberieselung

3. Sieben, Verladen

Koks**phE** Zusammensetzung, bezogen auf die aschefreie Substanz:

C	97%
H	0,4%
O	0,6%
S	1%
N	1%

Aschegehalt: 5% (gefordert werden < 10%)

Porenraum: 50% des Volumens

Druckfestigkeit: 100 kg/cm²**Teergewinnung****TV** 1. Abführen der 800 °C heißen Gase

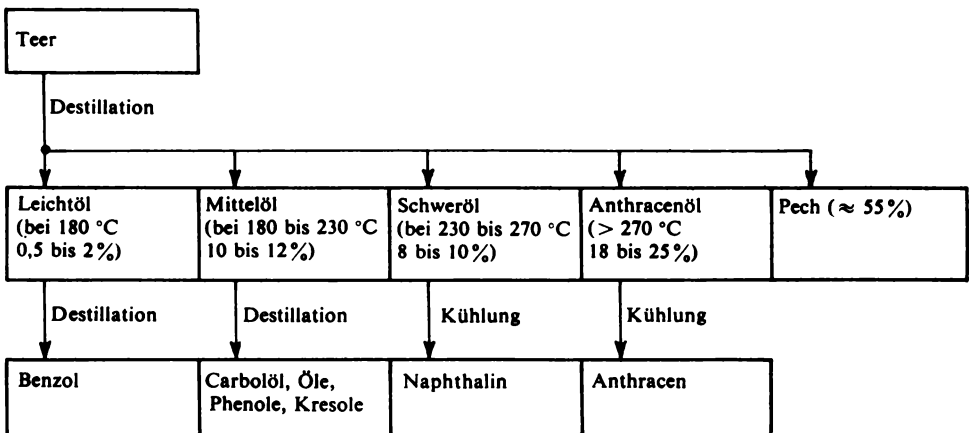
2. Abkühlen auf 150 °C

Wasserberieselung in Gaskühlern
→ Rohteer

3. Abkühlen auf 25 °C

Röhrenkühler, Zentrifugalwäscher
→ Restteer, Teerwasser

4. Trennung bei 80 °C

Scheidebehälter
→ Wasser + NH₃, Teer**Ab**

Übersicht 4.4. Teeraufbereitung

Ammoniakgewinnung**TV** Direkte GewinnungDie heißen Gase werden in verd. H₂SO₄
geleitet: NH₃ als (NH₄)₂SO₄.(NH₄)₂SO₄, NH₃-Wasser**Indirekte Gewinnung**Auswaschen des NH₃ mit H₂O in Waschtürmen (5 bis 10 l H₂O/100 m³ Gas), Abtreiben mit Dampf oder Kalkmilch, Bindung an H₂SO₄ oder Verdichten zu NH₃-Wasser

Aromatengewinnung

TV Sie erfolgt durch Gaswäsche (↗ Tab. 4.4).

Tabelle 4.4. Absorptionsverfahren zur Aromatengewinnung

Absorption	Verfahrens- bedingung	Absorbierter Stoff	Abtrennung	Apparat	Endkonzentration im Gas in g m ⁻³
Mittelöl Gasöl Spindelöl	normal	Benzol Phenol Pyridin	destillativ destillativ	Horden-, Feld-, Dreh-, Intoswäscher	1,5...3
Tetralin A-Kohle	Druck	Benzol Benzol	destillativ mit Dampf	Benzolkonverter	0,3
Anthracenöl	25...35 °C	Naphthalin	destillativ	Turmwäscher	0,02

Gasreinigung

TV Es werden S und CN' durch trockene und nasse Verfahren entfernt (↗ Tab. 4.5). Die Gas-trocknung wird durch Abkühlen oder mit Hilfe von CaCl₂ durchgeführt.

Tabelle 4.5. Trockene und nasse Gasreinigungsverfahren zur S- und CN'-Entfernung

Verfahrensbezeichnung	Reinigungsmittel	Gewonnener Stoff	Apparat
Eisenhydroxid-Verfahren	Raseneisenerz Luxmasse	Berliner Blau Extraktion von S, Rösten zu SO ₂	Kastenreiniger
A-Kohle-Verfahren	A-Kohle	Schwefel	Filterkessel
Katasulf-Verfahren	katalytische H ₂ S- und HCN-Oxydation (350...400 °C) Auswaschen mit Sulfitlauge	Sulfit, (NH ₄) ₂ SO ₄	Kontaktöfen Feldwäscher, Waschturm
THYLOX-Verfahren	Ammoniumsulf- arseniatlösung	Schwefel	Hordenwäscher
Polythionat-Verfahren	Ammoniumpoly- thionatlösung	Schwefel, (NH ₄) ₂ SO ₄	Rührbottich
Neues Verfahren der Gesell- schaft für Kohletechnik	sodaalkalische Eisen- oxidaufschlammung	(NH ₄) ₂ SO ₃ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , (NH ₄) ₂ SO ₄	Hordenwäscher
Alkazid-Verfahren	Ammoniumcarbonat- oder Phenolatlösung	H ₂ S, HCN	Turmwäscher
SEABORD-Verfahren	2...3 %ige Na ₂ CO ₃ - Lösung	H ₂ S, HCN	Turmwäscher
Pottasche-Druckverfahren	K ₂ CO ₃	H ₂ S	
NH₃-Verfahren	NH ₃ -Wasser	H ₂ S	Turmwäscher

Gasgewinnung

Das gereinigte Gas fängt man in Gasometern auf.

pHE Tabelle 4.6. Kokereigaszusammensetzung

Bestandteil in %			Kp. in °C		
			Bestandteil in %		
			Kp. in °C		
CO ₂	2,5	— 78,5	CO	7,0	—191,0
C ₂ H ₄	2,0	—102,0	N ₂	12,0	—195,8
CH ₄	23,0	—161,4	H ₂	53,0	—252,8
O ₂	0,5	—183,0			

Vw Koks: Brennstoff für Haushalt und Industrie, Werkstoff;

Rohstoff für

Vergasung (↗ TCh 4.1.1.2.), Carbid-synthese (↗ TCh 3.5.3.), CaC₂ → Acetylen (↗ TCh 4.4.3.1.), Kalkstickstoff (↗ TCh 3.5.3.) bzw. organische Synthesen (↗ TCh 3.5.3.);

Reduktionsmittel für

Hochofenprozeß (↗ TCh 3.8.2.), Metallurgie (↗ TCh 3.8.).

Teer: Hydrierung (↗ TCh 4.1.1.2.); organische Synthesen, z. B. Farbstoffe (↗ TCh 4.6.5.), Riechstoffe (↗ TCh 4.6.2.), Sprengstoffe (↗ TCh 4.6.3.), Arzneimittel (↗ TCh 4.6.1.).

Destillationsprodukte: Benzol (↗ TCh 4.5.1.), Naphthalin (↗ TCh 4.5.4.), Anthracen (↗ TCh 4.5.5.), Phenole (↗ TCh 4.5.1.).

NH₃, (NH₄)₂SO₄: ↗ TCh 3.5.3.

S, H₂S: ↗ TCh 3.5.6.

Kokereigas: Heizgas, Treibgas, Äthylen, ↗ TCh 4.4.4.1.

| Schwelung

Steinkohlenschwelung

TV Tabelle 4.7. Steinkohlenschwelverfahren

Verfahren	Ofentyp	Leistung in tato	Produkt in %	Zusammensetzung in %	
Heizflächenschwelung	Retortenofen		<i>Schwelkoks</i> 70...80	Asche	5...10
				C	88...92
				H	2...4
				O, N	2...7,5
	Kammerofen	6...15	<i>Teer</i> bis 10	S	1,5
			<i>Gas</i> 7...8	Pech	30
	Drehrohrofen	bis 600	staubiger, nicht abrieb- fester Koks	Teeröl	65
Spülgasschwelung	LURGI-Ofen	20...25	<i>Koks</i> 70...80		
			<i>Schwelgas</i>		
	Schachtofen		<i>Teer</i> bis 10	Pech	50
				Teeröl	40

Braunkohlenschwelung

TV Heizflächenschwelung*RT: 600 °C*

Die Kohle rieselt zwischen einem äußeren feststehenden Heizmantel und einem inneren sich drehenden Heizrohr (mit Strahlungskörper) als Rieselschicht abwärts und verschwelt. Im Heizrohr wird ein Heizgas-Luft-Gemisch abgebrannt. Heiße Verbrennungsgase durchströmen das Heizrohr sowie den Heizmantel und heizen die Wände (Heizflächen) des dazwischenliegenden Rieselschachtes. Die flüchtigen Schwelprodukte werden aus dem Rieselschacht seitlich abgezogen und wie bei der Spülgasschwelung aufgearbeitet, Koks fällt am Boden an.

*Borsig-Geißen-Ofen*Leistung: 30 td⁻¹

Höhe: ≈ 12 m

Weite: ≈ 1,5 m

Spülgasschwelung

Aus der Braunkohle werden durch Spülung mit 600 °C heißen Gasen zahlreiche Bestandteile ausgetrieben.

Lurgi-Schwelofen

Der LURGI-Schwelofen besteht aus 2 getrennten Heizzonen, der Trocken- und der Schwelzone, und einer Kühlzone für den Koks im unteren Teil.

Leistung: 300 bis 400 td⁻¹

Höhe: 18 m

Weite: 7 m

- | | |
|-------------------------|--|
| 1. Kohletransport | Kohlebriketts werden mittels Transportband und Beschickungseinrichtung zum Kohlebunker, der sich am oberen Ende der Trockenzone befindet, gefördert. |
| 2. Kohletrocknung | In der Trockenzone trocknen die Briketts mit Hilfe eines Heizgaskreislaufes auf 0 bis 1 % Wassergehalt. |
| 3. Trockenkohlebewegung | Die getrocknete Kohle rutscht durch rechteckige Schächte (Trockenschläuche) in die Schwelzone. |
| 4. Schwelung | Sie erfolgt bei 600 bis 700 °C durch einen Kreisgasstrom. |
| 5. Schwelgasgewinnung | Die flüchtigen Produkte werden im oberen Teil der Schwelzone mit einem Exhaustor abgezogen. |
| 6. Koksgewinnung | Der Koks wird im unteren Teil des Ofens von kaltem Gas, das sich dabei aufheizt, abgekühlt und ausgetragen. |

| Aufarbeitung und Gewinnung der Haupt- und Nebenprodukte der Braunkohlenschwelung

Koksgewinnung

- TV**
- | | |
|---------------------|-------------------------------------|
| 1. Vorkühlung | Kokskühlzone im Ofen 100 bis 200 °C |
| 2. Austragen | |
| 3. Löschen (Wasser) | Koks |

Koksarten: Grudekoks, Brikokoks, Brikettkoks, Brikozit, Hartkoks.

phE Zusammensetzung

Asche	15 bis 25 %
C	85 bis 91 %
H	3 bis 4 %
O	3 bis 12 %
S	1,4 bis 2,4 %

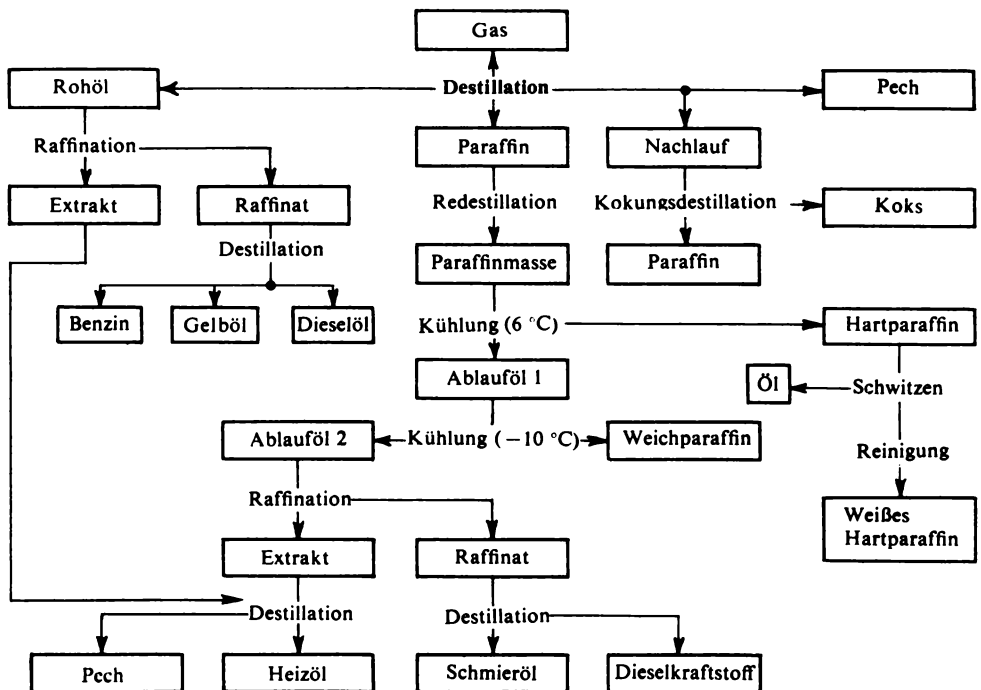
 $H_o = \text{bis } 7800 \text{ kcal m}^{-3}$
 $H_u = 6000 \text{ bis } 7000 \text{ kcal m}^{-3}$

Die Verbrennung verläuft mit gleichmäßiger Flamme ohne Rauchentwicklung.

Teergewinnung

TV Der Teer wird mit Hilfe des Teerwäschers und durch *EGR* (↗ TCh 2.1.4.2.) gewonnen.

Ab Die Teeraufarbeitung erfolgt durch **Destillation** (↗ Übers. 4.5), **Extraktion** (↗ Tab. 4.8) und **Hydrierung** (ohne Aufarbeitung, ↗ TCh 4.1.1.2.).



Übersicht 4.5. Teeraufbereitung durch Destillation

Mittelölgewinnung

TV Röhrenkühler (↗ TCh 2.4.3.)

Mittelöl
Siedefraktion 200 bis 330 °C

Tabelle 4.8. Teeraufarbeitung durch Extraktion

Lösungsmittel	Extrakt	Raffinat	Apparat
Säure – Lauge	Pyridinbasen, Kreosote, Harze	helle Öle	
96%iger Alkohol	Kreosote, Harze, Asphaltstoffe	Öle	Wäscher
Flüssiges SO ₂ oder SO ₂ -Benzol-Gemisch	Aromaten, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, O—S—N-Verbindungen	Paraffine	Turmwäscher
Metasolvan (Benzin-Methanol)	Phenole	Neutralöle	5-Stufen-Extraktor

Leichtölgewinnung

Feldwäscher (/ TCh 2.1.1.2.)

Leichtöl: gesättigte und ungesättigte KW, Phenole, Schwefel- und Stickstoffverbindungen

Schwelwasser

(/ Tab. 4.9)

Das Schwelwasser muß gereinigt werden (/ Tab. 4.10), bevor es dem Vorfluter zugeführt wird.

phE Tabelle 4.9. Schwelwasserzusammensetzung

Verfahren	Zusammensetzung in g/l		
	NH ₃	Phenol	Fettsäuren
LURGI-Verfahren	3,5...7,0	8...15	8...18,5
BORSIG-GEISSEN-Verfahren	3,4	6,3	17,4

TV Tabelle 4.10. Verfahren zur Schwelwasserreinigung

Reinigungsverfahren	Reinigungsmittel	Enthaltener Stoff	Apparat
Biologisches Verfahren (z. B. auch P-Verfahren)	bakterienreiche Abwässer mit N- und P-Zusatz sowie guter Belüftung	Phenole (bakteriell abgebaut)	Tropfkörpertürme und flache Becken
Chemisches Verfahren	Trikesylphosphat	Phenole	2-Stufen-Extraktoren mit Mischpumpen und Absitzbehältern
Phenosolvan-Verfahren	Gemisch aliphatischer Ester, z. B. Butylacetat und höhere aliphatische Alkohole mit $\rho = 0,88$ $K_p = 110 \dots 130^\circ \text{C}$	Phenole	3-Stufen-Extraktoren mit anschließender Trennung durch Destillation
Adsorptionsverfahren	kohlenstoffhaltiger Staub	Restkreosote, Fettsäuren	
WEV (WEISS-ELSTER-Verfahren)	80...90%iges (Cl ₂ · HOCl)		Füllkörpertürme

NH₃-, S₂, Benzol-Gewinnung

Sprühwäscher (↗ TCh 2.1.1.2.)

H₂S-Reinigung (↗ Tab. 4.5)

Benzolwäsche (↗ Tab. 4.4)

Trocknung und Tiefkühlung

CO-Entfernung (↗ Tab. 4.14)

NH₃ (indirekte Gewinnung)

H₂S → S

Benzol

Schwelgasgewinnung

Speicherung

Schwelgas (↗ Tab. 4.11)

phE Tabelle 4.11. Schwelgaszusammensetzung

Verfahren	Zusammensetzung in Vol.-%			CO	H ₂	KW	N ₂	H _u in kcal m ⁻³
	CO ₂ + H ₂ O	C _m H _n	O ₂					
Lurgi-Verfahren	19	0,8	0,3	12	11	≈ 11,5	45	1720
Borsig-Geissen-Verfahren	20...24	≈ 5	0,5	14...15	6...8	28...30	24...25	4500...5000

Vw **Koks:** Brennstoff für Dampfkesselfeuerung (↗ TCh 2.4.1.) und Grudeöfen; Rohstoff zur Vergasung (↗ TCh 4.1.1.2.), Reduktionsmittel in der Metallurgie (↗ TCh 3.8.); Werkstoff für Filterkohle, Entfärbungspulver, Adsorptionsmittel (A-Kohle);

Teer als Ausgangsprodukt für: Paraffinmasse zur Herstellung von Kerzen, Schmierfetten, Asphalt, Paraffinöl, Waschmitteln (↗ TCh 4.4.9.); Benzin, Diesel, Putzöl, Traktorenöl (Gelböl), Schmieröl; Hydrierung (↗ TCh 4.1.1.2.);

Mittelöl: Waschöl, Diesel, Hydrierung (↗ TCh 4.1.1.2.);

Leichtöl: Vergaserkraftstoff;

NH₃: ↗ TCh 3.4.3.;

S und Verbindungen: ↗ TCh 3.5.6.;

Benzol: ↗ TCh 4.5.1.;

Schwelgas: Betrieb von Gasmotoren, Heizzwecke.

| Kohlevergasung

Th Die Vergasungsreaktionen verlaufen je nach Verfahren nach folgenden Gleichungen:

1. C + 1/2 O₂ (N₂) ⇌ CO (N₂)

2. C + O₂ ⇌ CO₂

3. C + CO₂ ⇌ 2 CO

4. C + H₂O ⇌ CO + H₂

5. C + 2 H₂ ⇌ CH₄

6. CO + H₂O ⇌ CO₂ + H₂

7. 3 C + O₂ + 2 H₂O ⇌ CO₂ + 2 CO + 2 H₂

8. 3 1/2 C + O₂ + 2 H₂O ⇌ 1/2 CO₂ + 3 CO + 2 H₂

ΔH = -29,0 kcal

ΔH = -96,7

ΔH = +38,7

ΔH = +28,7

ΔH = -21,7

ΔH = -10,1

ΔH = -39,4

ΔH = -20,0

druckunabhängig

druckunabhängig

druckabhängig

druckabhängig

druckabhängig

druckunabhängig

druckabhängig

druckabhängig

$$\text{Vergasungswirkungsgrad in \%} = \frac{\text{Gasvolumen} \cdot H_{u(\text{Gas})}}{\text{Brennstoffmenge} \cdot H_{u(\text{Brennstoff})}} 100$$

Leistung der Vergaser (Generatoren) $\hat{=}$ Durchsatz in $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$

Generatorgas

TV Die Vergasung nach Gl. 1 (2 und 3) mit Luft ergibt ein Gas folgender Zusammensetzung:

CO: 25 bis 30 %
 CO₂: 5 bis 8 %
 H₂: 13 bis 16 %
 N₂: 50 %
 CH₄: geringer Anteil

$$H_0 = 1200 \text{ bis } 1600 \text{ kcal m}^{-3}$$

Apparaturen

Planrostgenerator (für minderwertige Brennstoffe) $L = 60 \text{ bis } 90 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1} \hat{=} 75 \%$

Drehrostgenerator $L = 100 \text{ bis } 200 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1} \hat{=} 75 \text{ bis } 80 \%$

Abstichgenerator $L = \text{bis } 1000 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1} \hat{=} 70 \text{ bis } 80 \%$

Generator mit Schweleinbauten $L = 1000 \text{ bis } 1200 \text{ kg m}^{-2} \text{h}^{-1} \hat{=} 78 \%$

Vw *Heißgas* (entstaubt): Heizzwecke;

Kaltgas (entstaubt, entteert, entölt, gekühlt): Heizzwecke.

Wassergas

TV **Periodische Vergasung:** Sie erfolgt mit abwechselndem „Heißblasen“ durch Luft (Gl. 1, 2, 3) und „Gasen“ durch Wasserdampf (Gl. 4) in Festrost- oder Drehrostgeneratoren.

Gaszusammensetzung

CO: 40 %
 CO₂: 2 bis 4 %
 H₂: 50 bis 55 %
 N₂: 3 bis 7 %

$$H_0 = 2500 \text{ bis } 2800 \text{ kcal m}^{-3}$$

Kontinuierliche Vergasung mit Luft und Wasserdampf (↗ Tab. 4.12): Es wird nach Gl. 1, 2, 3, 4 ein Gas folgender Zusammensetzung erzeugt:

CO bis 40 %
 CO₂ 2 bis 20 %
 H₂ bis 40 %
 CH₄ bis 12 %

Die zur Wasserdampfsplaltung erforderlichen hohen Temperaturen werden durch heiße Wälzgase, Außenbeheizung oder teilweise Verbrennung des Brennstoffs im Reaktionsraum erhalten.

Tabelle 4.12. Verfahren zur kontinuierlichen Vergasung mit Luft und Wasserdampf [Ri 64 u. 65]

Verfahrensbezeichnung	Generator	Beheizungs- methode	Brennstoffschüttung Korngröße in mm
DIDIER-BUBIAG- Verfahren	Vergasungskammern (vertikal) zu großen Batterien vereinigt mit dazwischenliegenden Heizflächen	Außen- beheizung	ruhende Schicht 8 ... 50
PINTSCH-HILDEBRANDT- KOPPERS-Verfahren	Drehrostgenerator mit Unterbau aus 4 Generatoren	Wälzgas- beheizung	ruhende Schicht 8 ... 50
WINTERSHALL-SCHMAL- FELD-Verfahren	Staubgenerator und Regeneratoren		Flugstaubwolke bis 1
Drehrostgenerator- Verfahren	Drehrostgenerator	teilweise Verbrennung	ruhende Schicht 10 ... 50
Abstichgenerator- Verfahren	Schacht ohne Rost, Schlackeabstich flüssig, Gaseinführung oberhalb der Schlackezone		
WINKLER-Generator- Verfahren	Schachtgenerator mit Planrost, Vergasungsmiteinführung durch Düsen unter- und oberhalb der Brennstoffschicht		Wirbelschicht bis 8

Kontinuierliche Vergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf (↗ Tab. 4.13): Sie verläuft nach Gl. 7.

Tabelle 4.13. Verfahren zur kontinuierlichen Vergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf

Verfahrensbezeichnung	Generator	Korngröße in mm	Wassergaszusammen- setzung in %
Wirbelschichtverfahren	WINKLER-Generator (↗ Tab. 4.12)	0,5 ... 2	CO ₂ 18 ... 22 CO 27 ... 36 H ₂ 38 ... 44
Flugstaubverfahren	Hauptvergasungskammer mit schrägen gasdurchlässigen Zwischenböden, Nachreaktionskammer		CO ₂ 15 ... 19 CO 35 ... 42 H ₂ 42 ... 45
Festbettverfahren	Abstichgenerator (↗ Tab. 4.12)		CO ₂ 7 CO 61 H ₂ 31

Vw Heizzwecke, CO-Synthesen (↗ TCh 4.4.1.2.), Konvertierung (↗ Hydriergas).

Druckgas

- TV Vergasung bei erhöhtem Druck (bis 20 at):** Sie fördert die CH_4 - und CO_2 -Bildung (Gl. 5, 7, 8). Der O_2 -Bedarf ist geringer (Thermochromie). Das Wasser wird verdampft, in Dampferhitzern auf 450°C erhitzt (Druckerhöhung bis 20 at) und mit 95%igem O_2 von unten in die Brennstoffschicht (trockene Braunkohle, Schwelkoks eines Drehrostgenerators eingeblasen). Diese Drehrostgeneratoren mit ausgemauertem Doppelmantel (Druckwasserfüllung) liefern täglich 45000 m^3 Gas der folgenden Zusammensetzung (bei 20 at):

CH_4	22%
CO	22%
H_2	50%

- Vw Stadtgas, Synthesegas.**

Hydrier gas (konvertiertes Wassergas)

- TV RT:** 400°C
K: Al_2O_3 oder mit Cr_2O_3 aktiviertes Eisenoxid

Nach der Entschwefelung (↗ Tab. 4.5) wird das Kohlenmonoxid des Wassergases mit Wasserdampf (Überschuß) an Katalysatoren nach Gl. 5 umgesetzt (Restgehalt 1%) und anschließend das Kohlendioxid entfernt (↗ Tab. 4.14).

Tabelle 4.14. Verfahren zur Gasreinigung

Verunreinigung	Reinigungsmethode und -mittel	Apparat Verfahrensbedingung	Endkonzentration in %
CO_2	Druckwasserwäsche	Turmwäscher mit Einbauten 10...12 at	2...7
CO	Tetramin-Kupfer(I)-Lösung	Füllkörperturm 300 at	0,01
CO	Nickelkontakt, Eisenoxidkontakt + H_2O-Dampf	Hydrierung zu CH_3OH an Ni-Kontakten bei 180°C	< 0,01
H_2S	(↗ Tab. 4.5)	(↗ Tab. 4.5)	
Staub	Naßreinigung	Gaswäscher (Feld-, THEISEN-, STRÖDER-Wäscher)	
Staub	Trockenreinigung	Zyklon, Prallkammern, EGR	
H_2S CO CO_2 HCN NH_3	Rectisol-Verfahren (Methanolwäsche bei -70°C)	Absorption im Waschturm bei 20 at und Entgasung im Ent- spannungsturm	vollständige Entfer- nung von H_2S , HCN , NH_3 , Kohlenwasser- stoffen, H_2O ; weitgehende Entfer- nung von CO_2 , organischen Säuren, Harzen

Apparaturen

„Umwandler“ – zylindrische Türme, die im oberen Teil auf Siebböden den Katalysator und im unteren Wärmeaustauscher enthalten.

- Vw Ammoniaksynthese** (↗ TCh 3.4.3.), **Methanolsynthese** (↗ TCh 4.4.1.2.), **Isobutylölsynthese** (↗ TCh 4.4.1.2.), **Hydrierung von Kohle, Teer, Erdöl** (↗ TCh 4.1.1.2.); **Fetthärtung** (↗ TCh 4.2.5.2.); **HCl-Synthese** (↗ TCh 3.3.7.), **Reduktionsmittel in der Metallurgie** (↗ TCh 3.8.).

Hydrierung von Kohle, Teer, Erdöl

Def Th Kohle, Ölschiefer, Asphaltgestein, Erdöl oder deren Extraktions- und Destillationsprodukte werden durch Wasserstoff oder H_2 -enthaltende, reduzierend wirkende Gase unter Druck bei Gegenwart von Katalysatoren zu Treibstoffen, Leuchtölen, Schmierölen, Heizölen und Paraffin umgesetzt.

Wesentlichste Prozesse

Spaltung	Spaltung der KW-Ketten unter Bildung kurzketziger Verbindungen (Verringerung der Molmasse), Decarboxylierung (CO_2 -Abspaltung), Dehydratisierung (H_2O -Abspaltung)
Hydrierung	Wasserstoffanlagerung bei der Spaltung (Reihenfolge des H_2 -Verbrauchs: Kohle > Teer > Erdöl) Sehr viel H_2 wird bei der Überführung in gasförmige Produkte verbraucht und soll vermieden werden.
Raffination	Überführung von O, S, N in die Wasserstoffverbindungen H_2O , H_2S , NH_3 sowie der ungesättigten KW in gesättigte

TV ↗ Tab. 4.15 (↗ TCh 298).

Apparaturen

Vorwärmer	Regeneratoren (Gleichstromwärmeaustauscher), Haarnadel-Vorheizer (In haarnadelförmigen Röhren fließt das Rohprodukt und wird von heißen Wälzgasen vorgeheizt.)
Hydrieröfen	schlanke zylindrische Hohlkörper (Länge: bis 18 m, $\varnothing$: 80 bis 120 cm) aus ineinandergreifenden Stahlbändern
Heißabstreifer	Etwa 10 m lange Hochdruckbehälter, in denen das aus den Hydrieröfen kommende Produkt in Schlamm und flüchtige Bestandteile getrennt wird, Produkteinführung in der Mitte.
Kaltabstreifer	Hochdruckrohre (Länge: 6 m, $\varnothing$: 1 m), in denen Gas und Flüssigkeit getrennt werden.

Vw *Benzin*: Treibstoff (Fahrzeuge, Flugzeuge), Lösungsmittel;
Diesel: Treibstoff (Fahrzeuge, Lokomotiven, Schiffe).

4.1.1.3. Kohleextraktion

TV Verfahren der Kohleextraktion ↗ Tab. 4.16.

Tabelle 4.16. Kohleextraktionsverfahren

Ausgangsstoff	Extraktionsmittel	Raffinat	Extrakt	Verwendung	Apparat
Bitumenreiche Braunkohle	Benzol-Alkohol (10 %)-Mischung	Restkohle	Montanwachs	Bohnermassen, Schuhcreme, Beizen	Soxhlet, stufenweise
Braunkohlen, jüngere Steinkohlen	Tetralin-Naphthalin-Phenol-Gemisch	Asche, Restkohle	Extraktkohle	Dieselmotortreibstoff, hochklopfeste Benzine nach Hydrierung	Autoklaven (400 °C, 200...400 at)

Tabelle 4.15. Hydrierverfahren

Verfahren	Einsatzprodukt	Prozessführung	p in at	T in °C	Katalysator	Produkt
HTH-Verfahren (Hochtemperaturhydrierung)	Erdölrückstände, Teer, Pech, (Kohle)	Sumpffphase	300 (bis 700 für Steinkohle)	480...500	Fe_3O_3 (Luxmasse), suspendiert	Schlamm, Gas, Mittelöl
	Mittelöl der Sumpffphase, Ölfractionen	Gasphase a) Raffination b) Benzinierung	200 200	300	Al_2O_3 , WS_2 , NiS (fest angeordnet) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, WS_2 , Fe_3O_3 fest	O-, N-, S-frei Benzin
HTH-Kombiverfahren	Erdöl, Ölfractionen	Sumpff- und Gasphase ohne Raffination; Kondensation hintereinander	200	400...500		Benzin
TTH-Verfahren (Tieftemperaturhydrierung)	Schmieröle, filtrierte Teere	Ofen I } Reaktion Ofen II } der S- und } O-Verbindungen Ofen III } Hydrierung wie TTH	300	280...340 340...360 360...375	WS_2 auf Al_2O_3 oder WS_2/NiS auf Al_2O_3 fest angeordnet	bis 50% Diesel, Schmieröl, Hart- und Weichparaffin, wenig Benzin
MTH-Verfahren (Mitteltemperaturhydrierung)	Schmieröl, Heizöl, filtrierte Teere		300	letzter Ofen bis 405	wie TTH	bis 45% Benzin, bis 50% Diesel
Katalytische Druckraffination (Hydrofining, Unifining)	Benzine, Diesel, Schmieröle	ähnlich der Gasphasenhydrierung oder wie TTH	10...70	250...400	Mo und Co auf Tonerde	S-, N-, O-frei, verbesserte Farb- und Lagerbeständigkeit, Erhöhung der CZ und Bleimempfindlichkeit
Hydrocracking (Isocracking, Lomax, Isomax)	Heizöle, Rückstandsöle	1. Stufe: Raffination und Hydrierung 2. Stufe: Spaltung und Hydrierung wie Sumpffphase mit H_2 und Mittelölzusatz	50...150	200...400	Wolfram- und Molybdänoxide oder -sulfide Fe, Co, Ni, Pb auf Aluminiumsilicaten, Wirbelkontakt	Benzin, Diesel
VARGA-BIRTLER	Asphalt		50	430	Fe_3O_3 auf Grudekoks	Diesel

4.1.2. Erdgas

4.1.2.1. Allgemeines

Ent ↗ Erdöl (↗ TCh 4.1.3.).

phE Tabelle 4.17. Erdgaszusammensetzung

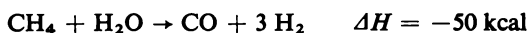
Erdgas	Bestandteile in Methan	Vol.-% höhere Kohlen- wasserstoffe	CO ₂	N ₂	H ₂ S
Trockenes Gas	bis 84	bis 25	gering	bis 15	bis 12
Nasses Gas	30...40	bis 60	gering	bis 15	bis 12
Gas aus der Erd- öldestillation	5	bis 75	gering	bis 15	bis 12

Gew Lagerstätten in porösen Speichergesteinen, allein oder mit Erdöl (Gaskuppe)
 Bohrung (↗ TCh 4.1.3.1.)
 Transport Nach Abscheidung der Flüssiggase (> C₃) wird durch Kompression oder Sorptionsverfahren das Gas mittels Pipelines transportiert. Geplant sind auch Großtanker, in denen hochkomprimiertes Gas befördert werden soll.

4.1.2.2. Synthesegas aus Methan

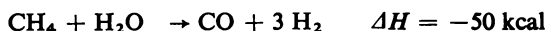
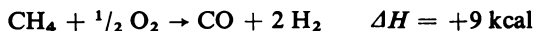
TV Indirekte Beheizung

Umsetzung von Methan und H₂O-Dampf an hochoverhitzten Flächen (Regeneratoren, Cowper) bei 1400 °C zu CO und H₂:



Direkte Beheizung

Umsetzung eines Gemisches aus Methan, Sauerstoff und Wasserdampf bei 750 °C an Ni-Tonerdezement-Kontakten mit Teilverbrennung und Spaltung:



Vw Wassergas, ↗ TCh 4.1.1.2.

4.1.2.3. Chemische Veredlung von Methan

(↗ TCh 4.4.2.2.)

4.1.3. Erdöl

4.1.3.1. Allgemeines

Ent	Wasserorganismen	fermentative oder enzymatische Vorgänge
	Faulschlamm (Sapropel)	Destillationsprozesse und katalytische Umwandlungen (z. B. unter Beteiligung von Aluminiumsilicaten)
	Urbitumen	Polynaphthene, Olefine bei 200 °C und 500 bis 1000 at
	Naphthenöle	
	Naphthen-Methan-Öle	
	Paraffinöle	

pHE *Stoffzusammensetzung:* n- und i-Paraffine, Olefine, Diolefine, Acetylene, Polymethylene (Naphthene), Terpene, Aromaten, Sauerstoffverbindungen (Phenole, Naphthensäuren), Stickstoffverbindungen (Pyridine, Picoline, Chinoline), Schwefelverbindungen (Mercaptane, Sulfine, Thiophen und Abkömmlinge).

Unterscheidung nach vorherrschenden Gruppenkohlenwasserstoffen:

paraffinbasisch, z. B. Pennsylvania;

naphthenbasisch, z. B. UdSSR, Nahost, Indonesien, Kalifornien;

gemischtbasisch, z. B. Irak, Iran, SR Rumänien, BRD.

ρ (je nach Zusammensetzung) = 0,7 bis 1 g cm⁻³

$H_u = 9500$ bis 11500 kcal kg⁻¹

Rohe Öle sind grünbraun bis schwarz.

Elementarzusammensetzung:

C	80 bis 88 %
H	10 bis 14 %
O	0,1 bis 7 %
N	0 bis 1,2 %
S	0,01 bis 5 %

Gew	Lager	nach Wanderung aus den Entstehungsgebieten Sammlung in den Sattelnukernen von Antiklinen [Ri 75]
	Suche	Seismografik, Gravimetrie, Magnetometrie [Ri 76]
	Bohrung	Seilschlagbohren, Drehbohren (Rotary-Verfahren), Turbinenbohren [Ri 77] Der Ölfluß zum Bohrloch erfolgt primär durch Ölexpansionsdruck, Gasdruck, Wasserdruck, Schwerkraft oder sekundär durch Einblasen von Abgasen, Luft oder Einpumpen von Wasser.
	Transport	Pipelines oder Tankschiffe (Tanker)
	Vorreinigung	/ Tab. 4.18.

Ab Tabelle 4.18. Verfahren zur Vorreinigung von Roherdöl

Verunreinigung	Reinigungsverfahren	Apparat, Reinigungsmittel
Methan Äthan Propan	Entgasen	Separatoren, Erwärmen auf 100 °C mit Dampf
H ₂ O	Entwässern	Trockenmittel (Al ₂ O ₃ , Äthylen-glykol)
Salze	Entsalzen [OR 890]	Sedimentation im Abhitzebehälter Zentrifugieren unter Zusatz von Desmulgatoren

4.1.3.2. Destillation**Th** Grundlagen ↗ TCh 2.1.4.3. und PCh.**TV** Die Trennung des Rohöls erfolgt in „Fraktionierkolonnen“, die je nach den vorliegenden Trennungsanforderungen unterschiedlich angeordnet sind [Ri 89]. Meistens wird in „Zweiturmanlagen“ gearbeitet.*Apparate*

Röhrenerhitzer. Kammern aus feuerfestem Schamotte mit Strahlungs- und Konvektionsraum, die von einem Rohrstrang (Länge: 500 bis 2000 m, Ø: 5 bis 10 cm) durchzogen werden. Durch Verbrennen von zerstäubtem Öl, Kohlenstaub oder Gas wird das durch den Rohrstrang fließende Öl auf 350 °C erhitzt.

Fraktionierkolonnen. Stahlblechtürme mit Böden (↗ TCh 2.1.4.3.), bei denen das erhitzte Öl etwa in der Mitte der Kolonne eintritt (Abtriebs- und Verstärkungsteil). Die Durchgangsgeschwindigkeit der Dämpfe beträgt 0,3 bis 0,6 m s⁻¹.

Ausdämpfungskolonnen. Kleine Glockenbodenkolonnen, in die von bestimmten Böden der Fraktionierkolonne das Produkt zur weiteren Zerlegung bzw. Reinigung eingeführt wird. Von unten strömt Dampf ein, um die niedrigsiedenden Anteile abzutreiben und in die Fraktionierkolonne zurückzuführen.

Vakuumdestillationskolonnen. Stahltürme mit wenigen Siebplatten (Aufrechterhaltung des Vakuums), in die das auf ≈ 420 °C erhitzte (Röhrenerhitzer) Sumpfsprodukt der Normaldruckanlage gelangt und schonend in mehrere Ölfractionen getrennt wird. Die Erzeugung des Vakuums erfolgt durch Niederschlagen aller kondensierbaren Dämpfe in „barometrischen Kondensern“ oder mit Dampfstrahlpumpen (↗ Tab. 4.19).

Vw ↗ Tab. 4.19 (↗ TCh 302).**4.1.3.3. Cracken**

Def Th Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (Erdöldestillationsfraktionen oder -rückstände, Braunkohlenteer, Ölschiefer) werden bei höheren Temperaturen (400 bis 600 °C) mit oder ohne Katalysatoren in kurzkettige niedriger siedende Bruchstücke aufgespalten, oder es erfolgt Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe in Ruß (↗ TCh 3.5.2.), Olefine (↗ TCh 4.4.4.1., 4.4.6.1., 4.4.8.1.) oder Acetylen (↗ TCh 4.4.3.1.).

Tabelle 4.19. Destillationsprodukte des Erdöls und ihre Verwendung

Destillationsverfahren	Fraktion T in °C	Produkt	Verwendung
Normaldruckdestillation (straight run)	bis 60	Petroläther	
	35 ... 150	Benzin	Flugzeugbenzin
	35 ... 200	Benzin	Fahrzeugbenzin
	100 ... 150	Benzin	Waschmittel, Extraktionsmittel
	150 ... 200	Benzin	Lacklösungsmittel
	200 ... 250	Petroleum	Leuchtöl
	230 ... 350	Dieselöl	Treibstoff (Fahrzeuge, Schiffe, Lokomotiven)
	300 ... 350 > 350	schwere Öle Rückstand	Heizöle Schmieröle zur Vakuumdestillation oder zum Cracken
Vakuumdestillation (Ausgangsstoff: Rückstand der Normaldruckdestillation)	je nach Vakuum	Spindelöl	Cracken
	verschiedene	schweres Gasöl	Schmierstoffindustrie
	Siedebereiche	Maschinenöl Zylinderöl Paraffin	
		Asphalt	Waschmittel, Kerzen Straßenbau
Überdruckdestillation (6 ... 10 at) 1. Stabilisierung der Benzine bzw. des Rohöls 2. zur Fraktionierung von Erdgasen		Gemisch bis C_6	zur Fraktionierung der Erdgase, Heizgase
		$C_3 \dots C_6$	Flaschengas, Heizgas, Crackgas
Extrahierende Destillation	Zusatz eines Extraktionsmittels zu den Kopfprodukten	bestimmte Aromaten	

Thermisches Cracken

Def Das radikalische Cracken verläuft über die Bildung von Radikalen ($\nearrow$ OCh).

Th Primärprozesse

Spaltung der C—C-Bindung: Für Kohlenwasserstoffe vergleichbarer Molekülgröße steigt die thermische Stabilität nach der in Tab. 4.20 gegebenen Reihenfolge an. Mit steigender Temperatur wandert die Bruchstelle zum Kettenende.

Spaltung der C—H-Bindung (Dehydrierung): $\nearrow$ Tab. 4.21.

Sekundärprozesse $\nearrow$ Tab. 4.22.

TV Die thermischen Crackverfahren können in der **Flüssigphase** ($\nearrow$ Tab. 4.23) oder in der **Gasphase** (bei 4 bis 7 at und 600 °C ergeben sich hochklopfeste Benzine) durchgeführt werden.

Tabelle 4.20. Thermische Stabilität der C—C-Bindung einiger Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoff*)	Spaltbeispiel
Paraffine (langkettige < kurzkettige)	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_5H_{12}$ (Paraffine) + C_5H_{10} (Olefine)
Olefine, Diolefine	$C_5H_{10} \rightarrow CH_4 + C_4H_8$ (Diolefine)
Seitenketten (Naphthene, Aromaten)	 $\rightarrow$  + C_3H_6 (Olefine)
Naphthenring	 $\rightarrow$ C_6H_{12} (Olefine)
Aromatenring	meist stabil, kondensieren unter Teer- und Koksbildung

*) Die thermische Stabilität nimmt in der Reihenfolge Paraffine $\rightarrow$ Aromatenring ab.

Kohlenwasserstoff	Spaltbeispiel	Tabelle 4.21. Thermische Stabilität der C—H-Bindung einiger Kohlenwasserstoffe
Paraffine	$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{12} + H_2$	
Olefine	$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$	
Naphthene	$C_{10}H_{18} \rightarrow C_{10}H_{16} + 3 H_2$	

Tabelle 4.22. Sekundärprozesse bei thermischen Crackreaktionen

Prozeß	Beispiel
Polymerisation	$C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$
Isomerisierung	Penten $\rightarrow$ Isopenten
Aromatisierung	Dehydrierung von 6-Ringen, Polymerisation und Ringschluß von C_2H_4 oder C_2H_2
Kondensation	Zusammenschluß von Aromaten bis zur Koks- und Graphitbildung

Tabelle 4.23. Thermische Crackverfahren in der Flüssigphase

Bezeichnung	Reaktionsbedingungen		Apparat	Produkt
	p in at	T in °C		
Tube- und Tank-prozeß	50...80 Flüssigphase Spaltzeit: 15 min	450...490	Röhrenerhitzer (Tube), Reaktionskammer (Tank); nach 15 min erfolgt Entspannung in Entspannungskammer.	68...70 % Benzin
WINKLER-KOCH-Verfahren	40...60 Flüssigphase	480	Röhrenerhitzer und Kolonne für normale Destillation; die Crackung schwersiedender Anteile wird im 2. Röhrenerhitzer unter Druck durchgeführt und die Entspannung sowie Trennung in der 2. Destillationskolonne.	Benzin, Heizöl
DUBBS-Verfahren [OR 898]	10...25 Flüssigphase	420...450	Röhrenerhitzer, Reaktionskammer, Entspannungskammer, 2. Röhrenerhitzer (Koksofen), Reaktionskammer (Kokskammer), Destillationskolonne	Gas, Koks, 10...50 % Benzin

Katalytisches Cracken (s. Tab. 3.24)

Def Das ionische Cracken verläuft über die Bildung von Carbonium-Ionen (s. OCh).

Th *Reihenfolge der Stabilität:* Olefine < Aromatenseitenketten < Naphthene < Paraffine < unsubstituierte Aromaten.
Das Cracken erfolgt bei 375 bis 500 °C an Katalysatoren. Es ergibt weniger Olefine und verhältnismäßig viel C₃- sowie C₄-Verbindungen.
Katalysatoren: natürliche und künstliche Gemische aus SiO₂ und Al₂O₃ sowie Spezialkatalysatoren auf Aluminium- und Magnesiumsilicatbasis mit Metallen oder Metalloxiden (Wirksamkeit 6 bis 8 Monate). Der abgeschiedene Kohlenstoff wird im Luftstrom verglüht. Wichtig ist das Porenvolumen.

TV Tabelle 4.24. Katalytische Crackverfahren

Bezeichnung	Katalysatoranordnung	Apparat	Produkt in Vol.-%
HOUDRY-Verfahren	<i>Festbett</i> Die Pillen sind fest auf den Heizrohren angeordnet (430...480 °C).	Röhrenerhitzer, Teerabscheider; mehrere Reaktoren, die 10 bis 20 min cracken und 10 bis 20 min regeneriert werden. <i>Heizung:</i> KNO ₃ /NaNO ₃ -Schmelze in Heizrohren	Benzine 50 Heizöl 40
TCC-Verfahren (Thermoform-Catalytic-Cracking)	<i>Fließbett</i> Das Katalysatorenpulver ist im abwärtsgerichteten Öldampfstrom fein verteilt (450...500 °C).	Röhrenerhitzer, Teerabscheider, Reaktor (direkt über Regenerator, Ausbrennen des Kontakts mit Luft), Förderbehälter (pneumatische Förderung im Reaktor)	Benzin 45...65
Fluid-Catalytic-Cracking	<i>Wirbelbett</i> Die Katalysatorteilchen (70 µ) werden im aufwärtsgerichteten Dampfstrom in der Schwebe gehalten (470...530 °C).	[Ri 102]	Benzin 40...50 (OZ bis 80)

4.1.3.4. Raffinationsverfahren

Th Die chemische und physikalische Behandlung von Erdöl- und Teerdestillaten bzw. der daraus erhaltenen Produkte soll zur Verbesserung der Stoffe hinsichtlich ihres Geruchs, der Farb- und Lagerbeständigkeit, des Kälteverhaltens und der chemischen Indifferenz sowie der Gewinnung ganz bestimmter Stoffe dienen (s. Tab. 4.25).

TV Tabelle 4.25. Raffinationsverfahren

Verfahren	Raffinationsmittel	Technologie	Verwendung
Entparaffinierung	Auskristallisieren	Abkühlen auf 0 °C, Abtrennung der festen Paraffine in Filterpressen oder durch Benzinextraktion	Schmieröl und Benzin: Stockpunktverbesserung
	Harnstoff	Bildung kristallisierter Einschlusverbindungen	Öle: OZ- und CZ-Verbesserung

Tabelle 4.25. (Fortsetzung)

Verfahren	Raffinationsmittel	Technologie	Verwendung
Entasphaltierung	flüssiges Propan	Extraktion bei 50 bis 80 °C mit flüssigem Propan bis 15 at, als Raffinat Asphalte	Schmieröl: Verbesserung der Farbbeständigkeit, Stabilität, Verkokungsneigung
Säureraffination	rauchende Schwefelsäure	Entfernung von Gumbildnern durch Polymerisation ungesättigter Anteile, Bildung saurer Schwefelsäureester	sämtliche rohe Erdölfraktionen
Laugeraffination	Natronlauge, Soda-lösung, Ammoniak	Entfernung von Phenolen und Naphthensäuren	
Adsorption	Bleicherde, Kieselgel, A-Kohle	Entfernung hochmolekularer verfärbender Verunreinigungen	
Extraktion	flüssiges Schwefeldioxid (EDELANU-Verfahren)	Entfernung von Aromaten und Olefinen in Extraktionstürmen bei -10 °C unter Druck	Petroleum, Benzin, Schmieröle, Diesel-Reinigung
	Furfurol	Entfernung von Aromaten und Harzen durch Extraktion bei 50...140 °C	Schmieröle: Verbesserung der Farbe, Verkokungsneigung, Alterungsbeständigkeit, CZ
	Phenole	Entfernung von Olefinen, Aromaten, Asphalten und Harzen bei 50 °C	
	Nitrobenzol	Entfernung von Naphthen bei 0...50 °C	
Entschwefelung	alkalische Natriumplumbit-lösung, Hypochlorit, Cu(I)-chlorid	Überführung der Mercaptane in Disulfide	
	NaOH-Methanol, Äthanolamin	Extraktion der Mercaptane	
	katalytische Druckhydrierung	(/ Tab. 4.15)	

4.1.3.5. Reformingverfahren

TV / Tab. 4.26 (/ TCh 306).

4.1.3.6. Wichtige Erdölverarbeitungsprodukte

Vw / Tab. 4.27 (/ TCh 307).

4.1.4. Thermische Verarbeitung von Holz, Torf, Ölschiefer

Holz

phE	Cellulose	≈ 40 %
	Hemicellulose	20 bis 35 %
	Lignin	20 bis 40 %
	Harze	2 bis 12 %
	Fette, Wachse, Farbstoffe	
	Aufbau der Substanzen	/ OCh 348.

Tabelle 4.26. Reformingverfahren

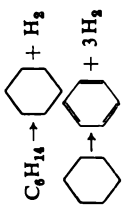
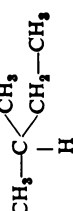
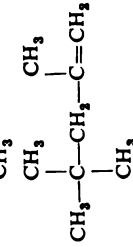
Verfahren	Einsatzprodukt	Reaktion	Prozeßbedingungen p in at T in °C	Katalysator	Produkt
Dehydrierung	Alkane	$C_n H_{2n+2} \rightarrow C_n H_{2n} + H_2$	0,7...4 50	Cr_2O_3 auf Al_2O_3	Olefine
Cyclisierung, Aromatisierung DHD	Hydrier-, Crack- und Destillatbenzine	$C_8H_{14} \rightarrow$ 	70 mit 20...40 H_2	MoO_3 auf Tonerde	Aromaten, klopffeste Benzine
Hydroforming Platforming Catforming Hyperforming			7...20 H_2 540	Pt-Kontakt, fest Co, Cr, Mo (Wanderbett) Co, Cr, Mo (Wirbelbett)	
Isomerisierung	n-Alkane (Butan, Pentan, Hexan)	Zum Beispiel: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow$ 	10...40 100 350...450	HCl-aktiviertes $AlCl_3$ Pt/Al_2O_3	Isoalkane
Alkylierung	Alkene + Isoalkene oder Aromaten	i-Butan + Propylen $\rightarrow$ iso-Hepten	0...35	H_2SO_4 oder HF flüssig	hochoctanige Benzine
Polymerisation	olefinhaltige Produkte (z. B. Crackprodukte); meist C_3, C_4	$2 CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)}$ 	bis 100 bis 200	H_2SO_4 H_3PO_4 auf Trägern	hochoctanige Benzine

Tabelle 4.27. Erdölverarbeitungsprodukte und ihre Verwendung, Prüfmethode sowie Verfahren zur Verbesserung der Produkte

Produkt	Verwendung	Gütekriterium, Prüfmethode	Verfahren zur Verbesserung
Benzin	Kraftstoff für Fahr- und Flugzeuge, Antriebsmaschinen; Lösungsmittel, Extraktionsmittel	Dampfdruck (nach REID, TGL 0-51 754) Harzgehalt (Abdampftest, TGL 0-51 753) Lagerbeständigkeit (Bombentest Din 51 780) Säurezahl (Titration) Schwefelgehalt Octanzahl (OZ), Maß für die Klopfestigkeit: in genormten Prüfmotoren wird vorliegendes Benzin mit Testgemischen aus Isooctan (OZ = 100) und n-Heptan (OZ = 0) verglichen.	Druckdestillation Schwefelsäureraffination, Laugenwäsche, Bleicherdebehandlung katalytische Druckhydrierung (↗ Tab. 4.15) Reformingverfahren (↗ Tab. 4.27) Zusätze: Antiklopfmittel – TÄE Carbonyle
Petroleum	Leuchtzwecke	Flammpunkt Viskosität (HÖPPLER oder UBBELOHDE) Aromaten-, Schwefel- und Naphthensäuregehalt Lager-, Geruchs- und Farbbeständigkeit	Schwefelsäureraffination, Extraktion (EDELEANU, ↗ Tab. 4.25)
Kerosin	Düsentreibstoff	Stockpunkt (TGL 0-51 583) Viskosität Dichte Aromatengehalt	Reingewinnung mit Harnstoff (↗ Tab. 4.25)
Dieselmotorenkraftstoff	Kraftstoff für Lokomotiven, Schiffe, Fahrzeuge	BPA (Beginn der Paraffinausscheidung, DIN 51 772) Verkokungsneigung (CONRADSON-Test, TGL 0-51 551) Schwefelsäuregehalt Cetanzahl (CZ)-Maß für die Zündwilligkeit: In genormten Prüfmotoren wird der Kraftstoff mit Gemischen aus n-Cetan (CZ = 100) und Methylnaphthalin (CZ = 0) verglichen.	Schwefelsäureraffination, Extraktion, Entparaffinieren (Harnstoff, Tiefkühlung)
Schmieröl	Turbinenöl, Trafoöl, Lageröl, Maschinenöl, Motorenöl	VT (Viskositäts-Temperatur-Verhalten, TGL 17 748), UBBELOHDE-WALTHER-Diagramm: Ordinate $\lg \lg n$, Abszisse $\lg T$ Stockpunkt Verkokungsneigung Alterungsbeständigkeit	Schwefelsäureraffination und Bleicherdenachbehandlung, Extraktion (↗ TCh 2.1.4.3.) Entparaffinierung Entasphaltierung Zugabe von Additiven [OR 914]

Tabelle 4.27. (Fortsetzung)

Produkt	Verwendung	Gütekriterium, Prüfmethode	Verfahren zur Verbesserung
Heizöl	Feuerungen, Haushalt, Schiffe, Turbinen	Viskosität Stockpunkt Kokstest Flammpunkt Heizwert	gelegentlich bei Spezialver- wendung Zusatz von Additivs (Mg-Zn-Si-Verbindungen)

TV Holzverkohlungsverfahren / Tab. 4.28.

Tabelle 4.28. Verfahren zur Holzverkohlung

Verfahren	Beheizung	Verfahrensweise	Technologie
Meiler	teilweise Ver- brennung	diskontinuierlich	Holzstapel mit Schacht, flüchtige Produkte gehen verloren.
Retorten	Wandbeheizung	diskontinuierlich	Mit Holz beladener Wagen wird in der Retorte beheizt.
	Wälzgasbeheizung	kontinuierlich	100 m lange Retorte mit verschiedenen Kammern wird von den mit Holz beladenen Wagen durchwandert, Heizgas im Gegen- strom.

Ab Aufarbeitung der Produkte

	Holzkohle	34,7 %
1. Kühlen	Wasser	27 %
2. Kühlen	Teer	9,2 %
	↓	
	Destillation: Kresole, Xylenole, Guajakole, Heizöle	
3. Kalkmilchzusatz	Grünkalk	
	↓	
	Extraktion: Kalk, Lösung → Destillation: Aceton, Essigsäure (5,7 %)	
4. Kühlen	Holzgeist (Methanol)	2,4 %
	Gas	2,1 %

Vw Holzkohle: Adsorptionsmittel, Entfärbemittel;
Teeraufarbeitungsprodukte: Kresole, Xylenole, Aceton (/ TCh 4.4.3.2.), Essigsäure (/ TCh 4.4.3.2.), Methanol (/ TCh 4.4.1.2.).

Torf

phE

Torfbart	Struktur	Farbe	ρ in g cm ⁻³
Moostorf	faserig	hellbraun	0,2...0,3
Sumpftorf	faserig	tiefbraun	↓
Pechtorf	dicht	schwarzbraun	
Lebertorf	amorph	schwarz	bis 1

Tabelle 4.29. Torfarten

Gew	1. Entwässern	Auspumpen, Abzugsgräben
	2. Stechen	Bagger, Schneidemaschinen, Fräsmaschinen (hydraulisch mit Wasserstrahl)
	3. Trocknen	an der Luft bis 30% H ₂ O
TV	Verbrennen	Nutzung der Abwärme in Treibhäusern
	Verschwelen	Retorten mit Außenbeheizung oder Spülgasverfahren
	Vergasen	Generatoren

Vw Koks (P- u. S-frei): Adsorptionsmittel (A-Kohle), Metallurgie;

Teerdestillationsprodukte: Aceton (↗ TCh 4.4.3.2.), Essigsäure (↗ TCh 4.4.3.2.), Methanol (↗ TCh 4.4.1.2.), NH₃ (↗ TCh 3.4.3.);

Gas: Heizzwecke.

Ölschiefer

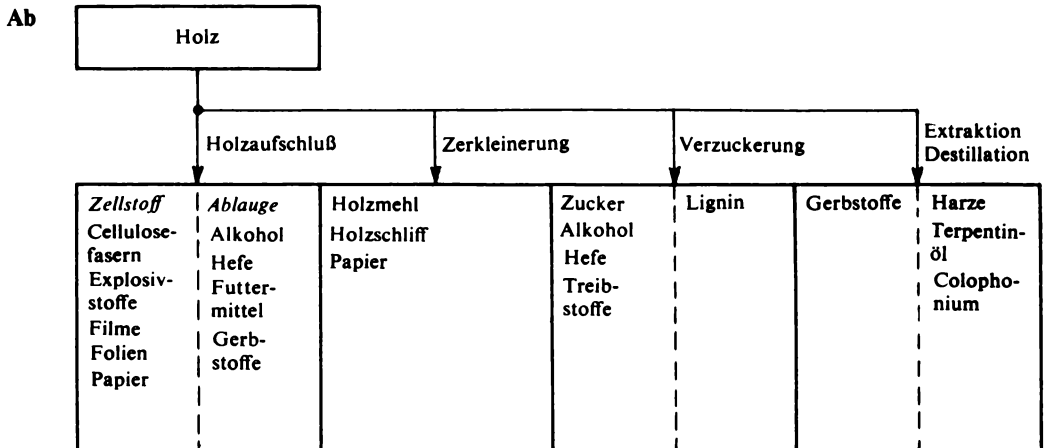
phE Bituminöse, schiefrige, merglige oder kalkige Gesteine, die zur Zeit wegen guter Erdölförderung nur in Einzelfällen genutzt werden (Ölgehalt verschieden, z. B. Schottland 12%, Estland 20%).

TV Verschwelen und Vergasen in besonderen Öfen.

Vw Aufarbeitung der Verschwelungs- und Vergasungsprodukte auf Kraftstoffe, Heizöl und Paraffin; Rückstand auf schwarze Farbe oder Steine.

4.2. Aufarbeitungstechnologie der Land- und Forstwirtschaftserzeugnisse

4.2.1. Chemische Aufarbeitung von Holz



Übersicht 4.6. Holzaufbereitungsverfahren und ihre Produkte

4.2.1.1. Holzaufschluß

Herauslösen von Lignin, Hemicellulose, Harzen, Wachsen zur Gewinnung der Cellulose.

Alkalisches Verfahren

Ap Holz, Stroh, Schilf, Flachs, Hanf und verschiedene einjährige Pflanzen.

TV *RT*: 170 °C
RD: 6 bis 7 at
RZ: 5 bis 6 h

Aufschlußlösung: 22 g Na₂S, 4 g Na₂SO₄, 15 g Na₂CO₃, 60 g NaOH/Liter Lösung.

- | | |
|------------------------------|---|
| 1. Zerkleinern | Schälen, Schnitzeln, Sieben |
| 2. Aufschließen | Eisenzylinder mit einem Fassungsvermögen von 70 bis 160 m ³ als „Kocher“, durch zeitweiliges Abblasen Terpentinölgewinnung |
| 3. Trennen | Drehzellenfilter – Lauge zur Rückgewinnung, Tallöl zur Collophoniumgewinnung |
| 4. Waschen des Zellstoffs | Diffuseur (Wäsche mit Wasser im Gegenstrom) |
| 5. Zerkleinern | Kollermühle |
| 6. Trocknen | Zellstoff |
| 7. Rückgewinnung des Alkalis | |
| 8. Eindampfen | Mehrstufenverdampfer |
| 9. Regenerieren des Alkalis | Schmelzofen (> 1000 °C) – Reduktion zu Na ₂ S und Bildung von Na ₂ CO ₃ |
| 10. Caustifizieren | Umsetzung mit Ca(OH) ₂ , Gewinnung von NaOH |

Saures Verfahren

Ap Holz (bevorzugt).

TV *RT*: 115 bis 150 °C
RD: 4 at
RZ: 12 bis 15 h

Aufschlußlösung: Ca(HSO₃)₂-Lösung

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. Zerkleinern | Schälen, Schnitzeln, Sortieren |
| 2. Aufschließen | V4A-Behälter mit einem Fassungsvermögen von ≈ 300 m ³ als „Kocher“ |
| 3. Entspannen | SO ₂ zur Ca(HSO ₃) ₂ -Rückgewinnung in den „Säureurm“ (Kalk und H ₂ O im Gegenstrom zum SO ₂) |
| 4. Zerkleinern des Zellstoffs | Separatoren – Aufschlagen und Zerfasern des Zellstoffs |
| 5. Reinigen | Waschen mit H ₂ O und Entfernen grober Teile in Sandfängern, Knotenfängern |
| 6. Entwässern | Zellstoff |

Chlorverfahren

Ap Stroh, Schilf.

TV Aufschluß mit NaClO₂-Lösung.

4.2.1.2. Zellstoffaufbereitung und -verarbeitung

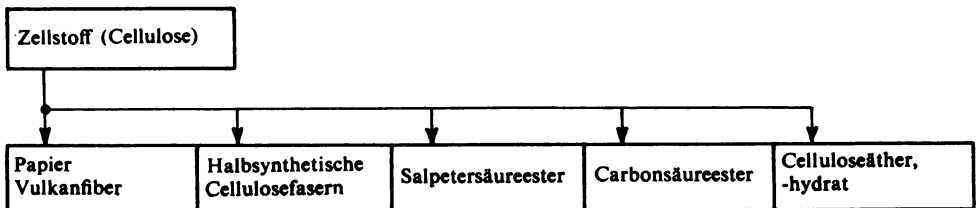
Ab | Zellstoffbleiche

Zur Anreicherung von α -Cellulose und zur Stabilisierung gegen Verfärbung und Depolymerisation erfolgt eine Vielstufenbleiche in Holländern durch NaClO_2 oder CaOCl_2 . Hochwertige Zellstoffe und Baumwolle werden mit ClO_2 gebleicht.

Bewertung des Zellstoffs

pH Beurteilt wird der Gehalt an α -Cellulose, die in 17%iger NaOH unlöslich ist, während Hemicellulosen löslich sind.

| Zellstoffverarbeitung (Übers. 4.7)

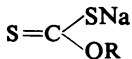


Übersicht 4.7. Zellstoffverarbeitung

Halbsynthetische Fasern

TV Viskoseverfahren

1. Alkalisieren Cellulosepappen werden in 18- bis 10%iger NaOH alkalisiert.
2. Nachreifen Alkalicellulose reift nach Abpressen der Lauge 35 h bei 20 bis 25 °C nach. Dabei erfolgt teilweiser hydrolytischer Abbau der Cellulose.
3. Bildung des Xanthogenates: Veresterung von Cellulose bei < 30 °C in Mischtrommeln (Veresterungsgrad = 1/6)



4. Lösen des Xanthogenates In Ruhrbehältern wird mit 7%iger NaOH gelöst.
5. Nachreifen Nach Filtration über Rahmenfilterpressen reift das Xanthogenat 8 bis 12 h bei 15 °C nach. Es erfolgt teilweise Verseifung des Esters zu Hydratcellulose und CS_2 . Damit verbunden ist eine Erhöhung der Viskosität.
6. Entlüften Nach Filtration wird in schlanken Kesseln entlüftet (Vakuum).
7. Fällern Einpressen der Lösung durch Düsen (Ta, Pt) in ein Fällbad (Na_2SO_4 -u. ZnSO_4 -haltige H_2SO_4), wobei das Xanthogenat in Cellulose und CS_2 zerfällt.
8. Reinigen Die Entsäuerung erfolgt durch Waschen mit H_2O , die Entschwefelung mit Na_2SO_3 , die Bleiche mit H_2O_2 , NaOCl , ClO_2 ; die Nachwäsche mit verd. Säure, die Avivage mit Textilveredlungsmitteln.
9. Aufarbeiten Zwirnen, Spulen

TV Kupferoxidammoniak-Verfahren

1. Lösen Die Edzellstoffe (96 bis 98 % Cellulose) werden mit 25%iger NH_3 -Lösung und 40%iger CuSO_4 -Lösung zu einem Brei verrührt und nach 2 h bei 50 °C mit 8%iger NaOH zu Kupferhydroxidcellulose unter Einleiten beschränkter Luftmengen gelöst.
2. Fällern Nach Filtration über Filterpressen und Entlüftung (Vakuum) wird bei 35 °C mit Wasser gefällt (Strecktrichter-Spinnverfahren) und mit verd. H_2SO_4 berieselt.
3. Reinigen Waschen mit H_2O und Trocknen auf konstante Feuchtigkeit
4. Aufarbeiten Verzwirnen

TV Acetatverfahren

1. Acetylieren Die Edzellstoffe werden mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid, Eisessig und etwas H_2SO_4 zu Cellulosetriacetat umgesetzt (6 bis 8 h Durchkneten).
2. Teilverseifen Durch Zusatz von 10%iger H_2SO_4 verseift das Triacetat in 6 bis 8 h bei 80 °C auf einen Veresterungsgrad von 2,5 bis 2,25.
3. Fällern Mit 10%iger Essigsäure wird das Acetat als Klumpen gefällt, dann zerschnitten, filtriert, zerkleinert und gewaschen.
4. Lösen In VA-Rührkesseln geschieht mit Aceton oder Methylenchlorid (20- bis 25%ig) das Lösen, dann erfolgt das Filtrieren und Entlüften.
5. Aufarbeiten Die Lösung preßt man durch Düsen (Pt, Au) in einen 4 m langen Trockenschacht, durch den 60 °C heiße Luft streicht, wobei das Lösungsmittel verdunstet (Trockenspinnverfahren).

Vw Strümpfe, Hemden-, Blusen-, Kleiderstoffe, Kreppgewebe, Tüll, Litzen.

Salpetersäureester – Nitrocellulose

TV / TCh 4.6.3.

Vw **Lackrohstoff** (Lösungen von mit Weichmachern behandelter Nitrocellulose in Aceton, Butylacetat oder Glykolläther): Spritz- oder Streichlackieren;

Celluloid (Verkneten von Nitrocellulose u. alkoholischer Campherlösung unter Druck): Folien, Verpackungsmaterial, Filme.

Carbonsäureester

TV Celluloseacetat erzeugt man durch Umsetzung von mit Essigsäure vorbehandelter Cellulose mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 15% H_2SO_4 (bezogen auf Cellulose) in Knetern oder Rollkesseln. Nach beendeter Reaktion wird mit H_2O gefällt, zerkleinert und gebleicht.

Vw Lacke, Folien, Filme.

Celluloseäther

TV Umsetzung von Alkalicellulose mit den entsprechenden Alkylchloriden.

Technische Produkte: Methylcellulose, Äthylcellulose, Benzylcellulose.

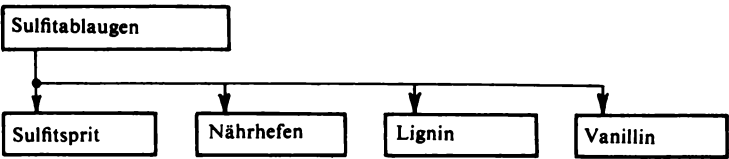
Vw Wasserlösliche Binde- und Verdickungsmittel, Textilhilfsmittel, Suspensionsstabilisatoren (Plastproduktion).

Cellulosehydrat

- TV Die Viskoselösung fließt auf eine Walze, die durch ein saures Fällbad rotiert. Die entstehenden Cellulosehydratfolien werden durch Behandlung mit Nitrocelluloselack wetterfest, Cellophan.
- Vw Verpackungsmaterial, Folien.

| Ablaugeaufarbeitung (Holzaufschlußablaugen)

- Ab Die Sulfitablaugen enthalten noch 20 bis 35 g reduzierbare Zucker pro Liter, die auf Sprit oder Nährhefen verarbeitet werden, sowie einen Teil des Lignins (↗ Übers. 4.8).



Übersicht 4.8. Sulfitablaugeprodukte

Sulfitisprit

- TV Nach der SO₂-Entfernung (Entgasen) und Neutralisation der Laugen mit Kalkmilch wird in Gärbütten unter Ammoniumphosphatzusatz (Hefewachstum) in 3 bis 4 Tagen vergärt. Bei einer Tagesproduktion von 100 t Zellstoff können 5000 bis 10000 l Sprit (100%) gewonnen werden.
Die Konzentrierung des 1,5%igen Alkohols erfolgt durch Destillation der Gärлаuge über Kolonnen.
- Vw Verarbeitung zu Essigsäure (↗ Tab. 4.34), Äther (↗ TCh 4.4.3.2.), Äthylchlorid (↗ TCh 4.4.3.2.); Lösungsmittel, Kraftstoff.

Nährhefen

- Ap Unvergärbare Zucker der Abлаugen, Schlemphen (↗ TCh 4.2.2.1.), Melassen (↗ TCh 4.2.2.1.), Lösungen der Holzverzuckerung (↗ TCh 4.2.1.4.).

- TV Tabelle 4.30. Verhefungsverfahren

Verfahren	Einsatzprodukt	Wuchshefe	Verarbeitungstechnologie
Zellstoff-WALDHOF-Verfahren	Sulfitablaugen, Schlemphen der Sulfitispritdestillation	Torula utilis	Gärbottiche mit Spezialrührern zur guten Belüftung 11 ...15 kg Trockenhefe/m ³ Buchenholzabлаuge
SCHOLLER-Verfahren	s. o.	Candida arborea, Torula utilis	Hefeautomaten [OR 1428] Verhefungsgrad ≈ 85%
Biosyn-Verfahren	s. o.	Mycelpilze	diskontinuierliches Verfahren
LEFRANCOIS-Verfahren	Restлаugen der Alkoholgärung, Vorhydrolysate	Torula utilis, Candida arborea	[OR 1429]

- Vw Futterzusatz, Herstellung von Vitaminkonzentraten, Ergosterin, Nucleinsäuren, Adenosin (↗ OCh 444).

Lignin

- Vw** Bindemittel zur Brikettierung (✓ TCh 4.1.1.2.), Verschmelzung zu A-Kohle, Zersetzung zu Kationenaustauschern, Ligninextrakte zur Gerberei (✓ TCh 4.2.4.), Kondensation mit Phenol-Formaldehyd zur Bauplattenherstellung.

Vanillin

- TV** Die Behandlung der Sulfitablaugen mit Alkali (Kalk, NaOH) führt zur Spaltung der Ligninsulfonsäure in Vanillin und Lignophenol. Das Alkalisalz des Vanillins wird durch Extraktion mit Butanol oder Propanol und anschließendes Abtreiben des Lösungsmittels gewonnen.

4.2.1.3. Holzzerkleinerung**Holzschliff**

- TV**
- | | |
|------------------------|---|
| 1. Zerkleinern | Schleifen von Rundhölzern zu Einzelfasern und Faserbündeln (Pressenschleifer, Stetigschleifer) [Ri 275] |
| 2. Extrahieren | Herauslösen klebender und inkrustierender Substanzen mit Wasser |
| 3. Sortieren | Trennen der Fasern vom Grobstoff (Sortiermaschinen) |
| 4. Entwässern | Rundsieb-Entwässerungsmaschinen |
| 5. Trocknen, Verfilzen | Walzenpressen (Trockengehalt 44 %) |
- Vw** Zeitungspapier (70 bis 80 % Schliff, 30 bis 20 % Zellstoff).

Papier

- Ap** Holzschliff, Zellstoff, Altpapier.

- TV**
- | | |
|----------------------------|--|
| 1. Stoffvorbereiten | Zerfaserung in Mahlholländern |
| 2. Homogenisieren | Herstellung eines Breis in Bütten |
| 3. Reinigen,
Entwässern | Sandfänger, Knotenfänger, Siebband |
| 4. Erstes Verfestigen | Gautschwalze |
| 5. Entwässern,
Trocknen | Naßpressen und dampfbeheizte Trockenzylinder |
| 6. Feuchtglätten | Feuchtglätte-Walzen |
| 7. Trockenglätten | Trockenzylinder |
| 8. Kühlen | Kühlzylinder |

Für verschiedene Papiersorten sind die Maschinen jeweils anders konstruiert.

- Ab** Leimen, Füllen, Färben, Gaufrieren (Einprägen von Mustern), Kreppen, Linieren.

- Vw** Packpapier (Zellstoff des alkalischen Aufschlusses), Filterpapier (Laubhölzer), Schreibpapier (durch Leimen tintenfest), Bütttenpapier (handgeschöpft aus der Bütte), Landkartenpapier, Tapeten, Feinpapier (z. B. Banknoten).

Vulkanfaser

TV Mit ZnCl_2 -Lösung angequollene Papierbahnen werden aufeinander gepreßt, gewaschen, getrocknet, auf Kalandern gewalzt und zu Formen verpreßt.

Vw Koffer, Taschen, Autoteile, Elektroindustrie.

4.2.1.4. Holzverzuckerung

TV Herauslösen von Cellulose aus dem Holz und Hydrolyse der Cellulose zu wasserlöslichen Zuckern (↗ Tab. 4.31).

Tabelle 4.31. Holzverzuckerungsverfahren

Verfahren	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen Druck	T in °C	Technologie
HÄGGLUND- BERGIUS- Verfahren	überkonzentrierte HCl (40 %)	drucklos	20	Hauptprozeß in Diffusionsbatterien, in denen Holz und Säure im Gegen- strom geführt werden. Nachhydrolyse erfolgt mit verd. Säure zum weitgehenden Celluloseabbau.
SCHOLLER- Verfahren	verd. H ₂ SO ₄ (0,2 ... 0,6 %)	erhöhter Druck	170	In Perkolatoren läuft die Säure unter Druck durch das Holz. Die Zucker- lösung wird über ein Entspannungs- gefäß laufend entfernt, um Zersetzung zu vermeiden.

Vw Vergärung zu Alkohol (↗ TCh 4.2.3.), Verarbeitung zu Hefen (↗ TCh 4.2.1.2.), Mastfuttermittel.

4.2.1.5. Extraktion und Destillation

Extraktion

Die Extraktion dient zur Gerbstoffgewinnung.

Ap Eichen- und Fichtenrinden.

TV

1. Trocknen Lufttrocknung im Wald
2. Extrahieren in Gegenstrom-Diffusionsbatterien mit einer wäßrigen Na_2SO_3 / NaHSO_3 -Lösung
3. Eindampfen Vakuum
4. Sauerstellen
des Extraktes

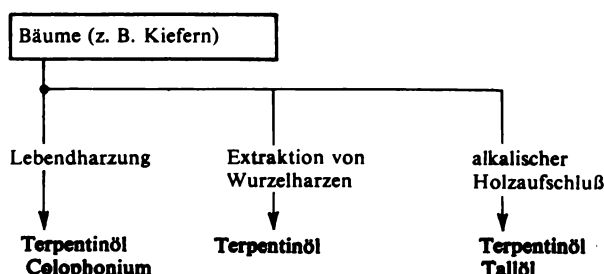
Vw Ledergerbung, ↗ TCh 4.2.4.

Destillation

Die Destillation dient zur Terpentinsel- und Colophoniumgewinnung.

Ap Baumharze.

Gew



Übersicht 4.9. Gewinnung von Terpeninöl und Colophonium

- TV**
1. Schmelzen der Harze Schmelzkessel
 2. Reinigen der Harze Sieben der flüssigen Harze
 3. Destillieren Vakuum- oder Wasserdampfdestillation
- Destillat:* Terpeninöl – Pinen verschiedener Modifikationen
Rückstand: Colophonium – verschiedene Harzsäuren, z. B. Abietinsäure, Pimarsäuren
- Vw** **Terpeninöl:** Lösungsmittel für Fette, Lacke, Herstellung von Riechstoffen (✓ TCh 4.6.2.) und Campher;
Colophonium: Lackrohstoff, Kondensation mit Phenoplasten und Polyesterharzen zu Platten; Riechstoffe (✓ TCh 4.6.2.), Emulgatorseifen, Buna-Fabrikation.

4.2.2. Zucker- und Stärkefabrikation

4.2.2.1. Zucker

- Ap** Zuckerrohr (tropische und subtropische Zone – $\frac{2}{3}$ der Welterzeugung), Zuckerrübe (gemäßigte Zone); beide Produkte enthalten das Disaccharid „Saccharose“ (✓ OCh 345).

| Rübenzuckergewinnung

Rohzuckerfabrikation

- TV**
1. Fördern Mammutpumpen, Schwemmrinnen
 2. Waschen Trog mit kreisenden Schlägern
 3. Schnitzeln Zerkleinern in Messerkästen (gezackte Messer auf rotierenden Scheiben)
 4. Extrahieren meist kontinuierliche Extraktion des Zuckers mit Wasser bei 70 bis 80 °C nach dem Turmverfahren, Brühtrog und Auslaugeturm
 5. Schnitzelpressen in konischen Preßspindeln Abpressen der Schnitzel auf 10 bis 20 % Trockensubstanz

6. *Scheiden* *Reinigen des Rohsaftes durch Zugabe von Kalk*
- a) *Vorscheiden* durch Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH-Einstellung auf 10,8 bis 11 (Koagulation von Eiweiß, Neutralisation von Säuren, Sterilisation des Saftes, Entfernung von Kolloiden)
- b) *Hauptscheiden* Zugabe eines CaO -Überschusses (Abbau der Invertzucker, Verseifung der Amide, Fällung der Mg- und Fe-Salze)
7. *Saturieren* Fällen des Ca -Überschusses mit CO_2 und Filtration (Filterpressen) in 2 Stufen (Entfernen von CaCO_3 , Kolloiden, Phosphaten)
8. *Eindampfen* Eindampfen des Dünnsaftes in Mehrkörperverdampfern zum Dicksaft
9. *Filtrieren* Reinigung des Dicksaftes in Beutelfiltern
10. *Verkochen im Vakuum* Eindampfen bei 60 °C in Kochapparaten von 30 bis 50 m³
11. *Kristallisieren* in „Maischen“ (Tröge mit Rührern und Kühlung)
12. *Zentrifugieren* Abscheidung von *Rohrzucker I* (95 bis 97% Saccharose)
13. *Kristallisieren des Ablaufs* Eindampfen im Vakuum
14. *Zentrifugieren* Abscheidung von *Rohrzucker II*
- Ablauf* *Melasse*: 50% Zucker, 20% organische Verbindungen, 10% Salze, 20% H_2O

Raffineriebetrieb

- TV 1. *Affinieren* Entfernen der Siruphülle vom Rohrzucker durch „Decken“ des Zuckers mit gesättigter, reiner Zuckerlösung in Zentrifugen und Abwaschen mittels H_2O oder Dampf
2. *Raffinieren* *Lösen* des Rohrzuckers mit heißem Wasser zu Dicksaft von 60 bis 70% Zucker, *Alkalisieren* durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zugabe, *Niederschlagen* der Trübstoffe mit Kieselgur, *Filtration* über A-Kohle, Eindampfen im Vakuum bis zur *Kristallisation* von Weißzucker mit 99,95% Saccharose

| Rohrzuckeraufbereitung

- Ab Auspressen des Rohres in Rohrmühlen (3 Walzen) und Aufarbeitung des ausgepressten Saftes, ähnlich der Rübenzuckerverarbeitung.
- Vw *Zucker*: Ernährung, *Schnitzel*: Futtermittel, *Zuckerrohrschäfte* (Begasse): Heizmaterial, *Melasse*: Futtermittel, Backhefeerzeugung, Sprit (↗ TCh 4.2.3.4.). Die weitere Entzuckerung erfolgt mit CaO , SrO oder BaO zu Zucker und *Schlempe* [OR 1358].
- Schlempe zur Herstellung von HCN (↗ TCh 3.3.2.), Glutaminsäure und Betain.

4.2.2.2. Stärke

- Ap Stärke ist ein Polysaccharid (↗ OCh 347), das sich in bestimmten Pflanzenteilen, vorwiegend in Knollen und Samen, als Reservestoff konzentriert, z. B. Kartoffeln, Weizen, Mais, Reis, Tapioka, Maniok, Sago, Hirse.

Gew Tabelle 4.32. Stärkegewinnung
Tv

Rohstoff	Stärkegehalt in %	Aufarbeitung und Gewinnung der Stärke	Nebenprodukt
Kartoffel	10...30	1. Reinigung der Kartoffel – Quirlbottiche 2. Zerkleinerung – Reibmaschine 3. Auswaschen der Stärke – Bürstenmaschine 4. Reinigung der Stärke – Hydrozyklone 5. Trocknung – Filterzentrifugen (bis 30% H ₂ O) Trockentürme (bei 30 °C bis 20% H ₂ O)	Pulpe (Viehfutter)
Weizen	~ 60	Vermahlen sowie Kneten des Mehls mit Wasser und nach Verdünnung mit Wasser Abtrennung der Stärke in Vollmantelzentrifugen	Weizenkleber
Mais	60...65	Aufschluß mit schwefliger Säure (0,3% SO ₂) bei 50 °C und Trennung in Zentrifugen	Maizenafutter (Pilzzüchtung), Maiswasser
Reis	75...80	Aufweichen mit verd. NaOH (0,3 bis 0,6%) und Trennung in Zentrifugen	Reiskleber

Vw Nahrungs- und Genußmittel (Back- u. Teigwaren, Puddingpulver), Füllmittel für Tabletten, Leim, Sirup.

Tabelle 4.33. Abbauprodukte der Stärke und ihre Verwendung

Abbaureaktion	Verfahren	Produkt	Verwendung
Partielle Hydrolyse	Einwirkung von verd. HCl oder HNO ₃ auf Stärke	Dextrin	Klebstoff
Enzymatischer Abbau	Abbau der Stärke durch Enzym Diastase	Maltose	Malzzucker, Biomalz
Vollständige Hydrolyse	vollständige Hydrolyse durch HCl (0,25%) bei 1,8 bis 2,5 at	Stärkezucker, D-Glucose	Dextropur
Hydrolyse von Inulin	Abbau der Stärke bestimmter Knollengewächse	Fructose	

4.2.2.3. Pektine

Def Makromolekulare Stoffe (Bestandteile des Zellgerüsts), die aus teilweise mit Methanol veresterten Galacturonsäureketten aufgebaut sind.

TV Getrocknete Äpfel-, Orangen- oder Zitronenrückstände werden mit verd. schwefliger Säure bei 80 bis 100 °C extrahiert. Der Extrakt wird gereinigt (Bleicherdeadsorption) und im Vakuum zu Pulver eingedampft.

- Vw** *Geliermittel* für: Marmelade, Konfitüre, Torten usw.;
Stabilisierungsmittel für: Schokolade, Pudding, Mayonnaisen; Creme, Salben, Pomaden;
 Pharmazie: Dragees, Blutstillung;
 Technik: Klebstoff.

4.2.3. Gärungsindustrie

4.2.3.1. Allgemeines

- Th** Der Abbau organischer Substanzen wird durch Hefen, Pilze, Bakterien bzw. daraus gebildeten Enzymen bewirkt.
 Enzyme sind komplexe organische Stoffe, die von tierischen oder pflanzlichen Organismen erzeugt werden, katalytisch wirken und sehr spezifisch reagieren (s. OCh 443).

Tabelle 4.34. Technische Gärungsprozesse

Gärungsart	Wirksamstes Gärungsmittel	Rohstoff	Bruttoreaktion	Endprodukt
Hefegärung	Sproßpilze	Melasse	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$	Sprit und Spezies
	Saccharomyceten	Getreide, Kartoffeln, Sulfitablauge	$\Delta H = -133 \text{ kcal}$	
	Saccharomyces cerevisiae	Gerste		Bier
	Saccharomyces ellipsoideus	Obst, Wein		Wein
Bakterien-gärung	Spaltpilze (Schizomyceten)	Zucker	$CH_3-CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3-COOH + H_2O$	Essig
	Bakterium aceti	Alkohol		
	Bacillus acidificus	Zucker	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3-\overset{\overset{OH}{ }}{C}-COOH$ H	Milchsäure
	Clostridium butyricum	Zucker, Stärke	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3-CH_2-CH-COOH + 2 CO_2 + 2 H_2$	Buttersäure
	Bacillus niger citrianus	Zucker	$3 C_6H_{12}O_6 + 9 O_2 \rightarrow 2 C_6H_8O_7 + 6 CO_2 + 10 H_2O$	Zitronensäure
	Clostridium aceto butylicum	Melasse, Getreide	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + 3 CO_2 + 4 H_2$ $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH + 2 CO_2 + H_2O$	Aceton Butanol
Schimmel-pilzgärung	echte Mycelpilze (die aus Sporen zu vielzelligen Fäden verwachsen)	Zuckerlösung, Maiswasser	Stoffwechselvorgänge	Antibiotika, z. B. Penicillin

4.2.3.2. Bierbereitung

Mälzerei

- TV**
1. Einweichen gesäuberte Gerste mit H_2O in konische Gefäße, „Quellstöcke“
 2. Keimen der Gerste bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in gut belüfteten Tennen und Trommeln – „Grünmalz“
 3. Darren des Malzes Abrösten durch $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ heiße Luft in Darröfen mit Rösthorden aus geschlitzten Blechen – „*Helles Malz*“
Abrösten durch $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ heiße Luft – „*Dunkles Malz*“
 4. Lagern des Malzes in Silos (einige Wochen)

Herstellung der Würze

- TV**
1. Schrotten des Malzes
 2. Einmaischen Überführung der Stärke in lösliche Produkte – „Verzuckerung“ – in Maischkesseln bei 75 bis $78\text{ }^{\circ}\text{C}$, Abbau durch „Diastase“
 3. Abläutern Filtrieren der Maische zur Abtrennung des „Treber“ (Viehfutter) von der Würze (Filtrat) in Absetzbottichen oder Filterpressen
 4. Kochen der Würze unter Zusatz von Hopfen ($\approx 300\text{ g/hl}$) 1 bis 2 h zur Sterilisation und zum Ausflocken der Eiweißstoffe
 5. Sieben und Vorkühlen des Hopfenseihers *RT*: 50 bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$
 6. Kühlen *RT*: 5 bis $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Rieselkühler
- Bestimmen der Stammwürze Gehalt an Extraktstoffen
7. Gären Unter Zusatz von Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*) wird in Eichenbottichen, Al-, Emaille- oder Betonbehältern 10 bis 12 Tage bei 5 bis $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*untergärige Biere*) oder 15 bis $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*obergärige Biere* – Hefe schwimmt an der Oberfläche) vergärt.
 8. Lagern bei 0 bis $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Kellern (je nach Qualität 6 Wochen bis 3 Monate)

Vw Getränke, / Tab. 4.35.

Sorte	Zusammensetzung in %		Gärung
	Stammwürze	C_2H_5OH	
Pilsner	12	4,5	untergärig
Helles	11	3,5	untergärig
Bockbier	16	5...6	untergärig
Berliner Weiße	8...12	2,5...4	obergärig
Porter	18...20	5...7	obergärig
Malzbier	6...6,5	1,5...2	obergärig

Tabelle 4.35. Zusammensetzung einiger Biersorten

4.2.3.3. Weinherstellung

Mostgewinnung

- TV** 1. Mostgärung Stahl tanks mit Kühleinrichtungen, Zusatz von Hefereinkulturen (*Saccharomyces ellipsoideus*)
2. Nachgärung Abbau der Säuren durch Bakterien, Erzeugung der Blume
- Vw** *Weißwein*: aus ausgepressten Trauben, *Rotwein*: aus gemahlenden Trauben, *Obstwein*: aus verschiedenen Früchten, z. B. Äpfel, Hagebutten, Kirschen, Beeren; *Perlwein*: mit CO₂-Druck von ≈ 1 at und bei 10 °C, *Schaumwein*: Nachgärung durch Zusatz von Zucker und Weinhefe in Druckflaschen.

4.2.3.4. Spritherstellung

- TV** Brennerci

Tabelle 4.36. Maisch- und Gärprozesse zur Spritzerzeugung

Rohstoff	Maischen (Abbau der Stärke zu löslichen Zuckern)	Vergären (Abbau der Zucker zu Alkohol und CO ₂)
Kartoffeln	Das Dämpfen der Kartoffeln erfolgt unter Grünmalzzusatz bei 120 bis 130 °C und 3 bis 4 at in „HENZE-Dämpfern“ und Ausblasen des Inhalts in Gärkessel.	Vergären der 18%igen Maische bei 28 bis 30 °C unter Zusatz von Brennereihefe in Gärkesseln; 85 bis 90 % Umsatz in ≈ 3 Tagen
Getreide	Das Vormaischen von feingeschrotetem Getreide wird mit 6 bis 8 % Grünmalz bei 56 bis 58 °C sowie pH 5,2 bis 5,5 durchgeführt und das Verzuckern in Maischbottichen bei 56 bis 58 °C mit 10 % Darrmalzzusatz.	Vergären der 17%igen Maische mit Kunsthefen in 3 Tagen
Melasse	Nach Verdünnen mit H ₂ O (3 bis 4fache Menge) und Ansäuern mit verd. H ₂ SO ₄ oder HCl wird die Melasse gekocht.	Vergären der 15%igen Maische mit Reinzuchthefer in 36 Stunden

Destillation

In Rektifizierkolonnen mit Glockenböden und Dephlegmator erfolgt eine Trennung in Alkohol (Kopfprodukt) und Schlempe (Sumpfprodukt). Die Reinigung des mit Fuselöl (höhere Alkohole) verunreinigten 85- bis 88%igen Rohsprits in besonderen Verstärkerkolonnen ergibt 94%igen Alkohol.

Absolutierung

Azeotrope Destillation, z. B. ternäres Gemisch von 18,3 % Alkohol, 7,7 % H₂O, 74 % Benzol.

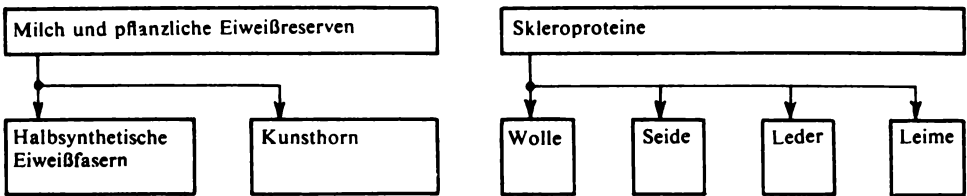
- Vw** *Genußmittel*: Weinbrand, Kognak (Wein); Rum, Arrak (Zuckerrohrmelasse); Whisky (Getreide), Korn (Getreide), Wodka (Kartoffel); *Sprit* (gereinigter hochprozentiger Alkohol): Lösungsmittel, Brennstoff; *Spiritus* (mit 2,5 Vol.-% Methanol und 1 Vol.-% Pyridinbasen vergällter Alkohol): Lösungsmittel, Brennstoff; *Schlempe*: Viehfutter.

4.2.4. Industrie der Eiweißstoffe

Ap Die chemische Technik nutzt die Eiweißreserven einiger Pflanzen (Sojabohne, Mais, Erdnuß) und Skleroproteine von Tieren als Rohstoffe.

Skleroproteine

Kollagen	Haut (Lederhaut), Knochen, Knorpel
Elastin	Sehnen, Bänder, Blutgefäße
Keratin	Haare, Federn, Nägel, Hufe
Fibroin	Erzeugnis der Seidenraupe (Maulbeerspinner)



Übersicht 4.10. Technische Erzeugnisse aus Eiweißrohstoffen

Halbsynthetische Eiweißfasern

TV Tabelle 4.37. Herstellung halbsynthetischer Eiweißfasern

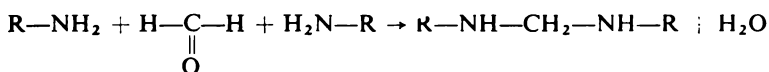
Ausgangs- produkt	Herstellung	Endprodukt	Handels- name
Milch	Pressen schwach alkalischer Lösungen der Eiweißstoffe durch Spinndüsen in säure- und salz- haltige Fällbäder, Nachhärtung mit Formaldehyd	Casein	Lunital, Fibrolun, Avaloe
Sojabohne		Sojaprotein	Silkool
Mais		Lein	Vicara
Erdnuß		Erdnußprotein	Ardil

Vw Knitterarme Stoffe.

Kunsthorn

TV Gemahlenes, angefeuchtetes und gefärbtes Casein wird in Spindelstrangpressen verarbeitet und in Formaldehydlösungen nachgehärtet – „verhornt“.

Härten, z. B.



Vw Griffe, Apparateile, Knöpfe, Isolierstoffe, Leim.

Wolle

TV 1. Scheren Gewinnung der Haare von Schafen, Ziegen, Kamelen, Kaninchen
2. Waschen in Seifenwasser bei 60 °C

3. Carbonisieren Umsetzung der Verunreinigungen (Gras) mit verd. H_2SO_4

4. Verspinnen

Vw Strick- und Häkelware, Garne, Stricke, technische Gewebe, Anzug-, Kostüm- und Mantelstoffe.

Seide

- | | | |
|-----------|--------------|---|
| TV | 1. Sammeln | Kokons der Seidenraupe |
| | 2. Lösen | Entfernung des Seidenleims in heißem Wasser |
| | 3. Abhaspeln | Gewinnung der Rohseide („Grege“) durch Abhaspeln der Kokons |
| | 4. Entbasten | Kochen im Seifenbad |

Vw Textilwaren, technische Gewebe.

Leder

Ap Haut von Schwein, Rind, Ziege, Kalb, Schaf, Roß (Fisch, Vogel, Krokodil, Schlange).

Vorbehandlung der Häute zur Gerbung – „Wasserwerkstatt“

- | | | |
|-----------|-----------------|---|
| TV | 1. Weichen | Wasseraufnahme, Erhöhung der Biegsamkeit und Weichheit (bei Trockenhäuten Zusatz von Netzmitteln) |
| | 2. Äschern | Entfernung der Oberhaut unter CaO - und Na_2S -Zusatz |
| | 3. Entkalken | Neutralisieren mit organischen Säuren (Milchsäure) und NH_4 -Salzen |
| | 4. Entfleischen | Entfernen der Unterhaut auf Walzenentfleischungsmaschinen |
| | 5. Beizen | Entfernen von Pigmenten und bestimmten Eiweißstoffen mit Fermenten tierischer Bauchspeicheldrüsen |
| | 6. Pickeln | gelegentlich durchgeführte Restentkalkung mit verd. H_2SO_4 oder HCl |

Endprodukt gereinigte Lederhaut („Blöße“)

Gerben der Blöße

Th Beim Gerben tritt eine dehydratisierende Vernetzung des Kollagens durch Wechselwirkung mit Gerbstoffen (↗ Tab. 4.38) auf.

TV ↗ Tab. 4.38 (↗ TCh 324).

Vw

Zurichten des Leders

- | | | |
|-----------|--------------------------------------|---|
| TV | Mechanisches Weichmachen („Stollen“) | Schleifen auf beheizten Walzen |
| | Trocknen („Klebetrocknung“) | Aufspannen nassen Leders auf Glasplatten und Trocknung unter Spannung |
| | Lederfärben | vorzugsweise Anilinfarbstoffe (↗ TCh 4.6.5.) |
| | Lederfetten | Abölen, Schmieren, Einbrennen von Fett |

Vw Schuhe, Stiefel, Jacken, Mäntel, Lederhosen, Handschuhe, Treibriemen, Täschnerwaren, Putz- und Filtrierleder, Polstermöbel.

Tabelle 4.38. Ledergerbung

Gerbstoffgruppe	Vertreter	Gerbdauer	Technologie	Verwendung
Pflanzengerbstoffe (Polyphenole, z. B. Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol)	Quebracho, Kastanie, Eichen- und Fichtenrinde	mehrere Tage bis 2 Jahre	1. Altgerbung: hintereinandergeschaltete Holz- oder Betongruben mit hindurchfließender Gerbbrühe 2. Gerbung in rollenden Fässern	Sohlleder, Brandsohlleder, Treibriemenleder, Blankleder
Synthetische organische Stoffe	Synthane (Kondensationsprodukte von Phenolderivaten mit Formaldehyd oder Aceton)	8 Stunden bis 3 Monate	Unterstützung der pflanzlichen Gerbung in Gruben oder Fässern	Hilfsgerbstoffe bei pflanzlicher Gerbung
Mineralgerbstoffe	Al-, Cr(III)-, Fe(III)-, Zr-Salze	≈ 24 Stunden	Behandlung in Fässern	Schuhleder, Handschuhleder, Glacéleder, Täschnerwaren
Nichtpflanzliche organische Stoffe	Trane Mersolate Dicyandiamid Sulfochlorid	bis 20 Tage ≈ 24 Stunden bis 4 Stunden ≈ 24 Stunden	Behandlung der Blöße mit den Gerbstoffen bis zur Bildung von Paraffinsulfonamidgruppen	Putz- und Filtrierleder, Handschuhleder, Täschnerwaren, Lederhosen

I Leim

Er enthält Abbauprodukte der Skleroproteine.

Ap Abfälle aus Gerberei, Schlächtereier, Abdeckerei.

Hautleim

- | | | |
|-----------|--|--|
| TV | <ol style="list-style-type: none"> 1. Behandeln mit 50%iger Kalkmilch 2. Waschen 3. Entkalken 4. Waschen 5. Kochen und Hydrolysieren 6. Sieben 7. Klären 8. Bleichen 9. Eindampfen 10. Ausgießen 11. Trocknen | <p>Zerstörung der Fette und Abtrennung nicht leimgebundener Verunreinigungen (Dauer: 15 bis 20 Tage)</p> <p>mit H₂O
mit H₂SO₃
mit H₂O
pH = 7</p> <p>im Vakuum auf 40%ige Lösung auf Leimtische (halbfeste Gallerte)
im Luftstrom</p> |
|-----------|--|--|

Gelatine

Gew Durch schonende Behandlung geeigneter Rinds- und Kalbshäute.

Vw Zur Nahrungsmittelkonservierung, Herstellung von Gelee.

Knochenleim

- TV** Extraktion (H_2O) der zerkleinerten Knochen im Autoklaven und Eindampfen der 18%igen Lösung im Vakuum.
- Vw** Bindemittel für Holz, Papier; Gewinnung von Leimfarben; Herstellung photographischer Platten und Filme, Flitter, Folien.

4.2.5. Industrie der natürlichen Ester**4.2.5.1. Fette, Öle**

Ap Gew Tabelle 4.39. Rohstoffe sowie Gewinnung von Fetten und Ölen

Fettart	Rohstoff	Fettgehalt in %	Wichtigste Fettsäure	Gewinnung	Endprodukt
Feste Pflanzen- fette	Kakaobohne		gesättigte Fett- säuren (C_{16} , C_{18}) und ungesättigte Fettsäure (C_{18})	Pressen	Kakaobutter
	Muskat				Muskatbutter
	Früchte der Ölpalme	60...70	kurzkettige gesättigte Fettsäuren (C_8 bis C_{14})	Pressen oder Extrahieren	Palmfett
	Palmkerne Kokosnuß	40...50 50...70	Laurinsäure		Palmkernfett Kokosfett
Flüssige Pflanzen- fette	Olive	20...60	Stearinsäure, Palmitinsäure, Oleinsäure	Pressen	Speiseöl, Seifenroh- stoff
	Baumwollsaat	≈ 25	Oleinsäure, Palmitinsäure, Linoleinsäure	Pressen	Speiseöl (Cottonöl), Seifenrohstoff
	Sojabohne	16...18	Oleinsäure, Linol- säure, Linoleinsäure	Extrahieren	Öl, Lecithin
	Sesamsamen	50...55	Stearinsäure, Palmi- tinsäure, Ölsäure, Linolsäure	Pressen oder Extrahieren	Speiseöl (Sesamöl)
	Erdnuß	44...48	Stearinsäure, Palmi- tinsäure, Arachin- säure, Erucasäure	Pressen, Rö- sten und Vermahlen	Speiseöl, Erdnuß- butter
	Raps	40...44	Rapinsäure, Erucasäure	Pressen	Speiseöl, Leuchtöl, Schmieröl
	Ricinussamen		Ricinussäure		Netzmittel, Abführ- mittel, Schmieröl
	Mandeln, Buch- eckern, Mais, Sonnenblumen- kerne		gesättigte und unge- sättigte Fettsäuren	Pressen, Extrahieren	Speiseöl

Tabelle 4.39. (Fortsetzung)

Fettart	Rohstoff	Fettgehalt in %	Wichtigste Fettsäure	Gewinnung	Endprodukt
Trocknende Öle	Leinsamen		Linolsäure, Linolensäure	Pressen	Speiseöl
	Hanf, Mohn		Ricinensäure, Ölsäure	Pressen	Schmieröl
	Holzölbaum		Eläostearinsäure		Firnis
Feste tierische Fette	Rind, Schaf, Schwein		Stearinsäure, Palmitinsäure	Schmelzen	Talg, Schmalz
	Knochen Kadaver			Extrahieren	Knochenfette Abfallfette
Flüssige tierische Fette	Wal, Dorschleber		Olein-, Stearinsäure	Schmelzen	Tran
	Hering, Sardine		Polyensäure	Kochen und Pressen	Tran
	Milch		niedermolekulare Fettsäuren $\geq C_4$	Zentrifugieren	Butter

TV Pressen Nach der Zerkleinerung in Riffelwalzenstühlen oder Walzenmühlen erfolgt *kontinuierlich* in Schneckenpressen oder *diskontinuierlich* in hydraulischen Pressen bei 130 bis 150 at Druck die Gewinnung des Öls.

Extrahieren In *kontinuierlich* arbeitenden Gegenstromextraktionsanlagen (U-Rohr) wird mit Benzin extrahiert und anschließend das Benzin aus dem Fett durch Dampfdestillation ausgetrieben.

Ausschmelzen fett-haltiger Gewebe

Fetthärtung

TV *RT*: 175 bis 180 °C
RD: 10 bis 12 at H₂ (frei von PH₃, AsH₃, H₂S)
K: Ni (feinverteilt)

Herstellung des Ni-Katalysators

1. Fällung von Nickelsulfat mit Sodalösung auf Kieselgurträger;
2. Reduktion von in Öl suspendiertem Nickelformiat (4 : 1) bei 230 °C im Wasserstoffstrom, direkt im Hydrierautoklaven.

In Druckzylindern mit mechanischer oder pneumatischer Rührung (H₂), die mit Heizmaterial oder Heizschlangen ausgerüstet sind, erfolgt teilweise eine bis vollständige Hydrierung der ungesättigten Anteile der natürlichen Fette.

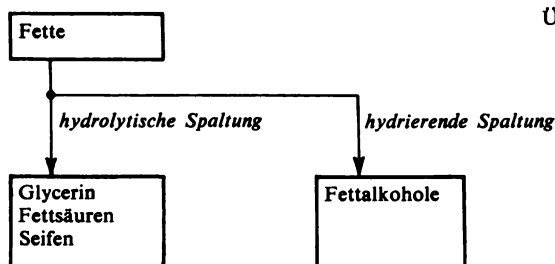
Ab Die Weiterverarbeitung geschieht mit Hilfe von Filterpressen, Zentrifugen, H₂SO₄, A-Kohle und Bleicherde.

Vw Fettspaltung (↗ TCh 4.2.5.2.), Lackrohstoffe, Nahrungsmittel, z. B. Herstellung von Margarine.

TV *Margarineherstellung*

Aus Fetten, Emulgator (z. B. Lecithin), Farbstoffen, Aroma (z. B. Diacetyl), Vitaminen (A, D) und 15% gesäuerter Magermilch oder Wasser erzeugt man in Eisenkesseln mit einem Doppelrührwerk eine Emulsion. Die „Kirne“ erstarrt anschließend in gekühlten Drehtrommeln zur Margarine. Diese wird mit etwas Stärke durchgeknetet (0,2 bis 0,3%) und verpackt.

4.2.5.2. Fettsplaltung



Übersicht 4.11. Fettsplaltung und ihre Produkte

Hydrolytische Spaltung

TV *Tabelle 4.40. Hydrolytische Verfahren zur Fettsplaltung*

Verfahren	Spaltmittel, Bedingung	Technologie
Autoklaven- spaltung	H ₂ O Druck: 45 at T: 170...180 °C	Die Hydrolyse erfolgt in Stahlzylindern (eventuell mit Cu oder Al ausgekleidet), die über Eindampfrohre direkt beheizt werden: 1. Stufe – 90% Umsatz 2. Stufe – (nach Entfernung des Glycerinwassers) Restspaltung.
Fermentative Spaltung	Ricinuslipase 6 Masse-% T: 35...40 °C	In konisch zulaufenden Kesseln, die mit Heizschlangen versehen sind und pneumatisch mit Luft gerührt werden können, wird schonend gespalten.
Säurespaltung (nur bei ungesättigten Fetten)	Dampf, H ₂ SO ₄ T: 110 °C	Über die Bildung saurer Schwefelsäureester als Zwischenstufe (sie wirken als Emulgatoren und Katalysatoren) spaltet man in eisernen Rührkesseln bei 110 °C mit Dampf.
TWITCHELL- Spaltung	TWITCHELL-Reaktiv (Schwefelsäureester eines Gemisches von Naphthalin und einer Oxyfett- säure), Dampf	Mit H ₂ SO ₄ vorgereinigtes Fett wird im Spaltbehälter mit 55% H ₂ O und 1 bis 2% TWITCHELL-Reaktiv versetzt und unter Einleiten von Dampf gespalten.
Verseifung mit Alkalien	NaOH (Sodalösung), NaCl	Fett ist mit NaOH zu kochen und unter Zusatz von NaCl in Oberschicht (Seife) und Unterschicht (Glycerin, NaCl, NaOH, H ₂ O) zu trennen. Für die Seifenherstellung geht man besser von Fettsäuren und Alkalien aus.

Ab Fettsäuren. Die Destillation im Dampfstrahlvakuum (2 bis 5 mm) oder Vakuumdestillation unter Wasserdampfzusatz ergibt weiße geruchsfreie Fettsäuren.

Glycerin. Die Spaltlaugen werden mit Kalkmilch, Barytwasser und Ammonoxalat gereinigt, filtriert und im Vakuum zu 80%igem Rohglycerin eingedampft. Anschließend wird in Spezialdestillationsanlagen konzentriert und nachgereinigt.

Vw Fettsäuren (↗ TCh 4.4.10.), Glycerin (↗ TCh 4.4.6.2.), Seifen (↗ TCh 4.6.6.).

Hydrierende Spaltung

TV *RT*: 250 °C
RD: 200 at
K: Cu/Co

Die hydrierende Spaltung der Fette zu langkettigen Alkoholen erfolgt in Anlagen, die denen der Sumpffasenhhydrierung von Kohle bzw. Teer entsprechen.

Vw Fettalkohole, ↗ TCh 4.6.6.

4.2.5.3. Trocknende Öle

Def Diese Öle enthalten Triglyceride mit größerem Anteil ungesättigter Fettsäuren. Je mehr ungesättigte Anteile auftreten, desto besser trocknet ein Öl.

Herstellung von Firnis

TV Harzsaure oder naphthensaure Metallsalze (Sikkative) werden bei 140 °C im Öl gelöst. Die Trockenzeit der Ölfilme beträgt nur 8 bis 24 h. Es ist auch der Einbau von Schwefel in Leinöl üblich.

Verarbeitung zu Standölen

TV Die trocknenden Öle werden bei 280 bis 300 °C unter Einblasen von Luft polymerisiert.

Vw Öllacke, wasserfeste Ölfilme als Anstrich.

4.2.5.4. Wachse

Def [OR 1317]

phE ↗ Tab. 4.41 (↗ TCh 329).

Vw Imprägniermittel, Polituren, Fugendichtung, Putzmittel (Bohnerwachs, Schuhcreme), Faßauskleidungen, Farbbänder, Wachsmatrizen, Salben, Vaseline, kosmetische Artikel, Isolierungen, Kerzen- und Wachsfignrohstoff, Lack- und Farbenindustrie.

Tabelle 4.41. Wachsorten

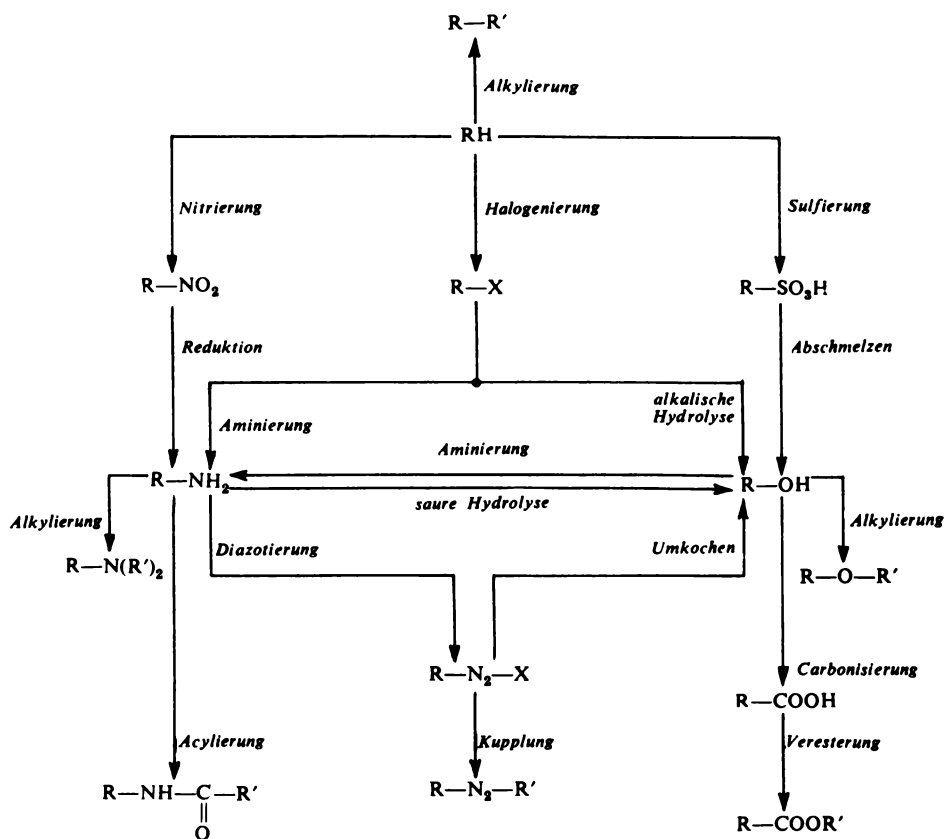
Wachsort	Hauptbestandteil	Erweichungs- punkt in °C
<i>Pflanzenwachse</i> Carnaubawachs, Kandelillawachs, Espartowachs, Japanwachs, Zuckerrohr- wachs, Flachswachs, Kaffeewachs, Guttaperchawachs	Ester von Fettsäuren (C ₁₆ bis C ₃₅) und ein- wertigen Alkoholen (C ₁₄ bis C ₃₅)	50...70
<i>Fossilienwachse</i> Torf- und Montanwachse	Bitumen	45...50
<i>Tierwachse</i> Bienenwachs	71 bis 75 % Myricylpalmitat, 15 % Cerotin- säure und 11 % Kohlenwasserstoffe	60...70
Chinesisches Insektenwachs		80...83
Walrat	} Ester cyclischer Alkohole (Sterine) und Wachssäuren	40...50
Schellackwachs		36...41
Wollfett		
Halbsynthetische Wachse	Chlorparaffine, Chlornaphthaline durch Wachssäuren acylierte Amine, Bern- steinsäure- und Diphenylderivate, Phenoxy- wachse	65...85 68...74
Vollsynthetische Wachse	durch FISCHER-GATSCH langkettige Kohlen- wasserstoffe	80...100
	Polyäthylene (Lupolen, Epolene)	106
	Polyoxyäthylenwachse	35...65
Kohlenwasserstoffwachse	Weich- und Hartparaffin, Ozokerit	50...80

4.3. Chemische Einheitsprozesse der organischen Zwischenproduktchemie

Def Aus den organischen Grundstoffen, den aromatischen KW des Steinkohlenteers und den aliphatischen KW des Erdöls werden die organischen Zwischenprodukte (Zwipro) erzeugt, die ihrerseits Ausgangsstoffe für die Anwendungsprodukte Farbstoffe, Pharmazeutika, Sprengstoffe, Riechstoffe, Kunststoffe, Waschmittel u. a. sind.
Die Summe der immer wieder zur Darstellung der Zwischenprodukte benutzten chemischen Methoden wird als „chemische Einheitsprozesse“ (*unit processes*) bezeichnet im Gegensatz zu den *physikalisch-mechanischen Grundoperationen (unit operations)*.
Die wichtigen chemischen Grundoperationen sind aus der Übersicht 4.12 ersichtlich (/ TCh 330).

4.3.1. Sulfierung

Def Einführung von —SO₃H-Gruppen,
Vw – um die Wasserlöslichkeit und Faserfixierbarkeit von aromatischen Farbstoffen sowie aliphatischen bzw. araliphatischen oberflächenaktiven Verbindungen zu erreichen;
– um Zwischenprodukte für die Phenolsynthese zu erhalten (/ TCh 4.5.1.);
– um, gelenkt durch die —SO₃H-Gruppe, ein aromatisches System gezielt weiter substituieren zu können;
– um Kunstharzen Kationenaustauschereigenschaften zu verleihen.



Übersicht 4.12. Wichtige chemische Grundoperationen

TV Tabelle 4.42. Sulfierungen durch Substitution

Sulfiermittel, Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Direkte Sulfierung mit verd. bis konz. (95 %iger) H_2SO_4 : $\text{RH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{R-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ΔH negativ	nur für leicht sulfierbare Aromaten (Phenole, Naphthole, Naphthalin)	RT: 0...170 °C (je nach Sulfierbarkeit von RH) Sulfierbarkeit Naphthalin > Benzol > Anthrachinon bzw. $\text{HO-Aryl} > \text{H}_3\text{C-Aryl} > \text{H-Aryl} > \text{Cl-Aryl} > \text{O}_2\text{N-Aryl} > \text{HO}_2\text{S-Aryl}$

Tabelle 4.42. (Fortsetzung)

Sulfermittel, Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Direkte Sulfierung mit 100%iger H_2SO_4 (Monohydrat)	mittelschwer sulfierbare Aromaten (Toluol, Benzol, Naphthalin)	Substitutionsort: abhängig von <i>RT</i>, <i>I</i>- sowie <i>M</i>-Effekt vorhandener Substituenten und ev. von <i>K</i>. Das Verfahren läuft <i>diskontinuierlich</i> bei Sulfierungsmittelüberschuß in der flüssigen Phase ohne Lösungsmittel, selten <i>kontinuierlich</i> mit gasförmigen Aromaten (Benzol).
Direkte Sulfierung mit Oleum (bevorzugt 20%iges oder 65%iges Oleum, das beim Lagern nicht erstarrt)	schwer sulfierbare Aromaten (Benzol, Nitroaromaten, monosulfiierte Aromaten, Anthrachinon), Aliphaten ab C_6	Reaktor: Rührkessel mit Kühlschlangen oder Kühlmantel Bei hoher Viskosität der Mischung werden liegende zylindrische, mit Kugeln bestückte, rotierende Sulferer eingesetzt. Konstruktionsmaterial: Gußeisen (bei konz. H_2SO_4), Stahl (bei Oleum), Blei für Kühlschlangen Aufarbeitung: Nach Verdünnen der Mischung erfolgt die Fällung der Alkalisulfonate entweder durch Zusatz von Alkalisalzen (<i>Aussalzen</i>), oder durch Neutralisation mit Kalkmilch, Staubkalk, Calciumcarbonat, Abfiltrieren vom Gips und Eindampfen des Filtrates bis zur Ausfällung von Calciumsulfonat (<i>Abkalken</i>).
Direkte Sulfierung mit ClSO_3H : $\text{RH} + \text{ClSO}_3\text{H} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H} + \text{HCl}$	Aromaten und Aliphaten (Isomerisierungen, die mit H_2SO_4 auftreten, werden vermieden.)	RT: niedriger als bei H_2SO_4-Verwendung: Einsatz von Lösungsmitteln (CHCl_3, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$) ohne Sulfermittelüberschuß, um Bildung von Sulfochloriden zu vermeiden: $\text{R}-\text{SO}_3\text{H} + \text{ClSO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
Direkte Sulfierung mit SO_3 : $\text{RH} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	alle Klassen organischer Verbindungen, speziell für Alkylarylverbindungen	RT: tief, zur Vermeidung von Dehydrierungen (Verkohlung) Die heftige Reaktion wird gemildert durch Lösungsmittel (SO_2, CCl_4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$) oder Verwendung von SO_3-Addukten an Pyridin oder Dioxan. Vorteile: leichte Aufarbeitung, geringes Kesselvolumen, Produkte weitgehend isomerenfrei
Direkte Sulfierung mit Alkalisulfiten oder Alkalihydrogensulfiten: $\text{RCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \rightarrow$ $\text{RSO}_3(\text{NH}_4) + \text{NH}_4\text{Cl}$ bzw. $\text{RCl} + \text{KHSO}_3 \rightarrow \text{RSO}_3\text{H} + \text{KCl}$	Aromaten und Aliphaten mit beweglichen Halogenatomen (z. B. o-Chlornitrobenzol, Chlorchinon, Alkyljodide)	Reaktion in wäßriger Phase RT: 130...160 °C RD: unter Druck

Tabelle 4.42. (Fortsetzung)

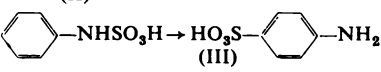
Sulfiermittel, Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Backprozeß mit konz. H_2SO_4 : $\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{RNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (I) $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{NHSO}_3\text{H}$ (II)  (III)	aromatische Amine	Die über Sulfaminsäuren (II) erfolgende Umlagerung zu Aminosulfonsäuren (III) tritt beim trockenen Erhitzen (Backen) der schwefelsauren Salze (I) mit heißer Luft im Tunnelofen oder in Trommeln bzw. beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (o-Dichlorbenzol) ein. <i>Backtemperaturen:</i> 260...280 °C
Sulfochlorierung mit Cl_2 und SO_2	gesättigte Aliphaten († TCh 4.4.9.) außer Methan	
Sulfoxydation mit $\text{SO}_2 + \text{O}_2$	gesättigte Aliphaten († TCh 4.4.9.)	

Tabelle 4.43. Sulfierungen durch Addition

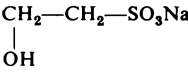
Sulfiermittel, Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Sulfierung mit verd. bis konz. H_2SO_4 : $-\text{CH}=\text{CH}- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{SO}_3\text{H}}{\text{CH}}-$	n- und i-Olefine	Sulfatrest immer am H-ärmsten C-Atom des Olefins Die <i>Additionsbereitschaft</i> steigt vom Äthylen zu höheren Olefinen an und ist bei i-Olefinen besonders groß. <i>RT</i> fällt von 80 °C beim Äthylen auf 0 °C bei höheren Olefinen ab, <i>RD</i> und erforderliche H_2SO_4 -Konzentration sinken.
Sulfierung mit H_2SO_3 oder Alkali-hydrogensulfiten: $-\text{CH}=\text{CH}- + \text{Na(H)HSO}_3 \rightarrow$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}-\text{SO}_3\text{Na(H)}}{\text{CH}}-$	n- und i-Olefine	Die Reaktionsverhältnisse entsprechen der H_2SO_4 -Addition.
$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2} + \text{NaHSO}_3 \rightarrow$  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ OH	Epoxidverbindungen	Reaktion in wäßriger Phase <i>RT:</i> 50...70 °C

Tabelle 4.44. Sulfierungen durch Veresterung

Sulfiermittel	Anwendungsbereich	Chemische, physikalische, technische Parameter
Sulfierung mit verd. bis konz. H_2SO_4 , Oleum oder Chlorsulfonsäure: $\text{R}-\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ $+ \text{H}_2\text{O}$ $\text{R}-\text{OH} + \text{ClSO}_3\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ $+ \text{HCl}$	n- und i-Alkohole, z. B. Fettalkohole († TCh 4.6.6.)	Vollständige Umsätze mit Chlorsulfonsäure und Oleum, Schwefelsäure führt auch bei Überschuß nur zu einem Gleichgewicht.

4.3.2. Nitrierung

- Def** Einführung von $-\text{NO}_2$ -Gruppen,
Vw – um Zwischenprodukte für Farbstoffe, Riechstoffe, analytische Reagenzien zu erhalten;
 – um Lösungsmittel mit z. T. selektivem Lösevermögen herzustellen;
 – um Explosivstoffe zu gewinnen.

TV Tabelle 4.45. Aliphatennitrierung durch Substitution

Nitrierungsmittel	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Wäßrige HNO_3 im Konzentrationsbereich 35...70 Masse-%	niedere Alkane (Herstellung von Nitromethan bis Nitrobutan)	<i>Gasphasenverfahren, kontinuierlich</i> (Verfahren von HASS und HÖDJE) Vorerhitzte Alkane werden bei Normal- oder geringem Überdruck durch einen Röhrenreaktor aus Quarz oder Cr-Ni-Stahl geleitet, in dem bei RT von 390 bis 550 °C an verschiedenen Stellen HNO_3 eingespritzt wird; Molverhältnis HNO_3 : Alkan zwischen 1 : 5 bis 1 : 10. Es entstehen nur Mononitrierungsprodukte.
Konz. HNO_3	Alkane mit $Kp. > 190$ °C (Herstellung von Mono- und Polynitroalkanen ab Dodekan)	<i>Flüssigphasenverfahren, diskontinuierlich</i> (Verfahren von GRUNDMANN) In die auf maximal 190 °C erhitzten flüssigen Alkane werden drucklos überhitzte HNO_3 -Dämpfe eingeleitet. Mit steigendem Verhältnis HNO_3 : Alkan nimmt die Bildung von Polynitroalkanen und unerwünschten Oxydationsprodukten (Fettsäuren, Harzen) zu.
N_2O_4	Alkane ab Pentan Substituierbarkeit von $-\text{H}$ durch $-\text{NO}_2$ nimmt in der Reihenfolge primär < sekundär < tertiär zu.	<i>Flüssigphasenverfahren, kontinuierlich</i> (Verfahren von GEISELER) Die Alkane werden mit flüssigem N_2O_4 bei Normaltemperaturen vermischt und dann kontinuierlich in ein auf 170 bis 180 °C erhitztes V2A-Stahlrohr gespritzt (Überdruck). Bei höheren N_2O_4 -Anteilen entstehen auch höher nitrierte Produkte.

Tabelle 4.46. Aliphatennitrierung durch Veresterung

Nitrierungsmittel, Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Nitrierung mit konz. HNO_3 oder Nitriersäuren verschiedener Gehalte: $\text{R}-\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{R}-\text{O}-\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Nitroglycerin, Nitroglykol, Nitropentaerythrit, Sprengstoffe auf Nitratbasis, Nitrocellulose	(/ TCh 4.6.3.)

Tabelle 4.47. Aromatennitrierung durch Substitution

Nitriermittel, Reaktion	Nitrierung	Zusammensetzung der Nitriersäure in Masse-% HNO ₃ H ₂ SO ₄ H ₂ O	Konzentration der Rückstands- säure (H ₂ SO ₄ nach Verbrauch von HNO ₃) in Masse-%	Chemische, physikalische, technische Parameter
Nitriersäure, Mischsäure: Gemisch von HNO ₃ und dehydratisierender Säure (vorwiegend H ₂ SO ₄ , seltener P ₂ O ₅ , Essigsäureanhydrid) <i>Aufgaben der dehydratisierenden starken Säuren:</i> Aufrechterhaltung von hoher Säure- konzentration (HNO ₃ würde durch das Reaktionswasser zu schnell verdünnt und spätestens bei 50%iger HNO ₃ unwirksam), Bildung des Nitrilions, Vermittlung der Löslichkeit, schnelle Wärmeaufnahme und -abführung (bedingt durch hohe eigene Wärmekapazität) $RH + HNO_3 \rightarrow R-NO_2 + H_2O$ ΔH negativ Angreifendes Agens ist meistens das Nitrilion NO ₂ ⁺ : $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow$ $NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$	Mononitrierung ¹⁾	40 49 11 35 53 12 28 56 16	69 70 70	<i>Substitutionsori:</i> ist abhängig von der Zu- sammensetzung der Nitriersäure sowie <i>I-</i> und <i>M</i> -Effekten vorhandener Substituenten. $RT: < 100^\circ C$ Bei höheren Temperaturen entstehen poly- nitrierte Verbindungen, und es kommt zu Oxydationsvorgängen (Bildung von Nitro- sylschwefelsäure – starkes Oxydations- mittel). Das Verfahren verläuft <i>diskontinuierlich</i> in flüssiger oder flüssig/fester Phase, bei Nitro- aromaten für die Explosivstoffindustrie <i>kontinuierlich</i> in flüssiger Phase. Das Ni- triermittel fließt zum Aromaten. <i>Reaktor:</i> Rührkessel mit Kühlmantel und intensiv wirkenden Kühlschlangen, Umlauf- kühlsysteme, hohe Rührgeschwindigkeit (Propeller- oder Blattührer) <i>Konstruktionsmaterial:</i> Gußeisen (Kessel), Kühl- und Rührreinrichtungen verbleit oder aus Chromnickelstahl
	Dinitrierung ¹⁾	33 67 0	88	
	Nitrierung sehr schwer nitrierbarer Verbindungen ¹⁾	konz. HNO ₃ und Oleum	100	

¹⁾ Die Nitrierbarkeit nimmt ab in der Reihe: Naphthalin > Benzol > Anthrachinon; Phenol > Toluol > Benzol > Chlorbenzol > Nitrobenzol.
Bei energiereichen Nitrierungen (Oxydationsgefahr) müssen -NH₂ und auch -OH-Gruppen durch Acetylierung geschützt werden.

4.3.3. Halogenierung

Def Einführung von Halogenatomen.

4.3.3.1. Chlorierung

TV Tabelle 4.48. Substituierende Chlorierung gesättigter Aliphaten

Chlorierungs- mittel	Mechanismus	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Atomares Chlor	$\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Energie}} 2 \text{Cl}\cdot$ $\text{Cl}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{HCl} + \text{R}\cdot$ $\text{R}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{Cl}\cdot$ Radikalischer Kettenmechanismus Je nach Energieart zur Cl_2-Spaltung in atomares Chlor unterscheidet man thermische, photochemische oder katalytische (Peroxide) Chlorierung. Regeln Die Chloratome greifen primäre, sekundäre, tertiäre C-Atome im Verhältnis 1,0 : 3,25 : 4,43 an (gilt für Gasphase bei 300 °C). Äthersauerstoff, Oxo-, Carbonylgruppen und ihre Derivate aktivieren die α-C-Atome. Die Reaktionen sind grundsätzlich exotherm (23 bis 25 kcal mol⁻¹). Radikalfänger, wie z. B. O_2, müssen von der Reaktion ausgeschlossen werden. Es entstehen immer mehrere Chlorierungsprodukte nebeneinander.	Chlorierung von Alkanen (z. B.: Methan → Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) und Seitenkettenchlorierung niedrigsiedender Aromaten	Thermische Gasphasenchlorierung, kontinuierlich RT: 250...400 °C (< 250 °C keine Cl_2-Spaltung, > 400 °C starke Nebenreaktionen, wie Crack- und Dehydrochlorierung) Beheizung des Reaktors ist nicht erforderlich, wenn die Ausgangsgase auf 120 bis 160 °C vorgeheizt werden. Perchlorierungen – hoher Cl_2-Überschuß Monochlorierungen – hoher KW-Überschuß RD: drucklos Reaktorausführung: Reaktionsrohr, Reaktionskammer Konstruktionsmaterial: Cr-Ni-Spezialstähle, Tantal, keramische Auskleidungen (Steinzeug, Porzellan, Beton)
		Seitenkettenchlorierung von höhersiedenden Aromaten (z. B.: Toluol → Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid)	Thermische Flüssigphasenchlorierung, kontinuierlich (vertikales Strömungsrohr) oder diskontinuierlich (Kessel mit Rückflußkühler) RT: ≈ 150 °C RD: drucklos Konstruktionsmaterial: verbleite Stahlreaktoren, Pb-Kühler Fremdionen (Fe, Sb, Cd usw.) sind sorgfältig auszuschließen, um Kernchlorierungen zu vermeiden. Die Wärmeabfuhr erfolgt durch Verdampfung von noch nicht chloriertem KW oder durch Kühlmantel.
		selektive Chlorierung (z. B.: Methylchlorid, Methylenchlorid), Chlorierung höherer KW (gelöst in CCl_4)	photochemische Flüssigphasenchlorierung, kontinuierlich und diskontinuierlich RT: niedrig, ggf. < 0 °C RD: drucklos Zur Cl_2-Spaltung dient Licht ($\lambda = 4000$ bis 5000 Å) von Hg-Dampflampen, die als Tauchlampen direkt in die Reaktionsflüssigkeit eintauchen. Reaktoren: verbleite Stahlgefäße

Tabelle 4.49. Substituierende Chlorierung ungesättigter Aliphaten

Chlorierungs- mittel	Mechanismus	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Atomares Chlor	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}\cdot \rightarrow$ $\text{HCl} + \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow$ $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ Radikalischer Kettenmechanismus: bevorzugter Cl-Angriff am doppelbindungsbenachbarten C (Bildung resonanzstabilisierter Allylradikale)	Propylen → Allylchlorid	<i>Thermische Gasphasenchlorierung, kontinuierlich</i> RT: möglichst hoch ($\approx 400^\circ\text{C}$), um die radikalische Substitutionswirkung des atomaren Chlors auszunutzen und Chloraddition an der Doppelbindung weitgehend auszuschließen. RD: drucklos Metalle mit Neigung zur FRIEDEL-CRAFTS-Kontakt-Bildung (Fe, Al, Sb, Cd) stören, da sie die Chloraddition katalysieren.

Tabelle 4.50. Substituierende Chlorierung von Aromaten

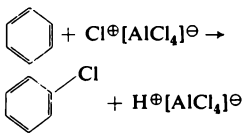
Chlorierungs- mittel	Mechanismus	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Kationisches Chlor	 Zur Vermeidung von Seitenkettenchlorierung sind Radikalbildner, hohe RT und Sonnenlicht auszuschließen. <i>Substituenten 1. Ordnung</i> dirigieren in o- und p-Stellung und erleichtern die Chlorsubstitution außerordentlich (z. B. $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$). <i>Substituenten 2. Ordnung</i> dirigieren in m-Stellung und erschweren die Chlorsubstitution (z. B. $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$).	Benzol → Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Polychlorbenzole Phenol → Chlorphenole Naphthalin → Chlornaphthaline	<i>Flüssigphasenchlorierung diskontinuierlich</i> RT: relativ niedrig ($20\cdots 50^\circ\text{C}$) RD: drucklos K: FeCl_3, SbCl_5, AlCl_3, J_2 Reaktoren: eiserne Rührgefäße mit verbleiten Kühlschlangen (anstelle von Cl_2 kann auch $\text{NaOCl} + \text{Säure}$ oder SO_2Cl_2 benutzt werden.) <i>kontinuierlich</i> Nach dem Gegenstromprinzip, indem der Aromat über RASCHIG-Ringe aus Eisen rieselt und Cl_2 im Gegenstrom geführt wird.
		Benzol → Chlorbenzol (RASCHIG-Verfahren, ↑ TCh 4.5.1.)	<i>Gasphasenchlorierung</i> (nur selten angewandt) Reaktion mit HCl/Luft-Gemisch RT: 250°C RD: drucklos K: Kupfer-, Eisenchlorid Das Chlor entsteht nach dem DEACON-Prozeß durch Chlorwasserstoffoxydation.

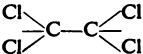
Tabelle 4.51. Addierende Chlorierung von Alkenen und Alkinen

Chlorierungsmittel	Mechanismus	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Cl ₂	$\text{>C=C<} + \text{Cl}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{>C-C<} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ Es ist radikalischer oder ionischer Additionsmechanismus möglich. Um die radikalische Chlorsubstitution auszuschließen, wird nach dem ionischen Additionsmechanismus gearbeitet.	Äthylen → Äthylenchlorid Butadien → 1.4- und 1.2-Dichlorbuten Tetrachloräthylen → Perchloräthan Acetylen → Tetrachloräthan	Flüssigphasen- oder Gasphasenchlorierung Reaktion evtl. in einem inerten Lösungsmittel RT: möglichst niedrig halten, um eine thermisch induzierte radikalische Chlorsubstitution zu vermeiden. RD: drucklos K: FeCl₃, SbCl₅, CuCl₂-A-Kohle
HCl	$\text{>C=C<} + \text{HCl} \rightarrow \begin{array}{c} \text{>C-C<} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ Ionischer Additionsmechanismus: entsprechend der MARKOWNIKOFF-Regel wird Cl an das H-ärmste C-Atom gebunden. Bei radikalischer Initiierung verläuft die Addition entgegen dieser Regel.	Acetylen → Vinylchlorid Allylchlorid → 1.3-Dichlorpropan Äthylen → Äthylchlorid	Flüssigphasen- oder Gasphasenverfahren Reaktion evt. in einem inerten Lösungsmittel RT: möglichst niedrig halten, um Chlorsubstitution zu vermeiden. RD: drucklos K: AlCl₃, HgCl₂, FeCl₃ bei <i>ionischer Addition</i>, z. B.: Äthylen → Äthylchlorid (AlCl₃, RT: 50 °C, inertes Lösungsmittel) Acetylen → Vinylchlorid (10% HgCl₂ auf A-Kohle, RT: 120...150 °C, Gasphase) K: Peroxid bzw. UV-Licht bei <i>radikalischer Addition</i>, z. B.: Allylchlorid → 1.3-Dichlorpropan
HOCl	$\text{>C=C<} + \text{HOCl} \rightarrow \begin{array}{c} \text{>C-C<} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{Cl} \end{array}$ ionischer Mechanismus	Äthylen → Äthylenchlorhydrin Allylchlorid → 1.3-Dichlorpropanol-(2)	Flüssigphasenverfahren Reaktion in wäßriger Phase, Bildung von HOCl aus H₂O und Cl₂ RT: 70 °C K: ohne Reaktor: Rieseltürme

Tabelle 4.52. Addierende Chlorierung von Aromaten

Chlorierungs- mittel	Mechanismus	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Chloratome	 + 3 Cl ₂ → C ₆ H ₆ Cl ₆ radikalischer Mechanismus Metalle, die zur FRIEDEL-CRAFTS-Kontakt-Bildung neigen (Fe, Cu, Sb), sind auszuschließen, da sonst ionische Chlorsubstitution stattfindet.	Benzol → Hexachlorcyclohexan	<i>Flüssigphasenchlorierung</i> Reaktion in reinem Benzol bei hoher Chlorkonzentration RT: 20...45 °C Aktivierung (Cl ₂ -Spaltung) durch Bestrahlung mit actinischem Licht, Auftrennung der Isomeren über unterschiedliche Lösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeiten

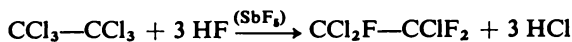
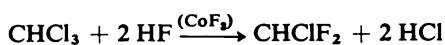
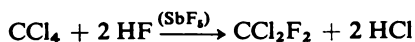
Tabelle 4.53. Crackende Chlorierung, Chlorolyse

Chlorierungs- mittel	Mechanismus	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Chloratome	 + Cl ₂ → 2 —CCl ₃ radikalischer Mechanismus	Synthese niederer Chlor-KW aus längerkettigen Paraffinen, z. B. Propylen über Perchlorpropan → CCl ₄ + CCl ₃ —CCl ₃	<i>Gasphasenverfahren</i> RT: > 400 °C RD: drucklos rein thermische Cl ₂ -Spaltung

4.3.3.2. Fluorierung

TV Fluorierungen erfolgen, ausgehend von den chlorierten KW, mit CoF₃, AgF, SbF₃ oder wasserfreier HF (unter katalytischer Wirkung von SbF₃ oder CoF₃) in flüssiger Phase im Autoklaven.

Zum Beispiel:



4.3.4. Aminierung (Amidierung)

Def Vw Einführung von $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ oder $-\text{NR}_2$ -Gruppen, — um organische Zwischenprodukte für Farbstoffe, Pharmazeutika, oberflächenaktive Stoffe und Selektivlösungsmittel oder Monomere für Polykondensationen sowie Polyadditionen zu gewinnen.

TV Tabelle 4.54. Aminierung durch Substitution von Halogen durch Aminogruppen (Flüssigphasenverfahren)

Ausgangs- verbindung	Aminierungsmittel, Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Aliphatische Halogen- verbindungen	Aminierung mit NH_3 , primären bzw. sekundären Aminen: $\text{R}'\text{Cl} + 2 \text{H}\text{NH}_2(\text{R}_2) \rightarrow$ $\text{R}'\text{NH}_2(\text{R}_2)$ $+ (\text{R}_2)\text{H}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$	Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin aus Äthylenchlorid + NH_3 , Komplexon (Äthylendiamintetraessigsäure aus Äthylendiamin und Chloressigsäure)	Flüssigphasenverfahren Reaktion mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak oder Aminlösung <i>RT</i> und <i>RD</i> : richten sich nach der Beweglichkeit (Austauschbarkeit) des Halogenatoms. <i>Reaktor</i> : Rührautoklaven aus Stahlguß
Aromatische Halogen- verbindungen		2.4-Dinitroaminobenzol und 4-Nitro-1-amino-2-benzolsulfonsäure aus 2.4-Dinitrochlorbenzol bzw. 4-Nitro-1-chlor-2-benzolsulfonsäure o- und p-Nitranilin aus o- und p-Nitrochlorbenzol (35 bis 40 at <i>RD</i>) Anilin aus Chlorbenzol (Dow-Verfahren)	Aromaten mit beweglichen Halogenatomen o- und p-ständige „negative Substituenten“ (Nitro-, Sulfo-Gruppe) erhöhen die Substituierbarkeit von Halogenatomen so weit, daß die Reaktion mit hohem Überschuß von wäßrigem, etwa 25%igem Ammoniak ohne <i>K</i> gelingt. <i>RT</i> und <i>RD</i> : abhängig vom „Auflockerungsgrad“ (Art und Anzahl der negativen Substituenten) Aromaten mit fest gebundenen Halogenatomen Fehlen auflockernde Substituenten, müssen die Reaktionsbedingungen unter Einsatz von Katalysatoren verschärft werden; Einsatz von etwa 25%igem Ammoniak im Überschuß. <i>RT</i> : 200...300 °C <i>RD</i> : etwa 300 at <i>K</i> : Cu_2O

Tabelle 4.55. Aminierung von Carbonsäuren und Aldehyden (Gasphasenverfahren)

Ausgangs- verbindung	Aminierungsmittel, Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, tech- nische Parameter
Aliphatische oder aromatische Carbonsäuren bzw. Aldehyde	Aminierung mit gas- förmigem NH_3: $\text{R}-\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{R}-\text{COONH}_4 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{CN} \xrightarrow{+2\text{H}_2} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $\text{R}-\text{CHO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH} \end{array} \xrightarrow{+\text{H}_2} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	langkettige aliphatische Mono- und Diamine (Dodecylamin, Cetylamin, Hexamethylen-diamin) aus entsprechen-den Carbonsäuren, Benzylamin aus Benz-aldehyd	Zweistufenverfahren Carbonsäuren werden gasförmig mit überschüssigem NH_3 bei 320 bis 400 °C über Dehydratisierungs-kontakte (Kieselgel, Aluminium-oxid, Borphosphat) geleitet. Anfal-lende Nitrile hydriert man in der zweiten Stufe in Gegenwart von NH_3-Gas in der Gasphase bei 200 bis 210 °C an Ni- oder Co-Kon-takten zu Aminen. Einstuftverfahren Carbonsäuren oder Aldehyde, NH_3 und H_2 werden an dehydratisierend und hydrierend wirkenden Spezial-kontakten (Aluminium-, Wolfram-oder Chromoxide) in einer Stufe in Amine überführt.

Tabelle 4.56. Aminierung durch Substitution von $-\text{SO}_3\text{Na}$ -Gruppen durch Aminogruppen

Ausgangs- verbindung	Aminierungsmittel, Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Aromatische Sulfonsäure	Aminierung mit wäßrigem Ammo-niak: $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{R}-\text{NH}_2$	nur in der Anthrachinon-reihe, z. B. Herstellung von 1- oder 2-Aminoanthra-chinon aus 1- bzw. 2-Anthra-chinonsulfonsäure	Flüssigphasenverfahren Entstehendes Sulfit stört den Reak-tionsablauf und wird durch zuge-setzte Oxydationsmittel (z. B. Na-triumarsenat) laufend in Sulfat überführt. Die Druckreaktion läuft mit überschüssigem wäßrigem Am-moniak ab. RT: 175 ... 200 °C

Tabelle 4.57. Aminierung durch Addition (Flüssigphasenverfahren)

Ausgangsverbindung	Aminierungsmittel, Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Gesättigte Ring- verbindungen mit Heteroatomen	Aminierung mit wäßrigem NH_3: $\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 	Es entstehen nebeneinander Mono-, Di- und Triäthanol-amin.

4.3.5. Hydroxylierung

Def Einführung von $-\text{OH}$ -Gruppen.
TV ↗ TCh 342 bis 346.

Tabelle 4.58. Aminierung durch Substitution von —OH-Gruppen durch Aminogruppen

Ausgangs- verbindung	Aminierungsmittel, Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Alkohole	Aminierung mit gasförmigem NH_3 : $\text{ROH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Mono-, Di- und Trimethylamin aus Methanol + NH_3	<i>Gasphasenverfahren</i> RT : 400–450 °C RD : 15 at K : Al_2O_3 , stückig NH_3 im starken Überschuß; es entstehen nebeneinander Mono-, Di-, Trialkylamin.
Aromatische Oxyverbindungen	Aminierung mit gasförmigem oder wäßrigem NH_3 bzw. Aminen: $\text{R}'\text{OH} + \text{HNH}_2(\text{R}_2) \rightarrow \text{R}'\text{NH}_2(\text{R}_2) + \text{H}_2\text{O}$	β -Naphthylamin aus β -Naphthol + gasförmigem NH_3 Phenyl- β -naphthylamin aus β -Naphthol + Anilin 1.3.5-Xylydin aus 1.3.5-Xylenol	<i>Flüssigphasenverfahren</i> RT und RD : höhere Werte Direkte Umsetzung von aromatischen Oxy- verbindungen mit NH_3 oder Aminen gelingt z. B. beim β -Naphthol und beim 1.3.5- Xylenol und weist keine größere Anwen- dungsbreite auf.
Aromatische Oxyverbindungen	Aminierung mit Ammoniumbisulfit, Natriumbisulfit, NH_3 oder Amin; BUCHERER-Reaktion:	technisch nur für die Naphthalin- reihe geeignet, dort aber große Anwendungsbreite; z. B. α -Naphthylamin aus α -Naphthol	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Ammoniumbisulfit (beim Austausch —OH gegen — NH_2) bzw. Natriumbisulfit (beim Austausch —OH gegen —NHR oder — NR_2) hat katalytische Funktionen. <i>Zwischenstoffe</i> : Tetralon-m-sulfonsäuren (I) RT und RD werden von den Reaktions- partnern bestimmt. Die Lage des Gleichgewichtes wird von den Konzentrationen der Reaktionsteilneh- mer beeinflusst. Es können auch umgekehrt aromatische Amine in aromatische Oxy- verbindungen überführt werden.

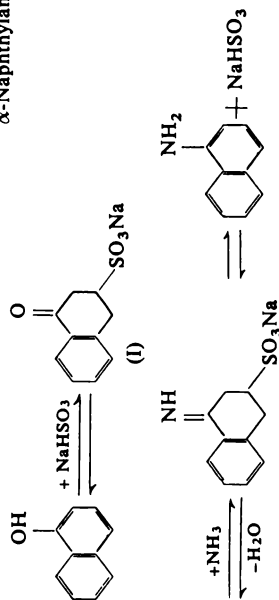


Tabelle 4.59. Substitution von $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen durch $-\text{OH}$ -Gruppen

Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Abschmelzen von aromatischen Sulfonsäuren: $\text{Aryl}-\text{SO}_3\text{Na} + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Aryl}-\text{ONa} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	β-Naphthol aus β-Naphthalinsulfonat 1.2-Dioxyanthrachinon (Alizarin) aus Anthrachinon-2-sulfonsäure Resorcin aus m-Benzol-disulfonat Phenol aus Benzolsulfonat m-Aminophenol aus m-Aminobenzolsulfonat	Reaktion in Autoklaven: Oxydationsempfindliche Sulfonsäuren werden mit NaOH bei RT von 100 bis 350 °C umgesetzt. Temperatur und Alkalikonzentration lassen sich genau einhalten. Drucklose Reaktion: Sulfonsäuren, die nicht oxydationsempfindlich sind oder bei denen eine Oxydation sogar beabsichtigt ist, werden in offenen Gefäßen mit wasserfreiem Ätznatron bei RT bis 350 °C abgeschmolzen. Bei erforderlichen tieferen RT werden Ätzkali oder Ätznatron/Ätzalkali-Gemische eingesetzt, die tiefer schmelzen. Luftsauerstoff bzw. zugesetzte Oxydationsmittel können gezielt oxydierend (Einführung weiterer OH-Gruppen), das gebildete Na_2SO_3 reduzierend wirken (Explosionsgefahr bei Anwesenheit von Nitrogruppen). Konstruktionsmaterial Gußeisen, in seltenen Fällen Nickel oder Kupfer

Tabelle 4.60. Substitution von $-\text{NH}_2$ -Gruppen durch $-\text{OH}$ -Gruppen

Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Saure Hydrolyse aromatischer Amine: $\text{Aryl}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(\text{H}^+)} \text{Aryl}-\text{OH} + \text{NH}_3$	α-Naphthol aus α-Naphthylamin Resorcin aus m-Phenylendiamin 1.8-Dihydroxynaphthalin-4-sulfonsäure aus 1.8-Aminonaphthol-4-sulfonsäure	RT: 200 °C Lösungsmittel: verd. H_2SO_4 Reaktor: verbleite oder säurefest ausgemauerte Autoklaven
Diazotierung: $\text{Aryl}-\text{NH}_2 + 2 \text{HCl} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Aryl}-\text{N}_2\text{Cl} + \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$		Es wird mit etwas mehr als 1 Äquivalent NaNO_2 und 2,5 bis 3 Äquivalent Salzsäure (oder seltener Schwefelsäure) bei 0 bis 5 °C unter Zusatz von Eiswürfeln in wäßriger Lösung in offenen Röhrbüten aus Holz oder ausgemauerten bzw. gummierten Eisengefäßen gearbeitet.
Umkochen: $\text{Aryl}-\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Aryl}-\text{OH} + \text{N}_2 + \text{HCl}$	aus ökonomischen Gründen nur selten, z. B. Guajakol aus o-Anisidin	Das Umkochen erfolgt durch gelindes Erwärmen der wäßrigen Diazoniumsalzlösung auf 30 bis 40 °C.
Sulfitmethode: $\text{Aryl}-\text{NH}_2 + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Aryl}-\text{O}-\text{SO}_2\text{Na} + \text{NH}_3$ $\text{Aryl}-\text{O}-\text{SO}_2\text{Na} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Aryl}-\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_3$		Die Bildung der schwefligsauren Ester und nachfolgende alkalische Spaltung erlauben mildere Reaktionsbedingungen als die saure Hydrolyse der Amine mit Schwefelsäure.

Tabelle 4.61. Substitution von Cl-Atomen durch —OH-Gruppen

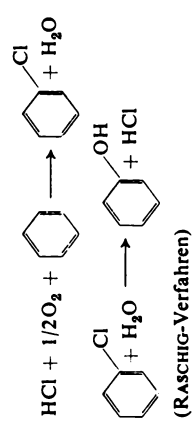
Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Alkalische Hydrolyse von Halogeniden: $R-Cl + NaOH \rightarrow R-OH + NaCl$	Phenol aus Chlorbenzol (Dow-Prozeß) Nitro- und Dinitrophenol aus Nitro- bzw. Dinitro- chlorbenzol Glykol aus 1,2-Dichloräthan Benzylalkohol aus Benzylchlorid	Die alkalische Spaltung von Chloraromaten in Phenole erfolgt nur dann leicht, wenn NO_2 -Gruppen in o- bzw. p-Stellung vorhanden sind. Der Dow-Prozeß (Phenol aus Chlorbenzol) erfordert bei Verwendung von Natronlauge $360^\circ C$ und 350 at bzw. bei Verwendung von Soda $320^\circ C$ und 200 at. Die Reaktion erfolgt im Strömungsrohr (Cu-Schlange) exotherm ohne Heizung (NaOH) oder endotherm mit Beheizung (Soda). In der aliphatischen Reihe hängen die alkalischen Hydrolysebedingungen speziell davon ab, ob Substituenten das Chlor leicht substituierbar machen. Zum Beispiel wird Benzylchlorid schon mit heißer Sodalösung drucklos verseift, während 1,2-Dichloräthan erst durch Erhitzen unter Druck von Natronlauge in Glykol überführt wird.
	Phenol aus Benzol über Chlorbenzol	2-Stufengasphasenprozeß 1. Stufe: Gasphasenchlorierung von Benzol mit Chlorwasserstoff + Sauerstoff zu Chlorbenzol RT: $250^\circ C$ K: Kupfer-Eisen-Chlorid 2. Stufe: Dampfphasenhydrolyse des Chlorbenzols mit Wasserdampf am aktivierten SiO_2 -Kontakt RT: $480^\circ C$ starke Korrosionsgefahr durch feuchte, heiße Salzsäure; geringe technische Anwendung wegen Materialschwierigkeiten (Chrom, Tantal, Keramik)

Tabelle 4.62. Alkanole durch Anlagerungsreaktionen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen

Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Direkte Hydratisierung von Olefinen (bevorzugt mit Äthylen durchgeführt): $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Äthanol aus Äthylen	<i>Gasphasenverfahren</i> Verhältnis Äthylen:H_2O = 0,6 (Äthylen muß sehr rein sein.) <i>RT</i>: 300 °C <i>RD</i>: 70 at <i>K</i>: Phosphorsäure auf Diatomeenerde Äthanol wird am Ni-Kontakt nachhydriert, um Verunreinigungen (Acetaldehyd, Crotonaldehyd) zu beseitigen.
Hydroxylierung von Olefinen: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{R}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	Glycerin aus Allylalkohol (wertvolle Synthese auf Cl-freiem Wege)	<i>Flüssigphasenverfahren</i> H_2O_2 wird als 2n-wäßrige Lösung eingesetzt. <i>RT</i>: 60...70 °C <i>RD</i>: drucklos <i>K</i>: WO_3 oder OsO_4 Die Reaktion verläuft über die Zwischenstufe cyclischer Wolframsäure- oder Osmiumsäureester.
Oxäthylierung von H-aciden Verbindungen: $\text{R}-\text{H} + \text{CH}_2=\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \rightarrow \text{R}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Glykol aus Wasser und Äthylenoxid Äthylenoxidaddukte von Fettsäuren und Alkylphenolen	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RD</i>: Druck <i>K</i>: saure Katalysatoren Umsetzung von Äthylenoxid mit: Wasser → Glykol, Diglykol, etwas Triglykol Blausäure → β-Oxypropionitril Ammoniak → Triäthanolamin
Oxymethylierung von H-aciden Verbindungen: $\text{R}-\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1-Nitropropan → 2-Nitro-n-butanol	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Reaktion in verd. wäßrigen Alkalien <i>K</i>: alkalische Katalysatoren

Tabelle 4.63. Alkanole durch Hydrierung von Carbonylverbindungen

Ausgangsverbindung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Methanol, höhere Alkohole	CO-Hydrierung († TCh 367)
i-Alkanole	Alkanon-Hydrierung († TCh 391)
Alkanole	Alkanal-Hydrierung († Tab. 4.74, TCh 378)
Alkanole	Fettsäureester-Hydrierung († TCh 432)

Tabelle 4.64. Alkanole durch hydrolytische Spaltung von Estern

Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Fettspaltung: $\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}'-\text{COOH} + \text{ROH}$	Glycerin aus Fetten	(† Tab. 4.40)
Indirekte Hydratisierung von Olefinen 1. Addition: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OSO}_3\text{H}$ Alkylsulfat 2. Spaltung: $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Äthanol aus Äthylen i-Butanol aus n-Buten i-Propanol aus Propylen tert.-Butanol aus i-Buten	Addition am wasserstoffärmsten C-Atom. Die Additionsfreudigkeit der Olefine steigt vom Äthylen bis zum Hexen an. Die Addition erfordert relativ konzentrierte Schwefelsäure. 1. Addition Äthylen 98%ige H_2SO_4 RT: 80...90 °C RD: 35 at Propylen 92%ige H_2SO_4 RT: 20 °C RD: 8...10 at (Starksäureverfahren) n-Buten 85%ige H_2SO_4 RT: 20 °C RD: geringer Überdruck 70%ige H_2SO_4 RT: 65 °C RD: 25 at (Schwachsäureverfahren) i-Buten 65%ige H_2SO_4 RT: 0 °C RD: geringer Überdruck 2. Spaltung Das Gemisch Alkylsulfat/Schwefelsäure wird mit Wasser oder Wasserdampf verdünnt und in der Hitze hydrolysiert.

Tabelle 4.65. Oxyverbindungen durch Spaltung von tertiären Hydroperoxiden

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Phenol aus Cumolhydroperoxid: $\text{R}'-\text{C}(\text{R})_2-\text{O}-\text{OH} \xrightarrow{(\text{H}^\oplus)} \text{ROH} + \text{R}'-\text{CO}-\text{R}'$ R = C_6H_5 R' = CH_3	Flüssigphasenverfahren Die wäßrige 70%ige Cumolhydroperoxid-Lösung wird drucklos durch gelindes Erwärmen mit 70%iger H_2SO_4 gespalten. K: evtl. Cu, verhindert gleichzeitig als Stabilisator den thermischen Peroxidzerfall. Die Spaltung spielt als letzter Schritt der Hockschen Phenolsynthese eine bedeutende Rolle.

4.3.6. Acylierung

Def Einführung des Acylrestes „ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ “.

TV

Tabelle 4.66. C-Acylierung, Ketonbildung $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$

Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Niedere aliphatische KW $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ Ketone (Nebenprodukte: Säuren, Aldehyde)	Aceton aus Propan	<i>Gasphasenverfahren</i> $RT: 300 \dots 450^\circ\text{C}$ $RD: 5 \dots 12 \text{ at}$ $K: \text{ evtl. HBr}$ <i>Flüssigphasenverfahren</i> Reaktion in Lösungsmitteln (z. B. Essigsäure) $RT: 100 \dots 160^\circ\text{C}$ $RD: 60 \dots 80 \text{ at}$ $K: \text{ Mn-, Ni-, Co-Salze}$
Höhere aliphatische KW bzw. araliphatische KW $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ Ketone (Nebenprodukte: Säuren, Aldehyde)	höhere Dialkylketone aus Paraffinen Acetophenon aus Äthylbenzol	<i>Flüssigphasenverfahren</i> $RT: 100 \dots 130^\circ\text{C}$ $RD: \text{ drucklos}$ $K: \text{ Mn-, Ni-, Co-Seifen}$
Dehydrierung sekundärer Alkohole: $\text{>CHOH} \rightarrow \text{>C=O} + \text{H}_2$	Aceton aus i-Propanol Methyläthylketon aus 2-Butanol Cyclohexanon aus Cyclohexanol	($\nearrow$ Tab. 4.77, TCh 418)
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array} \text{Ca} \rightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R} + \text{CaCO}_3$	Aceton aus Calciumacetat (Graukalkverfahren)	Trockenes Erhitzen der Ca-Salze ergibt direkt entsprechende Ketone. In einigen Fällen liefern Ba-, Mn-, Th-Salze bessere Ausbeuten. Gemischte Salze ergeben u. a. auch gemischte Ketone.
$2 \text{ R}-\text{COOH} \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{R} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Aceton aus Essigsäure	<i>Gasphasenverfahren</i> $RT: 300^\circ\text{C}$ $K: \text{ MnO}$ } $RD: \text{ drucklos}$ $RT: 500^\circ\text{C}$ $K: \text{ Cercarbonat}$ } K ist auf Bimsstein oder Holzkohle aufgebracht. <i>Reaktormaterial:</i> Cr-legierter Stahl (NCT 3-Stahl)
$2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	Aceton aus Äthanol	<i>Gasphasenverfahren</i> $RT: 450^\circ\text{C}$ $RD: \text{ drucklos}$ $K: \text{ alkalisiertes Fe}_2\text{O}_3$

Tabelle 4.66. (Fortsetzung)

Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
$2 \text{ HC}\equiv\text{CH} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{—CO—CH}_3 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2$	Aceton aus Äthin	Gasphasenverfahren RT: 400 °C RD: drucklos K: ZnO Für den Prozeß sind auch äthinhaltige Abfallgase geeignet.
C-Acylierung mit Säurechloriden nach FRIEDEL-CRAFTS: $\text{R—} \langle \text{Benzolring} \rangle + \text{Cl—CO—R}$ $\rightarrow \text{R—} \langle \text{Benzolring} \rangle \text{—CO—R} + \text{HCl}$	Bedeutung nur für spezielle Ketone, wobei anstelle der Säurechloride auch die Säureanhydride eingesetzt werden, z. B. o-Benzoylbenzoesäuren aus Phthalsäureanhydrid und Aromaten.	Flüssigphasenverfahren Reaktion ggf. in inerten Lösungsmitteln RT: möglichst niedrig (um Verharzungen zu vermeiden) K: FRIEDEL-CRAFTS-Kontakte, bevorzugt AlCl_3

Tabelle 4.67. O-Acylierungen, Bildung der Estergruppierung $\text{R—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$

Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Normale Veresterung: $\text{R—COOH} + \text{HO—R}'$ $\rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$	n-Butylester der Fettsäuren, Essigsäureäthyl-, -butyl-, -propyl- und -amylester	Flüssigphasenverfahren Die Reaktion läuft unter Zusatz saurer Katalysatoren (H_2SO_4 , p-Toluolsulfonsäure, HCl, saure Ionenaustauscher) ab. RT: Kp. der Komponenten Methoden zur Verschiebung des Gleichgewichtes: 1. Das Reaktionswasser bildet mit dem Alkohol konstantsiedende binäre Gemische und wird laufend mit dem im Überschuß eingesetzten Alkohol abdestilliert. 2. Azeotrop-Veresterung unter Zusatz eines Schlepptittels (Hilfsflüssigkeit, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol, CCl_4 oder bei hochsiedenden Estern Chlorbenzol), wobei die Hilfsflüssigkeiten mit dem Reaktionswasser und dem Alkohol konstantsiedende ternäre Gemische bilden, die laufend abdestilliert werden und sich in einem Trenngefäß in Wasserschicht und feuchte Hilfsflüssigkeit/Alkohol-Schicht scheiden.
$2 \text{ CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	speziell zur Herstellung von Essigsäureäthylester	Gasphasenverfahren K: Aluminiumäthylat und etwas ZnCl_2 oder AlCl_3 Der Acetaldehyd muß wasserfrei eingesetzt werden. Der Bildungsmechanismus der stark exothermen Reaktion verläuft nach der TISCHTSCHENKO-Reaktion.

Tabelle 4.67. (Fortsetzung)

Reaktion	Anwendungs- beispiel	Chemische, physikalische, technische Para- meter
Veresterung mit Anhydriden: $R-OH + R'-CO-O-CO-R' \rightarrow R'COOR + R'COOH$	Phthalsäureester aus Phthalsäureanhydrid und Alkohol Acetylcellulose aus Cellulose und Säure- anhydriden	Flüssigphasenverfahren <i>K</i> : geringe Mengen saurer Katalysatoren (H_2SO_4) in geeigneten Lösungsmitteln Die Reaktion verläuft exotherm. Bei der Acetylcelluloseherstellung wird z. B. Methylenchlorid zur Abführung der Reaktionswärme zugesetzt, um thermische Abbauvorgänge der Acetylcellulose zu verhindern.
Veresterungen mit Keten: $CH_2=C=O + HO-R \rightleftharpoons CH_3-COOR$	Acetessigester aus Di- keten und Äthanol	Flüssigphasenverfahren, exotherm
Umesterung: $R-COOR' + R''-OH \rightleftharpoons R-COOR'' + R'-OH$	Terephthalsäurediglykol- ester aus Terephthal- säuredimethylester und Glykol Polyvinylalkohol aus Polyvinylacetat und Methanol	Flüssigphasenverfahren <i>K</i> : Umesterungskatalysatoren (Säuren, wie H_2SO_4 , p-Toluolsulfonsäure, oder Basen, wie tertiäre Amine, Alkalialkoholate) Die alkalischen Katalysatoren wirken bereits in der Kälte. Die Verschiebung des Gleichgewichtes muß durch Entfernen eines Reaktionsproduktes aus der Reaktionsmischung erfolgen.
Ameisensäureester-Synthese: $R-OH + CO \rightarrow HCOOR$	speziell Herstellung von Ameisensäuremethyle- ster (nur für aliphatische Alkohole geeignet)	Flüssigphasenverfahren <i>RT</i> : 70 °C <i>RD</i> : 30 at <i>K</i> : Natriummethylat <i>Reaktor</i> : Rührautoklav
Carbonylierung von Olefinen: $R-OH + CO + R'-CH=CH_2 \rightarrow R'-CH_2-CH_2-COOR$		(/ TCh 379)
Carbonylierung von Acetylen: $R-OH + CO + HC\equiv CH \rightarrow CH_2=CH-COOR$	Acrylsäureestersynthesen, z. B. Herstellung von Acrylsäuremethylester usw.	(/ TCh 395)
Vinylierung von Carbonsäuren: $HC\equiv CH + R-COOH \rightarrow CH_2=CH-OOCR$	Vinylestersynthesen, z. B. Herstellung von Essigsäurevinylester	(/ TCh 392)
Oxäthylierung von Carbonsäuren: $CH_2-CH_2 + R-COOH$  $\rightarrow HO-CH_2-CH_2-OOCR$	Herstellung von Glykol- monoestern	Flüssigphasenverfahren <i>RD</i> : Druck <i>K</i> : saure Katalysatoren

Tabelle 4.68. N-Acylierung, Bildung der Säureamidgruppierung $R-NH-COR'$

Reaktion	Anwendungs- beispiel	Chemische, physikalische, technische Para- meter
Umsetzung mit Carbonsäureestern: $\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ (H)R-NH + R'-COOR'' \\ \diagdown \\ (H)R \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ (H)R-N-COR'' + R'-OH \\ \diagdown \\ (H)R \end{array}$	Dimethylformamid aus Dimethylamin und Ameisensäuremethylester	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Reaktion im neutralen Medium
Umsetzung mit Säureanhydriden: $R-NH_2 + R'-CO-O-CO-R' \rightarrow R-NH-COR' + R'-COOH$	Acetanilid aus Anilin Acet-o-toluidin aus o-Toluidin	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Reaktion im neutralen Medium Acylierungen dienen vorwiegend zum Schutz der aromatischen Aminogruppe bei Chlorierungen, Nitrierungen, Oxydationen. Außerdem dirigiert die acylierte Aminogruppe eintretende NO_2 - oder SO_3H -Gruppen selektiver in o-Stellung als die freie Aminogruppe (Ausschaltung von Isomerenbildung).
Umsetzung mit Carbonsäuren: $R-NH_2 + R'-COOH \rightarrow R-NH-COR' + H_2O$		<i>Flüssigphasenverfahren</i> Reaktion im sauren Medium
Umsetzung mit Carbonsäurechloriden: $R-NH_2 + R'-COCl \rightarrow R-NH-COR' + HCl$	N-Acylierungen von kompliziert gebauten Aminen in der pharmazeutischen Industrie	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Reaktion im alkalischen Medium Als Acylreste kommen vorwiegend in Frage: Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-, Phthallyl-Reste.

4.3.7. Carboxylierung

Def Einführung von Carboxylgruppen.

TV Tabelle 4.69. Carboxylierungen

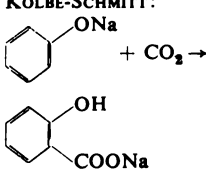
Reaktion	Anwendungs- beispiel	Chemische, physikalische, technische Para- meter
Carboxylierung von Phenolaten nach KOLBE-SCHMITT: 	Salicylsäure aus Phenol p-Hydroxybenzoesäure aus Phenol 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure aus β -Naphthol 2-Hydroxycarbazol-3-carbonsäure aus 2-Hydroxycarbazol 2-Hydroxynaphthalin-6-carbonsäure aus β -Naphthol	Die Carboxylierbarkeit nimmt in der Reihenfolge ab: Poly- und Aminohydroxyaromaten > Phenol > β -Naphthol und Oxycarbazole. Es wird in Rührautoklaven mit kräftigen randgängigen Rührern unter Luftausschluß gearbeitet. Poly- und Aminohydroxyaromaten werden in wäßriger Lösung mit CO_2 unter Alkalicarbonatzusatz bei relativ milden Bedingungen umgesetzt, z. B. Herstellung von p-Aminosalicylsäure. RT: 85...90 °C RD: 30 at

Tabelle 4.69. (Fortsetzung)

Reaktion	Anwendungs- beispiel	Chemische, physikalische, technische Para- meter
	p-Aminosalicylsäure (PAS) aus m-Amino- phenol	Phenol wird nach KOLBE drucklos, besser aber nach SCHMITT als trockenes Natrium- phenolat mit gasförmigem CO ₂ zu Salicyl- säure carboxyliert (höhere RT liefern p- Hydroxybenzoesäure). RT: 125 °C RD: 5...7 at β-Naphthol wird als trockenes Natrium- naphtholat bei 260 °C zur 2-Naphthol-3- carbonsäure carboxyliert. Kaliumnaphtholat liefert die 2-Naphthol-6- carbonsäure.
STASSsche Reaktion: $R-CH_2-OH + NaOH$ $\rightarrow RCOONa + 2 H_2$		Das Verfahren ist auf primäre Alkohole be- schränkt, verläuft dort aber bei höheren RT und RD glatt; Alkali wird z. B. als Ätz- natron eingesetzt.
Ester + Wasser $\rightleftharpoons$ Carbonsäure + Alkohol	Fettspaltung, Fett- verseifung	([†] TCh 327)
Primäre Alkohole, } Oxydation Aldehyde Carbonsäuren	Essigsäure aus Acetaldehyd	
Niedere KW, Paraffine, } Oxydation Aromaten Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone	Phthalsäure aus Naphthalin Maleinsäure aus Benzol Paraffinoxidation	([†] Tab. 4.82)
Carbonylierung von Olefinen nach REPPE und KRÖPER: $R-CH=CH_2 + CO + H_2O$ $\rightarrow R-CH_2-CH_2-COOH$	Propionsäure aus Äthylen	([†] TCh 379)
Carbonylierung nach KOCH: $R-CH=CH_2 + CO + H_2O$ $\rightarrow R-CH \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$		([†] TCh 379)
Carbonylierung von Äthin nach REPPE: $HC\equiv CH + CO + H_2O$ $\rightarrow CH_2=CH-COOH$	Acrylsäuresynthese	([†] TCh 395)
Carbonylierung von Ätznatron: $NaOH + CO \rightarrow HCOONa$	Ameisensäuresynthese	RT: 120...130 °C RD: 6...8 at Gepulvertes Ätznatron wird im Rührauto- klaven mit CO behandelt.

4.3.8. Alkylierung

Def Einführung von Alkylresten durch Substitution oder Addition.

Die Alkylreste können dabei an C-, N- oder O-Atome gebunden werden.

TV Tabelle 4.70. C-Alkylierungen

Reaktion	Alkylierungsmittel	Alkylierter Verbindungstyp	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \backslash \\ CH \\ / \\ R_3 \end{array} + R_4-CH=CH-R_5$ $\rightarrow \begin{array}{c} R_4 \\ \\ R_1 \backslash \\ R_2-C-CH-CH_2-R_5 \\ / \\ R_3 \end{array}$	Alkene	i-Alkane	i-Octan aus i-Butan und i-Buten	Flüssigphasenverfahren <i>RT</i> : 0...45 °C <i>RD</i> : Druck (bei niedrigsiedenden Verbindungen) <i>K</i> : 98 %ige H ₂ SO ₄ , wasserfreie Flußsäure, selten AlCl ₃
$R_1-CH=CH-R_2 + \text{Benzol}$ $\rightarrow R_1-CH_2-\overset{\overset{H}{ }}{\underset{\underset{R_2}{ }}{C}}-\text{Benzol}$	Alkene	Aromaten	Äthylbenzol aus Äthylen und Benzol Cumol aus Propylen und Benzol Dodecylbenzol aus Dodecylen und Benzol	Flüssigphasenverfahren (für höhere Olefine) <i>RT</i> : 0...100 °C <i>K</i> : konz. H ₂ SO ₄ , Flußsäure, Orthophosphorsäure, AlCl ₃ Gasphasenverfahren (für niedere Olefine) <i>RT</i> : 200 °C <i>RD</i> : Druck (bei niedrigsiedenden Verbindungen) <i>K</i> : Kieselsäure-Aluminiumoxid, Kieselgur-Phosphorsäure
$R-Cl + \text{Benzol}$ $\rightarrow R-\text{Benzol} + HCl$	Chloralkane	Aromaten		Flüssigphasenverfahren <i>K</i> : AlCl ₃

Tabelle 4.71. N-Alkylierungen

Reaktion	Anwendungsbeispiel	Chemische, physikalische, technische Parameter
$\text{Benzol}-NH_2 + 2 HO-R$ $\rightarrow \text{Benzol}-N\begin{array}{l} R \\ R \end{array} + 2 H_2O$	Alkylierung von Anilin, Toluidin	Flüssigphasenverfahren <i>RT</i> : etwa 300 °C <i>RD</i> : Druck <i>K</i> : Phosphorsäure, Salzsäure Konstruktionsmaterial : hochlegierte Stähle, emailliertes Material (Autoklaven)
$\text{Benzol}-NH_2 + R-O-R$ $\rightarrow \text{Benzol}-N\begin{array}{l} R \\ R \end{array} + H_2O$	Methylierung von Anilin	Gasphasenverfahren <i>RT</i> : etwa 300 °C <i>K</i> : hochaktive Tonerdekontakte

Tabelle 4.72. O-Alkylierungen

Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
$R-Cl + R'-ONa \rightarrow R-O-R' + NaCl$ $R = \text{Alkyl}$ $R' = \text{Aryl}$	Synthese von Alkyl-aryläthern	Flüssigphasenverfahren Reaktionsmedium: wäßrige oder alkoholische Alkalilauge Chloraromaten reagieren nur, wenn sich in o- bzw. p-Stellung eine Gruppe mit starkem -M-Effekt befindet.
$(CH_3)_2SO_4 + HO-R + NaOH \rightarrow CH_3OR + Na-O-SO_2-OCH_3 + H_2O$	Methylierung von Phenol	Flüssigphasenverfahren Reaktionsmedium: Alkalilauge

4.3.9. Hydrierung

Def Anlagerung von Wasserstoff.

Th Exotherme Reaktionen unter Volumenminderung werden durch mittlere Temperaturen und hohen Druck begünstigt.

TV Tabelle 4.73. Anlagerung von Wasserstoff an Kohlenstoff-Mehrfachbindungen

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Propargylalkohol $\rightarrow$ Allylalkohol	Flüssigphasenverfahren K: Pd
Acetylen $\rightarrow$ Äthylen	Gasphasenverfahren Reaktion mit großem H_2 -Überschuß RT: 270 °C K: Pd, z. B. auf $BaSO_4$
Butindiol-(1.4) $\rightarrow$ Butandiol-(1.4)	Flüssigphasenverfahren 35%ige wäßrige Butindiol-Lösung wird mit H_2 im Gleichstrom über den festangeordneten Kontakt geführt. RT: 180...200 °C RD: 280...300 at K: 90% Ni, 9% Cu, 1% Cr auf Silicagel
Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) $\rightarrow$ Hexandiol-(1.6)	Flüssigphasenverfahren RT: 40...60 °C K: Ni
Olefin Gemische $\rightarrow$ Paraffin Gemische (Kogasin-II-Reinigung)	Gasphasenverfahren Olefin + H_2 strömen durch die festangeordnete Kontaktschüttung. RT: 400...500 °C RD: 200...300 at K: WS_2 + NiS auf Tonerde
Crotonaldehyd $\rightarrow$ Butyraldehyd	Flüssigphasenverfahren K: Ni Reaktor: Rührautoklav
Furan $\rightarrow$ Tetrahydrofuran	Gasphasenverfahren K: Ni

Tabelle 4.73. (Fortsetzung)

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Benzol → Cyclohexan	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>K: Ni</i>
Phenol → Cyclohexanol	<i>Gasphasenverfahren</i> Phenoldämpfe + H ₂ werden durch die festangeordnete Kontaktschüttung gesaugt. <i>RT: 100...170 °C</i> <i>RD: Unterdruck</i> <i>K: Ni</i>
Naphthalin → Dekalin	<i>Flüssigphasenverfahren</i> H ₂ wird in die Suspension von flüssigem Naphthalin und Kontakt gedrückt. <i>RT: 180...200 °C</i> <i>K: Ni</i>
Naphthalin → Tetralin	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>K: Ni</i>

Tabelle 4.74. Anlagerung von Wasserstoff an Heteroatom-Mehrfachbindungen unter Erhaltung des Heteroatoms

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Methanolsynthese: CO + 2 H ₂ → CH ₃ OH	CO + H ₂ werden durch festangeordnete Kontaktschüttungen gedrückt. <i>RT: 375 °C</i> <i>RD: 220 at</i> <i>K: ZnO + Cr₂O₃</i>
Isobutylölsynthese: CO + 2 H ₂ → höhere Alkohole	CO + H ₂ werden durch festangeordnete Kontaktschüttungen gedrückt. <i>RT: 405...415 °C</i> <i>RD: 220 at</i> <i>K: ZnO + Cr₂O₃ (alkalisiert)</i>
Oxosynthese: CO + H ₂ + Olefin → verzweigte Alkohole und Aldehyde	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 115...140 °C</i> <i>RD: 20 at</i> <i>K: Co</i>
Acetaldehyd → Äthanol	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT: 100...130 °C</i> <i>K: Ni oder Cu</i>
Butyraldehyd → Butanol	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Butyraldehyd rieselt mit H ₂ über den festangeordneten Kontakt. <i>RT: 200 °C</i> <i>RD: Hochdruck</i> <i>K: Cu</i>

Tabelle 4.74. (Fortsetzung)

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Acetaldol → Butandiol-(1.3)	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Aldol + H ₂ durchströmen den festangeordneten Kontakt. RT: 100...120 °C RD: 300 at K: Cu, Ni, Cr auf Kieselgel
Fettsäureester → Fettalkohole	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Fettsäureester, angerührt mit Katalysator, werden mit H ₂ durch ein Hochdruckrohr gefördert. RT: 250 °C RD: 100...200 at K: Kupferchromit
Adipinsäuredinitril → Hexamethylen-diamin	<i>Gasphasenverfahren</i> Reaktion in NH ₃ -Atmosphäre RT: 200...210 °C K: Ni oder Co

Tabelle 4.75. Anlagerung von Wasserstoff unter Eliminierung von Heteroatomen (Hydrogenolyse)

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
CO + 3 H ₂ ⇌ CH ₄ + H ₂ O	<i>Gasphasenverfahren</i> RT: 200...280 °C RD: Normaldruck K: Ni
FISCHER-TROPSCH-Synthese: x CO + y H ₂ → KW + Wasser	<i>Gasphasen- oder Flüssigphasenverfahren</i> (* TCh 4.3.2.) Normaldruckverfahren RT: 180...200 °C K: Co + MgO + ThO ₂ auf Kieselgel Mitteldruckverfahren RT: 250...300 °C RD: 15...20 at K: Fe
Nitrobenzol → Anilin	<i>Gasphasenverfahren</i> RT: 350...380 °C RD: drucklos K: Cu <i>Flüssigphasenverfahren</i> RT: 300 °C RD: Druck K: Cu
Phenole → Benzole Alkohole → aliphatische KW }	<i>Flüssigphasenverfahren</i> K: Aluminium-, Wolfram-, Chromoxide
Raffinierende Hydrierung von Kohle- und Teerölen: Heterocyclen → aliphatische KW	<i>Flüssigphasenverfahren</i> RT: 350 °C RD: 250 at K: WS ₂

Hydrierkatalysatoren

Energische Hydrierkatalysatoren

Nickel-, Kobalt-, Eisenkontakte, Wolframoxidkontakte, Molybdän-, Wolframsulfidkontakte wirken perhydrierend:

Absättigung aller C=C-Doppelbindungen, Entfernung von Heteroatomen aus Molekülen als H₂O, H₂S, NH₃ usw., Begünstigung von Crackreaktionen, die jedoch bei entsprechende RT- und RD-Wahl ausgeschaltet werden können.

Milde Hydrierkatalysatoren

Mischkontakte, die bevorzugt Cu, ZnO, Cr₂O₃, MnO₂, MgO, ThO₂ und z. T. Edelmetalle (Pt, Pd) als Promotoren enthalten. Sie wirken selektiv und führen die Hydrierungen nur zu einer gewünschten Stufe:

- partielle Absättigung von C=C-Doppelbindungen,
- Hydrierungen ohne Eliminierung von Heteroatomen.

Kondensierende Hydrierkatalysatoren

Milde Hydrierkontakte, die mit Natrium-, Calcium-, Bariumcarbonat oder Aluminium-, Bariumoxid alkalisiert sind, bewirken neben der Hydrierreaktion kondensative Aufbaureaktionen unter Molekülvergrößerung.

Dehydratisierende Hydrierkatalysatoren

Aluminium-, Wolfram-, Chromoxidkontakte führen neben Hydrierreaktionen zu Dehydratisierungen ohne Molekülvergrößerung und Crackreaktionen.

4.3.10. Dehydrierung

Def Abspaltung von Wasserstoff ohne Zuhilfenahme eines Oxydationsmittels.

Th Die endotherme Reaktion unter Volumenzunahme wird durch Katalysatoren beschleunigt, die auch bei Hydrierungen Verwendung finden. Hohe Temperaturen und geringer Druck fördern die Dehydrierung, mittlere Temperaturen und hohe Drücke die Hydrierung.

TV Tabelle 4.76. Dehydrierungen unter Bildung von C—C-Mehrfachbindungen

Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
Cycloaliphaten → Aromaten	Aromatisierungs- und katalytische Reformingprozesse von Treibstoffen, z. B. Hydroforming, Platforming, DHD-Prozeß	<i>Flüssigphasenverfahren</i> Reaktion im Fest-, Fließ- oder Wirbelbett RT: 480...540 °C RD: 6...40 at H ₂ -Druck K: Al ₂ O ₃ -MoO ₃ oder Co-Mo-Mischkontakte oder 90% ZnAl ₂ O ₄ + 10% MoO ₃ oder Pt auf Al ₂ O ₃

Tabelle 4.76. (Fortsetzung)

Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
$\left. \begin{array}{l} \text{n-Butan} \\ \text{n-Buten} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Butadien}$ $\left. \begin{array}{l} \text{i-Pentan} \\ \text{i-Penten} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Isopren}$	Butadiensynthese Isoprensynthese	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 600 °C</i> <i>RD: 0,15 atm</i> <i>K: Cr₂O₃-Al₂O₃</i> oder <i>RT: 670...680 °C</i> <i>RD: Normaldruck</i> <i>K: Cr₂O₃-Al₂O₃</i> oder Reaktion in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf <i>RT: 600...700 °C</i> <i>K: MgO-Fe₂O₃-K₂O-CuO</i>
Äthylbenzol → Styrol p-Diäthylbenzol → Divinylbenzol		<i>Gasphasenverfahren</i> Reaktion in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf <i>RT: 400...600 °C</i> <i>RD: drucklos</i> <i>K: Cr₂O₃-Al₂O₃ (A-Kohle)</i>

Tabelle 4.77. Dehydrierungen unter Bildung von Heteroatom-Mehrfachbindungen

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Methanol → Formaldehyd	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 550...600 °C</i> <i>RD: Normaldruck</i> <i>K: Ag oder Cu</i>
i-Propanol → Aceton sek.-Butanol → Methyläthylketon	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 400 °C</i> <i>RD: Normaldruck (in H₂-Atmosphäre)</i> <i>K: Cu</i>

Tabelle 4.78. Kondensative Dehydrierung

Reaktion	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
$R-H + H-R \rightarrow R-R + H_2$	besondere Bedeutung für die Farbstoffchemie: 2-Aminoanthrachinon → Indanthren <i>RS</i> (BOHNsche Reaktion) Dibenzanthronyl → Violanthren 1.8-Naphthalindicarbonsäureimid → Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-diimid	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT: 100...300 °C</i> <i>kondensierende Dehydrierungsmittel: wasserfreies AlCl₃, Ätzkali, Ätzkali/Ätznatron-Gemische (in einigen Fällen unter Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. NaNO₂)</i> <i>Arbeitsphase: Schmelze oder hochsiedende Lösungsmittel</i>

4.3.11. Reduktion aromatischer Nitro-, Nitroso- und Diazoverbindungen

Def Überführung der Nitro-, Nitroso- oder Diazoniumsalzgruppe aromatischer Systeme in Amino-, Hydroxylamino-, Hydrazo- oder Hydrazingruppierungen.

TV Tabelle 4.79. Reduktion aromatischer Nitro-, Nitroso- und Diazoverbindungen

Reaktion	Reduktionsmittel	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
$\text{RNO}_2 + 3 \text{Fe} + 6 \text{HCl} \rightarrow \text{RNH}_2 + 3 \text{FeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ Nur etwa $\frac{1}{40}$ des zur Reduktion erforderlichen H_2 stammt aus der Säure. $\frac{39}{40}$ werden vom Wasser geliefert: $4 \text{RNO}_2 + 9 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{RNH}_2 + 3 \text{Fe}_3\text{O}_4$ Die letzte Reaktion verläuft über zahlreiche Einzelschritte, bei denen z. T. FeCl_2 katalytische Funktionen ausübt.	Gußeisenspäne (Grauguß) in salzsaurer oder essigsaurer wäßriger Suspension	aromatische Mono- oder Polyamine aus entsprechenden Nitroverbindungen (Methode von BÉCHAMPS)	Flüssigphasenverfahren In wäßrige, saure Gußeisensuspension (15 bis 50 % Gußeisenüberschuß) wird unter ständiger Wärmezufuhr die Nitroverbindung portionsweise eingerührt. Alkohole können als Lösungsvermittler dienen. <i>RT:</i> 80...100 °C <i>Reaktor:</i> gußeisener oder verkupfelter Kessel mit intensiv wirkenden Schnellrührern
$\text{RNO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Natriumsulfid, Ammoniumsulfid, Natriumhydrogensulfid im schwach sauren Medium	selektive Reduktion von Nitroazoaromaten zu Aminoazoaromaten und zur partiellen Reduktion von Dinitroaromaten zu Nitroaminoaromaten	Flüssigphasenverfahren je Nitrogruppe etwa 2 mol Sulfid
$\text{RNO}_2 + 4 \text{H} \rightarrow \text{RNHOH} + \text{H}_2\text{O}$	Aluminiumabfälle (amalgamiert) in wäßriger Lösung Zinkstaub in saurer NH_4Cl -Lösung	Herstellung von Arylhydroxylaminen	
$2 \text{R}-\text{NO}_2 + 10 \text{H} \rightarrow \text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R} + 4 \text{H}_2\text{O}$	Zinkstaub in alkoholischer Kalilauge	Herstellung von Hydrazoaromaten zur Umlagerung zu Benzidinen	
$\text{R}-\text{N} \equiv \text{N}^+ \text{Cl}^- + 2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3 \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{RNH}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Natriumsulfit oder -hydrogensulfit in salzsaurer wäßriger Lösung (Verfahren von E. FISCHER)	Arylhydrazine aus Diazoniumsalzen	Einsatz von mit NaOH neutralisierter Bisulfitlösung, die zunächst Aryldiazosulfonat bildet. Die weitere Reduktion erfolgt nach HCl-Zusatz.
$\text{RNO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{RNH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ΔH negativ	H_2 in Gegenwart von Katalysatoren	aromatische Aminoverbindungen aus entsprechenden Nitroverbindungen	Gasphasenverfahren <i>RT:</i> 350...380 °C <i>RD:</i> drucklos <i>K:</i> Cu auf Bimssteinkörnern Es wird ein großer H_2 -Überschuß angewendet.

Tabelle 4.79. (Fortsetzung)

Reaktion	Reduktionsmittel	Anwendung	Chemische, physikalische, technische Parameter
			<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 300 °C <i>RD:</i> Druck <i>K:</i> s. o. Durch das Gemisch Kontaktpulver – Nitroverbindungen – Lösungsmittel (H ₂ O oder Alkohol) wird H ₂ gedrückt.

4.3.12. Oxydation

Def Abspaltung von Wasserstoff und (oder) Einführung von Sauerstoff unter Zuhilfenahme von Oxydationsmitteln.

Th Im Gegensatz zur Dehydrierung (s. TCh 4.3.10.) ist die Oxydation durch Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser exotherm.

Unter Verwendung von Sauerstoff oder Luft, als billigstes Oxydationsmittel bei Gasphasenverfahren, wird mit einer Mischung Luft/Reaktand gearbeitet, deren Zusammensetzung unterhalb der unteren Explosionsgrenze liegt.

Obere Explosionsgrenze. Mischungsverhältnis mit so großem Luftunterschub, daß keine Zündungs- und Explosionsgefahr mehr besteht.

Untere Explosionsgrenze. Mischungsverhältnis mit so großem Luftüberschub, daß keine Zündungs- und Explosionsgefahr mehr besteht.

TV Tabelle 4.80. Oxydation unter ausschließlicher Wasserstoffabspaltung

Reaktion	Oxydationsmittel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Methanol → Formaldehyd	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 520...600 °C <i>RD:</i> drucklos <i>K:</i> Ag- oder Cu-Netze mit der endothermen Dehydrierung von Methanol gekoppelt
i-Propanol → Aceton	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 300 °C <i>RD:</i> drucklos <i>K:</i> Cu oder Ag
i-Propanol → Aceton + H ₂ O ₂	Luft	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 90...140 °C <i>RD:</i> 3,5 at <i>K:</i> H ₂ O ₂
Propargylalkohol → Propargylaldehyd	KMnO ₄	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 0...10 °C <i>RD:</i> Normaldruck

Tabelle 4.80. (Fortsetzung)

Reaktion	Oxydationsmittel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Äthanol → Acetaldehyd	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 500...570 °C <i>RD</i> : Normaldruck <i>K</i> : Ag
Propargylalkohol → Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)	Luft	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 40...60 °C <i>RD</i> : Normaldruck <i>K</i> : CuCl ₂
Cyclohexanol → Cyclohexanon	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 400...500 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Zn-Fe oder Ag

Tabelle 4.81. Oxydation unter Sauerstoffeinführung ohne Änderung des Kohlenstoffskeletts

Reaktion	Oxydationsmittel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Methan → Kohlenmonoxid	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 750 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Ni-Tonerdezement
Äthylen → Äthylenoxid	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 240...260 °C <i>RD</i> : 20 at <i>K</i> : Ag auf Al ₂ O ₃ oder Bimsstein
Äthylen → Acetaldehyd (auch für höhere Olefine geeignet) <i>Reaktionsverlauf</i> : über Edelmetall-Olefin-Komplexe und deren Hydratisierung	Luft	<i>Flüssigphasenverfahren in H₂O</i> <i>RT</i> : 100 °C <i>RD</i> : geringer Überdruck <i>K</i> : Palladium-, Kupferchlorid
Propylen → Acrolein	Luft	<i>Gasphasenverfahren mit H₂O-Dampf</i> <i>RT</i> : 300...400 °C <i>RD</i> : 10 at <i>K</i> : CuO auf Siliciumcarbid
Acetaldehyd → Essigsäure	Luft	<i>Flüssigphasenverfahren in Essigsäure</i> <i>RT</i> : 50...70 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Manganacetat
Cumol → Cumolhydroperoxid	Luft	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 200 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : ohne
Cyclohexan → Cyclohexanon	Luft	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 100 °C <i>RD</i> : geringer Überdruck <i>K</i> : Co-Salze
1.6-Hexandiol → Adipinsäure	HNO ₃	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 100 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : ohne

Tabelle 4.81. (Fortsetzung)

Reaktion	Oxydationsmittel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Anilin → Chinon	Chromsäure	<i>Flüssigphasenverfahren in verd. H_2SO_4</i> <i>RT: 0...10 °C</i> <i>RD: drucklos</i>
o-Xylol → Phthalsäureanhydrid	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 450 °C</i> <i>RD: drucklos</i> <i>K: V_2O_5</i>
p-Xylol → Terephthalsäure	HNO_3	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>a) einstufig, mit 35%iger HNO_3</i> <i>RT: 100 °C</i> <i>RD: Druck</i>
	Luft	<i>b) zweistufig</i> <i>1. Stufe</i> <i>RT: 250 °C</i> <i>RD: 60 at</i> <i>K: Kobalt-, Mangan-, Bleinaphthenat bis zur p-Methylbenzoesäure</i>
	HNO_3	<i>2. Stufe</i> <i>bis zur Terephthalsäure</i>
Toluol → Benzaldehyd bzw. Benzoesäure	$KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$	<i>Flüssigphasenverfahren in konz. H_2SO_4</i>
	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 300...400 °C</i> <i>RD: drucklos</i> <i>K: V_2O_5</i>
Nitrotoluole → Nitrobenzoesäure	$K_2Cr_2O_7$	<i>Flüssigphasenverfahren in verd. H_2SO_4</i>
Anthracen → Anthrachinon	Chromsäure	<i>Flüssigphasenverfahren in H_2SO_4-saurer Suspension mit $K_2Cr_2O_7$ und Netzmittelzusatz</i>
	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 390 °C</i> <i>K: Eisenvanadat</i>
Crotonaldehyd } Butendiol-(1.4) } → Maleinsäureanhydrid	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 400 °C</i> <i>RD: drucklos</i> <i>K: V_2O_5</i>

Tabelle 4.82. Oxydation unter Sauerstoffeinführung und Änderung des Kohlenstoffskeletts

Reaktion	Oxydationsmittel	Chemische, physikalische, technische Parameter
Naphthalin → Phthalsäureanhydrid	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 450 ° <i>RD:</i> drucklos <i>K:</i> V ₂ O ₅
Benzol → Maleinsäure	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 400...500 °C <i>RD:</i> drucklos <i>K:</i> V ₂ O ₅
Cyclohexan → Adipinsäure	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT:</i> etwa 100 °C <i>RD:</i> drucklos <i>K:</i> Ce-, Co-, Cu-, Mn-Salze
Cyclohexanon → Adipinsäure	65 %ige HNO ₃	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 30...40 °C <i>RD:</i> drucklos
Niedere Alkane (C ₂ bis C ₄) → niedere Carbonsäuren + Aldehyde, Ketone, Alkohole	Luft	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 300...450 °C <i>RD:</i> 5...12 at <i>K:</i> evtl. HBr <i>Flüssigphasenverfahren in Lösungsmitteln (z. B. Essigsäure)</i> <i>RT:</i> 160...170 °C <i>RD:</i> 60...80 at <i>K:</i> Mn-, Ni-, Co-Salze
Höhere Alkane → Fettsäuren + Aldehyde, Ketone, Alkohole	Luft	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT:</i> 100...130 °C <i>RD:</i> drucklos <i>K:</i> KMnO ₄ , Mn-Seifen

4.3.13. Dehydratisierung

Def Abspaltung von Wasser.

TV Tabelle 4.83. Intramolekulare Dehydratisierungsreaktionen

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Formamid → Blausäure	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 300 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Al_2O_3
Äthanol → Äthylen i-Butanol → i-Buten	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 360...400 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Al_2O_3
β -Oxypropionitril → Acrylnitril	<i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 200...280 °C <i>RD</i> : Normaldruck <i>K</i> : Magnesit- oder Bauxitpulver
Essigsäure → Keten	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 700...730 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Triäthylphosphat
Aceton → Keten	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 600...700 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : ohne
Butandiol-(1.4) → Tetrahydrofuran	<i>Flüssigphasenverfahren in H_2O</i> <i>RT</i> : 260 °C <i>RD</i> : 70 at <i>K</i> : H_3PO_4
Tetrahydrofuran → Butadien	<i>Gasphasenverfahren in überhitztem H_2O-Dampf</i> <i>RT</i> : 260...270 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Natriumphosphat auf Koks oder Graphit
1.3-Butandiol → Butadien	<i>Gasphasenverfahren in überhitztem H_2O-Dampf</i> <i>RT</i> : 270 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : Natriumphosphat auf Koks oder Graphit

Tabelle 4.84. Intermolekulare Dehydratisierung

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Ätherbildung: Alkanol → Dialkyläther z. B.: Diäthyläther aus Äthanol	<i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT</i> : 180...200 °C <i>RD</i> : drucklos <i>K</i> : entwässerter Alaun. Tonerde

Tabelle 4.84. (Fortsetzung)

Reaktion	Chemische, physikalische, technische Parameter
Kondensative Dehydratisierung: $2 \text{ Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 + \text{CCl}_3-\text{CHO} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})(\text{CCl}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \quad \text{DDT}$ $2 \text{ HO}-\text{C}_6\text{H}_4 + \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \quad \text{Dian}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})\text{OR})_2 + \text{C}_6\text{H}_2(\text{R})_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Anthrachinonderivate}$	Flüssigphasenverfahren Schmelze oder hochsiedende inerte Lösungsmittel unter Einsatz wasserbindender Kondensationsmittel RT: 100...300 °C Kondensationsmittel: konz. H_2SO_4 , geschmolzenes ZnCl_2 , P_2O_5 , geschmolzenes AlCl_3 (oft im Gemisch mit NaCl)

4.4. Synthesen aliphatischer Grund- und Zwischenprodukte

4.4.1. Chemie des Kohlenmonoxids

4.4.1.1. Kohlenmonoxidgewinnung

Th *Wichtigste CO-Quellen:* technische Gase bei der Vergasung flüssiger und fester Brennstoffe, wobei die folgenden Reaktionen ablaufen.

- (1) Unvollständige C-Verbrennung:
 $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} \quad \Delta H = -29 \text{ kcal}$
- (2) Vollständige C-Verbrennung:
 $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \quad \Delta H = -96,7 \text{ kcal}$
- (3) H_2O -Dampf-Zersetzung mit C, druckabhängig:
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 \quad \Delta H = +28,7 \text{ kcal}$
- (4) Methanbildung, druckabhängig:
 $\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 \quad \Delta H = -21,7 \text{ kcal}$
- (5) BOUDOUARD-Gleichgewicht, druckabhängig:
 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} \quad \Delta H = +38,7 \text{ kcal}$
- (6) Konvertierung:
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H = -10,1 \text{ kcal}$

- (7a) H_2O -Dampfzersetzung mit CH_4 :
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2 \quad \Delta H = +50 \text{ kcal}$
- (7b) H_2O -Dampfzersetzung mit anderen KW:
 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{CO} + (4n + 2) \text{H}_2 \quad \Delta H \text{ positiv}$
- (8a) Unvollständige Methanverbrennung:
 $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2 \quad \Delta H = -9 \text{ kcal}$
- (8b) Unvollständige Verbrennung anderer KW:
 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \frac{n}{2} \text{O}_2 \rightarrow n \text{CO} + (n + 1) \text{H}_2 \quad \Delta H \text{ negativ}$

Im folgenden werden die Gase genannt, die zur Verfügung stehen.

TV Generator- bzw. Luftgas

Zusammensetzung	30 bis 35% CO , 5 bis 8% CO_2 , 13% H_2 , 50% N_2
Gewinnung	Kohle- oder Koksvergasung mit Luftunterschub (evtl. unter Zusatz von etwas H_2O -Dampf)
Reaktionsablauf	Hauptreaktion: (1) – Nebenreaktionen: (2), (5)
Technische Erzeugung	(/ TCh 294)

Sauerstoff-Generatorgas

Zusammensetzung	etwa 65% CO , etwa 35% CO_2 , geringe Mengen H_2 und N_2
Gewinnung	Koksvergasung mit Sauerstoff im Unterschub im Schachtofen oder Generator
Reaktionsablauf	Hauptreaktion: (1) – Nebenreaktionen: (2), (5)

Wassergas

Zusammensetzung	40% CO , 2 bis 4% CO_2 , 50 bis 55% H_2 , 3 bis 7% N_2
Gewinnung	Kohle- oder Koksvergasung im Wechsel mit Luft- und Wasserdampf
Reaktionsablauf	Hauptreaktionen: (1), (3) – Nebenreaktionen: (2), (5), (6)
Technische Erzeugung	(/ TCh 294)

Sauerstoff-Wassergas

Zusammensetzung	35 bis 40% CO , 16 bis 23% CO_2 , 40 bis 60% H_2 , 1 bis 2% N_2
Gewinnung	Kohle- oder Koksvergasung mit H_2O -Dampf und 95%igem O_2
Reaktionsablauf	Hauptreaktionen: (1), (3) – Nebenreaktionen: (2), (5), (6)
Technische Erzeugung	(/ TCh 295)

Druck-Sauerstoff-Wassergas

Zusammensetzung	16 bis 20% CO , 30% CO_2 , 34 bis 50% H_2 , 16 bis 22% CH_4 , 2% N_2
Gewinnung	Kohle- oder Koksvergasung mit H_2O -Dampf und 95%igem O_2
Reaktionsablauf	Hauptreaktionen: (1), (3), (4) – Nebenreaktionen: (2), (5), (6), (7a), (8a)
Technische Erzeugung	(/ TCh 296)

Synthesegas aus Methan oder höheren Abfallkohlenwasserstoffen

(Äthan, Propan der Hydrierabgase, Crackung usw.)

Zusammensetzung	etwa 30% CO, etwa 15% CO ₂ , etwa 55% H ₂ , geringe Mengen N ₂
Gewinnung	kombinierte H ₂ O-Dampf-Spaltung sowie unvollständige Verbrennung von Methan oder höheren KW mit H ₂ O-Dampf und O ₂ am Nickel-Tonerdezement-Kontakt
Reaktionsablauf	Hauptreaktionen: (7), (8) bzw. (7b), (8b) – Nebenreaktionen: (5), (6) u.a.
Technische Erzeugung	(/ TCh 299)

Weitere CO-haltige industrielle Gase werden im folgenden aufgeführt.

Hochofengas (Gichtgas) – Abgase der Metallurgie und des Hüttenwesens (/ TCh 276)

Zusammensetzung 25 bis 30% CO, 11 bis 17% CO₂, 55 bis 60% N₂, 1% O₂

Carbidofengas – Abgase des Carbidofens (/ TCh 247)

Zusammensetzung 65% CO, 10 bis 15% H₂, Rest CO₂ und N₂

Schmelgas – Gase der Braunkohlenschmelerei (/ TCh 293)

Zusammensetzung 5 bis 15% CO₂; 10 bis 25% CH₄; 10 bis 30% N₂; 1 bis 2% höhere KW; 0,2% O₂

Kokereigas (Koksofengas)

Gas der Steinkohlenkokerei und Gaswerke (Stadtgas: Kokereigas + 25 bis 35% Wassergas)

Zusammensetzung 7% CO; 2,5% CO₂; 53% H₂; 23% CH₄; 12% N₂; 2% höhere KW; 0,5% O₂

Technische Erzeugung (/ TCh 289)

Kokerei-Wassergas (Koksofen-Wassergas)

Zusammensetzung 16% CO, 6% CO₂, 55% H₂, 23% N₂

Der Anteil an CH₄ und höheren KW wird durch Zusatz von O₂ und H₂O-Dampf, entsprechend Gl. (7), (7a), (8) und (8a), in CO und H₂ überführt.

Technische Erzeugung (/ TCh 289)

Am häufigsten werden für CO-Synthesen Sauerstoff-Generatorgas, Sauerstoff-Wassergas, Generatorgas, Wassergas, Gichtgas und Carbidofengas verwendet.

Ab Je nach beabsichtigter Synthese sind folgende Voraussetzungen wichtig:

1. Entfernung der in der Gaszusammensetzung nicht angegebenen Anteile organischer Verbindungen sowie H₂S und CO₂,
2. Einstellung des gewünschten CO/H₂-Verhältnisses durch Zusätze oder teilweise Überführung von CO in H₂ und CO₂ – katalytische Konvertierung nach Gl. (6).

4.4.1.2. Synthesen mit Kohlenmonoxid

CO 

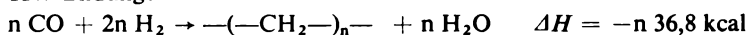
- aliphatische KW
- aliphatische Hydroxylverbindungen
- aliphatische Carbonylverbindungen

| Kohlenwasserstoffsynthesen mit Kohlenmonoxid

TV Tabelle 4.85. Kohlenwasserstoffsynthesen mit Kohlenmonoxid

Verfahren	Reaktionsbedingungen Katalysator	Arbeits- phase	T in °C	p in at	Produkt
Normaldrucksynthese FISCHER-TROPSCHE	Co-ThO ₂ -MgO als Festbettkontakt	Gas	220...250	1	n-KW verschiedener Kettenlänge
Mitteldrucksynthese FISCHER-PICHLER	Co-ThO ₂ oder Fe als Festbettkontakt	Gas	250...300	5...15	n-KW, vorzugsweise höhere
Hochlastsynthese	Fe als Festbettkontakt	Gas	220...230	25...30	n-KW verschiedener Kettenlängen
Flugstaubverfahren	Fe pulverförmiger im Reaktionsgas mit- bewegter Kontakt	Gas	310...350	20...30	n-KW, bevorzugt niedere
Hydrocolprozeß KEITH	Fe pulverförmig im Wirbelbett	Gas	310...350	25...30	n-KW, bevorzugt niedere
Flüssigphasenprozeß KÖLBEL	Fe pulverförmig in Öl suspendiert	Flüssigkeit	260...270	11...12	n-KW, bevorzugt ungesättigte
Isosynthese FISCHER-PICHLER	ThO ₂ als Festbettkontakt	Gas	300...500	300	i-KW und O-haltige Verbindungen

Th KW-Bildung:



Reaktionsprodukte: n-KW; je nach Bedingungen i-KW und Olefine. Der Bildungsmechanismus ist noch ungeklärt.

Unvermeidbare Nebenreaktionen:

Methanbildung: ↗ TCh 4.4.1.1.,

BOUDOUARD-Reaktion: ↗ TCh 4.4.1.1.,

Konvertierung: ↗ TCh 4.4.1.1.

Ap *Ausgangsgase:* mit H₂ auf das gewünschte H₂/CO-Verhältnis (etwa = 2) verstärktes Wassergas, Sauerstoff-Wassergas, Synthesegas aus Methan, Druck-Sauerstoff-Wassergas, Kokereigas.

Ausgangsgas-Reinigung:

Organische Verbindungen, H₂S-Grobreinigung mit A-Kohle, Raseneisenerz, Alkacid- oder Phenolatwäsche

Organische S-Verbindungen, H₂S-Feinreinigung mit *Lux*- und *Lautamasse* (enthält 30% Soda) bei 180 bis 280 °C unter H₂O- und O₂-Zusatz
(Umwandlung von organischen Schwefelverbindungen in H₂S, Oxydation von H₂S zu SO₂ und SO₃, Neutralisation von SO₂ und SO₃ mit Soda)

Neuerdings einstufige Schwefelentfernung (zusätzlich CO_2 und niedere KW)**Rectisol-Verfahren** (s. Tab. 4.14.) CO_2 , N_2 und CH_4 wirken nicht als Kontaktgifte.**| Normaldrucksynthese (Mehrstufensynthese)**

TV *RT*: 220 bis 250 °C
K: 100 Tle Co, 5 Tle ThO_2 , 8 Tle MgO auf 200 Tle Kieselgur (Lebensdauer: 6 Monate)
 H_2/CO -Verhältnis = 2

Ein hoher Umsatz in einer Reaktorstufe (längere Verweilzeit im Kontaktraum) ist wegen hoher Exothermizität nicht möglich. Die Reaktorabgase kühlen sich in 25 m hohen Kondensationstürmen mit Wasser direkt auf 20 bis 30 °C ab (Abscheidung der hochsiedenden KW), durchströmen zahlreiche mit A-Kohle gefüllte Adsorber (Supersorbonanlage, Adsorption der Benzin-KW und gasförmigen KW) und werden dem nächsten Reaktor zugeführt.

Reaktor (Rohrbogenofen, Lamellenofen; Höhe: 2,5 m; Breite: 1,5 m; Länge: 5 m; Kontaktraum: 12 m³): Er ist vollständig von Druckwasser-Kühlrohren durchzogen, auf die im Abstand von 7,4 mm Eisenblechlamellen (Kühlflächenvergrößerung) aufgeschweißt sind. Der Kontakt wird zwischen die Rohre und Lamellen geschüttet (max. Abstand Kontakt/Lamelle = 3,7 mm). Die Temperaturregulierung erfolgt über den Dampfdruck des Druckkühlwassers. Ölabscheidungen aus den Kondensationstürmen werden destillativ aufgetrennt (Schwerbenzin, Dieselöl, Kogasin). Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation in Paraffingatsch und Hartparaffine getrennt. Aus den Adsorbern werden mit H_2O -Dampf, auf Grund der unterschiedlichen Adsorptionsstärke, nacheinander C_2 , C_4 und höhere Fraktionen abgetrieben.

| Mitteldrucksynthese (Mehrstufensynthese)

TV *RT*: 250 bis 300 °C
RD: 5 bis 15 at
K: Fe mit Spuren Cu und CaO auf Kieselgur (Lebensdauer 8 bis 9 Monate, 6fache Leistung des Co-Kontaktes der Normaldrucksynthese)
 H_2/CO -Verhältnis = 2,2 bis 2,4

Durch Druckanwendung scheiden sich etwa 35% der Reaktionsprodukte (höhersiedende KW) im Reaktor flüssig ab. Eine Abtrennung der leichter siedenden Anteile zwischen den einzelnen Stufen ist nicht erforderlich. Sie erfolgt am Schluß in A-Kohle-Adsorbern.

Reaktor: Er hat eine zylindrische Form und enthält über 2000 senkrechte Doppelrohre. Der Kontakt befindet sich im Ringraum der Doppelrohre, das Druckkühlwasser fließt zwischen den Doppelrohren und im Innenrohr der Doppelrohre.

| Hochlastsynthese (einstufiges Kreislaufverfahren)

TV *RT*: 220 bis 230 °C
RD: 25 bis 30 at
K: trägerloser, poröser (300 m²/g) Fe-Kontakt
Das Reaktionsgas wird nach Reaktordurchgang von Reaktionsprodukten befreit und nach Frischgasbeaufschlagung in den Reaktor zurückgeführt.
Reaktor: Er hat eine zylindrische Form und enthält vertikale 3 bis 8 cm breite kontaktgefüllte Rohre, die außen vom Kühlwasser umflossen werden (25 bis 30fache Leistung der Mitteldrucksynthese).

| Flugstaubverfahren

TV RT: 310 bis 350 °C
RD: 20 bis 30 at
K: staubförmiger Fe-Kontakt

Der pulverförmige Kontakt läuft mit dem Gasstrom durch den Reaktor. Das Abgas wird in Zyklonen vom Kontaktpulver sowie anschließend von den Reaktionsprodukten befreit und nach Aufstärkung mit Frischgas und erneutem Kontaktzusatz in den Reaktor zurückgeführt. Die Reaktionsprodukte bestehen überwiegend aus Treibstoffen. Sehr hochsiedende Produkte (Paraffine) sind nicht erwünscht (Kontaktverklebung).

Reaktor: Er ist ein zylindrischer Ofen, in dem in bestimmten Abschnitten Röhrenkühlsysteme (betrieben mit umlaufendem Kühlöl) eingebaut sind.

| Hydrocolprozeß

TV RT: 310 bis 350 °C
RD: 25 bis 30 at
K: pulverförmiger Fe-Kontakt

Das Wirbelschichtverfahren läuft in einem sehr großen Reaktorraum (100 m³) ab. Die Kühlung der Wirbelschicht erfolgt durch eingehängte Kühlrohre. Mitgerissener Kontakt wird in Zyklonen abgeschieden. Die Reaktionsprodukte sind vorwiegend Treibstoffe. Höhere KW (Paraffine) führen zur Kontaktverklebung.

| Flüssigphasenverfahren

TV RT: 260 bis 270 °C
RD: 11 bis 12 at
K: pulverförmiger Fe-Kontakt

Der Kontakt wird in Öl suspendiert, durch das das Synthesegas hindurchperlt. Die Kühlung erfolgt durch eingehängte Kühlelemente. Der Umsatz beträgt bei einmaligem Reaktordurchgang 90 bis 95%.

Vorteile gegenüber den Gasphasenverfahren: gleichmäßige Wärmeverteilung, keinerlei mit Methanbildung verbundene Überhitzung, leichter Kontaktwechsel, große Flexibilität bezüglich der Reaktionsprodukte (speziell kann auf Benzine, Paraffine oder Olefine hingearbeitet werden).

| Isosynthese

TV RT: 300 bis 500 °C
RD: 300 at
K: ThO₂

Bei 400 °C entstehen hauptsächlich niedrigsiedende Benzine mit hohem i-Butenanteil, bei 500 °C zunehmende Mengen Naphthene und Aromaten.

Produkte der Kohlenwasserstoffsynthesen ↗ Tab. 4.86 (↗ TCh 370)

Vw Gasöl

1. Flüssiggastreibstoff, Haushaltgas, bei Benzinknappheit Oligomerisierung zu Benzin am Phosphorsäurekontakt (auf Holzkohle) bei 30 at und 200 °C (OZ: 80 bis 85);
2. Druckdestillation ergibt: Propan, n- und i-Butan, Propylen (↗ TCh 4.4.6.2.), n- und i-Buten (↗ TCh 4.4.8.1.).

Tabelle 4.86. Vergleich der Produktzusammensetzung

Produkt	Kp. in °C	Normaldruck- synthese		Mitteldruck- synthese		Hochlast- synthese	
		Produkt in %	davon Olefin in %	Produkt in %	davon Olefin in %	Produkt in %	davon Olefin in %
Gasol, C ₃ bis C ₄	−50...0	14	43	10	40	9,5	65
Benzin, C ₅ bis C ₁₀	39...180	47	37	26	24	45,5	50
Kogasin II Dieselöl, C ₁₁ bis C ₁₈	180...230	17	18	24	10	22,5	30
Kogasin II	230...320	11	8	13	—		
Paraffingatsch	320...360	8	—	16	—	13,5	—
Tafelparaffin	360...400	3	—	10	—	9,0	—
Hartparaffin	>400	Spuren	—	1	—	—	—

Benzin

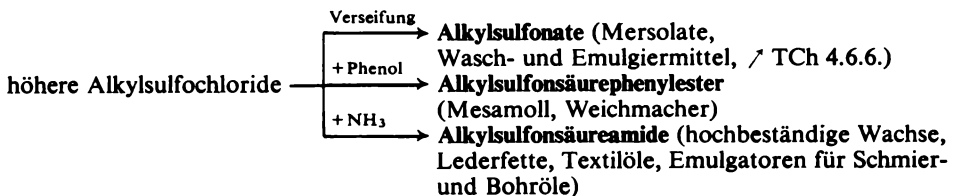
1. Lösungsmittel, Reinbenzin;
2. Treibstoff mit geringer Qualität: **Normaldruckbenzin** (OZ = 50 bis 54, Verbesserung mit Bleitetraäthyl), **Mitteldruckbenzin** (OZ = etwa 60, Verbesserung durch Nachbehandlung – Dehydratisierung vorhandener Alkoholanteile, Cyclisierung und Oligomerisierung der gebildeten Olefine);
3. Olefinanteil $\xrightarrow{\text{Oxosynthese}}$ **Alkohole**;
4. Alkananteil $\xrightarrow{\text{Chlorierung}}$ **höhere Alkylchloride** (zur Aromatenalkylierung).

Kogasin I

1. Dieseltreibstoff hoher Qualität;
2. Olefinanteil $\xrightarrow{\text{Oxosynthese}}$ Alkohole $\xrightarrow{+ \text{H}_2\text{SO}_4}$ **Fettalkoholsulfonate** (Waschmittel, / TCh 4.6.6.);
3. Olefinanteil $\xrightarrow{+ \text{Naphthalin}}$ Alkylnaphthaline $\xrightarrow{+ \text{H}_2\text{SO}_4}$ **Alkylnaphthalinsulfonate** (Wasch- und Nerzmittel, / TCh 4.6.6.).

Kogasin II

1. Flüssige Paraffine, Dieselöl;
2. $\xrightarrow{\text{Hochdruckhydrierung}}$ Mepasin $\xrightarrow{\text{Sulfochlorierung}}$

**Paraffingatsch**

1. Kerzen, Polituren, Imprägniermittel, Glättungsmittel;
2. $\xrightarrow{\text{Luftoxydation}}$ Fettsäuren (/ TCh 4.4.10.).

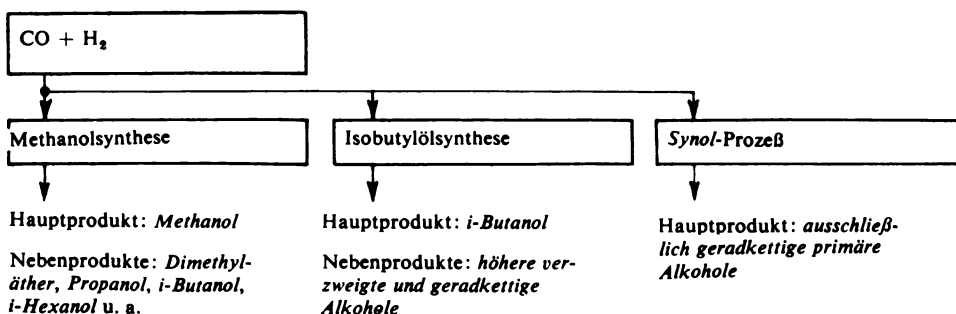
Tafel- und Hartparaffin

Kerzen, Wachse, Imprägniermittel, Schmiermittel.

Als Treibstoffsynthese kann die CO-Hydrierung zu KW nicht mit dem bedeutend wirtschaftlicheren Kohle- und Teerhydrierverfahren (✓ TCh 297) konkurrieren.

Als Synthesemöglichkeit für rein aliphatische Ausgangsprodukte der organischen Chemie besitzen die Verfahren in Ländern ohne Petrolchemie große Bedeutung. In typischen Erdölländern haben speziell die Verfahren, die überwiegend höhere KW liefern, wirtschaftliche Berechtigung, wenn auf Methan als Quelle für Synthesegas zurückgegriffen werden kann (Überführung von Methan in höhere KW).

Alkoholsynthesen mit Kohlenmonoxid



Übersicht 4.13. Alkoholsynthesen mit Kohlenmonoxid

Methanolsynthese

Methanolsynthese nach BOSCH, MITTASCH, PIER, WINKLER, WITZEL u. a.:



Ap *Ausgangsstoffe:* teilweise konvertiertes Sauerstoff-Wassergas (H_2/CO -Verhältnis = 2 bis 2,2).

Ab *Reinigung der Ausgangsstoffe:* **Organische Schwefelverbindungen** (Kontaktgifte) werden bei der Konvertierung in H_2S überführt. Die Entfernung von CO_2 und H_2S (Kontaktgifte) erfolgt durch Druckwasserwäsche oder nach dem Alkaidverfahren (zulässiger H_2S -Restgehalt: 1 bis 2 mg m^{-3}).

H_2O (wie CO_2 ein Kontaktgift, da es an ZnO fester als H_2 haftet) wird ausgefroren und mit Silicagel, geglähten Zeolithen oder synthetischen Molekularsieben abgetrennt. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (entsteht unter Druck bei 100 bis 200 °C: $\text{Fe} + 5 \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$, zerfällt in den heißeren Reaktorteilen wieder unter Fe-Abscheidung, die die unerwünschte Methan- und KW-Bildung katalysiert) wird nach der Komprimierung des Gases mit A-Kohle-Filtern entfernt. N_2 (führt zur NH_3 - und Aminbildung) und O_2 (liefert H_2O) dürfen nur in geringen Mengen enthalten sein.

TV *RT:* 375 °C

RD: 220 at

K: 3 Tle $\text{ZnO} + 1 \text{ Tl } \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Spuren CuO, MnO}$ (Tablettenform, Lebensdauer: 6 bis 12 Monate)

Das vorgewärmte Gas tritt durch ein zentrales Innenrohr mit eingesetzten elektrischen Spitzenvorwärmern in den oberen Teil des Reaktors ein und durchströmt von oben nach unten den Ringraum zwischen zentralem Eingangsrohr und druckfestem Mantel, in dem auf eingebauten Etagen Kontakt aufgeschichtet ist.

Die Temperaturregulierung erfolgt durch Kaltgasgebung in die Kontaktschicht. Das Abgas wird im Wärmeaustauscher abgekühlt. Gebildete Reaktionsprodukte werden in einem Hochdruckwasserkühler mit anschließendem Abscheider flüssig abgetrennt. Nicht umgesetztes Gas läuft nach Auffüllung mit Frischgas in den Prozeß zurück. Ein vollständiger Umsatz in einem Durchgang ist wegen zu langer Verweilzeit (erhöhte Nebenproduktbildung) und zu großer Wärmetönung nicht möglich.

Reaktor (Maximalabmessungen – Höhe: 18 m, lichte Weite: 1,2 m): Er ist ein zylindrischer, stehender Hochdruckreaktor mit einem druckfesten Mantel aus niedrig legiertem Chromstahl N 1 (2,5 bis 3 % Cr; 0,2 bis 0,25 % Mo). Der Ringraum wird gegen den druckfesten Mantel durch eine Isoliermasse (z. B. Zementasbestauskleidung) und ein dünnes Innenrohr (V₂A-Blech) abgegrenzt.

Rohmethanol

Ab Zusammensetzung: 3 bis 4 % H₂O, 2 bis 4 % Dimethyläther, geringe Mengen Propanol, i-Butanol, i-Hexanol, Spuren Carbonsäuren, Ketone, Amine, Olefine.

Reinigung: Druckrektifikation (6 bis 10 at), Kopfprodukt – **Dimethyläther** ($K_p = -24,8^\circ\text{C}$). Der Sumpf wird in weiteren zwei Stufen (Kolonnen mit 60 bis 70 Böden), z. T. unter H₂O-Zusatz und zwischenzeitlicher Behandlung mit KMnO₄-Lösung (Abscheidung von Fe(CO)₅ und ungesättigten Verbindungen), auf **Reinmethanol** aufdestilliert.

Vw Dimethyläther

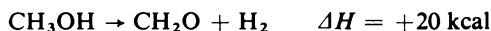
1. Als Flüssiggas;
2. $\xrightarrow{+ \text{SO}_2 \text{ (flüssige Phase, kontinuierlich im Strömungsrohr)}}$ **Dimethylsulfat** (wichtiges Methylierungsmittel, z. B. Antipyrinherstellung);
3. $\xrightarrow{+ \text{Amine (Gasphase, } 300^\circ\text{C, Al}_2\text{O}_3\text{)}}$ **N-methylierte Amine** (z. B. Dimethylanilin aus Anilin für Farbstoffsynthesen, ↗ TCh 4.6.5.).

Methanol

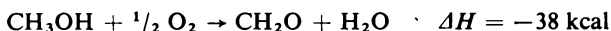
1. Bestandteil von Treibstoffgemischen; Frostschutzmittel, Löse- und Extraktionsmittel, z. B. im Rectisol-Verfahren (↗ Tab. 4.14); zur Herstellung von Estern (Terephthalsäuredimethylester für Polyesterfasern, ↗ TCh 4.6.7.; Ameisensäuremethylester zur Formamid- und Dimethylformamidproduktion);
2. $\xrightarrow{+ \text{NH}_3 \text{ (Gasphase, } 450^\circ\text{C, 15 at, Al}_2\text{O}_3\text{-stückig)}}$ **Methylamin** (13 bis 14 %), **Dimethylamin** (7 bis 8 %), **Trimethylamin** (10 bis 11 %);
3. Umsetzung des größten Anteils an Methanol zu **Formaldehyd**.

| Formaldehydsynthese

TV Dehydrierung:



Partielle Oxydation:



Die endotherme Dehydrierung und die exotherme partielle Oxydation werden gekoppelt, wodurch Heiz- und Kühlmaßnahmen entfallen. Das Methanol muß sehr rein und speziell frei von Fe(CO)₅ sein.

RT: 550 bis 600 °C

K: Ag bzw. Cu (in Netzform oder als Kristallschüttung)

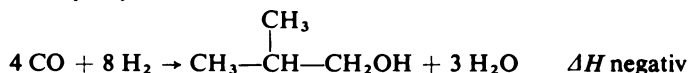
1. Verfahren. Das Luft/Methanol-Verhältnis ist 1. Es wird nur ein Teil des Methanols umgesetzt, jedoch direkt 40%ige Formalinlösung gewonnen.

2. Verfahren. Das Luft/Methanol-Verhältnis ist > 1 . Unter Zusatz von H_2O -Dampf zur Wärmehaufnahme erfolgt vollständiger Methanolumsatz, und man erhält verdünnte Formalinlösungen.

Vw Formaldehyd

1. Desinfektionsmittel (Lysoform = Formalin + wäßrige Seifenlösung), Konservierungs- und Härtungsmittel für anatomische und biologische Präparate, Knitter- und Waschfestausrüstung von Cellulose- und Wollfasern, Wasserfestmachen von mit Tierleim behandelten Papieren, Gerbung von Rohhäuten (weißgegerbtes Leder), Dauerformgebung von mit Thioglykolsäure vorbehandelten Haaren (Kaltdauerwelle), Härtung von Gelatineschichten (Fotoindustrie);
2. $\xrightarrow{\text{anionische oder kationische Polymerisation}}$ **Polyformaldehyd** (thermoplastischer, schlagzäher Plast, / TCh 4.6.7.);
3. $\xrightarrow{+ \text{Phenol, Kresol, Xylol oder Harnstoff, Melamin, Dicyandiamid oder Ketone}}$ **duroplastische Polykondensate** (Phenoplaste, Aminoplaste, Ketonharze; / TCh 4.6.7.);
4. $\xrightarrow{+ \text{Casein oder Pflanzeneiweiß}}$ **Eiweißplaste** (/ TCh 4.6.7.);
5. $\xrightarrow{+ \text{Acetylen (wäßrige Phase, 70 °C, 3 bis 5 at, Cu}_2\text{C}_2\text{)}}$ **Propargylalkohol und Butindiol-(1.4)** (wertvolle Zwischenprodukte, / TCh 4.4.3.2.);
6. $\xrightarrow{+ \text{Glycerin (wäßrige Phase, 60 °C)}}$ **Glycerinformal** (spez. Lösungsmittel für Celluloseester);
7. $\xrightarrow{+ \text{Acetaldehyd (wäßrige Natronlauge)}}$ **Pentaerythrit** (/ TCh 4.6.3.);
8. $\xrightarrow{+ \text{Nitromethan}}$ Trioxymethylnitromethan $\xrightarrow{+ \text{HNO}_3}$ **Trinitrat** (Explosivstoff);
9. $\xrightarrow{+ \text{NH}_3 \text{ (wäßrige Lösung)}}$ **Hexamethylenetetramin** (Urotropin – Härtungsmittel in der Phenoplastindustrie, Chemotherapeutika zur Desinfektion der Harnwege und Auflösung von Harnsäure bei Gicht) $\xrightarrow{+ \text{rauchende HNO}_3}$ **Cyclotrimethylentrinitramin** (Hexogen, Cyclonit, Explosivstoff, / TCh 4.6.3.);
10. $\xrightarrow{+ \text{Tannin}}$ **Methylenlittannin** (Tannoform, Adstringens in der Medizin);
11. $\xrightarrow{+ \text{Phenol-, Naphthol- oder Ligninsulfonsäuren}}$ höhermolekulare, wasserlösliche **Gerbstoffe** (Neradole, Tanigane, Boemotane);
12. $\xrightarrow{+ \text{Naphthalinsulfonsäuren oder Acetonsulfonsäuren}}$ höhermolekulare, methylenverknüpfte **Sulfonsäuren** (Textilhilfsmittel, Flotationsnetzer);
13. $\xrightarrow{+ \text{Natriumbisulfid}}$ **Oxymethansulfonsäure** (Rongalit, Küpenreduktionsmittel, Sulfittierungsmittel, / TCh 4.6.5.);
14. $\xrightarrow{+ \text{HCl, + Methanol}}$ **Chlormethyläther** (Chlormethylierungsmittel, z. B. für Toluol, Naphthalin und für mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol);
15. $\xrightarrow{+ \text{m-Phenylendiamin}}$ o.o'. p.p'-Tetramindiphenylmethan $\xrightarrow[+ \text{NH}_3]{+ \text{CH}_3\text{Cl}}$ **Trypaflavin** (Wundantiseptikum, Desinfektionsmittel für Mund- und Rachenhöhle, wirksamer Bestandteil des Panflavins und Targophagins, / TCh 4.6.2.);
16. $\xrightarrow{+ \text{Keten (H}_2\text{O-freie Phase)}}$ β -Propiolacton $\xrightarrow{+ \text{Alkohol (saure Katalysatoren)}}$ **Acrylsäureester** (/ TCh 4.6.7.).

| Isobutylölsynthese



TV RT: 405 bis 415 °C

RD: 220 at

K: alkalisierte ZnO (3 Tle)-Cr₂O₃ (1 Tl)-Kontakt

Anlage und Durchführung der Synthese: entspricht dem Methanolprozeß. Das Ausgangsgas ist etwas CO-reicher als bei der Methanolsynthese. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt etwa 1/3 derjenigen der Methanolsynthese. Die Bildung höherer Alkohole verläuft über die Zwischenstufen Methanol, Propanol.

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches: etwa 50% Methanol, 2% Propanol, 11 bis 14% i-Butanol, 1 bis 3% C₅-Alkohole, 2 bis 3% C₆- und C₇-Alkohole.

Das Methanol wird in den Prozeß zurückgeführt und dabei weiter zu höheren Alkoholen umgesetzt.

Vw n-Propanol

/ TCh 378.

i-Butanol

(Gasphase, 360 bis 400 °C, 3 bis 6 at) → i-Buten (/ TCh 4.4.8.3.).
– H₂O

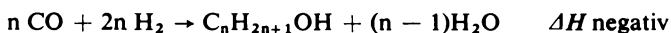
C₄- und C₅-Alkoholfraktionen

Intrasolvan, wertvolles Lösungsmittel für Lacke; in Form der Essigsäure- und Propionsäureester als Polysolvan für die Phenolselektivextraktion aus Schwelwässern, in Form der Phthalsäureester als Weichmacher (Dibutylphthalat, Palatinole).

C₆- und C₇-Alkoholfraktionen

HS-Alkohole, Intrasolvan HS, wertvolle Lösungsmittel, Extraktionsmittel, Esterkomponenten für Weichmacher.

| Synolprozeß



TV RT: 190 bis 200 °C

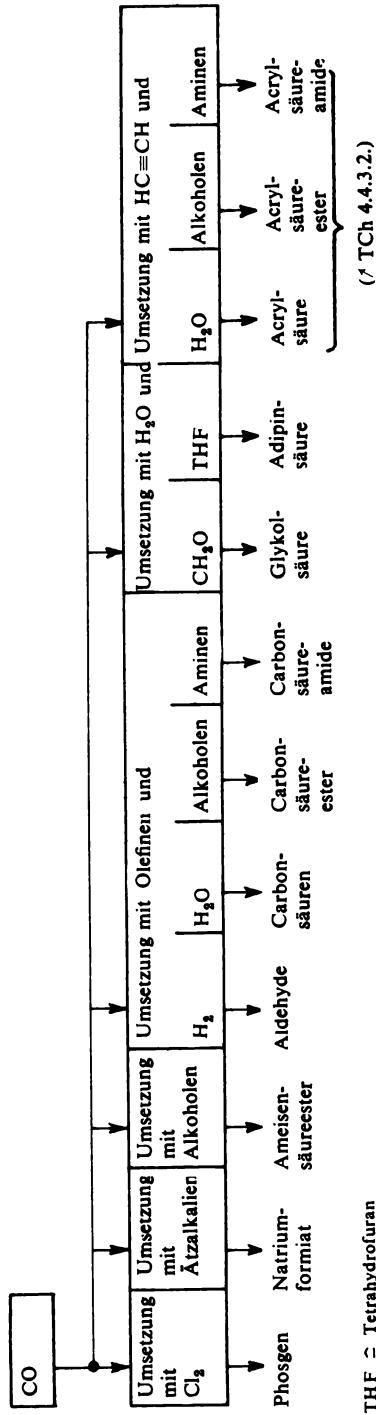
RD: 18 bis 30 at

K: Fe-Schmelzkontakte

Vorwiegend werden geradkettige, primäre Alkohole C₉ bis C₂₀ und Olefine erhalten. Der Prozeß wird nicht großtechnisch ausgeführt, da entsprechende Alkohole z. B. auch nach der Oxosynthese (/ TCh 378) und durch Reduktion der Fettsäuren der Paraffinoxydation (/ TCh 4.4.10.) anfallen.

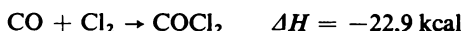
| Synthese aliphatischer Carbonylverbindungen mit Kohlenmonoxid

Aliphatische Carbonylverbindungen aus Kohlenmonoxid sind aus der Übersicht 4.14 (/ TCh 375) ersichtlich.



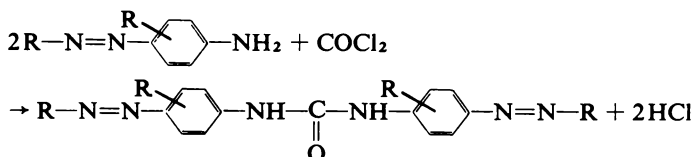
Übersicht 4.14. Aliphatische Carbonylverbindungen aus Kohlenmonoxid

| Phosgen

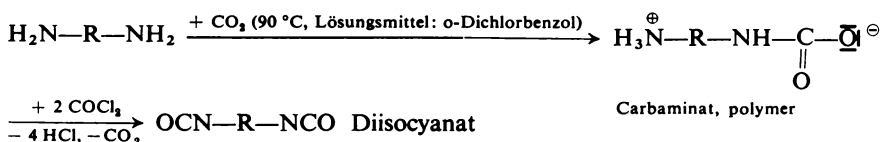


TV Überleiten von $\text{CO} + \text{Cl}_2$ bei 100 bis 120 °C über aktive Holzkohle als Katalysator.

Vw 1. Synthese von **Farbstoffen** (bestimmte Sirius-, Siriuslicht-, Solamin-, Solaminlicht-, Chlorantin-, Chlorantinlichtmarken),
z. B. Kondensation von Aminoazoverbindungen:



2. Synthese von aliphatischen und aromatischen **Di- und Triisocyanaten** (Hexan-1.6-diisocyanat, Desmodur H; 1.5-Naphthalindiisocyanat; Di-p-isocyanatphenylmethan, Desmodur M; Triisocyanat des Leukorosanolins, Desmodur R) für die Polyurethanchemie, / TCh 4.6.7.:



3. Synthese von **Polycarbonaten**, wertvoller Thermoplast aus Diphenylolpropan und Phosgen (/ TCh 4.6.7.).

| Natriumformiat

TV 1. **Trockenes Verfahren** mit stückigem 97%igem Ätznatron in liegenden Rührautoklaven mit Heiz- und Kühlmantel.

2. **Nasses Verfahren** mit wäßriger Natronlauge:



RT: 115 bis 120 °C

RD: 8 at CO-Druck

Es erfolgt ein fast vollständiger Umsatz zu feinpulvrigem Natriumformiat (trockenes Verfahren) oder zu einer Natriumformiatlösung (nasses Verfahren).

3. **Nasses Verfahren** mit wäßriger Sodalösung:



4. **Nasses Verfahren** mit Kalkmilch:



RT: 150 °C

RD: 20 bis 30 at

Natriumsulfat wird in stehenden Rührautoklaven, kontinuierlich in Autoklavenbatterien, umgesetzt. Die Reaktion ist auch in zwei Stufen möglich (Calciumformiat als Zwischenprodukt). Nach dem Abfiltrieren vom Gips verbleibt Natriumformiatlösung. Sie wird im Vakuum zur Trockne eingedampft.

Vw Natriumformiat

- (unter Kühlung langsam in konz. H_2SO_4 eintragen, HCOOH sofort im Vakuum abdestillieren) $\rightarrow$ **Ameisensäure**, 85- bis 90%ig (Konservierungsmittel, Desinfektionsmittel für Wein- und Bierfässer, Hilfsbeize in der Wollfärberei, Gerbereihilfsstoffe);
- $\xrightarrow[\text{- H}_2]{\text{(trockenes Erhitzen von 290 °C bis 360 °C)}}$ **Natriumoxalat** $\xrightarrow[\text{- 2 NaOH (zurück zur Formiatsynthese)}]{\text{+ Ca(OH)}_2}$ **Calciumoxalat** $\xrightarrow[\text{- CaSO}_4]{\text{+ H}_2\text{SO}_4}$ **Oxalsäure** (Beizmittel in der Färberei).

| Ameisensäureester, aliphatische**TV** *RT*: 70 °C*RD*: 200 at*K*: Natriumalkoholat

Es wird in Rührautoklaven gearbeitet und CO bis zur Sättigung in den Alkohol eingedrückt, speziell Herstellung von Ameisensäuremethylester.

Vw Ameisensäuremethylester

- Kornkäferbekämpfungsmittel (Areginal) zur Silobegasung;
- $\xrightarrow[\text{- CH}_3\text{OH}]{\text{+ NH}_3 \text{ (3 bis 5 at, 45 °C)}}$ **Formamid** $\xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}]{\text{(Gasphase, 400 °C, Aluminiumphosphat)}}$ **Blausäure**;
- $\xrightarrow[\text{- CH}_3\text{OH}]{\text{Dimethylamin (} \approx 50 \text{ °C)}}$ **Dimethylformamid** (wertvolles Lösungsmittel für Hochpolymere, z. B. für Polyacrylnitril beim Verspinnen).

| Glykolsäure**TV** *RT*: 200 °C*RD*: 700 at*K*: H_2SO_4 oder Borsäure

Die Reaktion läuft in wässriger Phase in Hochdruckapparaturen ab.

Vw Glykolsäure**| Adipinsäure**

(REPPE-Synthese)

TV *RT*: 250 bis 300 °C*RD*: 100 bis 200 at*K*: Nickeltetracarbonyl oder andere Metallcarbonyle

Vw Adipinsäure

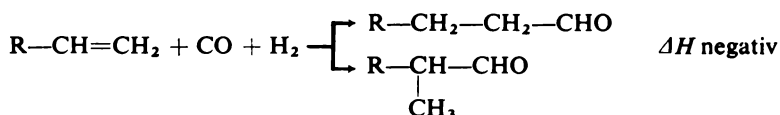
1. Für Polyamide (↗ TCh 4.6.7.) und Polyester (↗ TCh 4.6.7.), als Dicarbonsäurekomponente in Form ihrer Ester als Weichmacher;

2. $\xrightarrow{+ \text{NH}_3}$ **Diammoniumsalz der Adipinsäure** $\xrightarrow[\text{- 2 H}_2\text{O}]{(\text{NH}_3\text{-Atmosphäre, 300 bis 320 }^\circ\text{C; Borphosphat, Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)}$

Adipinsäuredinitril (75%ige Ausbeute) $\xrightarrow{+ 4 \text{ H}_2 \text{ (NH}_3\text{-Atmosphäre, 200 }^\circ\text{C, Ni)}}$ **Hexamethyldiamin** (für Polyamide, ↗ TCh 4.6.7.; zur 1.6-Hexandiisocyanat-Synthese).

I Aldehyde, aliphatische

Oxosynthese, ROELEN-Reaktion:



TV *RT*: 50 bis 200 °C (je nach Ausgangsolefin und Zielstellung, bei höheren Temperaturen werden Aldehyde weitgehend zu Alkoholen aufhydriert)

RD: 20 bis 30 at

K: durch MgO und ThO₂ aktiviertes Co auf Kieselgur

Homogene Gasphasenkatalyse, wobei der eigentliche Katalysator sich bildendes Kobaltcarbonyl ist.

Verfahrensdurchführung wie Mitteldrucksynthese, ↗ TCh 368. Es entstehen geradkettige und verzweigte Aldehyde nebeneinander, die zum Teil bereits zum Alkohol hydriert anfallen. Die Reaktionsmischung kann in einer zweiten Hydrierstufe in der Gasphase vollständig in Alkohole überführt werden. Der Prozeß wird sowohl mit definierten Olefinen durchgeführt, z. B.

Äthylen → Propionaldehyd bzw. n-Propanol (100 bis 115 °C, 20 at),

Propylen → n- sowie i-Butyraldehyd und Butanolgemische,

1-Buten → Pentanolgemische,

Di-i-buten → Nonanolgemisch,

als auch mit C₃-C₁₈-α-Olefinmischungen, die zu entsprechenden Alkoholen umgesetzt werden.

Vw Propionaldehyd

Zur Acetalisierung von Polyvinylalkohol zum Polyvinylpropional.

Butyraldehyd

↗ TCh 4.4.6.2.

Höhere Aldehyde

Sie werden nicht isoliert, sondern ausschließlich zu den Alkoholen hydriert.

n-Propanol

1. Lösungsmittel;

2. $\xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}]{(\text{H}_2\text{SO}_4; \text{Flüssigphase, unter Druck oder Gasphase, 180 }^\circ\text{C, entwässerter Alaunkontakt)}}$ Di-n-propyläther (sehr gutes Lösungsmittel).

C₄- bis C₇-Alkohole

Als Lösungsmittel, in Form ihrer Essigsäure- und Propionsäureester ebenfalls als Lösungsmittel, z. B. für die Phenol-Selektivextraktion aus Schwelwässern (Phenosolvan-Verfahren).

C₆- bis C₁₂-Alkohole

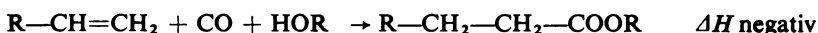
Als Lösungsmittel, in Form ihrer Ester, z. B. mit Phthalsäure, als Weichmacher.

C₁₃- bis C₂₀-Alkohole

Zum Teil Grundlage für Textilhilfsmittel (Veresterung mit Schwefelsäure, Oxäthylierung).

| Carbonsäuren, Carbonsäureester, Carbonsäureamide; aliphatische

TV Carbonylierung nach Reppe und Kröper:



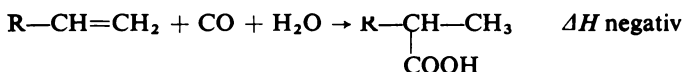
RT: 250 bis 300 °C

RD: 200 bis 300 at

K: Nickelsalze (über intermediäre Bildung von Nickeltetracarbonyl wirksam)

Die Verfahrensdurchführung entspricht der Methanolsynthese.

Verfahren von H. Koch:



RT: 0 bis 30 °C

RD: 20 at

K: H₂SO₄ (in wäßriger Phase)

Ionischer Additionsmechanismus, der nach der MARKOWNIKOFF-Regel verzweigte Carbonsäuren liefert.

Technisch wird nur die REPPE-KRÖPER-Synthese, z. B. bei der Herstellung von Propionsäure aus Äthylen, CO und H₂O, angewandt.

Vw Propionsäure

1. In Form ihrer Ester als Lösungs- und Extraktionsmittel, z. B. für die Phenol-Selektivextraktion aus Schwelwässern (Phenosolvan-Verfahren);
2. in Form des Anhydrids zur Herstellung von Propylcellulose.

Höhere Carbonsäuren

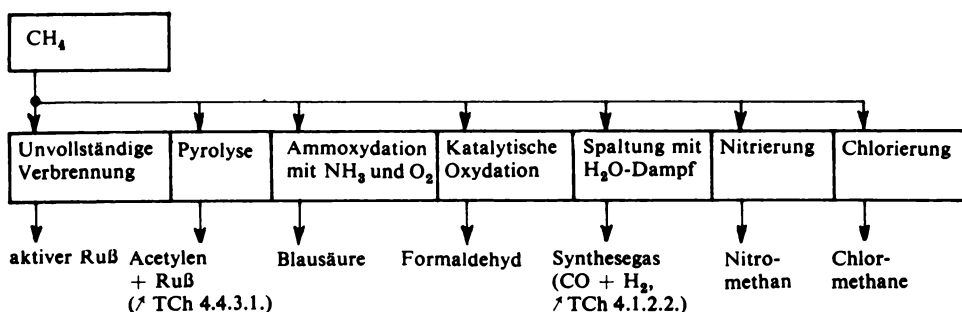
↗ TCh 4.4.10.

4.4.2. Chemie des Methans

4.4.2.1. Methangewinnung

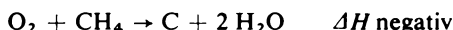
- Vk** Erdgas, Faulgas (Kläranlage), Sumpfgas (Moore und Sümpfe), Grubengas in Kohlengruben, Kokereigas, Druckgas, Hydriergas der Benzinsynthesen und Crackgas.
- TV** Gewinnung durch stufenweise Abkühlung, Druck-Tieftemperatur-Destillation oder durch stufenweise Adsorption an A-Kohle.

4.4.2.2. Synthesen mit Methan



Übersicht 4.15. Technische Synthesen mit Methan

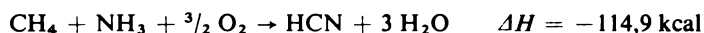
| Aktiver Ruß (Gasruß)



- TV** Methan (Erdgas, Kokereigas) wird mit Luftunterschub in zahlreichen kleinen Brennern verbrannt. Die Rußteile der Flammen setzen sich an wassergekühlten Eisenrinnen ab. Zur Erhöhung der Ausbeute erfolgt Mitverbrennung von Teerölen.
- Vw** Aktiver Zusatz für Autoreifengummi (Erhöhung der Lebensdauer, Alterungsfestigkeit, Abriebfestigkeit um das 6fache), Druckfarbenherstellung.

| Blausäure

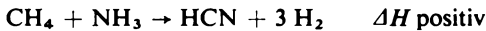
- TV** **Andrussow-Verfahren**, Methanammoxydation:



RT: 1000 bis 1200 °C

K: Pt- oder Pt/Rh-Netze

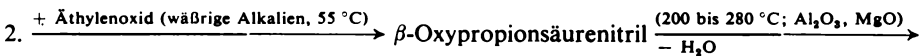
Der Prozeß entspricht der Ammoniakverbrennung. Methan, Ammoniak und Sauerstoff (oder Luft) durchströmen Kontaktnetze, wobei 8 Vol.-% HCN entstehen. Das Reaktionsgas wird auf 95 °C abgeschreckt, mit saurer Ammoniumsulfatlösung vom NH₃ befreit, HCN mit Wasser von +5 °C ausgewaschen, in einer Kolonne ausgetrieben und auf 100%ige Blausäure aufdestilliert.

Verfahren nach Endter:

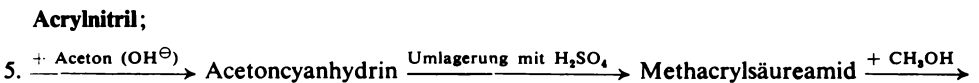
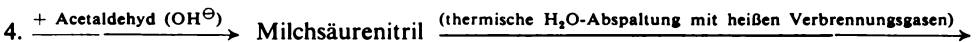
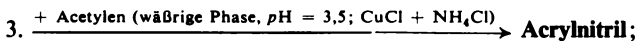
Technisch noch nicht realisiert wegen der hohen Endothermizität der Reaktion.

Vw Blausäure

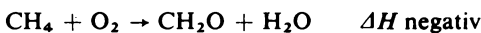
1. Schädlingsbekämpfung in geschlossenen Räumen (Blausäure + Chlorkohlensäuremethylester in Kieselgur aufgesaugt = Cyclon);



Acrylnitril (wertvolles Monomeres für synthetische Fasern und Copolymere, ↗ TCh 4.6.7.);



Methacrylsäuremethylester (wertvolles Monomeres für transparente Plaste, ↗ TCh 4.6.7.).

| Formaldehyd

TV RT: 450 °C

K: Fe oder Cu

Die Oxydation von Methan mit Sauerstoff erfolgt erst > 600 °C. Der Formaldehyd zerfällt bei diesen Bedingungen in CO und H₂. Durch Zusatz von Spuren NO zum Sauerstoff kann RT jedoch stark gesenkt werden.

Vw ↗ TCh 373.

| Nitromethan

TV RT: 390 bis 550 °C

In den geheizten Methanstrom wird 70- bis 80%ige HNO₃ an verschiedenen Stellen eingespritzt, das Reaktionsgas abgeschreckt und von CO₂, Stickoxyden sowie H₂O befreit. Die Nitroverbindungen werden kondensiert und destillativ gereinigt.

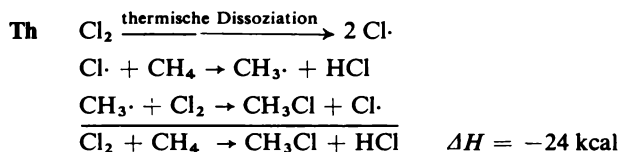
Vw Nitromethan

1. Spezifisches polares Lösungsmittel, Brennstoff und Oxydationsmittel in flüssigen Raketentreibstoffen;



| Chlormethane

Methylchlorid, Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff



Das Methylchlorid wird weiterchloriert zu Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

TV RT: 400 °C (thermische Chlorierung)

Methan und Chlor werden im Verhältnis 5 : 1 vorgewärmt in die ausgemauerte Verbrennungskammer des Chlorierungssofens geblasen, wo sie sich mit abreagiertem heißem Gasgemisch verdünnen, dabei erwärmen und reagieren. Die Abgase passieren einen Kühler, werden in Steingutwaschtürmen von Chlorwasserstoff befreit (Bildung hochkonz. HCl), mit Lauge gewaschen, in einem Ausfrierkühler getrocknet und durch Tiefkühlung kondensiert. Der Rest des Methans geht zur Chlorierung zurück.

Die Chlormethane werden kontinuierlich destillativ getrennt.

1. Kolonne (8 at): Kopfprodukt – **Methylchlorid**,
2. Kolonne (4 at): Kopfprodukt – **Methylenechlorid**,
3. Kolonne (Normaldruck): Kopfprodukt – **Chloroform**.

Der Sumpf dient der **Tetrachlorkohlenstoffgewinnung** durch diskontinuierliche Destillation.

Produktverteilung: etwa 35 % Methylchlorid, 45 % Methylenechlorid, 20 % Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff. Methylchlorid kann zur Ausbeuteerhöhung an Methylenechlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in den Chlorierungsöfen zurückgeführt werden.

Vw Methylchlorid

1. Kältemittel in Kühlanlagen ($K_p = -24^\circ\text{C}$), Lösungsmittel bei der Butylkautschuk-Synthese, Methylierungsmittel;
2. $\xrightarrow{+ \text{Natriumcellulose}}$ **Methylcellulose** (Verdickungsmittel in der Textilchemie und Kosmetik, Waschmittelzusatz);
3. $\xrightarrow{+ \text{Si (350 }^\circ\text{C, Cu)}}$ **Dimethyldichlorsilan** (für Silicone);
4. $\xrightarrow{+ \text{Na}_2\text{S}}$ Dimethylsulfid $\xrightarrow{+ \text{O}_2}$ **Dimethylsulfoxid** (wertvolles polares Lösungsmittel).

Methylenechlorid

Technisch vielfach verwendetes Lösungsmittel, z. B. für Lacke, PVC, PVC-Kleber, beim Verspinnen von PeCe, bei der Acetylierung von Cellulose, beim Verspinnen von Acetylcellulose; Abbeizmittel für Lacke, Extraktionsmittel für Öle und Fette.

Chloroform

1. Narkosemittel (zur Phosgenentgiftung mit 0,5 bis 1 % Äthanol stabilisiert), Extraktions- und Lösungsmittel für Fette, Harze und Öle (heute vielfach durch Trichloräthylen oder Tetrachloräthylen ersetzt);

2. $\xrightarrow{+ \text{HF (SbCl}_5\text{)}}$ **Difluormonochlormethan** (als Kältemittel Freon, zur Synthese von Tetrafluoräthylen).

Tetrachlorkohlenstoff

1. Lösungs- und Extraktionsmittel für Fette und Öle (heute vielfach durch Trichloräthylen oder Tetrachloräthylen ersetzt), Reinigungsmittel, Feuerlöschmittel, Hilfsflüssigkeit zum Absolutieren von Alkohol (ternäres Gemisch: 10,3% Alkohol; 3,4% H₂O; 86,3% Tetrachlorkohlenstoff);
2. $\xrightarrow{+ \text{HF (SbCl}_5\text{)}}$ **Difluordichlormethan** (als Freon wichtigstes Kältemittel in Kältemaschinen).

4.4.3. Chemie des Acetylens

4.4.3.1. Acetyलगewinnung

Carbidzersetzung mit H₂O



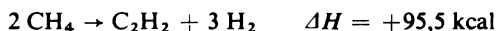
TV Naßvergasung. Die Wärmeabfuhr erfolgt durch im großen Überschuß vorgelegtes H₂O. Es entsteht dünnflüssige Kalkmilch, die nur langsam erhärtet. Das Verfahren dient zur Erzeugung von Schweißacetylen.

Vergasung nach dem Verdrängungssystem. Nach dem Arbeitsprinzip des KIPPSchen Apparates dient dieses Verfahren zur diskontinuierlichen Acetylenenerzeugung in kleinen Anlagen.

Trockenvergasung. Sie dient zur großtechnischen Acetylenenerzeugung. Dabei werden Drehrohrvergaser (schwach geneigte, rotierende Eisenzyylinder mit Einspritzvorrichtungen für H₂O) oder Trockenvergaser (sie entsprechen den Kiesröstöfen) eingesetzt. Die Eindüsung des H₂O erfolgt auf dem obersten der 20 Böden. Die zugesetzte Wassermenge ist so bemessen, daß sie zur vollständigen Reaktionsdurchführung und Abführung der Reaktionswärme in Form von H₂O-Dampf ausreicht. Calciumhydroxid fällt als Staub an. Das Abgas enthält 20% Acetylen und 80% H₂O-Dampf. Der H₂O-Dampf wird durch H₂O-Berieselung niedergeschlagen. Eine weitere Reinigung erfolgt in Waschtürmen mit Chlorwasser oder NaOCl-Lösung.

Die Energieausbeute (einschließlich der Carbiderzeugung) beträgt 50%.

Methanpyrolyse im Lichtbogen:



TV Die Reaktion erfolgt erst bei 1400 °C. Das gebildete Acetylen wird durch „Abschrecken“ vor dem Zerfall in Ruß bewahrt. Das Methan passiert mit einer Geschwindigkeit von 100 m/s einen Lichtbogen (Kupferkathode, Eisenanode), wo die Pyrolyse stattfindet. Unmittelbar anschließend erfolgt die Abkühlung durch Einspritzen von H₂O. Das Acetylen wird aus dem Abgas mit H₂O unter Druck herausgelöst (18 at) und so von H₂, Äthylen sowie Äthan abgetrennt. Beim Entspannen entweicht 98%iges Acetylen.

Die Energieausbeute beträgt 60 bis 66%.

Autotherme Methanpyrolyse (Sachsse)

TV Methan und Sauerstoff werden getrennt auf 500 °C vorerhitzt und im Verhältnis 0,65:1 in einem Brenner vereinigt, wobei $\frac{2}{3}$ des Methans verbrennen und eine Temperatur von etwa 1600 °C erreicht wird. Das restliche Drittel Methan erfährt dabei eine Pyrolyse.

Nach sofortiger Abkühlung durch eingedüstes H_2O wird auf 10,5 at komprimiert, durch Öldruckwäsche von höheren KW befreit und das Acetylen in Dimethylformamid selektiv absorbiert.

Die Energieausbeute beträgt 75%.

Methanpyrolyse nach dem Regenerativ-Prinzip (Wulff)

- TV** Ein Regenerativofen mit Steingitter-Wärmespeicher wird während 60 s durch vollständige Gasverbrennung direkt aufgeheizt. Dann erfolgt durch die eingespeicherte Wärme während 60 s die Pyrolyse des Methans. Die Aufarbeitung entspricht der autothermen Methanpyrolyse.

Pyrolyse höherer KW

- TV** Diese Verfahren dienen zur Acetylen- und Äthylengewinnung.

Hoechst Pyrolyse-Verfahren. Die Prozeßabgase werden mit Sauerstoff verbrannt. In die Flamme spritzt man niedere und mittlere Erdölfraktionen oder gasförmige KW mit mehr als 2 C-Atomen ein und pyrolysiert. Die Ausbeute beträgt 30 %. Die Aufarbeitung entspricht der autothermen Methanpyrolyse.

Eastman-Pyrolyse-Verfahren. Auf 600 °C vorgeheizte Erdgase oder Gasbenzin und Sauerstoff verbrennen in einer Kammer. Die zu pyrolysierenden KW werden nach dem Vorheizen in die heißen Verbrennungsgase eingeblasen.

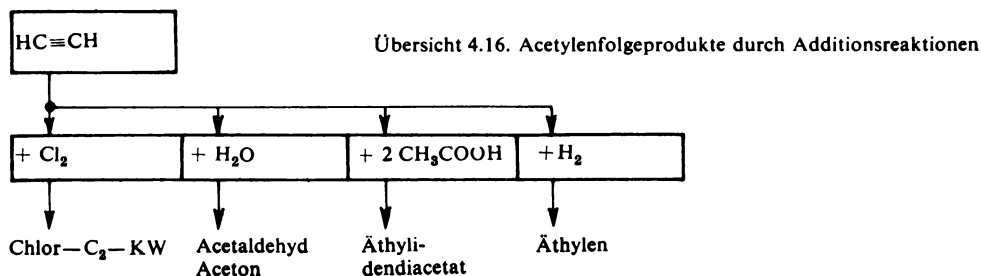
4.4.3.2. Synthesen mit Acetylen

- | | | |
|-------------------------------|-----------------------|---|
| | → Anlagerungsreaktion | → Additionsverbindungen ohne Vinylgruppierung |
| | → Vinylierung | → Vinylverbindungen |
| $\text{HC}\equiv\text{CH}$ —→ | → Äthinylierung | → Alkinderivate |
| | → Carbonylierung | → ungesättigte Carbonylverbindungen |
| | → Oligomerisierung | → mehrfach ungesättigte Verbindungen |

Bei allen Synthesen mit Acetylen muß bei Drücken > 2 at das Acetylen verdünnt (maximal 70%ig) eingesetzt werden.

| Anlagerungsreaktionen mit Acetylen

Def Additionen an Acetylen ohne Ausbildung der Vinylgruppierung $\text{CH}_2=\text{CH}-$.



| Chlorhaltige C_2 -Kohlenwasserstoffe

1.2-Dichloräthylen



TV *Gasphasenverfahren* (mit Cl_2 -Unterschub)

RT: 40 °C

K: A-Kohle

Vw Lösungsmittel für Kautschuk, Extraktionsmittel.

s-Tetrachloräthan

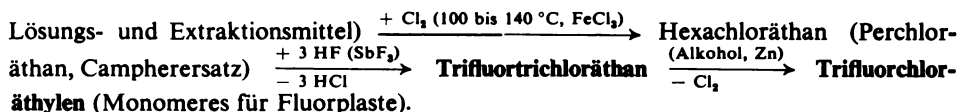
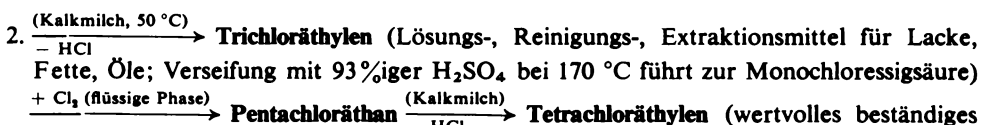


TV *Flüssigphasenverfahren* (in vorgelegtem s-Tetrachloräthan)

RT: 80 °C

K: SbCl_3 oder FeCl_3

Vw 1. Nicht als Lösungsmittel für Fette, Öle, Lacke (verursacht Leberatrophie), Lösungsmittel für FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen;



| Acetaldehyd

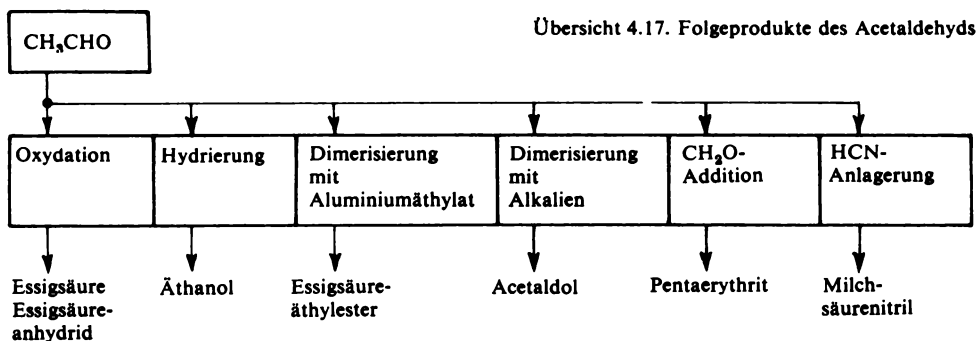


TV *RT*: 100 °C

K: 15%ige H_2SO_4 mit HgSO_4 , FeSO_4 sowie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Kontaktsäure)

Am Fuß eines stehenden Generatorrohres wird kontinuierlich Acetylen und Kontaktsäure eingedrückt und am Kopf des Reaktors neben flüssiger verbrauchter Kontaktsäure gasförmiger Acetaldehyd, verunreinigt mit H_2O -Dampf und Acetylen, erhalten. In einem ersten Kühler kondensiert das Wasser, in einem zweiten der Acetaldehyd. Das Acetylen führt man nach einer Wasserwäsche zurück. Die verbrauchte Kontaktsäure (enthält durch Reduktion entstandenes Hg) wird gesammelt, vom Hg befreit (Absetzbehälter), regeneriert und zurückgeführt. Der wäßrige Acetaldehyd destilliert unter Druck und ergibt ein Produkt von 99,6% Reinheit.

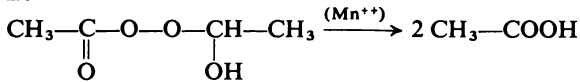
Vw Wichtiges Zwischenprodukt der organischen Chemie.



Essigsäure



Th Die Reaktion verläuft über Peroxide nach einem Radikalkettenmechanismus. Letzter Schritt:



Flüssigphasenverfahren

RT: 50 bis 70 °C

K: Manganacetat

Das Verfahren verläuft kontinuierlich.

Sauerstoff und Acetaldehyd werden gemeinsam mit frischem Katalysator kontinuierlich in einen stehenden Turmreaktor eindosiert, der mit Essigsäure (enthält 0,1 % gelöstes Manganacetat) gefüllt und durch eingebaute Kühlschlangen gekühlt wird.

Die gebildete Essigsäure (etwa 80 %ig) nimmt man kontinuierlich am Reaktorkopf ab.

Der Umsatz beträgt 100 %.

Essigsäure

1. Als Speiseessig (5 bis 8 %ig);

2. in Form ihrer Salze:

Natriumacetat als Trockenmittel, Blei(II)-acetat zur Bleiweißsynthese, Blei(IV)-acetat zur CRIGEE-Oxydation, Aluminiumacetat (essigsäure Tonerde) als adstringierendes Mittel für feuchte Wundbehandlung und zum Imprägnieren von Geweben gegen Nässe;

3. $\xrightarrow{+ \text{niedere aliphatische Alkohole}}$ **Methylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Amylacetat** (univer-
(azeotrope Veresterung)
selle Lösungsmittel, z. B. für Lacke u. Harze; Extraktionsmittel, Phenosolvan; künst-
liche Riechstoffe, Fruchtdüfte);

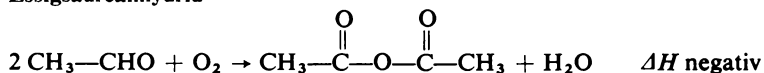
4. $\xrightarrow{+ \text{Cl}_2 (\text{S})}$ **Monochloressigsäure** (über Cyanessigsäure → Malonester für Barbiturate; mit
Alkalicellulose → Carboxymethylcellulose als wertvolles Dispergiermittel, Schutzkolloid,
Verdickungsmittel; mit NaHS → Thioessigsäure, Kaltwellpräparat; aus 2,4-Dichlor-
phenolat → 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, wertvolles Herbizid, ↗ TCh 4.6.4.; für Farb-
stoffsynthesen, z. B. Indigo), **Dichloressigsäure, Trichloressigsäure** (wertvolles Ausgangs-
produkt für Herbizide, in der Medizin als Ätzmittel bei Wucherungen) $\xrightarrow{+ \text{NaOH}}$ **Chloro-
form** (Vw ↗ TCh 382);

5. $\xrightarrow{+ \text{HC}\equiv\text{CH}}$ **Vinylacetat** (↗ TCh 392);

6. $\xrightarrow{(\text{wenig Triäthylphosphat, 700 bis 730 °C, Sichromal-Stahlrohr})}$ **Keten** (mit Crotonaldehyd → Sor-
-binäure, wertvolles, physiologisch einwandfreies Konservierungsmittel; mit Formal-
dehyd → β-Propiolacton, ↗ TCh 373; mit HCN → Vinylidencyanid, Monomeres für Syn-
thesefasern; mit Essigsäure → Essigsäureanhydrid) $\xrightarrow{\text{Dimerisierung in Rieseltürmen}}$ **Diketen**
(mit Alkohol → Acetessigester, für Pyramidon- und Antipyrinsynthese, ↗ TCh 4.6.1.;
mit aromatischen Aminen → Acetessigsäurearylamide, für bestimmte Diazofarbstoff-
synthesen);

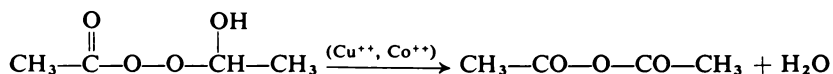
7. $\xrightarrow{(500 °C, Cercarbonat auf A-Kohle od. Bimsstein, Reaktor: Fe od. NCT 3-Stahl)}$ **Aceton** (↗ TCh 390).

| Essigsäureanhydrid



Th Die Reaktion verläuft analog der Acetaldehydoxydation zur Essigsäure über einen Radikalkettenmechanismus.

Letzter Schritt:



TV *RT*: 50 °C

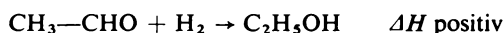
RD: 4 at Sauerstoffdruck

K: Kupfer- und Kobaltacetat

Sauerstoff und Acetaldehyd werden gemeinsam mit frischem Kontakt in einen stehenden Turmreaktor eingedrückt, der mit Essigsäure/Essigsäureanhydrid sowie Äthylacetat als Lösungsmittel gefüllt und mit eingebauten Kühlschlangen gekühlt wird. Aus den flüssigen Kopfprodukten entfernt man sofort das Wasser und erhält Essigsäure/Essigsäureanhydrid im Verhältnis 44 : 56.

Vw Technisches Acetylierungsmittel, z. B. zur Herstellung von Acetylcellulose, Acetanilid (Antifibrin, / TCh 4.6.1.), für PERKINSche Synthesen, als Härtungsmittel für Caseinfasern.

| Äthanol



TV *Flüssigphasenverfahren*

RT: 100 bis 130 °C

RD: mit Druck

K: Ni oder Cu

Diese Synthese (Carbidsprit) ist unökonomisch, weil der Acetylenpreis zu hoch liegt.

Vw Äthanol

1. Alkoholhaltige Getränke, Brennsprit; Lösungsmittel in der pharmazeutischen, kosmetischen und chemischen Industrie, für chemische Reinigungsoperationen (Umkristallisieren, Extrahieren), zur Veresterung von Carbonsäuren (z. B. Essigsäureäthylester, Malonsäurediäthylester usw.);

2. $\xrightarrow{+ \text{H}_2\text{O-Dampf (450 °C, Fe}_2\text{O}_3 - \text{alkalisch)}} \text{Aceton (/ TCh 390);}$

3. $\xrightarrow{+ \text{Luftsauerstoff (500 bis 570 °C, Ag-Drahtnetz)}} \text{Acetaldehyd (/ TCh 385; Syntheseverfahren für Länder, die Äthanol billig aus landwirtschaftlichen Produkten oder Äthylen gewinnen können);}$

4. $\xrightarrow{(180 \text{ bis } 200 \text{ °C, Tonerde od. entwässerter Alaun - Kontakttrohr)} \atop - \text{H}_2\text{O}} \text{Diäthyläther (Lösungsmittel für Celluloidfilmindustrie, Extraktionsmittel, Narkosemittel bei höchstem Reinheitsgrad);}$

5. $\xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}]{(400\text{ }^\circ\text{C, drucklos, Al}_2\text{O}_3\text{ - Röhrenkontaktofen)}}$ **Äthylen** (↗ TCh 403);
6. $\xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}]{\text{+ HCl (Gasphase, ZnCl}_2\text{ od. HgCl}_2\text{ auf A-Kohle)}}$ **Äthylchlorid** (Vw ↗ TCh 414);
7. $\xrightarrow[\text{(dehydrierende und dehydratisierende Reaktion)}]{(400\text{ }^\circ\text{C; 0,25 atm; Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO)}}$ **Butadien** (älteres LEBEDEW-Verfahren, Ausbeute 60%; Butadien stark mit anderen Produkten verunreinigt, die Reinigung ist sehr kostspielig; Butadien, ↗ TCh 399);
8. $\xrightarrow{\text{+ Acetaldehyd (330 }^\circ\text{C, Normaldruck, 2\% Ta}_2\text{O}_5\text{ auf Silicagel)}}$ **Butadien** (modernes LEBEDEW-Verfahren; Butadien, ↗ TCh 399);
9. $\xrightarrow{\text{+ Chlor (wäßrige Lösung)}}$ **Chloral** (zur Synthese von DDT-Insektiziden, ↗ TCh 4.6.4.; mildes Schlafmittel) $\xrightarrow{\text{+ Ca(OH)}_2}$ **Chloroform** (↗ TCh 382).

| Essigsäureäthylester



Th Der Mechanismus läuft nach der TISCHTSCHENKO-Reaktion ab (↗ OCh).

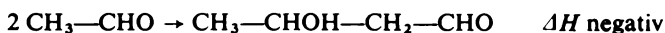
IV *K*: Aluminiumäthylat (unter Zusatz von ZnCl₂ oder AlCl₃)

Wasserfreier Acetaldehyd reagiert mit dem Kontakt in stark exothermer Reaktion direkt zu Essigsäureäthylester.

Vw Essigsäureäthylester

1. Lösungsmittel für Lacke, Fette, Öle und bei technischen Synthesen (Essigsäureanhydrid-Synthese aus Acetaldehyd, ↗ TCh 387);
2. $\xrightarrow{\text{(Na, NaNH}_2\text{ od. Natriumäthylat)}}$ **Acetessigester** (für die Synthese von Pyrazolonfarbstoffen – Farbfilmindustrie – und Arzneimitteln – Pyramidon, Antipyrin).

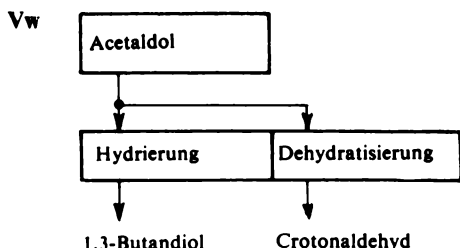
| Acetaldol



TV *RT*: 15 °C

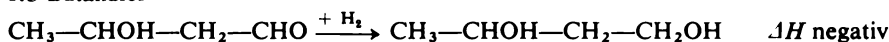
K: 0,2%ige wäßrige KOH-Lösung

Acetaldehyd und *K* werden mit einer Umwälzpumpe kontinuierlich durch ein System von Strömungsrohren (horizontale Doppelmantelrohre, deren Außenmantel von Kühlwasser durchströmt wird) gedrückt. Die Verweilzeit beträgt 3 bis 5 Stunden, der Umsatz 60%. Das abgezweigte Rohaldol wird mit Essig- oder Phosphorsäure neutralisiert (Abtrennung der Kaliumsalze auf Zentrifugen) und sofort kontinuierlich über eine Kolonne fraktioniert destilliert. Das Reinaldol enthält 65% Acetaldol, 25% Wasser, 10% Acetaldehyd, Crotonaldehyd und höhersiedende Produkte, ist sehr unbeständig und muß sofort weiterverarbeitet werden.



Übersicht 4.18. Folgeprodukte des Acetaldehyds

1.3-Butandiol



TV RT: 100 bis 120 °C

RD: 300 at

K: Cu, Ni, Co auf Kieselgur (stückig)

Das komprimierte Gemisch Acetaldehyd/Wasserstoff wird im Wärmeaustauscher vorgeheizt und im Gleichstrom mit Kreislaufwasserstoff von oben nach unten durch den stehenden zylindrischen Hochdruckreaktor (Konstruktionsmaterial: mit Cu ausgekleideter Stahl oder V2A-Stahl) geführt. Das Hydriergemisch rektifiziert man kontinuierlich in mehreren Kolonnen (in den letzten Stufen unter Vakuum).

Es entstehen dabei: 60 bis 65 % 1.3-Butandiol, 3,5 bis 5 % Äthanol (aus Acetaldehyd), 4 bis 5 % n-Butanol (aus Crotonaldehyd), 4 bis 5 % höhere Alkohole [aus Crotonaldehyd-Kondensationsprodukten; speziell Hexantriol, 2-(1-Oxyäthyl)-butandiol-(1.3)].

Vw 1.3-Butandiol

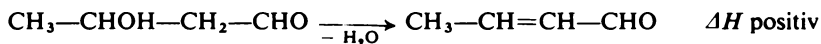
(Gasphase, endotherm, 270 °C, Natriumphosphat auf Koks) $\xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}}$ **Butadien** (82 % Ausbeute, / TCh 399).

Nebenprodukte: Propylen, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methan, CO₂, H₂, Crotylalkohol (wird zu n-Butanol hydriert), Butyraldehyd (wird zu n-Butanol hydriert), höhermolekulare Öle.

n-Butanol: hochwertiges Lacklösemittel, Veresterung zu Butylacetat (Lack- und Harzlösemittel) und Butylphthalat (Weichmacher).

Hexantriol: Anreibemittel für Druckfarben, Spinnbadflüssigkeit bei der Polyacrylnitrilfaser-Erzeugung, in Form eines Acetaldehydacetals guter Weichmacher (Hexalat A), als Glycerin-ersatzprodukt bei der Alkydharzerzeugung.

Crotonaldehyd



TV Angesäuertes wäßriges Acetaldehyd wird unter Druck in Cu-Gefäßen erhitzt, wobei ein Azeotrop, Crotonaldehyd/Wasser, übergeht, das sich im Abscheider trennt. Die Destillation der Crotonaldehydschicht führt zu 97 % igem Crotonaldehyd.

Vw Crotonaldehyd

1. $\xrightarrow{+\text{H}_2 \text{ (flüssige Phase, Ni)}}$ **Butyraldehyd** $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ **Buttersäure** (zur Herstellung von Butylcellulose);

2. Luftoxydation (flüssige Phase) → **Crotonsäure** (in Form ihrer Ester weichmachendes Comonomeres für Copolymerisationen);
3. + Keten → **Sorbinsäure** (physiologisch einwandfreies Konservierungsmittel);
4. + H₂ (Wasserstoffkreislauf, 200 °C, Hochdruck, aktives Cu[CuCO₃ + H₂] auf Bimsstein) → **n-Butanol**;
5. Luftoxydation (Gasphase, 400 °C, V₂O₅) → **Maleinsäure** (↗ TCh 434).

| Pentaerythrit

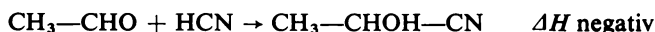


TV Erhitzen der Ausgangskomponenten in wäßrig-alkalischer Phase (NaOH od. Ca(OH)₂).

Vw Pentaerythrit

1. Glycerinersatzprodukt, z. B. für die Alkydharzherstellung;
2. + 99%ige HNO₃ → **Pentaerythrittetranitrat** (hochbrisanter Sprengstoff, ↗ TCh 4.6.3.);
3. + 2 HCl
– 3 H₂O → **3.3-Bis-chlormethyl-1-oxa-cyclobutan** (Monomeres für schlagzähe Plaste, Pentone).

| Milchsäurenitril

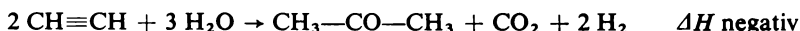


TV Reaktion in wäßrigem schwach alkalischem Medium.

Vw Milchsäurenitril

1. + Alkohol (Verseifung und Veresterung) → **Milchsäureester** $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ **Acrylsäureester** (Monomere für Homo- und Copolymerisationen);
2. + heiße Verbrennungsgase (Dehydratisierung, H₃PO₄ zur Stabilisierung des Acrylnitrils) → **Acrylnitril** (Monomeres für PAN-Fasern, ↗ TCh 4.6.7.).

| Aceton



TV *Gasphasenverfahren*

RT: 400 °C

RD: drucklos

K: ZnO od. Fe₂O₃

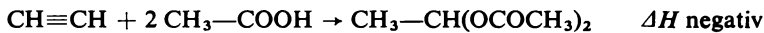
Vw Aceton

1. Leichtsiedendes Lacklösemittel, Lösungsmittel für Acetylen in Druckflaschen, zum Lösen und Verspinnen von Acetylcellulose und nachchloriertem PVC, zur Gelatinierung von

Schießbaumwolle und nitrierter Cellulose bei der Celluloidherstellung;

2. $\xrightarrow{\text{Dimerisierung mit starken Alkalien}}$ **Diacetonalkohol** $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ **Mesityloxid** $\xrightarrow{+\text{H}_2}$ **Methyl-i-butylketon** $\xrightarrow{+\text{H}_2(\text{Cu})}$ **4-Methyl-2-pentanol** (Lacklösemittel, in Form der Carbonsäureester als Weichmacher und Lösungsmittel);
3. $\xrightarrow{+\text{Cl}_2 \text{ oder } \text{Br}_2}$ **Chloraceton, Bromaceton** (Tränengas der Weißkreuzgruppe);
4. $\xrightarrow[+\text{H}_2\text{O}]{+ 2 \text{ Phenol } (\text{H}_2\text{SO}_4)}$ **Diphenylolpropan** (Dian, Ausgangsprodukt für Polycarbonate);
5. $\xrightarrow[+\text{CH}_4]{(\text{thermische Spaltung bei } 600 \text{ bis } 700^\circ\text{C}; \text{Cr-Ni-Stahlrohre; } 0,3 \text{ s Verweilzeit})}$ **Keten** (Vw / TCh 386);
6. $\xrightarrow{+ 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ **Acetondiäthylmercaptopal** $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ **Sulfonal** (Schlafmittel);
7. $\xrightarrow{+\text{HCN}}$ **Acetoncyanhydrin** $\xrightarrow{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ **Methacrylsäureamid** (Monomeres zur Polyelektrolytsynthese) $\xrightarrow{+\text{CH}_3\text{OH}}$ **Methacrylsäuremethylester** (wertvolles Monomeres zur Herstellung organischer Gläser);
8. $\xrightarrow{+\text{CH}\equiv\text{CH}}$ **3-Methylbutin-(1)-ol-(3)** (/ TCh 400).

| Äthylidendiacetat



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 40 bis 50 °C

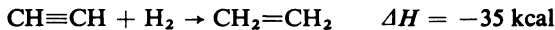
K: HgSO₄

Vw Äthylidendiacetat

1. Lösungsmittel;

2. $\xrightarrow{(\text{Destillation über } \text{ZnCl}_2 \text{ oder } \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)}$ **Acetaldehyd** (/ TCh 385), **Essigsäureanhydrid** (/ TCh 387).

| Äthylen



TV Gasphasenverfahren

RT: 270 °C

K: Pd auf BaSO₄

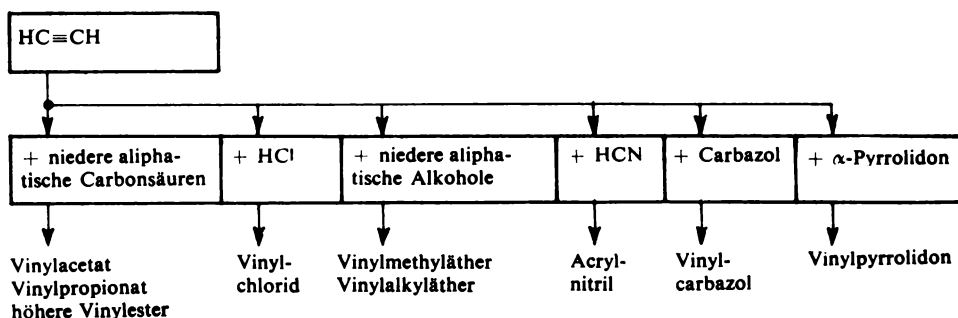
Das Verfahren wird bei hohem H₂-Überschuß im Kreislauf durchgeführt. Der Kontakt liegt im dreiteiligen Syntheseofen auf Horden ausgebreitet. Die Kühlung erfolgt durch direktes Einspritzen von Wasser. Das Äthylen isoliert man aus dem kontinuierlich abgezweigten Kreislaufgas durch Tiefkühlung und Destillation.

Die Ausbeute beträgt 85 bis 87 % (bezogen auf das eingesetzte Acetylen).

Vw / TCh 4.4.4.2.

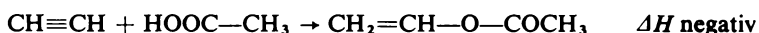
| Vinylierungen mit Acetylen

Def Additionen an Acetylen unter Ausbildung der Vinylgruppierung „CH₂=CH—“.



Übersicht 4.19. Vinylierungen mit Acetylen

| Vinylacetat



TV *Altes Verfahren – Flüssigphasenverfahren*

RT: > 70 °C (< 70 °C Bildung von Äthylidendiacetat)

K: Hg-, Sn- oder Cd-Salze

Neues Verfahren – Gasphasenverfahren

RT: 160 bis 205 °C

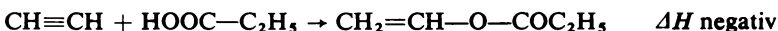
RD: drucklos

K: mit Zinkacetat imprägnierte A-Kohle

Reaktoren: Öfen der FISCHER-TROPSCH-Synthese (↗ TCh 371).

Vw Wertvolles Monomeres für Homo- und Copolymerisationen.

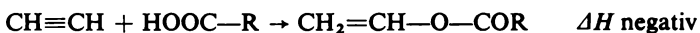
| Vinylpropionat



TV Ablauf als Gasphasenverfahren analog der Vinylacetatherstellung, ↗ TCh 392.

Vw Monomeres für spezielle Homo- und Copolymerisationen.

| Höhere Vinylester



R = Alkyl mit < 4 C-Atomen

TV *Flüssigphasenverfahren*

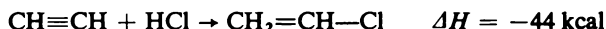
RT: 180 °C

RD: mit Druck

K: ZnO

Vw Ohne technische Bedeutung.

| Vinylchlorid



TV Gasphasenverfahren

RT: 150 bis 220 °C

RD: drucklos

K: stückige A-Kohle mit 10 % HgCl

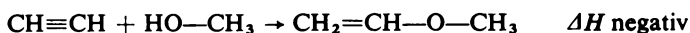
Acetylen und Wasserstoff werden nach sorgfältiger Trocknung gemischt (Überschuß von Chlorwasserstoff) und passieren die mit dem Kontakt gefüllten Rohre eines Röhrenofens (800 Rohre/Ofen). Die Temperaturregelung erfolgt durch umlaufendes, die Rohre umspülendes Öl. Die Reaktionsgase werden mit Wasser und Lauge gewaschen, mittels Solekühler und Ätzkali getrocknet, durch Tiefkühlung verflüssigt und über eine Bodenkolonne destilliert. Das Sumpfprodukt ist Vinylidenchlorid, das Kopfprodukt gereinigtes Vinylchlorid, aus dem nach Tieftemperaturkondensation in einer zweiten Kolonne unter Druck restliche Verunreinigungen (Acetylen, H₂, N₂, CO₂) ausgekocht werden.

Vw Vinylchlorid

1. Wertvolles Monomeres für den Massenplast PVC und seine Copolymerisate (↗ TCh 4.6.7.);

2. $\xrightarrow{+\text{Cl}_2}$ 1.1.1-Trichloräthan $\xrightarrow{-\text{HCl}}$ **Vinylidenchlorid** (Monomeres für Spezialplaste);3. $\xrightarrow{+\text{NaOR (überschüssiger Alkohol 80 bis 100 }^\circ\text{C, Druck)}}$ **Vinyläther.**

| Vinylmethyläther



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 150 °C

RD: 20 at

K: 0,5 bis 1 % Kalium- oder Natriummethylat

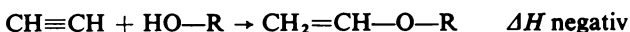
Verfahren, das diskontinuierlich im Autoklaven, kontinuierlich im Druckturmreaktor durchgeführt wird.

Vw Vinylmethyläther

1. Monomeres für Homo- und Copolymerisation (↗ TCh 4.6.7.);

2. $\xrightarrow{+\text{verd. H}_3\text{PO}_4 \text{ (Verseifung)}}$ **Acetaldehyd** (Vw ↗ TCh 385).

| Höhere Vinylalkyläther



R = Alkylrest

TV Flüssigphasenverfahren

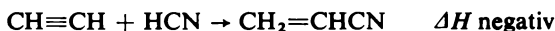
RT: 150 bis 180 °C

RD: bei höheren Alkoholen drucklos

K: 0,5 bis 1 % Kalium- oder Natriumalkoholat

Vw Monomere für Homo- und Copolymerisation.

| Acrylnitril



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 80 °C

K: Cu₂Cl₂, NH₄Cl (NIEUWLAND-Katalysator)

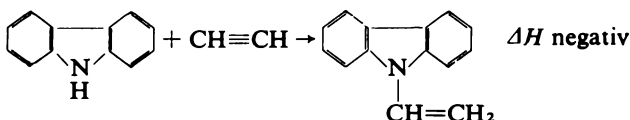
Das Verfahren läuft im salzsauren wäßrigen Medium (pH = 3,5) ab.

Vw Acrylnitril

1. Wertvolles Monomeres für PAN-Fasern und Copolymere (↗ TCh 4.6.7.);

2. saure Verseifung unter milden Bedingungen → **Acrylsäureamid** (Monomeres für wasserlösliches Polyacrylsäureamid – Polyelektrolyte, Filtrationshilfsmittel);3. vollständige saure Verseifung → **Acrylsäure** (Monomeres für Polyacrylsäure).

| Vinylcarbazol



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 180 °C

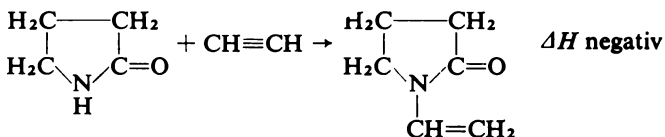
RD: 10 bis 20 at

K: festes Ätzkali oder ZnO

Das Verfahren läuft in Methylcyclohexan (als Verdünnungsmittel) im Autoklaven ab.

Vw Monomeres zur Erzeugung von Spezialplasten (↗ TCh 4.6.7.).

| Vinylpyrrolidon



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 180 °C

RD: mit Druck

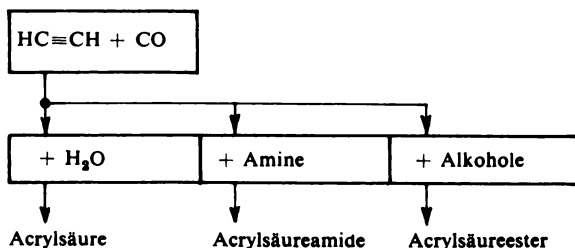
K: Alkalien

Das Verfahren läuft im wäßrigen Medium ab.

Vw Monomeres zur Herstellung spezieller wasserlöslicher Polymerer.

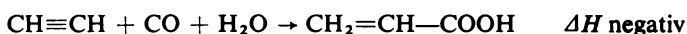
| Carbonylierungen mit Acetylen

Def Additionen an Acetylen unter Bildung von Acrylsäurederivaten.



Übersicht 4.20. Carbonylierungen mit Acetylen

| Acrylsäure



TV *RT*: 170 bis 180 °C

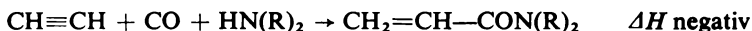
RD: 30 at

K: Nickelsalze (intermediär Nickelcarbonyl)

Acetylen und Kohlenmonoxid werden in Wasser eingeleitet.

Vw Monomeres für Polyacrylsäure.

| Acrylsäureamide



TV *RT*: 170 bis 180 °C

RD: 30 at

K: Metallocarbonyle

Acetylen und Kohlenmonoxid werden in das entsprechende Amin (ggf. mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt) eingeleitet.

Vw Monomere für Polyacrylsäureamide (Polyelektrolyte, Filtrations- und Flockungshilfsmittel).

| Acrylsäureester



R = Alkyl

TV *RT*: 170 bis 180 °C

RD: 30 at

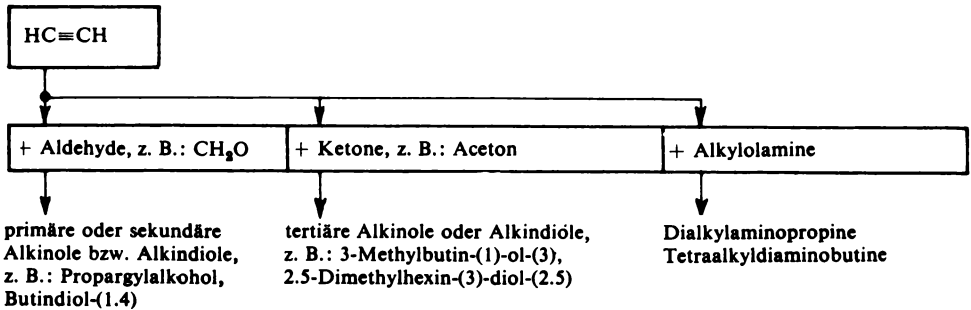
K: $\text{NiBr}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RBr}$ (aus NiBr_2 , Triphenylphosphin und einem Alkylbromid, entsprechend eingesetztem Alkohol)

Acetylen und Kohlenmonoxid werden in den entsprechenden Alkohol eingeleitet.

Vw Wertvolles Monomeres für Homo- und Copolymerisationen.

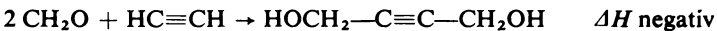
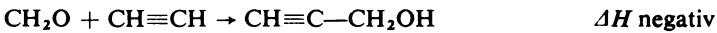
| Äthinylierungen mit Acetylen

Def Reaktionen mit Acetylen unter Erhalt der Dreifachbindung.



Übersicht 4.21. Äthinylierungen mit Acetylen

| Propargylalkohol und Butindiol-(1.4)



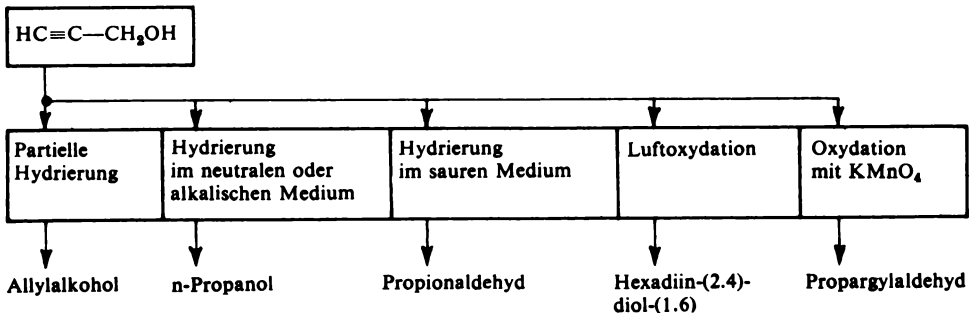
TV Flüssigphasenverfahren

RT: 90 bis 100 °C

RD: 3 bis 5 at

K: Cu_2C_2 /Silicagel (im Reaktor aus CuO auf Silicagel und Acetylen gebildet)

Mit H_2 verdünntes Acetylen und wäßrige 30%ige Formaldehydlösung werden nach dem Vorwärmen auf 70 °C von oben nach unten durch einen mit Kontakt gefüllten Rieselturm (Höhe: 18 m, $\varnothing$: 1,5 m; Auskleidung mit V4A-Stahl) gedrückt. Im Druckabscheider wird nicht umgesetztes Acetylen abgetrennt und nach Kühlung zurückgeführt. Die flüssigen Reaktionsprodukte werden in zwei Kolonnen getrennt. Das Sumpfprodukt der ersten Kolonne ist 30 bis 35%ige wäßrige Butindiol-(1.4)-Lösung. Das Kopfprodukt wird in der zweiten Kolonne in Methanol (Kopfprodukt, entstanden aus Formaldehyd und Wasser) und Propargylalkohol (Sumpfprodukt) zerlegt. Die Ausbeute beträgt 98 % der Theorie. Das Verhältnis Butindiol-(1.4)



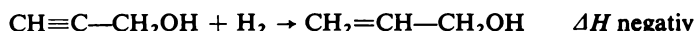
Übersicht 4.22. Folgeprodukte des Propargylalkohols

zu Propargylalkohol ist je nach Bedarf durch die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe in weiten Grenzen variierbar. Propargylalkohol kann auch zur weiteren Umwandlung in Butindiol-(1.4) in den Prozeß zurückgeführt werden.

Vw **Propargylalkohol**, ↗ Übersicht 4.22;

Butin-(2)-diol-(1.4), ↗ TCh 398.

| **Allylalkohol**



TV **Gasphasenverfahren**

K: Pd

Das Verfahren läuft unter vermindertem Druck ab.

Vw **Allylalkohol**

1. Zur Herstellung ungesättigter Polyesterharze;

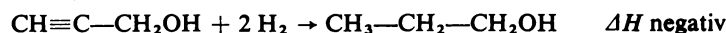
2. $\xrightarrow{+ \text{Phthalsäure (Veresterung)}}$ **Phthalsäurediallylester** (Vernetzer bei Polymerisationen);

3. $\xrightarrow{+ \text{Cl}_2 \text{ (wäßrige Lösung, 15 }^\circ\text{C)}} \text{1-Chlorpropandiol-(2.3)} \xrightarrow{+ \text{NaOH oder Soda (Verseifung, 150 }^\circ\text{C)}} \text{Glycerin}$ (Herstellung von Salben, zum Appretieren von Geweben, zur Tabakveredlung, als Frostschutzmittel und Bremsflüssigkeit, zur Herstellung von Druckerschwärze, Stempelfarbe und Schuhcreme) $\xrightarrow{+ \text{HNO}_3}$ **Nitroglycerin** (↗ TCh 4.6.3.);

4. $\xrightarrow{+ \text{2n-wäßrige H}_2\text{O}_2\text{-Lösung (60 bis 76 }^\circ\text{C; 0,2\%ige Wolframsäurelösung)}}$ **Glycerin** (Vw ↗ oben);

5. $\xrightarrow{+ \text{Allylchlorid}}$ **Diallyläther** (Vernetzer bei Polymerisationen) $\xrightarrow{\text{Pyrolyse}}$ **Acrolein** (Vw ↗ TCh 419).

| **n-Propanol**



TV **Flüssigphasenhydrierung**

K: Ni oder Cu

Die Hydrierung erfolgt im neutralen oder schwach alkalischen Medium.

Vw ↗ TCh 378.

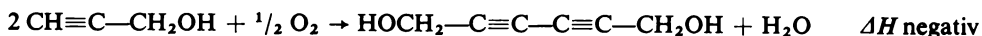
| **Propionaldehyd**



TV **Flüssigphasenhydrierung** im sauren Medium.

Vw ↗ TCh 378.

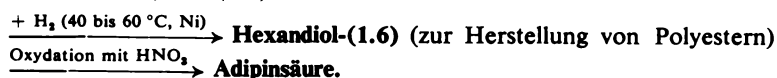
| Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)



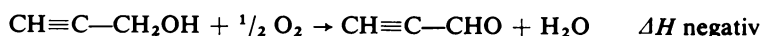
TV Flüssigphasenoxydation mit Luftsauerstoff

K: CuCl_2

Vw Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)



| Propargylaldehyd



TV Flüssigphasenoxydation mit KMnO_4 .

Vw Propargylaldehyd



Vw Butin-(2)-diol-(1.4)

Zur Synthese von Diacetylen, Histamin (blutdrucksenkendes Mittel) und vor allem von Butandiol-(1.4).

| Butandiol



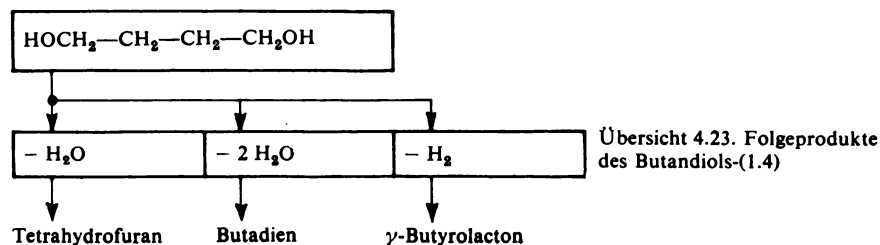
TV RT: 180 bis 200 °C

RD: 280 at

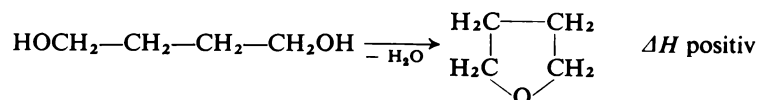
K: 90% Ni, 9% Cu, 1% Cr, auf Silicagel

Die 35%ige wäßrige Butin-(2)-diol-(1.4)-Lösung wird im Gleichstrom mit H_2 über den Katalysator geleitet.

Vw Als Komponente für Polyester.



| Tetrahydrofuran

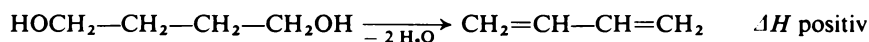


TV Flüssigphasenverfahren**RT:** 260 °C**RD:** 70 at**K:** H₃PO₄

Die wäßrige Butandiol-(1.4)-Lösung wird mit H₃PO₄ durch ein beheiztes Hochdruckrohr gedrückt. Die anschließende Druckdestillation liefert in 100%iger Ausbeute 94%iges Tetrahydrofuran.

Vw Tetrahydrofuran

1. Polares Lösungsmittel, z. B. für Reaktionen mit Metallalkylen, Polymerisationen; nicht für Lacke, da es physiologisch nicht einwandfrei ist;
2. $\xrightarrow{\text{Oxydation mit HNO}_3}$ **Bernsteinsäure** (Komponente für Polyester; Diester mit höheren Alkoholen als Weichmacher);
3. $\xrightarrow{+ \text{CO}, + \text{H}_2\text{O (Carbonylierung)}}$ **Adipinsäure**;
4. $\xrightarrow[+ \text{H}_2\text{O}]{+ 2 \text{ HCl}}$ **1.4-Dichlorbutan** $\xrightarrow[+ 2 \text{ NaCl}]{+ 2 \text{ NaCN}}$ **Adipinsäuredinitril** (Verseifung führt zur Adipinsäure) $\xrightarrow{\text{(Druckhydrierung in NH}_3\text{-Atmosphäre, 200 bis 210 °C; Ni, Co)}}$ **Hexamethylen-diamin** (Komponente für Polyamide, / TCh 4.6.7., zur Herstellung von Hexamethylen-1.6-diisocyanat);
5. $\xrightarrow{\text{(Gasphase, H}_2\text{O-Dampf, 260 bis 270 °C, Natriumphosphat auf Koks und Graphit)}}$ **Butadien** (Vw / unten);
6. $\xrightarrow{+ \text{NH}_3}$ **Pyrrolidin**.

| Butadien**TV Flüssigphasenverfahren****RT:** höhere Temperaturen**RD:** Druck**K:** Phosphorsäure

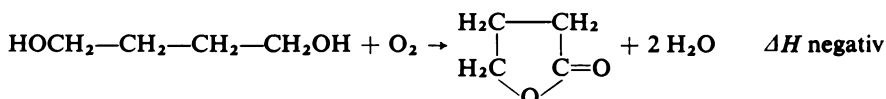
Die Ausbeuten sind schlechter als bei der zweistufigen Wasserabspaltung über Tetrahydrofuran (/ oben).

Vw Butadien

1. Wertvolles Monomeres für zahlreiche Elasttypen (/ TCh 4.6.7.);
2. $\xrightarrow{+ \text{Cl}_2}$ **1.4-Dichlorbuten-(2)** und **1.2-Dichlorbuten-(3)** (kann katalytisch zu 1.4-Dichlorbuten-(2) isomerisiert werden) $\xrightarrow[+ 2 \text{ KCl}]{+ 2 \text{ KCN}}$ **1.4-Dicyanbuten-(2)** $\xrightarrow{+ \text{H}_2}$ **Adipinsäuredinitril** (Vw / oben);

3. (Dimerisierung mit Nickelacetylacetonat oder Komplexen aus $\text{TiCl}_4/\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ + Triphenylphosphat) $\rightarrow$ **1.5-Cyclooctadien** (Komponente für Elaste auf Äthylen/Propylen-Basis) $\xrightarrow{\text{partielle Hydrierung}}$ **Cycloocten** $\xrightarrow{\text{Oxydation mit HNO}_3}$ **Octan-1.8-dicarbonsäure** (für Polyamide und Weichmacher);
4. (Trimerisierung mit $\text{TiCl}_4/\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Benzol, 40 °C) $\rightarrow$ **1.5.9-Cyclododecatrien** (Addition von 3 Br_2 liefert das Hexabromid, ein Antiflammmittel) $\xrightarrow{\text{partielle Hydrierung}}$ **Cyclododecen** (Oxydation mit HNO_3 liefert Dodecan-1.12-dicarbonsäure für Polyamide und Weichmacher) $\xrightarrow{\text{Hydrierung}}$ **Cyclododecan** $\xrightarrow{\text{Luftoxydation}}$ **Cyclododecanon, Cyclododecanol** (wird destillativ abgetrennt) $\xrightarrow{+\text{NH}_2\text{OH}}$ **Cyclododecanonoxim** $\xrightarrow{\text{Umlagerung nach BECKMANN mit H}_2\text{SO}_4}$ **Laurinlactam** (Ausgangsprodukt zur Synthese von Polyamid-12.0).

| γ -Butyrolacton

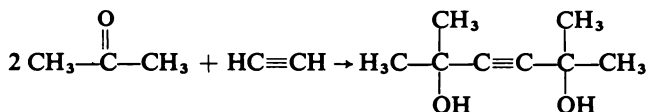
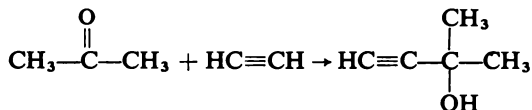


TV Oxydation mit Luftsauerstoff am V_2O_5 -Kontakt.

Vw γ -Butyrolacton

1. $\xrightarrow{+\text{CH}_3\text{OH}, -\text{H}_2\text{O}}$ **Vinyllessigsäureester**;
2. $\xrightarrow{+\text{NH}_3}$ **α -Pyrrolidon** (zur Herstellung von N-Vinylpyrrolidon, $\nearrow$ TCh 394).

| 3-Methylbutin-(1)-ol-(3) und 2.5-Dimethylhexin-(3)-diol-(2.5)



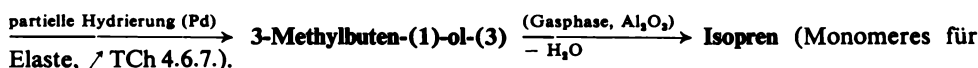
TV Flüssigphasenverfahren

RD: geringer Überdruck

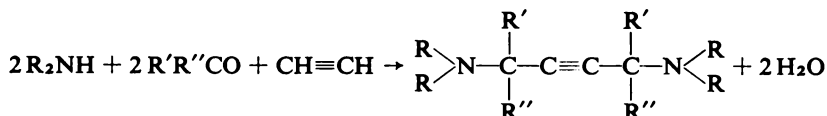
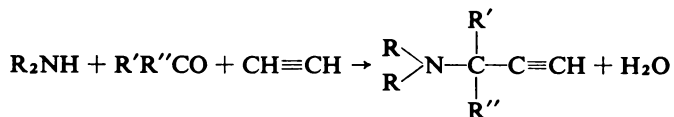
K: gepulvertes Ätzkali

Vw Technisch bedeutsam ist nur das 3-Methylbutin-(1)-ol-(3).

3-Methylbutin-(1)-ol-(3)



| Dialkylaminopropine und Tetraalkyldiaminobutine

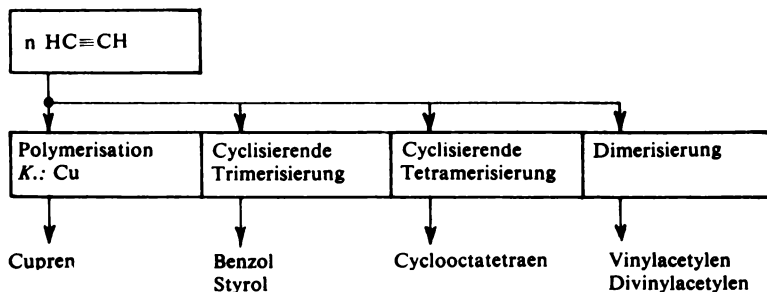


TV Die technische Durchführung entspricht der Synthese von Propargylalkohol bzw. Butindiol-(1.4) (↗ TCh 396).

Vw Ausgangsstoffe für spezielle organische Synthesen.

| Oligomerisierung von Acetylen

Def Zusammenlagerung mehrerer Acetylenmoleküle.



Übersicht 4.24. Oligomerisierungsprodukte des Acetylens

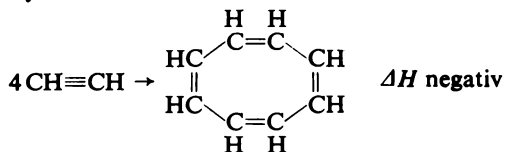
| Cupren

TV Es entsteht als unerwünschtes braunes lockeres Polymerisat noch unbekannter Konstitution bei allen Acetylenreaktionen in Gegenwart von Cu, besonders bei $RT > 95^\circ C$.

| Benzol und Styrol

TV Es ergeben sich beim Einleiten von Acetylen, bei 60 bis $70^\circ C$ und 15 at, in Benzol unter der katalytischen Wirkung eines Komplexkatalysators aus Triphenylphosphin und Nickelcarbonylen 88% Benzol und 12% Styrol. Trotz guter Ausbeuten gibt es keine technische Nutzung, da Benzol und Styrol anderweitig billiger erhalten werden.

| Cyclooctatetraen



TV Flüssigphasenverfahren (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran oder Äthylenoxid)**RT:** 60 bis 70 °C**RD:** 15 bis 20 at**K:** Nickelacetylid (wird im Lösungsmittel aus Nickelcyanid und CaC_2 gebildet)

Außer Cyclooctatetraen entstehen noch Nebenprodukte.

Vw Cyclooctatetraen

1. Bromadditionsprodukte – Antiflammmittel (Kunststoffausrüstungen);

2. $\xrightarrow{\text{partielle Hydrierung}}$ **Cycloocten** $\xrightarrow{+\text{HNO}_3}$ **Octan-1.8-dicarbonsäure** (für Polyester, Polyamide; Säurekomponente in weichmachenden Estern).**| Vinylacetylen und Divinylacetylen**2 $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ΔH negativ3 $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ΔH negativ**TV Flüssigphasenverfahren****RT:** 100 °C**K:** CuCl

Mit absolut O_2 -freiem N_2 verdünntes Acetylen wird durch eine heiße salzsaure, hochkonzentrierte wäßrige CuCl-Lösung geleitet. Die Wärmeabfuhr erfolgt durch äußere Kühlung des innen emaillierten Reaktionsturmes und durch Wasserdampfableitung. Die destillative Aufarbeitung unter Verdünnung mit N_2 ergibt eine Ausbeute von 75 % Vinylacetylen. Vinyl- und besonders Divinylacetylen sind hochexplosiv und müssen unter völligem Sauerstoffabschluß schnell weiterverarbeitet werden.

Vw Vinylacetylen1. $\xrightarrow{\text{partielle Hydrierung (Pd)}}$ **Butadien** (Der Prozeß wird technisch nicht ausgeübt, große Explosionsgefahr!);2. $\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O (HgCl}_2\text{)}}$ **Methylvinylketon** (Monomeres für Polymerisationen);3. $\xrightarrow{+\text{HCl (salzsaure CuCl-Lösung)}}$ **2-Chlorbutadien** (Chloropren, wertvolles Monomeres für spezielle Elaste).**4.4.4. Chemie des Äthylens****4.4.4.1. Äthylengewinnung**

TV 1. Äthylen ist in Kokereigas, Schwelgas, Crackgasen der Teeröl- und Erdölspaltung zu Crackbenzinen und in den Reforminggasen (Restgase der *DHD*- und Hydroforming-Aromatisierungs-Verfahren) enthalten. Aus diesen Gasen kann es durch stufenweise Abkühlung und Kondensation, durch Druckdestillation oder stufenweise Adsorption und Desorption rein isoliert werden.

2. Äthinhydrierung, ↗ TCh 391; Äthanoldehydratisierung, ↗ TCh 388; Äthandehydrierung, ↗ TCh 414.
3. **Crackung von gasförmigen Alkanen (C-Zahl > 2).** Die gasförmigen Alkane werden in außenbeheizten Röhren erhitzt und an vorehitzten Steinkugeln („*Pebbles-Heater*“-Prozeß: Die Steinkugeln trennt man nach der Abkühlung ab, brennt vom abgeschiedenen Koks frei, erhitzt erneut vor und führt zurück.) oder an vorgeheizten Wärmespeichern (Regenerativ-Ofen-Prinzip) bei 800 bis 1100 °C gecrackt. Propan liefert beispielsweise bis zu 90% Äthylen und Methan.
4. **Selektive Pyrolyse flüssiger KW** zu möglichst äthylenreichen gasförmigen Spaltprodukten. Die Verfahren entsprechen weitgehend den Crackprozessen hochsiedender Teeröle und Erdölfraktionen zu Crackbenzinen. Allerdings liegen die Spalttemperaturen hier höher.

Leichte Erdölfraktionen werden meistens in Röhrenöfen zusammen mit Wasserdampf bei 600 bis 700 °C pyrolysiert.

Auf 650 °C vorehitztes Gasöl kann durch Vermischung mit überhitztem Wasserdampf (900 °C) im Pyrolyserohr gespalten werden.

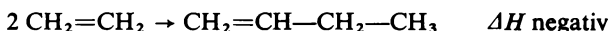
Flüssiggas sowie *leichte bis mittlere Erdölfraktionen* können durch direkte Vereinigung mit 2000 °C heißem Flammgas pyrolysiert werden, wobei neben Äthylen auch Acetylen anfällt.

Hochsiedende Öle pyrolysiert man wegen starker Koksabscheidung nach dem Wärmeträger-Wanderbett-Verfahren. Die Wärmeträger werden im Kreis geführt und dabei immer wieder aufgeheizt. Als Wärmeträger finden Steinkugeln („*Pebbles-Heater*“-Prozeß), Koks kugeln (Der abgeschiedene Ölkoks wird gewonnen.) und Sand in der Wirbelschicht Verwendung.

4.4.4.2. Synthesen mit Äthylen

Die Synthesen mit Äthylen sind aus der Übersicht 4.25 (↗ TCh 404) ersichtlich.

| Buten-(1)



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 200 °C

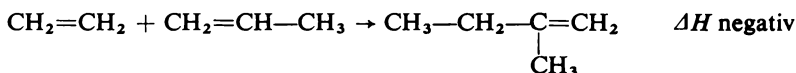
RD: mit Druck

K: Aluminiumtriäthyl und kolloidales Ni

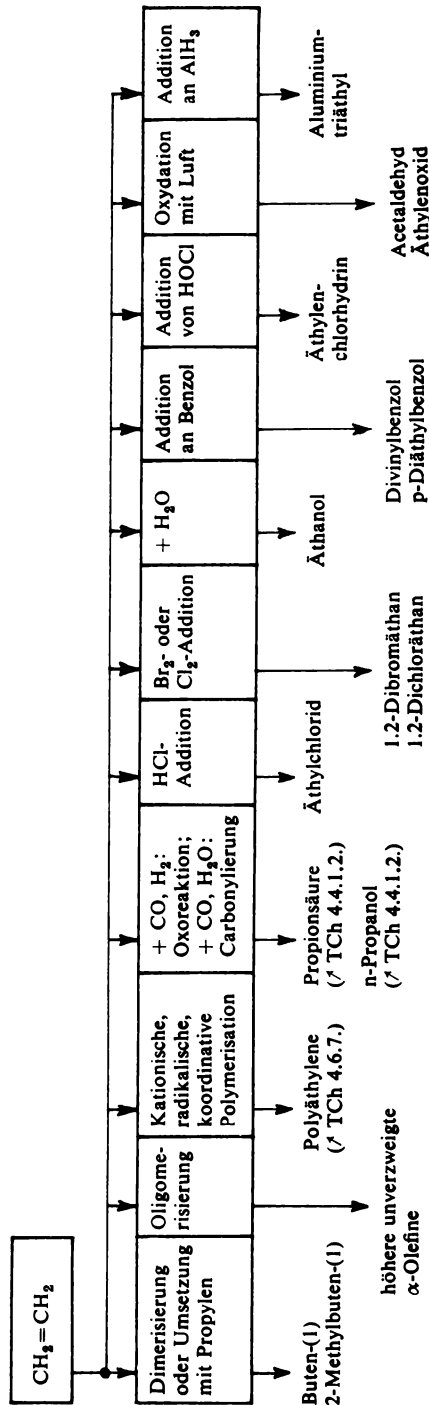
Das Verfahren läuft im Autoklaven ab.

Vw ↗ TCh 4.4.8.2.

| 2-Methylbuten-(1)



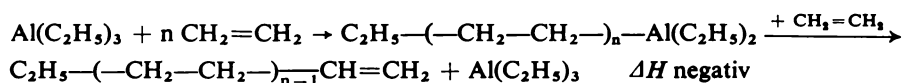
TV ↗ oben, bei Buten-(1).



Übersicht 4.25. Synthesen mit Äthylen

Vw 2-Methylbuten-(1)

$\xrightarrow{-H_2}$ Isopren (Monomeres für Elaste, ↗ TCh 4.6.7.).

| Höhere unverzweigte α -Olefine**TV** Flüssigphasenverfahren

RT: 200 °C

RD: mit Druck

K: Aluminiumtriäthyl

Das Verfahren läuft im Autoklaven ab.

Vw Höhere unverzweigte α -Olefine

1. Für Carbonylierungen mit CO und H₂O zu höheren Carbonsäuren (↗ TCh 379) und für Oxosynthesen mit CO und H₂ zu höheren Aldehyden und Alkoholen (↗ TCh 378);

2. $\xrightarrow{+ H_2SO_4}$ sekundäre Alkylsulfate (Waschmittel, ↗ TCh 4.6.6.);

3. $\xrightarrow{+ \text{Benzol oder Naphthalin}}$ **Alkylbenzol, Alkyl-naphthalin** $\xrightarrow{\text{Sulfierung}}$ **Alkylarylsulfonate** (Waschmittel, Netzmittel, ↗ TCh 4.6.6.);

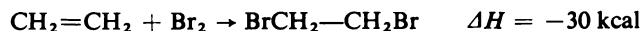
4. $\xrightarrow{+ \text{Phenol}}$ **Alkylphenol** $\xrightarrow{\text{Äthoxylierung mit Äthylenoxid}}$ **Alkylphenolpolyglykoläther** (nichtionogene Waschmittel, ↗ TCh 4.6.6.).

| Äthylchlorid**TV** Flüssigphasenverfahren

K: AlCl₃

Ionische Addition von Chlorwasserstoff an Äthylen in salzsaurer wäßriger Lösung.

Konstruktionsmaterial für den Reaktor: Tantal.

Vw ↗ TCh 414.**|** 1.2-Dibromäthan**TV** Flüssigphasenverfahren

Die Addition von Brom an Äthylen erfolgt äußerst leicht in geeigneten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform.

Vw Gemeinsam mit Bleitetraäthyl als Antiklopffmittel. (Der Verbrennungsrückstand PbO₂ wird durch das 1.2-Dibromäthan in flüchtiges PbBr₂ überführt.)

| 1.2-Dichloräthan

1. Chloraddition



Gasphasenverfahren

K: Kupfer-, Antimon- oder Eisenchlorid

2. Oxychlorierung



Gasphasenverfahren

RT: 300 °C

K: Kupfer-, Eisen-, Chromchlorid

Besondere Probleme sind die Abführung der hohen Reaktionswärme, die Verhinderung der Katalysatorflüchtigkeit und die Beherrschung der Materialfrage.

Vw 1.2-Dichloräthan

1. Komponente zur Erzeugung von Thioplasten, Lösungs- und Extraktionsmittel für Fette sowie Öle und zur Insektenbekämpfung in Silos und Lagern;

2. $\xrightarrow{\text{alkalische Druckhydrolyse}}$ **Glykol** (↗ TCh 410);

3. $\xrightarrow[\text{- HCl}]{\text{(Gasphase, 400 °C; TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)}$ **Vinylchlorid** (Vw ↗ TCh 393);

4. $\xrightarrow{\text{Druckreaktion mit Ammoniaküberschuß (180 °C)}}$ 50 bis 60% eines Gemisches von **Diäthylentriamin**, **Triäthylentetramin**, **höheren Oligomeren** (als Kondensationsprodukt mit Fettsäurechloriden wertvolle Textilhilfsmittel), **Polyäthylenimin** und 40 bis 50% **Äthylendi-amin** (als Kondensationsprodukt mit Fettsäurechloriden wertvolles Textilhilfsmittel)
 $\xrightarrow[\text{- HCl}]{\text{+ 4 Chloressigsäure}}$ **Äthylendiamintetraessigsäure** (Trilon B, Komplexon; zur Wasserenthärtung, Maskierung störender Metallionen bei Färbevorgängen, in der Medizin zur Nierensteinauflösung, in der Analytik als Titrationsmittel und kolorimetrisches sowie polarographisches Reagens);

5. $\xrightarrow{\text{+ NaHSO}_3}$ **β-Chloräthansulfonsäure** (zur Synthese von Textilhilfsmitteln) $\xrightarrow[\text{- HCl}]{} \text{Vinylsulfonsäure}$ (Comonomeres für Copolymerisationen, erhöht in Polymeren deren Anfärbbarkeit mit basischen Farbstoffen und bewirkt Wasserlöslichkeit bei höheren Einbauraten – Polyelektrolyte, Filtrationshilfsmittel).

| Äthanol

TV 1. Direkte Äthylenhydratisierung



Gasphasenverfahren

RT: 300 °C

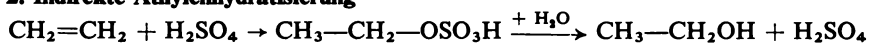
RD: 70 at

K: H_3PO_4 auf Diatomeenerde

Gereinigtes Äthylen (mind. 97%ig) und Wasserdampf werden im Mol-Verhältnis 0,6 : 1 über den Kontakt geleitet. Der Umsatz beträgt 4,5%. Das Äthanol wird durch Wasserwäsche ab-

getrennt, Äthylen teilweise zurückgeführt bzw. z. T. in einer LINDE-Anlage kondensiert und so von Verunreinigungen, die sich sonst im Äthylenkreislauf anreichern würden, befreit. Äthanol hydriert man zur Beseitigung von Aldehydanteilen über Ni-Kontakte nach.

2. Indirekte Äthylenhydratisierung



Flüssigphasenverfahren

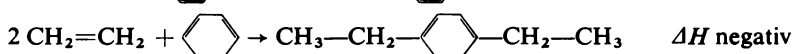
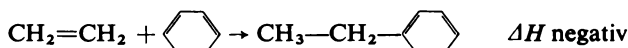
RT: 80 bis 90 °C

RD: 35 at

Äthylen wird in 98%iger H_2SO_4 unter Kühlung zu 50% Äthylsulfat und 50% Diäthylsulfat umgesetzt. Das Gemisch verdünnt man mit Wasser und verseift unter Druck. Die Abtrennung des Äthanol erfolgt durch Wasserdampfdestillation. Neben Äthanol wird Diäthyläther gebildet.

Vw ↗ TCh 387.

| Äthylbenzol, p-Diäthylbenzol



TV Gasphasenverfahren

RT: 80 bis 100 °C

K: AlCl_3

Reinbenzoldampf und Reinäthylen durchströmen im Gleichstrom den mit Katalysator gefüllten zylindrischen Reaktionsofen. Das Alkylierungsgemisch wird destillativ in nicht umgesetztes Benzol, Äthylbenzol, Diäthylbenzol (Nebenprodukt) und höher alkylierte Benzole (Nebenprodukte) getrennt.

Vw Äthylbenzol

1. Luftoxydation (flüssige Phase, fettsäure Kobaltsalze) → **Acetophenon** (zur Synthese von 2-Phenylcholinlincarbonsäure-(4), Atophan, Heilmittel gegen Gicht);
2. (Gasphase, 600 °C, A-Kohle, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/MgO)
- H_2 → **Styrol** (wertvolles Monomeres für Homo- und Copolymerisationen, ↗ TCh 4.6.7.).

Diäthylbenzol

1. Oxydation → **Terephthalsäure** (in Form ihres Dimethylesters als Komponente zur Synthese von Polyesterfasern);
2. (Gasphase, 600 °C; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/MgO)
- 2H_2 → **p-Divinylbenzol** (wichtiges, vernetzendes Comonomeres bei der Styrolpolymerisation zu vernetzten Polystyrolen für Kationenaustauscher – sulfurierte Polystyrole, Wofatit KPS-Typen – und für Anionenaustauscher – chlormethylierte und aminierte Polystyrole, Wofatit SBW-Typen).

| Äthylenchlorhydrin



TV Flüssigphasenverfahren

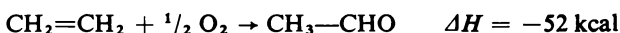
RT: 70 °C

In einen mit RASCHIG-Ringen gefüllten, von oben mit Wasser berieselten Turm werden von unten Äthylen und Chlor eingedrückt. Am Turmkopf entweichendes Äthylen trennt man im Abscheider von der Flüssigkeit ab und führt es zurück. Die entspannte wäßrige Chlorhydrinlösung wird ohne weitere Reinigung auf Äthylenoxid aufgearbeitet. Sie enthält noch 1.2-Dichloräthan und β,β' -Dichlordiäthyläther.

Vw Wäßrige Äthylenchlorhydrinlösung

1. $\xrightarrow[\text{- HCl}]{\text{(Kochen mit Kalkmilch in gummierten Gefäßen)}}$ 75% Äthylenoxid (Vw ↗ TCh 410), 20% 1.2-Dichloräthan (durch Chloraddition an Äthylen entstanden) und 5% β,β' -Dichlordiäthyläther (durch Kondensation von 2 Molekülen Äthylenchlorhydrin entstanden, dient als Synthesekomponente für Thioplaste, ↗ TCh 4.6.7.);
2. $\xrightarrow[\text{- 3 HCl}]{\text{+ NH}_3}$ Triäthanolamin (↗ TCh 413).

| Acetaldehyd



Die Reaktion verläuft über Palladium-Olefin-Komplexe.

TV Flüssigphasenverfahren

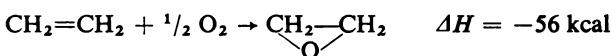
RT: etwa 100 °C

RD: Normaldruck oder geringer Überdruck

K: PdCl₂

Vw ↗ TCh 385.

| Äthylenoxid



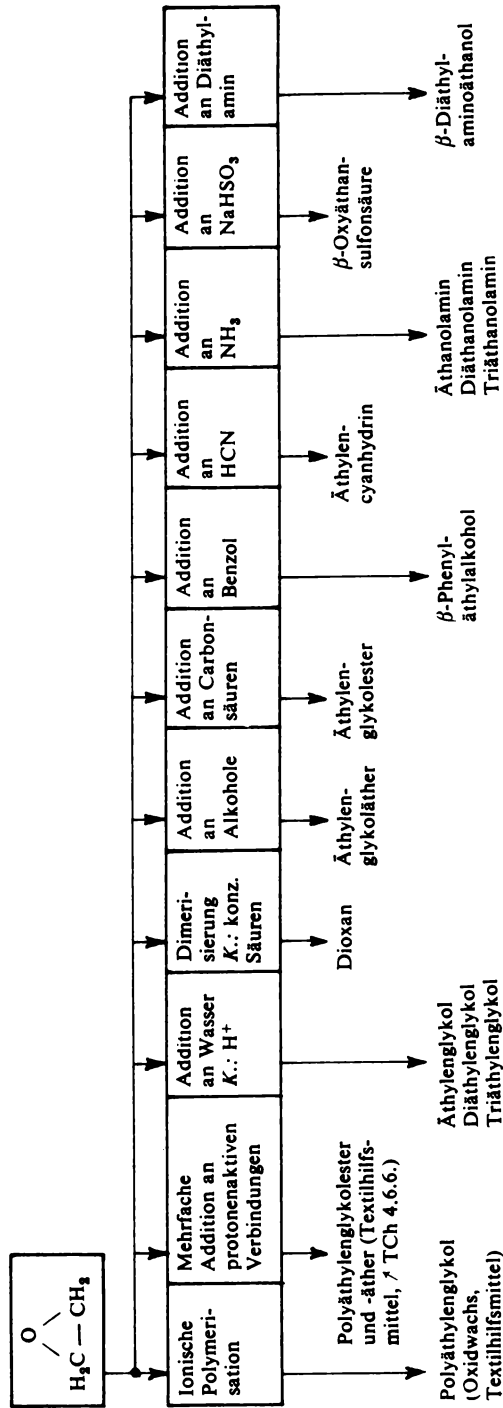
TV Gasphasenverfahren

RT: 240 bis 260 °C

RD: 20 at

K: Ag auf Al₂O₃ oder Bimsstein

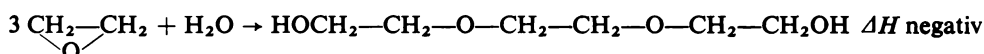
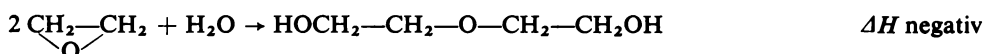
Ein Gemisch von hochreinem Äthylen und überschüssiger Luft (maximal 5 Vol.-% Äthylen) passiert einen Röhrenkontaktofen (stehender Zylinder, von vielen 25 mm breiten, unten durch Siebboden abgeschlossenen und von wärmeabführendem Druckwasser umspülten Rohren durchzogen). Der Kontakt liegt in regelmäßiger Füllung in den Rohren. Der Umsatz beträgt nur 40 bis 50% der eingesetzten 3 bis 5 Vol.-% Äthylen. Die Isolierung des Äthylenoxids lohnt erst nach mehrmaligem Durchgang durch einen oder mehrere Reaktoren. Das Äthylenoxid wird aus dem gekühlten Gasgemisch mit Wasser ausgewaschen, abgetrieben und unter Druck destilliert.



Übersicht 4.26. Folgeprodukte des Äthylenoxids

Vw Äthylenoxid

Polares Lösungsmittel bei Tieftemperatur- oder Druckreaktionen (z. B. Cyclooctatetraen-Synthese, / TCh 401); zum Vorratsschutz durch Begasen von Silos, Lagern (Kornkäfer- und Insektenlarvenbekämpfungsmittel, im Gemisch mit CO₂ als Cartox gehandelt); eines der wichtigsten organischen Zwischenprodukte (/ Übers. 4.26).

Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol


TV Äthylenoxid wird mit größerem Wasserüberschuß in Gegenwart von Mineralsäuren erhitzt. Die Hauptprodukte sind Glykol und Diglykol. Triglykol entsteht nur in geringen Mengen. Die Auftrennung erfolgt destillativ.

Vw Äthylenglykol

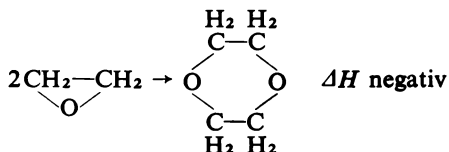
1. Diolkomponente zur Polyestersynthese, speziell für Polyesterfasern; Glycerinersatz zur Herstellung von Salben und Kosmetika, Frostschutzmittel in Gasuhren und Kühlern, Bremsflüssigkeit; zur Herstellung von Druckerschwärze, Stempelfarbe, Schuhcreme; Lösungsmittel und Schmierstoff, Großraumdesinfektion;
2. $\xrightarrow{+ \text{HNO}_3 \text{ (Oleum)}}$ **Glykoldinitrat** (Sprengstoff, / TCh 4.6.3.);
3. $\xrightarrow{+ \text{O}_2 \text{ (Gasphase)} \atop - 2 \text{H}_2\text{O}}$ **Glyoxal** (als wäßrige Lösung zum Vernetzen von Cellulose- und Eiweißfasern, Textilveredlung).

Diäthylenglykol

1. Diolkomponente für Polyesterharze und Weichmacher (noch flüssige Diester und oligomere Polyester); Glycerinersatzprodukt für Salben, Kosmetika, Frostschutzmittel, Druckerschwärze, Stempelfarben, Schuhcreme;
2. $\xrightarrow{+ \text{HNO}_3 \text{ (Oleum)}}$ **Diäthylenglykoldinitrat** (Sprengstoff, / TCh 4.6.3.);
3. $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ **Diglykolsäure** (Dicarbonsäure für Polyester und Weichmacher).

Triäthylenglykol

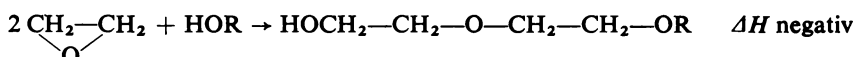
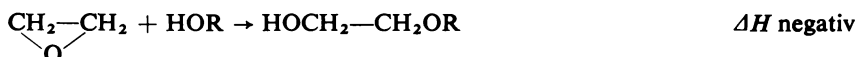
Diolkomponente für Polyesterharze und noch flüssige Diester (Kunststoffweichmacher), Glycerinersatzprodukt.

Dioxan


TV Die Dimerisierung erfolgt in konz. Mineralsäuren, bevorzugt Schwefelsäure, und läuft über die Zwischenstufe des Äthylenglykols, das mit weiterem Äthylenoxid unter Wasseraustritt zu Dioxan cyclisiert.

Vw Wertvolles, mit Wasser mischbares, nicht ungiftiges Lösungsmittel; bildet mit SO_3 Addukte, die für spezielle Sulfierungen Verwendung finden.

I Äthylenglykolmonoäther, Diäthylenglykolmonoäther



TV Alkohol und Äthylenoxid werden in Gegenwart von Mineralsäuren (H_2SO_4) in Autoklaven auf 150°C erhitzt.

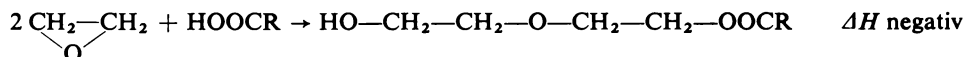
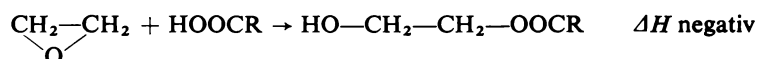
Vw Äthylen- und Diäthylenglykolmonoalkyläther

1. Äthylen- und Diäthylenglykolmonomethyl- und -äthyläther sind spezielle Lösungsmittel für Harze, Celluloseester und Lacke. Äthylenglykolmonophenyl- und -benzyläther dienen als Fixateure flüchtiger Riechstoffe in der Parfümerie; Ester der Äthylen- und Diäthylenglykolmonomethyl-, -äthyl- und -butyläther mit langkettigen Carbonsäuren sind wertvolle Weichmacher;

2. $\xrightarrow[- \text{H}_2\text{O}]{+ \text{ROH} (\text{H}_2\text{SO}_4)}$ Äthylen- und Diäthylenglykoldialkyläther (Lösungsmittel für Lacke, Harze und Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen);

3. $\xrightarrow[- \text{H}_2\text{O}]{} \text{Vinylalkyläther}$ (Vw $\nearrow$ TCh 393).

I Äthylenglykolmonoester, Diäthylenglykolmonoester



TV Carbonsäure und Äthylenoxid werden unter Druck erhitzt.

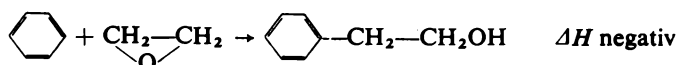
Vw Äthylen- und Diäthylenglykolmonoester

1. Monoester der niederen aliphatischen Carbonsäuren (Essigsäure) als Lack- und Harz-Lösungsmittel; Monoester der aliphatischen Dicarbonsäuren (Adipinsäure) sind langkettige Diol-Komponenten für Polyurethane; Monoester höherer Carbonsäuren sind Weichmacher (z. B. Diäthylenglykolmonobenzoat für PVC);

2. $\xrightarrow[- \text{H}_2\text{O}]{+ \text{HOOCR} (\text{H}_2\text{SO}_4)}$ Äthylenglykol-, Diäthylenglykoldiester (Lösungsmittel, Weichmacher);

3. $\xrightarrow[- \text{H}_2\text{O}]{} \text{Vinylester}$ ($\nearrow$ TCh 392).

| **β-Phenyläthylalkohol**



TV Flüssigphasenverfahren in Gegenwart von AlCl_3 .

Vw Synthetischer Riechstoff (Rosen- und Orangenblütengeruch).

| **Äthylencyanhydrin**



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 52 bis 55 °C

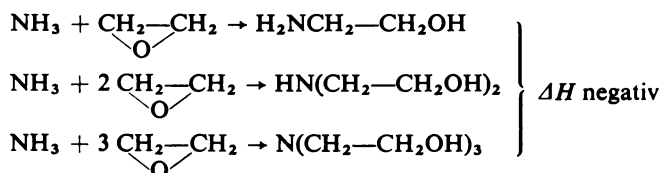
K: Diäthylamin + NaOH

Die Reaktion läuft in Wasser ab, in dem die basischen Katalysatoren gelöst sind.

Vw **Äthylencyanhydrin**

1. $\xrightarrow[\text{— H}_2\text{O}]{(200 \text{ bis } 280 \text{ °C, Magnesit oder Bauxit})}$ **Acrylnitril** (↗ TCh 394);
2. $\xrightarrow[\text{— H}_2\text{O}]{\text{Verseifung mit H}_2\text{SO}_4}$ **Acrylsäure** (↗ TCh 395);
3. $\xrightarrow[\text{— H}_2\text{O}]{\text{Alkoholyse mit H}_2\text{SO}_4}$ **Acrylsäureester** (↗ TCh 395).

| **Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin**



TV Äthylenoxid reagiert mit wäßrigem Ammoniak.

Vw **Äthanolamin**

1. $\xrightarrow{+\text{SOCl}_2}$ **β-Chloräthylaminhydrochlorid** $\xrightarrow{(\text{Erhitzen mit NaOH})}$ **Äthylenimin** (Monomeres zur Herstellung von Polyäthylenimin für die Papier- und Textilveredlung);
2. $\xrightarrow{\text{Veresterung mit H}_2\text{SO}_4}$ **β-Aminoäthylsulfat** $\xrightarrow{(\text{Erhitzen mit NaOH})}$ **Äthylenimin** (s. o.).

Diäthanolamin

1. 50%ige wäßrige Lösung zur Absorption von H_2S , SO_2 , CO_2 (Gasreinigung);

2. $\xrightarrow[\text{— H}_2\text{O}]{(70\% \text{ ige H}_2\text{SO}_4)}$ **Morpholin** (Lösungsmittel, Ausgangsverbindung für Pharmazeutika).

Triäthanolamin

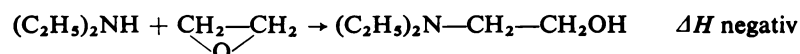
1. Wässrige Lösung zur Absorption von H_2S , SO_2 , CO_2 in der Gasreinigung; Glycerinersatz. Herstellung fettloser Hautcreme, Rasiercreme, Gesichts- und Haarwasser; Weichmacher und Alterungsschutzmittel in der Kautschukindustrie, Verdickungsmittel in der Lack- und Anstrichtechnik, Erzeugung von Wachsemlulsionen für Textil- und Lederwaren;
2. $\xrightarrow{+\text{ Fettsäure}}$ **Triäthanolammoniumsalze der Fettsäuren** (neutrale, wasser- und öllösliche Seifen, ausgezeichnete Emulgatoren für Fette, Öle, kosmetische Präparate, Verdicker für Schmieröle).

| β -Oxyäthansulfonsäure

TV Äthylenoxid wird mit wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung erwärmt.

Vw β -Oxyäthansulfonsäure

1. $\xrightarrow{+\text{ Fettsäurechloride}}$ **Fettsäure- β -sulfonsäureäthylester** (Waschmittel, $\nearrow$ TCh 4.6.6.);
2. $\xrightarrow{+\text{ Methylamin}}$ **3-N-Methylamino-äthansulfonsäure (N-Methyltaurin)** $\xrightarrow{+\text{ Fettsäurechlorid}}$ **Fettsäure-N-methyl-N- β -sulfonsäureäthylamide** (Waschmittel, $\nearrow$ TCh 4.6.6.).

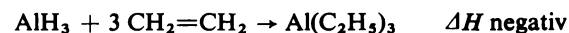
| β -Diäthylaminoäthanol

TV Äthylenoxid wird mit wässriger Diäthylaminlösung erwärmt.

Vw β -Diäthylaminoäthanol

$\xrightarrow{\text{Veresterung mit p-Aminobenzoesäure}}$ **Novocain** (Lokalanästhetikum, $\nearrow$ TCh 4.6.1.).

| Aluminiumtriäthyl



TV *Flüssigphasenverfahren* (in inerten KW)

RT: 70 °C

Vw Katalysator für α -Olefindimerisierung ($\nearrow$ TCh 403), α -Olefinoligomerisierung ($\nearrow$ TCh 405) und in Kombination mit Halogeniden bestimmter Nebengruppenelemente für koordinative α -Olefin- und Dien-Polymerisationen ($\nearrow$ TCh 4.6.7.).

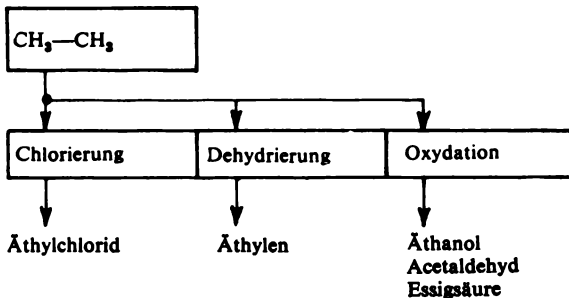
4.4.5. Chemie des Äthans

4.4.5.1. Äthangewinnung

Vk Erdgas, Hydriergase, Crackgas und Kokereigase.

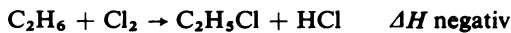
TV Durch stufenweise Abkühlung und Kondensation, Druckdestillation oder stufenweise Adsorption und Desorption an A-Kohle.

4.4.5.2. Synthesen mit Äthan



Übersicht 4.27. Synthesen mit Äthan

| Äthylchlorid



TV Gasphasenverfahren

Die Reaktion läuft in der Wirbelschicht des Katalysators ab, der aus mit Metallchloriden getränkten Koks- oder Keramikteilchen besteht (ionischer Mechanismus).

Vw Äthylchlorid

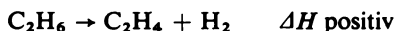
1. Zur Lokalanästhesie, für die Herstellung von Äthylcellulose;

2. $+ \text{Pb}, + \text{Na} \rightarrow$ **Bleitetraäthyl** (Antiklopfmittel);

3. $\xrightarrow[\text{Kalkmilch}]{\text{Chlorierung (Gasphase)}}$ **1.1.1-Trichloräthan** (Trockenreinigungsmittel bei chemischen Reinigungen) $\xrightarrow[-\text{HCl}]{} \text{Vinylidenchlorid}$ (Monomeres für Plaste).

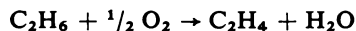
| Äthylen

TV 1. Thermische Dehydrierung:



Äthan wird mit einer Verweilzeit von einer Sekunde durch einen Si-Cr-Stahl-Röhrenofen geleitet, der auf 900 °C aufgeheizt ist. Der Umsatz beträgt etwa 50%.

2. Autothermische Spaltung:



Ein vorerhitztes Gemisch von 100 Vol.-% Äthan und 30 Vol.-% Sauerstoff wird in einem keramischen, mit Porzellankugeln gefüllten Spaltoven umgesetzt. Durch Kopplung von endothermer Dehydrierung und exothermer Verbrennung des Wasserstoffs kann auf eine Außenheizung verzichtet werden. Neben Äthylen und Wasser entstehen CO, CO₂, CH₄ und höhere KW.

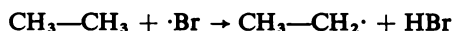
Vw ↗ TCh 4.4.4.2.

| Äthanol, Acetaldehyd, Essigsäure

Th Thermische Radikalbildung:



(HBr zerfällt thermisch leicht in H· und Br·, induzierte Radikalbildung.)



TV *Gasphasenverfahren*

RT: 330 bis 430 °C

RD: 7 bis 11 at

Äthan wird mit 3 bis 6% Sauerstoff bei hoher Strömungsgeschwindigkeit (Verweilzeit etwa 1 s) durch eine heiße Oxydationszone geschickt und anschließend durch Eindüsen von Wasser abgekühlt. Die Reaktionsinitiiierung erfolgt durch HBr.

Vw Äthanol (↗ TCh 387), Acetaldehyd (↗ TCh 385), Essigsäure (↗ TCh 386).

4.4.6. Chemie des Propylens

4.4.6.1. Propylengewinnung

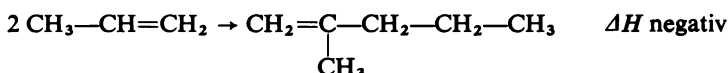
Vk Gase der Erdöl- und Teercrackung sowie -pyrolyse, Restgase von Reformingprozessen (*DHD*-Verfahren der Kohlebenzinveredlung, Hydroforming-Aromatisierungs-Verfahren der Erdölbenzinveredlung), Koksofen- und Schwelgase.

TV Niedere Alkane werden thermisch oder katalytisch dehydriert. Die Abtrennung des Propylens erfolgt durch stufenweise Abkühlung und Kondensation, Druckdestillation oder stufenweise Adsorption und Desorption.

4.4.6.2. Synthesen mit Propylen

Die Synthesen mit Propylen sind aus der Übersicht 4.28 (↗ TCh 416) ersichtlich.

| 2-Methylpenten-(1)



TV *Gasphasenverfahren*

RT: etwa 200 °C

K: Triäthylaluminium + kolloidales Nickel

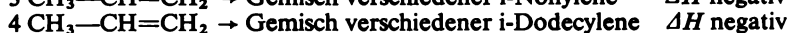
Die Reaktion läuft unter Druck in Autoklaven ab.

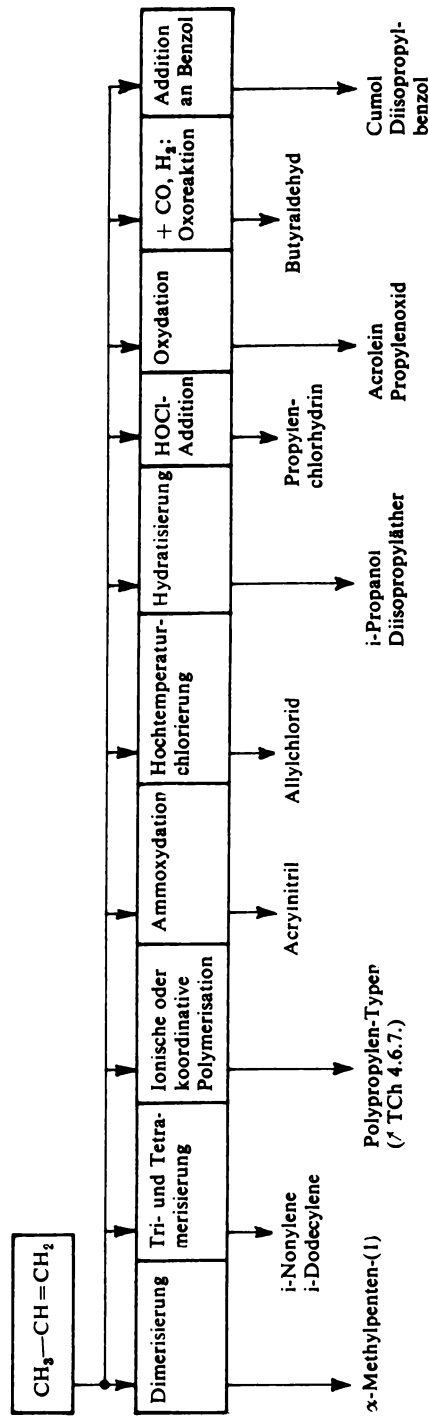
Vw 2-Methylpenten-(1)

1. Monomeres für PTX-Polymere, Spezialplast mit höherem Erweichungspunkt;

2. thermische Spaltung → **Methan** + **Isopren** (Monomeres für synthetische Elaste, ↗ TCh 4.6.7.).

| i-Nonylene, i-Dodecylene

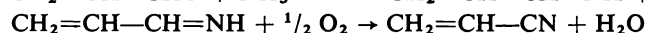
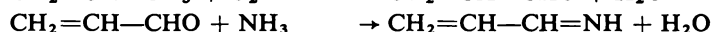




Übersicht 4.28. Synthesen mit Propylen

TV *Gasphasenverfahren**RT*: 150 bis 220 °C*RD*: 18 bis 25 at*K*: H₂SO₄ (mindestens 85%ig), konz. H₃PO₄ auf anorganischen porösen oder auch nicht porösen (Quarz, Glas) Trägern (Säurefilmkatalysatoren).**Vw** i-Nonylen, i-Dodecylen

1. Nach Aufhydrierung als Kraftstoffzusätze (Polymerbenzine);

2. $\xrightarrow{+ \text{Benzol (oder Naphthalin)}}$ **i-Nonylbenzol, i-Dodecylbenzol** $\xrightarrow{\text{Sulfurierung}}$ **Alkylarylsulfonate**
(wertvolle Waschmittel, ↗ TCh 4.6.6.).**|** Acrylnitril**Th** *Reaktion über Aldehydzwischenstufen:***TV** *Gasphasenverfahren**K*: Wismut-Phospho-Molybdat**Vw** ↗ TCh 394.**|** Allylchlorid

Radikalischer Mechanismus:

**TV** *Gasphasenverfahren**RT*: 500 bis 530 °C*RD*: ohne*K*: ohne

Mit hohem Propylenüberschuß wird in der kalten Flamme (500 °C) bei einer Verweilzeit von 2 bis 3 s gearbeitet.

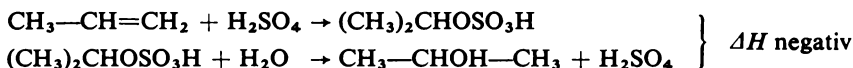
Die Ausbeute an Allylchlorid beträgt 85% der Theorie.

Nebenprodukte: 2-Chlorpropen, Propylenchlorid, Dichlorpropen.**Vw** Allylchlorid

1. $\xrightarrow{+ \text{HOCl}}$ **1.2-Dichlorpropanol-(3)** $\xrightarrow[\text{- HCl}]{\text{(Erhitzen mit Kalkmilch)}}$ **Epichlorhydrin** (Ausgangskomponente zur Epoxidharzsynthese, Monomeres für Elaste; dient zur Synthese von Glycidyläthern – z. B. Phenoxyprenoxid aus Epichlorhydrin und Natriumphenolat, Stabilisator für Alkylhalogenide – und Glycidylestern) $\xrightarrow{\text{Verseifung mit NaOH}}$ **Glycerin** (↗ TCh 397);

2. Verseifung → **Allylalkohol** (Vw / TCh 397);
3. + NH₃ → **Allylamin** Dehydrierung mit Luft (Ag) → **Acrylnitril**;
4. + Allylalkohol → **Diallyläther** (als Vernetzer mit Übertragungsneigung bei Polymerisationen)
Pyrolyse → **Acrolein** (Vw / TCh 419).

| i-Propanol

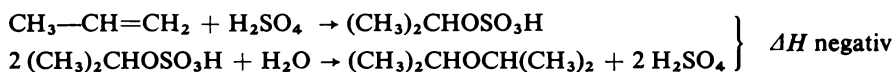


- TV**
1. **Starksäureverfahren.** Propylen wird bei 20 °C und 8 bis 10 at in Türmen mit 92%iger Schwefelsäure berieselt. Mit Wasser wird die i-Propylschwefelsäure enthaltende Säure auf 20%ige Säure verdünnt und erhitzt, wobei i-Propanol abdestilliert.
 2. **Schwachsäureverfahren.** Propylen wird bei 65 °C und 25 at mit 70%iger Schwefelsäure umgesetzt. Die Spaltung der i-Propylschwefelsäure erfolgt in Vakuumkolonnen mit wenig Wasserdampf, so daß die zurückbleibende Schwefelsäure wieder zur Adsorption eingesetzt werden kann. Als Nebenprodukt entsteht Di-i-propyläther.

Vw i-Propanol

1. Vollwertiges Ersatzlösungsmittel für Äthanol in Haarwässern, Parfümen, Kosmetika, flüssigen Desinfektionsmitteln und technischen Lösungsmitteln; in Form seiner Ester wasserunlösliches Lösungs- und Extraktionsmittel;
2. + Al → **Al-i-propylat** (wertvolles technisches Reduktionsmittel zur Überführung von speziellen Aldehyden in Alkohole, MEERWEIN-PONNDORF-Reduktion; z. B. ergibt Tribromacetaldehyd Tribromäthanol, Avertin – wertvolles Basisnarkotikum);
3. (Gasphase, Cu, 250 °C)
– H₂ → **Aceton** (Vw / TCh 390);
4. partielle Oxydation mit Luft (Gasphase, 300 °C, Cu) → **Aceton**;
5. + Acrolein (Gasphase, 400 °C, MgO/ZnO) → **Allylalkohol** (Vw / TCh 397) und **Aceton**;
6. + O₂ (wäßrige Phase; 90 bis 140 °C; 2,5 at; H₂O₂) → **Aceton** und **Wasserstoffperoxid**.

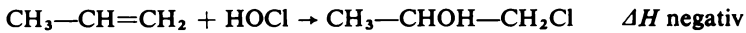
| Di-i-propyläther



- TV** Aus Propylen und 70- bis 80%iger Schwefelsäure wird bei 10 bis 30 °C i-Propylschwefelsäure hergestellt, die man mit Wasser unter Druck bei 100 bis 125 °C zu Di-i-propyläther und i-Propanol spaltet.

- Vw** Wegen der hohen Octanzahl von 98 als Benzinzusatz (speziell Flugzeugbenzin) zur Klopf-festigkeitserhöhung.

| Propylenchlorhydrin



- TV** Das Verfahren entspricht der Äthylenchlorhydrinsynthese (↗ TCh 408).

Vw Propylenchlorhydrin



| Acrolein



- TV Gasphasenverfahren**

RT: 300 bis 400 °C

RD: 5 bis 10 at

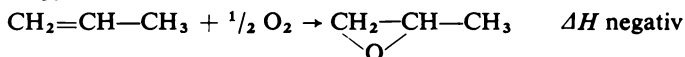
K: CuO auf Siliciumcarbid

Die Reaktion erfolgt unter Zusatz von Wasserdampf. Die Ausbeute beträgt 85%.

Vw Acrolein

1. Synthese von Chemotherapeutika (Pyrazolonderivate, Chinolinderivate, ↗ TCh 4.6.1.), Monomeres für Polymere mit Polyelektrolytcharakter;
2. $\xrightarrow{+ \text{i-Propanol (Gasphase, 400 °C, MgO + ZnO)}}$ **Aceton** (Vw ↗ TCh 390) und **Allylalkohol** (Vw ↗ TCh 397; spezielle Glycerinsynthese für Sprengstoffe, da Allylalkohol auf chlorfreiem Wege gewonnen wird);
3. $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ **Acrylsäure** (Vw ↗ TCh 395).

| Propylenoxid

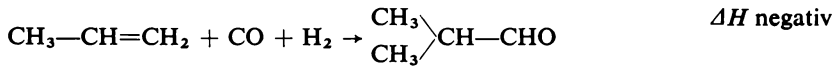
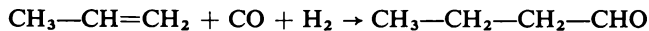


- TV Gasphasenverfahren**, entspricht der Äthylenoxidsynthese (↗ TCh 408).

Vw Propylenoxid

1. Monomeres für Elaste und Polyätheroligomere für Polyurethane;
2. $\xrightarrow{+ \text{H}_2\text{O (Erhitzen mit verd. Mineralsäuren)}}$ **1.2-Propylen glykol** (Diolkomponente für Weichmacher und Lösungsmittel auf Esterbasis).

| n- und i-Butyraldehyd (Oxosynthese)



TV Oxosynthese, ↗ TCh 378.

Vw n-Butyraldehyd

1. Acetalisierung von Polyvinylalkohol zum Polyvinylbutyral;

2. $\xrightarrow{+\text{H}_2}$ **n-Butanol** (Vw ↗ TCh 389);

3. $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ **Buttersäure, Buttersäureanhydrid** (zur Erzeugung von Cellulosebutyrat);

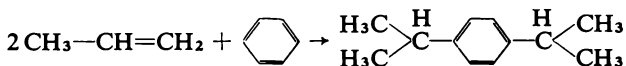
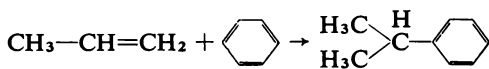
4. $\xrightarrow{\text{Aldolisierung im alkalischen Medium}}$ **2-Äthyl-3-oxyhexanal** $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ **2-Äthylhexen-(3)-al** $\xrightarrow{+2\text{H}_2}$

2-Äthylhexanol (wertvolle Alkoholkomponente für Weichmacher auf Esterbasis, z. B. Phthalsäure-di-2-äthylhexylester, Thio-di-buttersäure-2-äthylhexylester).

i-Butyraldehyd

$\xrightarrow{+\text{H}_2}$ **i-Butanol** (Vw ↗ TCh 374).

| Cumol, p-Di-i-propylbenzol



TV Gasphasenreaktion

RT: 80 bis 100 °C

K: AlCl₃ (aus Al-Spänen + HCl)

Neben Cumol und p-Di-i-propylbenzol entsteht α-Methylstyrol.

Vw Cumol

Luftoxydation (flüssige Phase, 90 °C, Cu – gleichzeitig stabilisierende Wirkung) $\rightarrow$ bis zu 20% **Cumolhydroperoxid** (Initiator für radikalische Vernetzungsreaktionen) $\xrightarrow{\text{Spaltung der 70\%igen Peroxidlösung mit 70\%iger H}_2\text{SO}_4}$ **Aceton** (Vw ↗ TCh 390) und **Phenol** (↗ TCh 436), **Acetophenon** als Nebenprodukt.

p-Di-i-propylbenzol

$\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ **Terephthalsäure** (zur Herstellung von Polyesterfasern).

α-Methylstyrol

1. Monomeres für spezielle Co- und Terpolymerisationen;

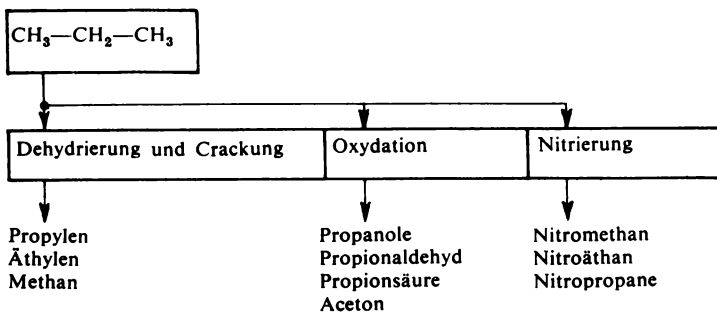
2. $\xrightarrow{+\text{H}_2}$ **Cumol** (Vw ↗ oben).

4.4.7. Chemie des Propan

4.4.7.1. Propangewinnung

- Vk** Koksofen- sowie Schwelgase, Gasol, Restgase der FISCHER-TROPSCH-Synthese, Hydrier-
gase und Erdölcrackgase.
- TV** Durch stufenweise Abkühlung und Kondensation, Druckdestillation oder stufenweise Ad-
sorption und Desorption.

4.4.7.2. Synthesen mit Propan

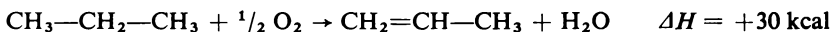


Übersicht 4.29. Synthesen mit Propan

- Vw** Flüssiggas für Heiz- und Brennzwecke.

| Propylen, Äthylen, Methan

TV 1. Autothermische Dehydrierung:



Die Dehydrierung entspricht dem Prinzip der autothermischen Äthandehydrierung (↗ TCh 414). Nebenprodukte sind Äthylen und Methan.

2. Propancrackung:



Es werden normale Verfahren der Gascrackung benutzt. Der selektive Umsatz zu CH₄ + CH₂=CH₂ beträgt bis zu 90%.

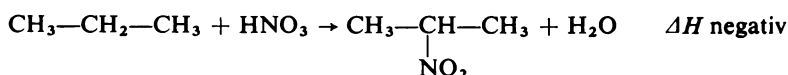
- Vw** Propylen (↗ TCh 415), Äthylen (↗ TCh 403), Methan (↗ TCh 380).

| Oxydationsprodukte des Propan

- TV** Reaktionsverlauf und Verfahrensdurchführung entsprechender Äthanoxydation (↗ TCh 414). Neben Propanolen, Propionaldehyd, Propionsäure und Aceton entstehen kürzerkettige Oxydationsprodukte (Essigsäure, Acetaldehyd, CO₂ und CO).

Vw **n-Propanol** (↗ TCh 378), **i-Propanol** (↗ TCh 418), **Propionsäure** (↗ TCh 379), **Aceton** (↗ TCh 390).

| Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropane



TV Gasphasenreaktion

RT: 390 bis 550 °C

In einen vorgeheizten Propanstrom wird an mehreren Stellen 70- bis 80%ige HNO_3 in kleinen Portionen eingedüst. Wasser, CO_2 und restliche Salpetersäure werden ausgewaschen und die Nitroalkane destillativ abgetrennt.

Reaktionsprodukte: 40% 2-Nitropropan, 25% 1-Nitropropan, 25% Nitromethan, 10% Nitroäthan. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 20%.

Vw Nitromethan

↗ TCh 381.

Nitroäthan

1. Polares Lösungsmittel;

2. $\xrightarrow{+\text{CH}_2\text{O}(\text{OH}^-)}$ **2-Nitropropanol** (Lösungsmittel) $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **2-Aminopropanol** (Zwischenprodukt für Pharmazeutika).

1-Nitropropan

1. Lösungsmittel;

2. $\xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ **Propionsäure** (↗ TCh 379) und Hydroxylamin;

3. $\xrightarrow{+\text{CH}_2\text{O}(\text{OH}^-)}$ **2-Nitrobutanol-(1)** (Lösungsmittel) $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **2-Aminobutanol-(1)** (Zwischenprodukt für Pharmazeutika).

4.4.8. Chemie der Butene und des Butans

4.4.8.1. Gewinnung der Butene und des Butans

phE n-Butan	<i>Kp.</i> = +0,6 °C
i-Buten	<i>Kp.</i> = −10,2 °C
Buten-(1)	<i>Kp.</i> = −6,1 °C
cis-Buten-(2)	<i>Kp.</i> = +3,72 °C
trans-Buten-(2)	<i>Kp.</i> = +0,88 °C
i-Buten	<i>Kp.</i> = 6,9 °C
Butadien	<i>Kp.</i> = −4,4 °C

Butan und i-Butan

Gew Sie werden in großen Mengen bei der Erdgasgewinnung, der Erdölaufarbeitung, der Hydrierung von CO , Kohle, Teeren und Erdölen erhalten. Ihre Auftrennung erfolgt durch Destillation.

Butengemische

Sie fallen bei Crackprozessen und bei der Butandehydrierung an. Die Abtrennung von i-Buten wird mit 65%iger Schwefelsäure (Bildung von tert.-Butylsulfat) durchgeführt. Buten-(1), *cis*-Buten-(2), *trans*-Buten-(2) lassen sich durch fraktionierte Destillation nur schwer trennen. Sie werden in der Regel im Gemisch weiterverarbeitet. Durch extractive Destillation, z. B. mit Furfurol, erfolgt die Trennung in Buten-(1) und Buten-(2).

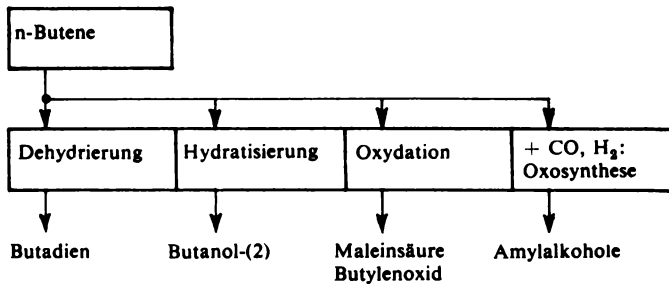
i-Buten

Es wird durch Dehydratisierung von i-Butanol erhalten.

Buten-(1)

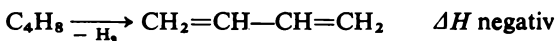
Man erhält es durch Dimerisierung von Äthylen.

4.4.8.2. Synthesen mit n-Butenen



Übersicht 4.30. Synthesen mit n-Butenen

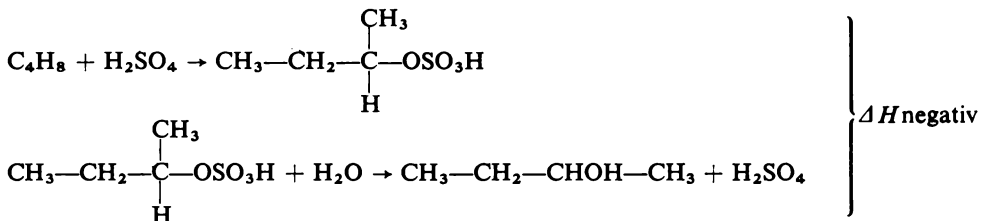
| Butadien



TV Entspricht der n-Butan-Dehydrierung, / TCh 427.

Vw / TCh 399.

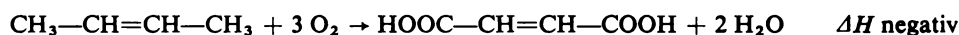
| Butanol-(2)



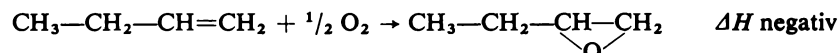
TV n-Butene werden bei 5 bis 8 at mit 85%iger Schwefelsäure berieselt. Die butylschwefelsäurehaltige Säure wird nach Verdünnung mit Wasser auf 20% durch Erhitzen gespalten, wobei 2-Butanol entsteht.

Vw Butanol-(2)

1. Butanol-(2) und seine Ester: Lösungsmittel und Weichmacher;

**Diacetyl** (Butteraroma).**| Maleinsäure****TV Gasphasenoxydation** (Oxydationsmittel: Luft)

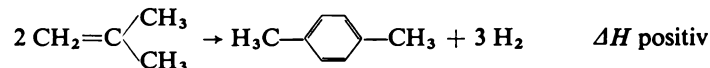
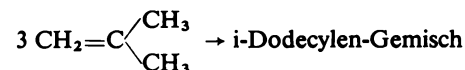
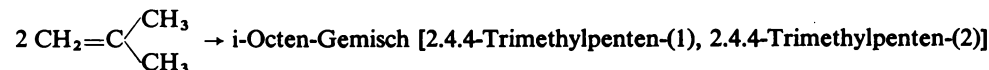
RT: 400 °C

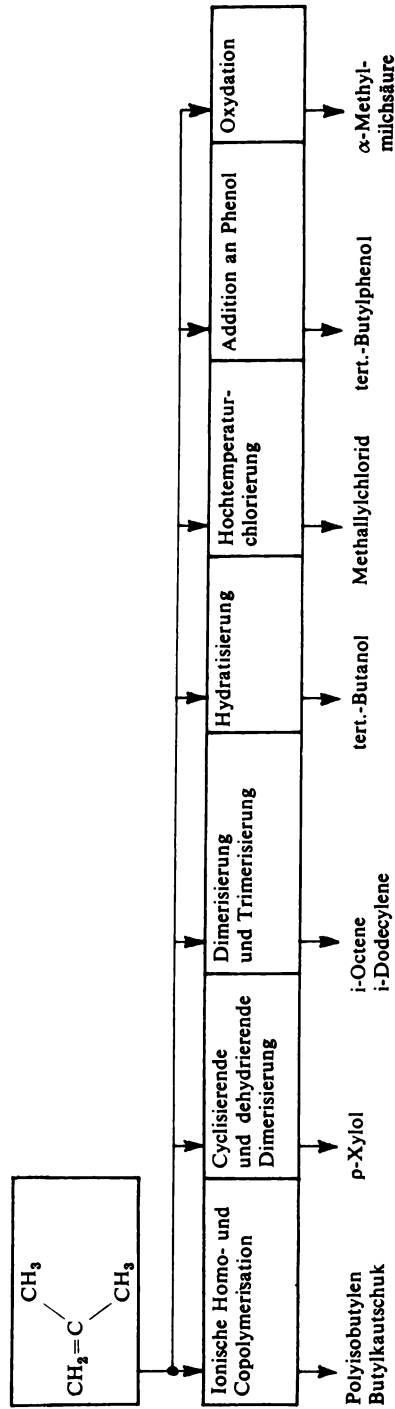
K: V₂O₅**Vw** ↗ TCh 434.**| Butylenoxid****TV Gasphasenverfahren**, entsprechend der Äthylenoxidsynthese (↗ TCh 408).**Vw Butylenoxid**

1. Monomeres für Hochpolymere;

**4.4.8.3. Synthesen mit i-Buten**

Die Synthesen mit i-Buten sind aus der Übersicht 4.31 (↗ TCh 425) ersichtlich.

| p-Xylol**TV Reformingverfahren** der Benzinveredlung.**Vw** ↗ TCh 4.5.3.**| i-Octene, i-Dodecylene**



TV Die Verfahren entsprechen der Propylentri- und -tetramerisierung zu i-Nonylen- und i-Dodecylen-Gemischen (↗ TCh 416).

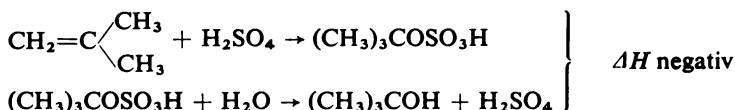
Vw i-Octen-Gemisch

1. $\xrightarrow{\text{Hydrierung}}$ **i-Octan** (2.3.4-Trimethylpentan, Kraftstoffzusatz, Octanzahl 97);
2. $\xrightarrow{+ \text{Phenol (Alkylierung mit AlCl}_3\text{)}} \text{i-Octylphenol} \xrightarrow{\text{Addition von Äthylenoxid}} \text{i-Octylphenolpolyglykoläther}$ (Emulgatoren, Textilhilfsmittel, ↗ TCh 4.6.6.);
3. $\xrightarrow{+ \text{CO, + H}_2 \text{ (Oxoreaktion, ↗ TCh 378)}} \text{i-Nonylalkohol-Gemische.}$

i-Dodecylen-Gemisch

$\xrightarrow{+ \text{Benzol (Alkylierung mit AlCl}_3\text{)}} \text{i-Dodecylbenzol} \xrightarrow{\text{Sulfierung}} \text{i-Dodecylbenzolsulfonat}$ (Waschmittel, ↗ TCh 4.6.6.).

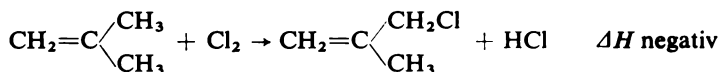
| Tert.-Butanol



TV Umsetzung von i-Buten mit 65%iger Schwefelsäure zu tert.-Butylschwefelsäure, die nach Verdünnung mit Wasser durch Erhitzen zu tert.-Butanol gespalten wird.

Vw Lösungsmittel für spezielle Reaktionen, z. B. Lösungspolymerisationen (geringe Übertragungstendenz).

| Methallylchlorid

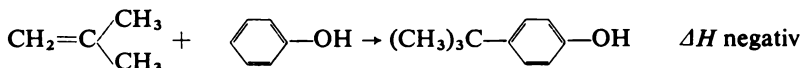


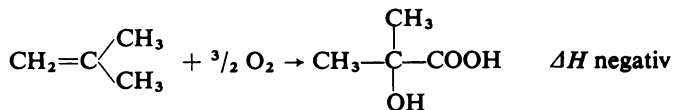
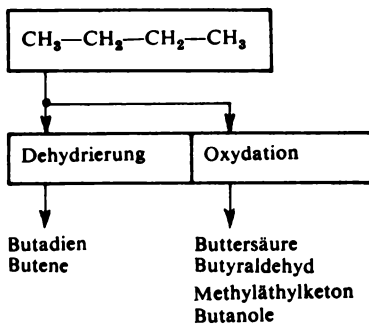
TV Radikalische Hochtemperaturchlorierung, entsprechend der Propylenchlorierung zu Allylchlorid (↗ TCh 417).

Vw Methallylchlorid

$\xrightarrow{+ \text{NH}_3} \text{Methallylamin} \xrightarrow{\text{Dehydrierung mit Luft (Ag)}} \text{Methacrylnitril}$ (Monomeres für Polymerisationen) $\xrightarrow{\text{saure Verseifung}} \text{Methacrylsäureamid}$ (Monomeres für Polyelektrolyte) $\xrightarrow{+ \text{CH}_3\text{OH}} \text{Methacrylsäuremethylester}$ (wertvolles Monomeres für organische Gläser).

| Tert.-Butylphenol



TV Flüssigphasenreaktion*RT*: 80 bis 100 °C*K*: AlCl_3 **Vw** Polykondensation mit Formaldehyd zu Alkylphenolharzen, die in trocknenden Ölen zu Lacken gelöst werden.**| Δ -Methylmilchsäure****TV Gasphasenoxydation mit Stickoxiden.****Vw Δ -Methylmilchsäure****4.4.8.4. Synthesen mit n-Butan**

Übersicht 4.32. Synthesen mit n-Butan

| Butadien und Butene**Ap** n-Butan, Butan/Buten-Gemische oder von i-Buten befreite Butengemische.**TV Zweistufenverfahren**1. *Gasphasendehydrierung* (in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf)*K*: $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{CuO}$ *Umsatz*: 20%2. *Gasphasendehydrierung* (im Röhrenkontaktofen mit Außenheizung)*RT*: 670 bis 680 °C*K*: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ *Umsatz*: 22%

Die Dehydriergase enthalten Butadien, n-Butene, i-Buten, Butan, i-Butan, N_2 sowie KW mit weniger und mehr als 4 C-Atomen. Sie werden komprimiert, durch Ölwäsche absorbiert (N_2 löst sich nicht und wird dabei abgetrennt) und durch Druckdestillation von niederen C_1 – C_3 -KW befreit. Es folgt eine extrahierende Destillation der C_4 -Fraktion mit Furfurol bei 5 at. Im Sumpf werden Butadien und Buten-(2) in Furfurol gelöst erhalten, die aus diesem abgetrieben und in einer 100-Boden-Kolonnen getrennt werden. Als Kopfprodukte fallen Buten-(1), i-Buten, Butan und wenig Buten-(2) an.

Nach Abtrennung des i-Butens (z. B. mit 65%iger H_2SO_4) erfolgt Fraktionierung. Butan geht in die erste Dehydrierstufe zurück. Die n-Butene werden in der zweiten Dehydrierstufe zu weiterem Butadien umgesetzt. Anstelle von Furfurol können auch Dimethylformamid oder Dimethylacetamid als Extraktionsmittel verwendet werden.

Einstufenverfahren

Gasphasendehydrierung (mit Regenerativofen-Prinzip)

RT: 600 °C

RD: 0,13 bis 0,2 atm

K: mit Al-Kugeln gemischtes Cr_2O_3/Al_2O_3

Der sich abscheidende Kohlenstoff wird jeweils nach 8 bis 10 min vom Kontakt abgebrannt, wobei sich die Al-Kugeln auf 700 °C erhitzen und so die Hitze für die nächste Dehydrierperiode speichern. Das Dehydriergas enthält 8 bis 12% Butadien, das mit Kupferammoniumacetat-Lösung unter Druck ausgewaschen wird. Butan und Butene gehen in den Reaktor zurück.

Vw Butadien (↗ TCh 399), Butene (↗ TCh 423).

| Oxydationsprodukte des Butans

Th Der Reaktionsmechanismus entspricht der radikalisch induzierten Äthanoxydation (↗ TCh 421).

TV *Flüssigphasenoxydation* (Lösungsmittel: Essigsäure)

RT: 165 bis 170 °C

RD: 60 bis 80 at

K: Mangan-, Kobalt- oder Nickelacetat

Neben Buttersäure, Butyraldehyd, Methyläthylketon und Butanolen werden Aceton, kurz-kettige Alkohole und Aldehyde sowie CO und CO_2 erhalten.

Vw Buttersäure (↗ TCh 389), Butyraldehyd (↗ TCh 420), Methyläthylketon (↗ TCh 424), Aceton (↗ TCh 390).

4.4.9. Synthesen mit höheren Alkenen

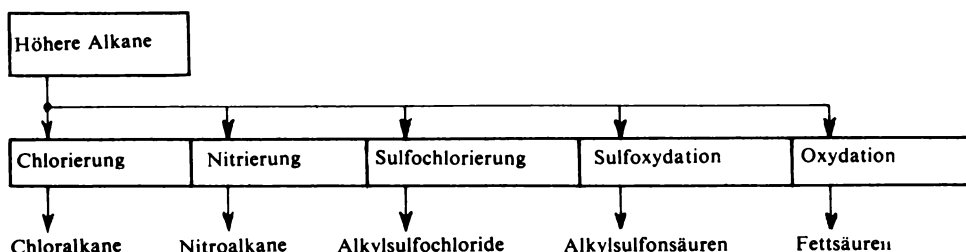
Gew Ungesättigte KW mit mehr als 4 C-Atomen sind in den Crackprodukten von Teerölen und Erdölen enthalten.

Isopren wird aus der C_5 -Pyrolysefraktion durch Extraktionsdestillation mit 95%igem wäßrigem Aceton gewonnen.

Höhere Olefine werden als definierte Verbindungen aus den Crackprodukten kaum isoliert.

- Vw** Gemische höherer Olefine mit bestimmten Siedegrenzen zur Alkylierung von Benzol, Naphthalin und Phenol – Vorprodukte für Waschmittel (↗ TCh 4.6.6.); für Oxosynthesen (↗ TCh 378) und zu Carbonylierungen (↗ TCh 379).

4.4.10. Synthesen mit höheren Alkanen



Übersicht 4.33. Synthesen mit höheren Alkanen

| Höhere Chloralkane

Radikalmechanismus:



TV 1. Gasphasenchlorierung

RT: 250 bis 400 °C (bei Vorheizung der KW auf 120 bis 160 °C)

Drucklose Arbeitsweise in Reaktionsrohren aus Cr-Ni-Spezialstählen oder Tantal; bei Monochlorierungen hoher KW-Überschuß, sonst hoher Cl₂-Überschuß.

2. Flüssigphasenchlorierung

RT: 0 °C

Eventuell in Lösungsmitteln, z. B. CCl₄, unter Mitwirkung der Photoenergie von Hg-Dampflampen.

Vw Chlorpentane

Verseifung mit NaOH (170 bis 180 °C, Druck, Natriumoleat-Emulgator) → **Amylalkoholgemisch** (Lösungsmittel in Form der Essigsäure- und Propionsäureester, Extraktions- und Lacklösungsmittel).

Höhere Chloralkane

1. Kondensation mit Benzol, Naphthalin, Phenol (30 bis 60 °C, AlCl₃) → **Alkylaromaten** (Ausgangsprodukte für Wasch- und Textilhilfsmittel, Stockpunktserniedriger für Schmieröle, z. B. *Parafflow*, ein Kondensat aus Naphthalin und chloriertem Hartparaffin);
2. Polymerisation (AlCl₃)
- HCl → **Schmieröle, Lederöle.**

| Höhere Nitroalkane



TV *Kontinuierliches Gasphasenverfahren*

RT: 170 bis 180 °C (mit überhitztem Dampf, Verfahren von GRUNDMANN).

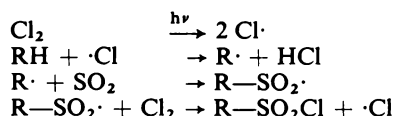
Kontinuierliches Flüssigphasenverfahren: unter Druck mit N₂O₄ (Verfahren von GEISELER).

Vw Hervorragende Lacklösemittel, Zwischenprodukte zur Herstellung von Aminen, Aldehyden, Ketonen; Herstellung von Nitroalkanolen, Nitrocarbonsäuren und Nitrocarbonsäureestern (über die Anlagerung von Formaldehyd).

| Höhere Alkylsulfochloride



Th Radikalmechanismus mit statistischem Angriff der Alkankette:



TV *Flüssigphasenverfahren*

RT: 40 bis 50 °C

K: UV-Licht (3000 bis 5000 Å, Hg-Dampf-Lampen)

n-Paraffine (Kettenlänge: C₁₂ bis C₁₈, z. B. nachhydriertes Kogasin II – Mepasin, / TCh 370; Braunkohlendestillate, Erdölcrackprodukte) reagieren *diskontinuierlich* in einem säurefesten Turmreaktor, *kontinuierlich* in kaskadenförmig angeordneten, mit Haweg-Material ausgekleideten stehenden Stahlrohren unter der Einwirkung des Lichtes von Leuchtstoffröhren oder Hg-Dampf-Lampen mit Cl₂ und SO₂. Neben der Sulfochloridbildung findet in geringem Maße Chlorierung statt. Um die Bildung von Di- und Polysulfochloriden gering zu halten, wird vor der 100%igen Sulfochlorierung abgebrochen.

Reaktionsprodukte

Mersol D: 80% durchsulfochloriertes Material (50% Mono-, 30% Di- und Polysulfochloride);

Mersol H: 50% durchsulfochloriertes Material (Beimengungen an Disulfochloriden);

Mersol 30: 30% durchsulfochloriertes Material (fast reine Monosulfochloride).

Vw Alkylsulfochloride

1. Gerbstoff (zusammen mit Soda) in der Ledererzeugung (Inergan-Gerbung);

2. Verseifung mit NaOH (Abtrennung von nichtsulfochloriertem Paraffin durch Abscheidung, Wasserdampfdestillation, Methanolextraktion) → **Alkylsulfonate**
(Mersolate, wertvolle Waschmittel, / TCh 4.6.6.);

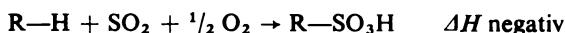
3. + Amidoessigsäure → **Alkylsulfamidoessigsäuren** (Emulgatoren, z. B. für Bohröle);

4. + NH₃ → **Alkylsulfonamide** und **Dialkyldisulfimide** (Emulgatoren);

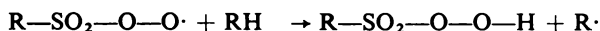
5. + Eiweißabbauprodukte → **Waschmittel** (/ TCh 4.6.6.);

6. + Phenole → **Alkylsulfonsäurephenylester** (Weichmacher, Mesamoll-Typ).

Alkylsulfonsäuren



Th Radikalmechanismus mit statischem Kettenangriff:



TV Flüssigphasenverfahren

RT: 40 bis 50 °C

Zur einleitenden Radikalbildung werden Persäuren, Ozonspuren und UV-Licht verwendet. Ausgangsprodukte sind n-Paraffine (Kettenlänge C₁₂).

Licht-Wasser-Verfahren. Die gebildeten Persulfonsäuren zerlegt man unter Lichteinwirkung mit Wasser und SO₂ in Sulfonsäuren und Schwefelsäure.

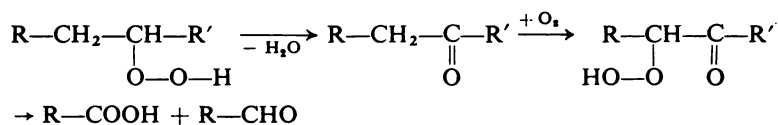
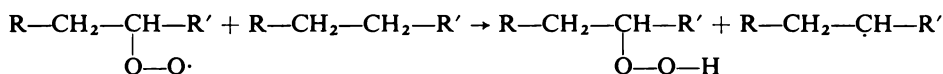
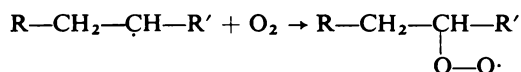
Essigsäureanhydrid-Verfahren. Persulfonsäuren reagieren mit Essigsäureanhydrid zu Persulfacetanhydrid, das in Monosulfonsäure und neue Startradikale zerfällt. Nach beiden Verfahren gelingt die vollständige Überführung der Paraffine in Alkylmonosulfonsäuren.

Vw In Form der Natriumsalze als Waschmittel (↗ TCh 4.6.6.).

Fettsäuren



Th Radikalkettenmechanismus mit statistischem Kettenangriff:



TV Flüssigphasenoxydation

RT: 100 bis 130 °C

K: KMnO₄ (bildet paraffinlösliche Mangan- und Kaliumseifen)

Flüssige n-Paraffine (Kettenlänge C₁₈ bis C₃₀, z. B. Paraffingatsch, ↗ TCh 370; TTH-Paraffin aus der Braunkohlenteerhydrierung) werden in 20 m hohen Reaktoren aus Reinstaluminium oder Edelstahl von unten mit fein verteilter Luft beschickt und bis zu 33% Umsatz oxydiert. Ein höherer Umsatz ergibt zuviel niedere Carbonsäuren. Neben Carbonsäuren (C₁ bis C₂₅) entstehen ungesättigte Carbonsäuren, Oxy-, Keto-, Aldehyd- und Dicarbonsäuren, Aldehyde, Ketone, Ester, Lactone. Leichtflüchtige Nebenprodukte werden aus dem Reaktorabgas herauskondensiert. Dicarbonsäuren, Oxycarbonsäuren sowie Carbonsäuren C₁ bis C₃ wäscht man aus dem Oxydat mit Wasser aus. Die Abtrennung des nicht

umgesetzten Paraffins erfolgt (in mehreren Stufen) durch Herauslösen der Fettsäuren mit Soda und Natronlauge zunächst bei 95 bis 100 °C, dann bei 185 °C und 25 at sowie durch Abtreiben des Restparaffins von den Natriumsalzen der Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf. Aus den Seifen werden mit Mineralsäure die freien Fettsäuren abgespalten und durch Vakuumdestillation in Fraktionen bestimmter Kettenlänge zerlegt:

- 12 bis 15% Vorlauffettsäuren, C₄ bis C₉;
- 60% Hauptlauffettsäuren, C₉ bis C₂₀;
- 4 bis 8% Nachlauffettsäuren, C₂₁ bis C₂₃;
- 10 bis 15% Rückstandsfettsäuren.

Vw Vorlauffettsäuren

1. In Form ihrer Ester als Lösungsmittel und Weichmacher;
2. $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **Alkohole** (in Form der Phthalsäureester als Weichmacher).

Hauptlauffettsäuren

1. In Form der Alkalisalze als Seifen;
2. $\xrightarrow{\text{Veresterung mit n-Butanol}}$ **Fettsäurebutylester** $\xrightarrow{+ \text{H}_2 (250 \text{ }^\circ\text{C}, 100 \text{ bis } 250 \text{ at, Kupferchromit})}$ **Fettalkohole** (Ausgangsstoffe für Fettalkoholsulfate und Fettalkoholpolyglykoläther, wertvolle Waschmittel, ↗ TCh 4.6.6.);
3. $\xrightarrow{+ \text{Äthylenoxid}}$ **Fettsäurepolyglykolester** (Waschmittel, ↗ TCh 4.6.6.);
4. $\xrightarrow{+ \text{PCl}_3}$ **Fettsäurechloride** (für Waschmittelsynthesen, ↗ TCh 4.6.6.);
5. $\xrightarrow{+ \text{Glycerin}}$ **Fettsäuremono- und -polyglyceride** (Emulgatoren) $\xrightarrow{+ \text{H}_2\text{SO}_4}$ **Fettsäureglycerin-sulfate** (Waschmittel, ↗ TCh 4.6.6.);
6. C₁₁ bis C₁₅: Zusatzstoffe bei den Butadien-Styrol-Copolymerisationen (Synthesekautschuk, Lastkraftwagenbereifung);
7. **Ammoniumsalze** $\xrightarrow{- 2 \text{H}_2\text{O}}$ **Fettsäurenitrile** $\xrightarrow{+ \text{H}_2}$ **Fettsäureamine** (für Arzneimittel, in N-alkylierter Form als kationische Waschmittel und Flotationshilfsstoffe).

Nachlauffettsäuren

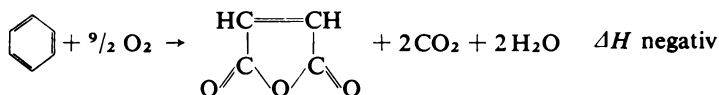
In Form ihrer Calciumsalze für Schmiermittel und Emulgatorsynthesen.

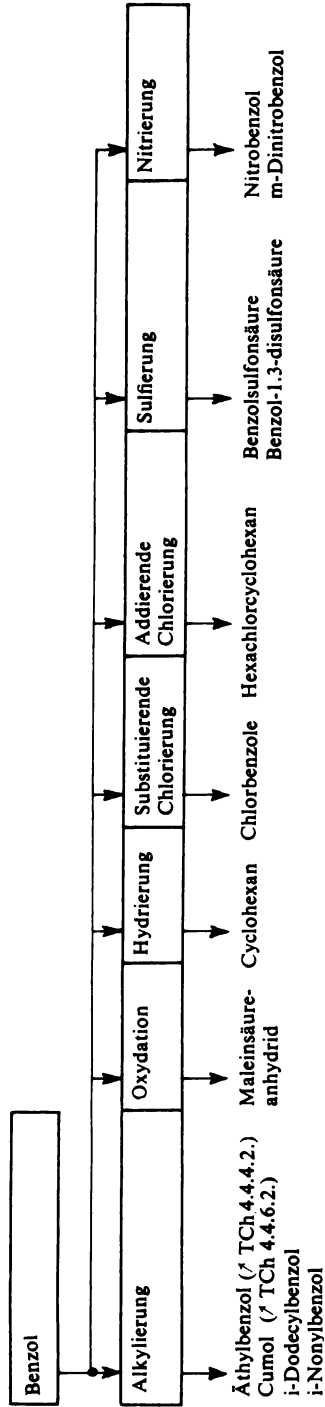
4.5. Synthesen aromatischer Grund- und Zwischenprodukte

4.5.1. Synthesen mit Benzol

Die Synthesen mit Benzol sind aus der Übersicht 4.34 (↗ TCh 433) ersichtlich.

| Maleinsäureanhydrid





Übersicht 4.34. Synthesen mit Benzol

TV Gasphasenverfahren (mit großem Luftüberschuß)

RT: 400 °C

K: V₂O₅

Die Oxydation erfolgt im Röhrenofen, in dem mehrere hundert senkrechte, mit Kontakt gefüllte Rohre von 25 mm Durchmesser vom Kühlmedium umflossen werden. Die Abscheidung des Maleinsäureanhydrids aus dem Abgasstrom geschieht in großen Kühlkammern, Zyklonen oder EGR-Filtern.

Vw Maleinsäureanhydrid

1. Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen (*UPE*-Harze), Komponente für **DIELS-ALDER**-Synthesen;
2. alternierende Copolymerisation mit Styrol → **Povimal ST** (hochpolymerer Dispergator für technische Suspensionspolymerisationen);
3. Veresterung mit Alkanolen → **Maleinsäuredialkylester** (Monomere für spezielle Copolymerisationen).

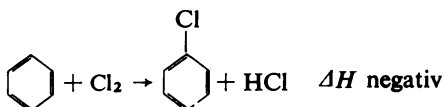
| Cyclohexan**TV Gasphasenhydrierung**

RT: 160 bis 170 °C

K: Ni

Vw Cyclohexan

1. Oxydation in flüssiger Phase (Co) → **Cyclohexanon** Oximierung mit NH₂OH → **Cyclohexanonoxim**
BECKMANNsche Umlagerung → **Caprolactam** (zur Polyamid-6.0-Synthese);
2. Nitrierung mit konzentrierter HNO₃ → **Nitrocyclohexan** partielle Hydrierung (Cu) → **Nitrosocyclohexan**
(tautomer mit Cyclohexanonoxim) BECKMANNsche Umlagerung → **Caprolactam** (für Polyamid-6.0-Synthese);
3. Photonitrosierung mit Nitrosylchlorid → **Nitrosocyclohexan** (↗ oben).

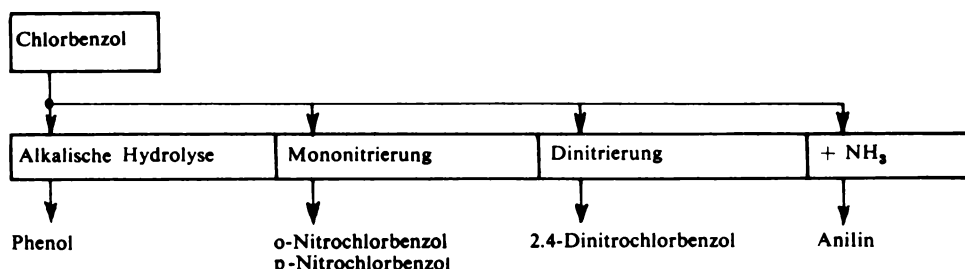
| Chlorbenzol**TV Kontinuierliche Flüssigphasenchlorierung**

RT: 30 °C

K: FeCl₃ oder AlCl₃

Das Verfahren wird im Gegenstromprinzip in gußeisernen oder verbleiten Reaktoren durchgeführt. Es werden nur etwa 60% der erforderlichen Chlormenge eingesetzt, um die Bildung von di- und polychlorierten Produkten gering zu halten.

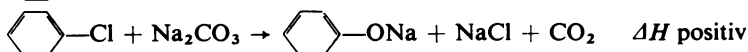
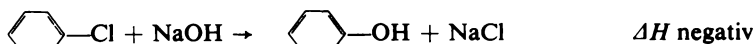
Vw Lösungsmittel für Harze, wichtiges aromatisches Zwischenprodukt (↗ Übers. 4.35).



Übersicht 4.35. Folgeprodukte des Chlorbenzols

Phenol

TV 1. Dow-Verfahren



Kontinuierliches Flüssigphasenverfahren (im Strömungsrohr)

Natronlaugeinsatz

RT: 360 °C

RD: 350 at

Sodaeinsatz

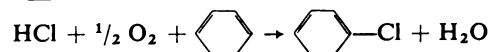
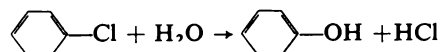
RT: 320 °C

RD: 200 at

K: Cu (Kupfersalze oder in Form des Reaktorkonstruktionsmaterials)

Nebenprodukt durch Kernkondensationsprozesse: Diphenyl, o- und p-Hydroxydiphenyl, Diphenyläther.

2. Raschig-Verfahren



Dampfphasenhydrolyse

RT: 480 °C

K: Silicate oder Phosphate

Der gebildete Chlorwasserstoff wird zusammen mit Sauerstoff (Chlorbildung nach DEACON) zur Chlorierung von Benzol verwendet (*Gasphasenverfahren*, RT: 250 °C, K: Kupfer-, Eisenchloride).

Das RASCHIG-Verfahren fand wegen Materialschwierigkeiten (Korrosion durch heiße, feuchte Salzsäure) keine großtechnische Anwendung.

Vw Phenol

1. Desinfektionsmittel, Antisepticum mit bactericider und fungicider Wirkung;

2. $\xrightarrow{\text{Polykondensation mit Formaldehyd}}$ **Phenolharze** (Duroplaste, Lacke, Kleber, Leime, ↗ TCh 488);

3. $\xrightarrow{\text{Kondensation mit Aceton und konz. H}_2\text{SO}_4}$ **Diphenylolpropan** (Dian, wertvolles Monomeres für Polycarbonate und Epoxidharze, ↗ TCh 4.6.7.);

4. $\xrightarrow{\text{Hydrierung (Gasphase, Ni, 160 bis 170 °C)}}$ **Cyclohexanol** $\xrightarrow{\text{Dehydrierung (300 bis 400 °C, Cu)}}$ **Cyclohexanon** $\xrightarrow{\text{Oximierung mit NH}_2\text{OH}}$ **Cyclohexanonoxim** $\xrightarrow{\text{BECKMANNsche Umlagerung}}$ **Caprolactam** (für Polyamid-6.0);

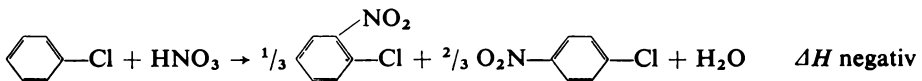
5. $\xrightarrow{\text{Alkylierung mit höheren Olefinen (z. B. i-Octen)}}$ **Alkylphenole** $\xrightarrow{\text{Äthoxylierung mit Äthylenoxid}}$ **Alkylphenolpolyglykoläther** (wertvolle Detergentien, ↗ TCh 4.6.6.);

6. $\xrightarrow{\text{Chlorierung}}$ **o- und p-Chlorphenol** (Desinfektionsmittel) $\xrightarrow{\text{alkalische Hydrolyse}}$ **Brenzcatechin und Hydrochinon** (fotografischer Entwickler, Methylierung zu Guajakol – Desinfektionsmittel – und Veratrol);

7. $\xrightarrow{\text{Carboxylierung mit CO}_2}$ **Salicylsäure** (Antisepticum, Konservierungsmittel in Form des Natriumsalzes, Medikament gegen Gelenkrheumatismus, in Form der Acetylverbindung als Aspirin – ein bekanntes Antipyretikum und Antineuralgicum). **p-Hydroxybenzoesäure** (Konservierungsmittel in Form seiner Alkylester);

8. $\xrightarrow{\text{Nitrierung}}$ **o- und p-Nitrophenol** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **o- und p-Aminophenol** (fotografischer Entwickler, Zwischenprodukt der Arzneimittel- und Farbstoffindustrie).

I o- und p-Nitrochlorbenzol



TV Nitrierung mit Nitriersäure (↗ TCh 334) und Trennung der beiden Isomeren durch Destillation und Kristallisation.

Vw o- und p-Nitrochlorbenzol

Ausgangsstoffe für zahlreiche aromatische Zwischenprodukte zur Farbstoff-, Arzneimittel-, Schädlingsbekämpfungsmittel-Herstellung u. a. Synthesen (↗ 1. bis 3).:

1. $\xrightarrow{+ \text{NH}_3}$ **o- bzw. p-Nitranilin** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **o- bzw. p-Phenylendiamin**;

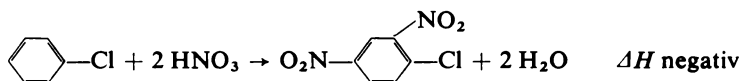
2. $\xrightarrow{+ \text{NaOCH}_3}$ **o- bzw. p-Nitroanisol** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **o- bzw. p-Anisidin**;

3. $\xrightarrow{+ \text{NaOH}}$ **o- bzw. p-Nitrophenol** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **o- bzw. p-Aminophenol**.

p-Nitrochlorbenzol

1. Sulfierung → **p-Nitrochlorbenzolsulfonsäure** $\xrightarrow{+ \text{ Phenole }}$ **Nitrodiphenyläthersulfonsäuren**;
2. Sulfierung → **p-Nitrochlorbenzolsulfonsäure** $\xrightarrow{+ \text{ Amine (Anilin, p-Toluidin, o-Anisidin, p-Phenylendiamin) }}$ **Nitrophenylparaminsäuren** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **Paraminsäuren**.

| 2.4-Dinitrochlorbenzol



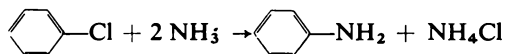
TV *Dinitrierung* von Chlorbenzol mit Nitriersäure (↗ T ab 4.46).

Vw 2.4-Dinitrochlorbenzol

Ausgangsstoff für zahlreiche Zwischenprodukte der Farbstoff-, Arzneimittel- u. a. Synthesen und für Explosivstoffe (↗ 1. bis 5.):

1. $\xrightarrow{+ \text{ p-Aminophenol }}$ **4-Oxy-2.4-dinitrodiphenylamin** $\xrightarrow{+ \text{ Natriumpolysulfid }}$ **Schwefelschwarz**
(↗ TCh 469);
2. $\xrightarrow{+ \text{ Na}_2\text{SO}_3}$ **2.4-Dinitrobenzolsulfonsäure**;
3. $\xrightarrow{+ \text{ NH}_3}$ **2.4-Dinitranilin**;
4. $\xrightarrow{+ \text{ CH}_3\text{ONa}}$ **2.4-Dinitroanisol** $\xrightarrow{+ \text{ HNO}_3}$ **2.4.6-Trinitroanisol**;
5. $\xrightarrow{\text{alkalische Hydrolyse}}$ **2.4-Dinitrophenol** $\xrightarrow{+ \text{ HNO}_3}$ **Pikrinsäure** $\xrightarrow{\text{partielle Reduktion}}$ **Pikraminsäure** (2-Amino-4.6-dinitrophenol).

| Anilin



TV *Flüssigphasenverfahren*

K: CuO

Anwendung von Druck und 25%igem Ammoniak.

Vw ↗ TCh 440.

| Di- und Polychlorbenzole

TV Sie entstehen als Nebenprodukte der Chlorbenzolgewinnung (↗ TCh 434). Hexachlorbenzol wird erst bei energischem Nachchlorieren gebildet.

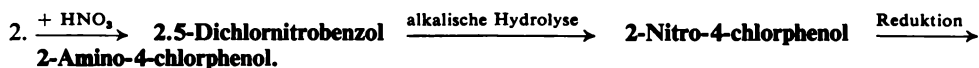
Vw o-Dichlorbenzol

1. Spezielles hochsiedendes Lösungsmittel für Synthesen;



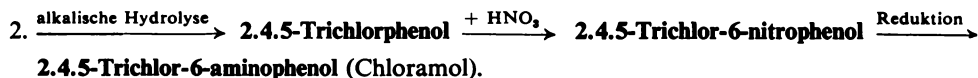
p-Dichlorbenzol

1. Mottenschutzmittel;

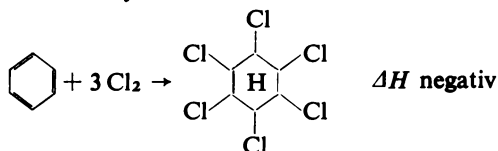


1.2.3.4-Tetrachlorbenzol

1. Herbicid;



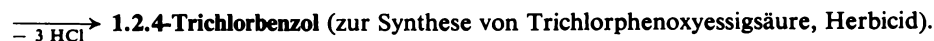
Hexachlorbenzol

**|** Hexachlorcyclohexan**TV** Flüssigphasenverfahren

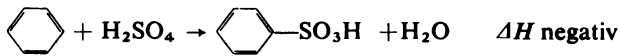
RT: 0 bis 20 °C

K: actinisches Licht

Reines Benzol wird im Rührreaktor bei hoher Chloranreicherung und dosierter Lichteinwirkung (Hg-Dampf-Lampen) schnell umgesetzt. Das Rohprodukt enthält neben Hepta- und Nonachlorcyclohexan fünf der acht möglichen Isomeren des Hexachlorcyclohexans. Das γ -Isomere (maximal 15% des Rohproduktes) ist für die Schädlingsbekämpfung interessant. Die Isolierung erfolgt über mehrere Extraktionsprozesse (Methanol) und fraktionierte Kristallisationen.

Vw γ -HexachlorcyclohexanWertvolles Insekticid, Gammexan, Lindan ($\nearrow$ TCh 4.6.4.). α -, β -, δ -, ϵ -Hexachlorcyclohexan

| Benzolsulfonsäure



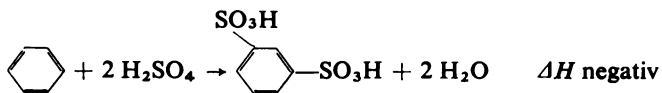
TV *Sulfierung mit 10%igem Oleum*

RT: 30 bis 50 °C

Vw Benzolsulfonsäure

Abschmelzen mit Ätzalkalien (300 °C) → **Phenol** (Vw / TCh 436).

| Benzol-m-disulfonsäure



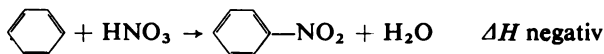
TV *Disulfierung mit starkem Oleum*

RT: 50 bis 80 °C

Vw Benzol-m-disulfonsäure

Abschmelzen mit Ätzalkalien → **Resorcin** (Farbstoffzwischenprodukt, Antisepticum in der Dermatologie).

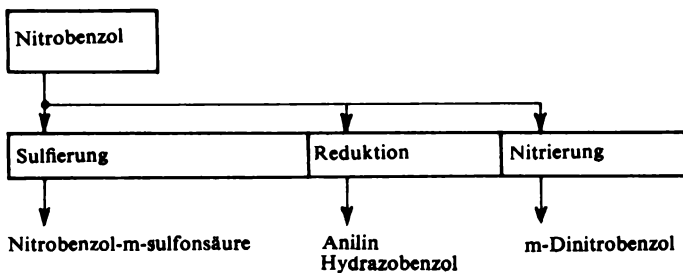
| Nitrobenzol



TV *Nitrierung mit Nitriersäure* (/ TCh 334)

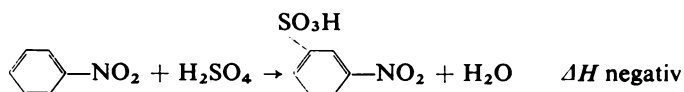
RT: 50 bis 60 °C

Vw Oxydationsmittel für Lignin zu Vanillin, polares Lösungsmittel; Ausgangsprodukt für zahlreiche aromatische Zwischenprodukte, die für Farbstoff-, Arzneimittel- u. a. Synthesen wertvoll sind (/ Übers. 4.36).



Übersicht 4.36. Folgeprodukte des Nitrobenzols

| Nitrobenzol-m-sulfonsäure



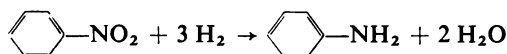
TV *Sulfierung von Nitrobenzol mit Oleum.*

Vw Nitrobenzol-m-sulfonsäure

Reduktion $\rightarrow$ **Metanilsäure** $\xrightarrow{\text{Abschmelzen mit Alkalien}}$ **m-Aminophenol** (liefert mit verd. H_2SO_4 Resorcin – Farbstoffzwischenprodukt, Hautantisepticum) $\xrightarrow{+ \text{CO}_2 \text{ (wäßrige Lösung, } 90^\circ\text{C, 30 at)}}$ **p-Aminosalicylsäure (PAS, Tuberculosestadium in Form seines Natrium- oder Calciumsalzes).**

| Anilin

TV 1. Katalytische Reduktion:

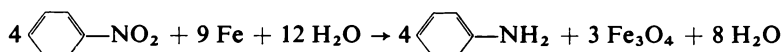


Gasphasenverfahren

RT: 350 bis 380 °C

K: Cu

2. Methode von Béchamp:



Nitrobenzol wird in gußeisernen Rührgefäßen mit angeätzten Gußeisenspänen in salzsaurem wäßrigem Medium bei 80 bis 100 °C reduziert. Das Anilin treibt man nach Neutralisation des Ansatzes mit Kalk oder Soda mit Wasserdampf ab.

Vw Anilin

- Hydrierung $\rightarrow$ **Cyclohexylamin** (liefert mit 30%igem H_2O_2 Cyclohexanonoxim für Caprolactam und Polyamid-6.0) $\xrightarrow{\text{Hydrolyse in der Gasphase (ggf. gekoppelt mit Anilinhydrierung)}}$ **Cyclohexanol** $\xrightarrow{- \text{H}_2}$ **Cyclohexanon** (liefert über das Oxim Caprolactam für Polyamid-6.0);
- + β -Naphthol (Druckverfahren) $\rightarrow$ **Phenyl- β -naphthylamin** (Alterungsschutzmittel für Kautschuk);
- Backprozeß des schwefelsauren Salzes $\rightarrow$ **Sulfanilsäure** (für Farbstoffsynthesen) $\xrightarrow{\text{Diazotierung}}$ **Diazoniumsalz** $\xrightarrow{\text{Reduktion mit Bisulfit}}$ **Phenylhydrazin-p-sulfonsäure** (Ausgangsprodukt für Pyrazolone);
- Diazotierung $\rightarrow$ **Diazoniumsalz** $\xrightarrow{\text{Reduktion mit Bisulfit}}$ **Phenylhydrazin** (für Pyrazolonsynthesen);

5. (etwas Anilinhydrochlorid, im Autoklaven, 280 °C) → **Diphenylamin** (für Farbstoffsynthesen);
6. + CH₃OH (Methylierung, 300 °C, HCl, im Autoklaven) → *oder* + Dimethyläther (Gasphase, 300 °C, Tonerde) → **N-Methylanilin** (Nitrierung liefert Tetryl, Sprengstoff, / TCh 4.6.6.) und **N.N-Dimethylanilin** (für zahlreiche Farbstoffsynthesen).

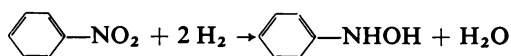
| Hydrazobenzol

TV *Reduktion von Nitrobenzol* mit Zinkstaub im alkalischen Medium.

Vw Hydrazobenzol

Umlagerung mit Mineralsäuren → **Benzidin** (Komponente für Bisazofarbstoffsynthesen).

| Phenylhydroxylamin

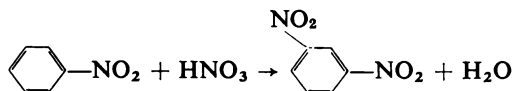


TV *Reduktion von Nitrobenzol* in schwach saurer NH₄Cl-Lösung mit Zinkstaub oder Aluminiumpulver.

Vw Phenylhydroxylamin

Umlagerung mit Mineralsäuren → **p-Aminophenol** (fotografischer Entwickler, auch in Form des N-Methylderivats, Rodinal bzw. Metol) $\xrightarrow{+ 2,4\text{-Dinitrobenzol}}$ **4-Oxy-2'.4'-dinitro-diphenylamin** $\xrightarrow{+ \text{Natriumpolysulfid}}$ **Schwefelschwarz** (/ TCh 4.6.5.).

| m-Dinitrobenzol

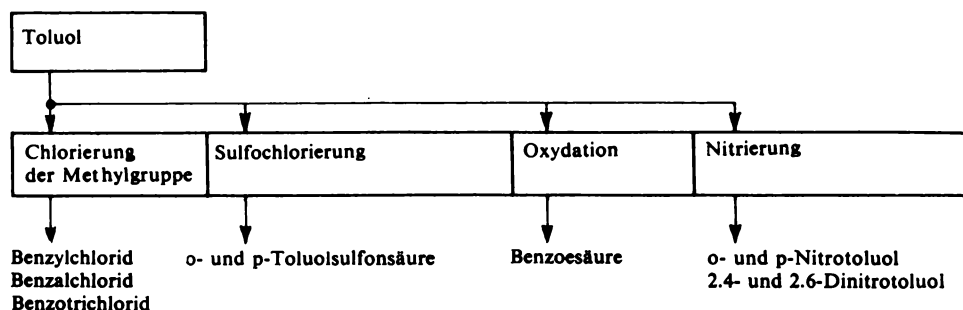


TV *Weiternitrierung von Nitrobenzol* mit wasserfreier Nitriersäure.

Vw m-Dinitrobenzol

- Reduktion mit Fe (salzsaure Lösung) → **m-Phenylendiamin** (für Farbstoffe) $\xrightarrow{\text{saure Hydrolyse}}$ **Resorcin** (/ TCh 439);
- partielle Reduktion mit H₂S → **m-Nitranilin** (Farbstoffzwischenprodukt).

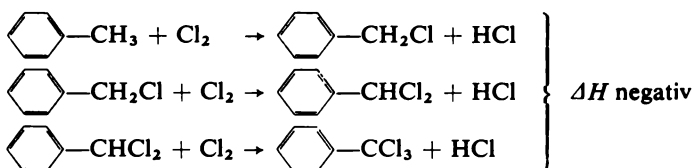
4.5.2. Synthesen mit Toluol



Übersicht 4.37. Synthesen mit Toluol

| Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid

Th Radikalischer Mechanismus:



TV Flüssigphasenverfahren

Die Chlorierung von Toluol erfolgt in eisenfreien Apparaturen in der Hitze oder unter Einwirkung radikalischer Initiatoren (Belichtung, Peroxide). Das Verhältnis der Reaktionsprodukte ist stark vom Chlorierungsgrad abhängig. Die Auftrennung erfolgt destillativ.

Vw Benzylchlorid

1. $\xrightarrow{\text{Verseifung mit Soda}}$ **Benzylalkohol** (in Form seiner Ester wichtige Riechstoffkomponente);
2. $\xrightarrow{+ \text{KCN}}$ **Benzylcyanid** $\xrightarrow{\text{Verseifung}}$ **Phenylelessigsäure** (Farbstoffsynthesen) $\xrightarrow{+ \text{PCl}_5}$ **Phenylelessigsäurechlorid** (für Farbstoffsynthesen, Cibacalcrot B);
3. $\xrightarrow{+ \text{Anilin}}$ **Benzylanilin** (für Triphenylmethanfarbstoffe);
4. $\xrightarrow{+ \text{Natriumcellulose}}$ **Benzylcellulose** (wertvoller Lackrohstoff).

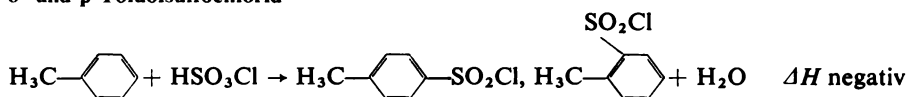
Benzalchlorid

$\xrightarrow{\text{Alkalische Verseifung mit CaCO}_3}$ **Benzaldehyd** (für Triphenylmethan- und Acridinfarbstoffe;

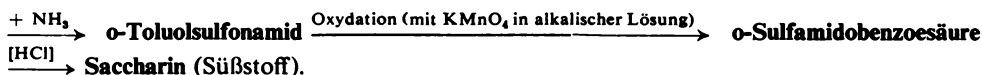
Ausgangsstoff für Zimtsäure und Zimtaldehyd sowie m-Nitro- bzw. m-Amino- bzw. m-Oxybenzaldehyde oder -benzoesäuren als Zwischenprodukte der Farbstoff-, Parfümerie- und Arzneimittelindustrie).

Benzotrichlorid

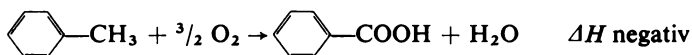
alkalische Verseifung $\rightarrow$ **Benzoessäure** $\xrightarrow{+ \text{PCl}_5}$ **Benzoylchlorid** (zur Benzoylierung von Alkoholen, Phenolen, Aminen; liefert mit H_2O_2 Benzoylperoxid – Polymerisationsinitiator) $\xrightarrow{+ \text{NH}_3}$ **Benzamid** (für Anthrachinonküpenfarbstoffe).

| o- und p-Toluolsulfochlorid

TV Toluol wird bei tiefen Temperaturen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure umgesetzt. Die Trennung erfolgt durch Auskristallisieren der p-Verbindung bei tiefen Temperaturen.

Vw o-Toluolsulfochlorid**p-Toluolsulfochlorid**

1. $\xrightarrow{+ \text{NH}_3}$ p-Toluolsulfonamid $\xrightarrow{+ \text{NaOCl}}$ p-Toluolsulfonchloramidnatrium (Chloramin T, energisches Desinfektionsmittel mit aktivem Chlor);
2. p-Toluolsulfochlorid liefert über weitere Chlorierung und anschließende Nitrierung, Reduktion und Sulfierung zahlreiche Farbstoffzwischenprodukte.

| Benzoessäure

TV 1. *Flüssigphasenoxydation* (in konz. Schwefelsäure mit Braunstein).

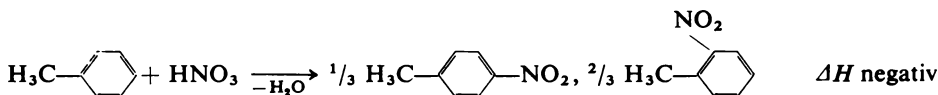
2. *Gasphasenoxydation* (mit Luft)

RT: 400 °C

K: V_2C_5

Reinigung durch Sublimation.

Vw ↗ TCh 443.

| o- und p-Nitrotoluol

TV Die *Mononitrierung von Toluol* erfolgt mit Nitriersäure (62%ige HNO_3 + 92%ige H_2SO_4).

Die Auftrennung der Isomeren (3% m-Nitrotoluol) wird durch Vakuumdestillation und Auskristallisieren des p-Nitrotoluols erreicht.

Vw o- und p-Nitrotoluol

Wertvolle Ausgangsprodukte für Farbstoffzwischenprodukte, z. B. Nitrotoluidine (Naphthol-AS-Basen) und Toluylendiamine (Pelz-, Haarfarbstoffe).

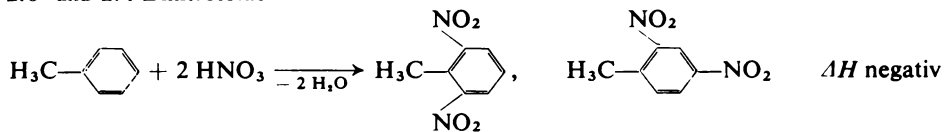
o-Nitrotoluol

1. $\xrightarrow{(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$ **o-Nitrobenzoesäure** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **o-Aminobenzoesäure** (Anthranilsäure);
2. $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **o-Toluidin** $\xrightarrow{+\text{HNO}_3}$ **4-Nitro-2-toluidin, 6-Nitro-2-toluidin**;
3. $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **o-Toluidin** $\xrightarrow{+\text{HNO}_3 \text{ (nach Tosylierung der NH}_2\text{-Gruppe)}}$ **5-Nitro-2-toluidin** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **p-Toluylendiamin**.

p-Nitrotoluol

1. $\xrightarrow{(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}$ **p-Nitrobenzoesäure** $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **p-Aminobenzoesäure**;
2. $\xrightarrow{+\text{SO}_3}$ **p-Nitro-o-toluolsulfonsäure** $\xrightarrow{\text{Luftoxydation}}$ **4,4'-Dinitrostilben-2,2-disulfonsäure**
 $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **4,4'-Diaminostilben-2,2-disulfonsäure** (Kondensation mit Cyanurchlorid ergibt optische Aufheller, Blankophor B);
3. $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **p-Toluidin** $\xrightarrow{+\text{HNO}_3 \text{ (nach Tosylierung der NH}_2\text{-Gruppe)}}$ **3-Nitro-4-toluidin**.

| 2,6- und 2,4-Dinitrotoluol



TV Die *Dinitrierung von Toluol* erfolgt mit Nitriersäure (94%ige HNO_3 , 98%ige H_2SO_4). Sollen Dinitrotoluole zur Trinitrotoluol-Synthese dienen, werden bei der Herstellung die o- und p-Nitrotoluole nitriert, die vom m-Isomeren befreit sind.

Vw 2,6- und 2,4-Dinitrotoluol

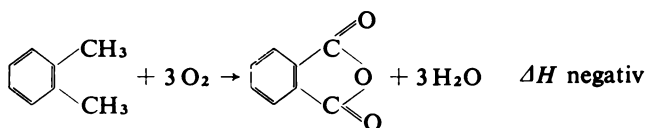
1. Als Zusätze zu Sprengölen;
2. $\xrightarrow{\text{Nitrierung (99\%ige HNO}_3 + 20\%\text{iges Oleum, 80 bis 90 } ^\circ\text{C)}}$ **2,4,6-Trinitrotoluol** (militärischer Explosivstoff, $\nearrow$ TCh 4.6.3.).

2,4-Dinitrotoluol

$\xrightarrow{\text{Partielle Reduktion mit H}_2\text{S}}$ **4-Nitro-2-toluidin** (Naphthol-AS-Base) $\xrightarrow{\text{Reduktion}}$ **m-Toluylendiamin** (Oxydationsfarbstoffe).

4.5.3. Synthesen mit Xylen

| Phthalsäureanhydrid



TV 1. Gasphasenoxydation mit Luft

RT: 450 °C

K: V₂O₅

Der Prozeß entspricht der Naphthalinoxydation (↗ TCh 450).

2. Flüssigphasenoxydation mit Luft

K: Kobaltnaphthenat

Hierbei können Xylogemische eingesetzt werden, die dann eine Trennung der Phthalsäure von Iso- und Terephthalsäure erfordern.

Vw Phthalsäureanhydrid

1. Dicarbonsäurekomponente zur Alkydharzherstellung (↗ TCh 4.6.7.), in Form der Di-alkylester wertvolle Weichmacher (Palatinol-Marken; Diäthylphthalat – Palatinol A für Kautschuk, Acetylcellulose; Di-2-äthylhexylphthalat – Palatinol AM für PVC, Di-butylphthalat – Palatinol C für Nitrocelluloselacke – u. a.), Härtungskomponente für Epoxide (↗ TCh 4.6.7.), Ausgangsprodukt für Phthalocyanine (↗ TCh 4.6.5.);

2. $\xrightarrow{+ \text{NH}_3}$ **Phthalimid** $\xrightarrow[+ \text{NaOH}]{+ \text{NaOCl}}$ **Anthranilsäure** (für Indigosynthesen);

3. $\xrightarrow{\text{Kondensation mit Benzolderivaten (50 °C, AlCl}_3)}$ **o-Benzoylbenzoesäuren** $\xrightarrow{\text{Cyclisierung mit H}_2\text{SO}_4}$ **substituierte Anthrachinone** (für Anthrachinonküpenfarbstoffe, ↗ TCh 4.6.5.);

zum Beispiel

a) $+ \text{Chlorbenzol} \rightarrow$ **2-Chloroanthrachinon** $\xrightarrow{+ \text{NH}_3 (200 °C, \text{Druck})}$ **2-Aminoanthrachinon**
für Indanthrenfarbstoffe,

b) $+ \text{Toluol} \rightarrow$ **2-Methylantrachinon** (für Anthrachinonacridonfarbstoffe),

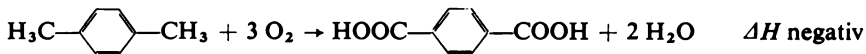
c) $+ \text{Äthylbenzol} \rightarrow$ **2-Äthylantrachinon** (Redoxkomponente zur Wasserstoffperoxidgewinnung),

d) $+ \text{Hydrochinon} \rightarrow$ **1.4-Dioxyanthrachinon** (Chinizarin für Polyoxyanthrachinonfarbstoffe);

4. $\xrightarrow{+ \text{Harnstoff (Schmelzreaktion)}}$ **Phthalsäuredinitril** (für Phthalocyaninfarbstoffe, ↗ TCh 4.6.5.);

5. $\xrightarrow{\text{trockenes Erhitzen in der Wirbelschicht des Di-K-Salzes der Phthalsäure}}$ **Dikaliumsalz der Terephthalsäure** (für Polyesterfasern).

| Terephthalsäure



TV Flüssigphasenoxydation

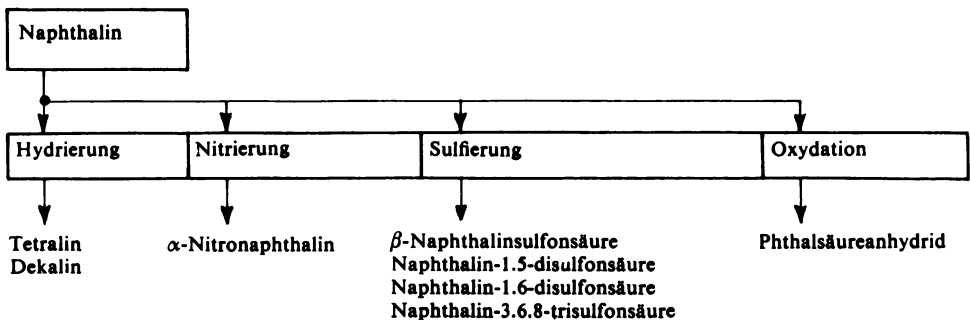
K: Kobaltnaphthenat

Die Oxydation verläuft mit Luft unter Druck in zwei Oxydationsstufen. Zwischenprodukt ist p-Toluylsäure, deren Methylester weiteroxydiert wird.

Vw Terephthalsäure

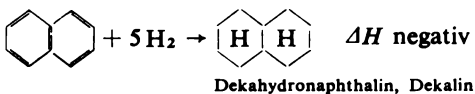
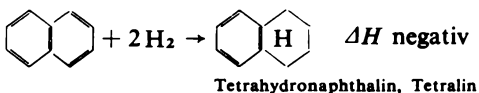
Veresterung mit Methanol $\rightarrow$ **Terephthalsäuredimethylester** (wertvolles Ausgangsprodukt für Polyesterfasern).

4.5.4. Synthesen mit Naphthalin



Übersicht 4.38. Synthesen mit Naphthalin

| Tetralin, Dekalin



TV Flüssigphasenverfahren

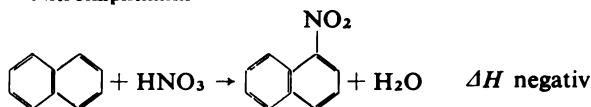
RT: 180 bis 200 °C

K: feinverteilt Ni

Die Hydrierung des geschmolzenen Naphthalins erfolgt im Autoklaven.

- Vw** Wertvolle Lösungsmittel in der Lack- und Schuhcremeindustrie, vollwertiger Terpentinersatz im Malerhandwerk, Zusätze für Motorentreibstoffe, als spezielle Naphthalin-Lösungsmittel in der Hochdrucknaphthalisierung für Ferngas.

| α -Nitronaphthalin



TV Nitrierung mit Nitriersäure

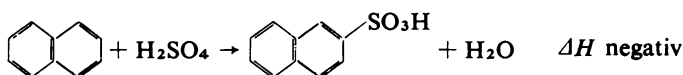
RT: 50 bis 60 °C

Die Nitrierung von feinsuspendiertem Naphthalin erfolgt mit schwacher Nitriersäure (Tab. 4.46). Als Nebenprodukt entstehen etwa 5% β -Nitronaphthalin und geringe Mengen Dinitroverbindungen.

Vw α -Nitronaphthalin

1. Reduktion mit Fe und HCl (für Azofarbstoffe); α -Naphthylamin $\xrightarrow{\text{(Hydrolyse mit verdünnter H}_2\text{SO}_4, 200^\circ\text{C)}}$ α -Naphthol
2. Reduktion mit Fe und HCl α -Naphthylamin $\xrightarrow{\text{+ Anilin (Erhitzen, Sulfanilsäure)}}$ Phenyl- α -naphthylamin;
3. Reduktion mit Fe und HCl α -Naphthylamin $\xrightarrow{\text{(Erhitzen des Sulfates im Vakuum oder in siedendem o-Dichlorbenzol)}}$ 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure (Naphthionsäure) $\xrightarrow{\text{BUCHERER-Reaktion}}$ 1-Naphthol-4-sulfonsäure (NEVILLE-WINTHER-Säure, für Azofarbstoffe).

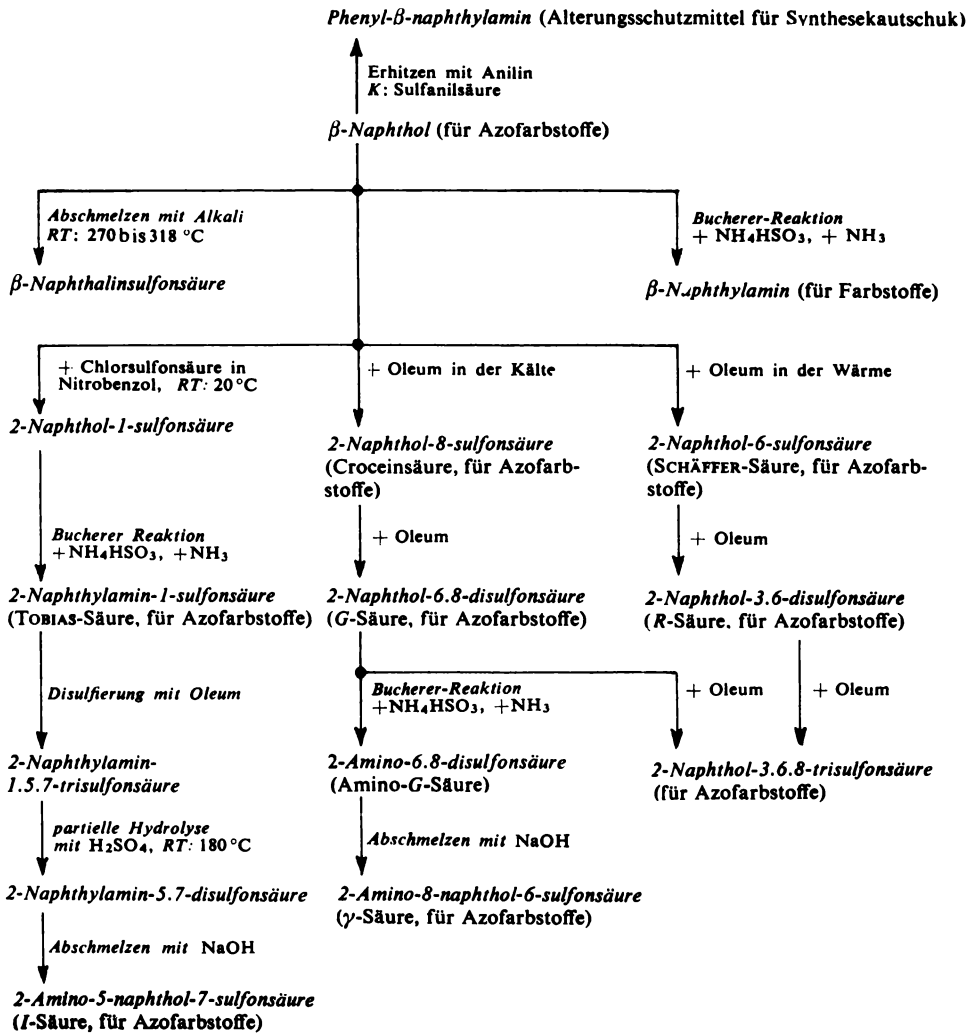
| β -Naphthalinsulfonsäure



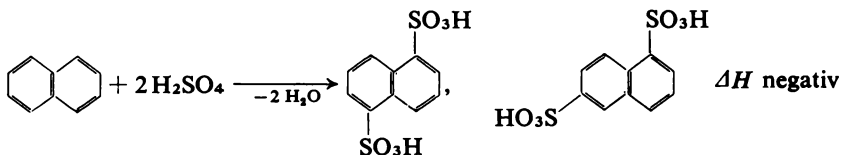
- TV** Geschmolzenes Naphthalin wird bei 160 bis 170 °C in 94%ige Schwefelsäure eingetropft. Wasser und nicht umgesetztes Naphthalin destillieren kontinuierlich ab. Als Nebenprodukt entstehen 15% α -Naphthalinsulfonsäure. Das Sulfierungsgemisch wird anschließend auf 180 °C erhitzt, wobei α -Naphthalinsulfonsäure in H₂SO₄ und Naphthalin (destilliert kontinuierlich ab) zurückgespalten wird. β -Naphthalinsulfonsäure scheidet man nach Neutralisation durch Soda mit Kochsalz als Natriumsalz ab.

Vw β -Naphthalinsulfonsäure

Abschmelzen mit Alkali (270 bis 318 °C) $\rightarrow$ β -Naphthol (wichtiges aromatisches Zwischenprodukt, Kupplungskomponente, / Übers. 4.39).

Übersicht 4.39. Folgeprodukte des β -Naphthols

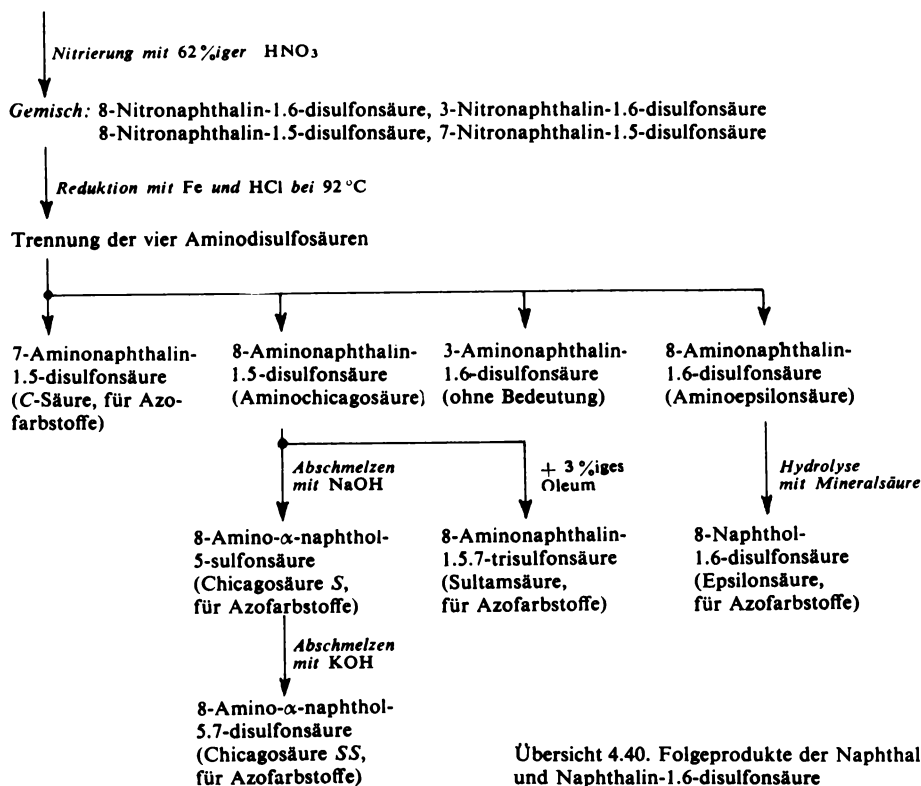
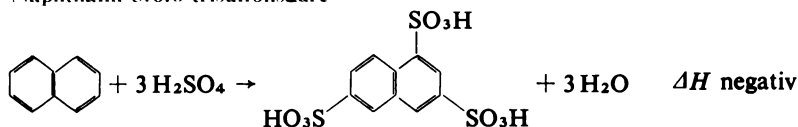
Naphthalin-1.5-disulfonsäure, Naphthalin-1.6-disulfonsäure



TV Sulfierung in zwei Stufen

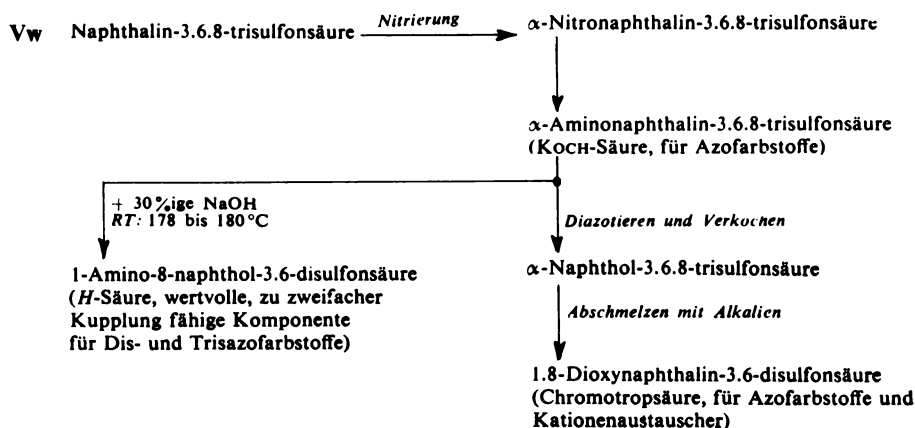
1. Monosulfierung mit 100%iger Schwefelsäure,
2. Zweisulfierung im gleichen Ansatz unter Oleumzusatz.

Das Verhältnis 1.5-Disulfonsäure zu 1.6-Disulfonsäure ist temperaturabhängig. Das Gemisch beider Säuren wird ohne Auftrennung weiterverarbeitet.

Vw Gemisch: Naphthalin-1.5-disulfonsäure, Naphthalin-1.6-disulfonsäure

| Naphthalin-3.6.8-trisulfonsäure

TV Sulfierung in zwei Stufen:

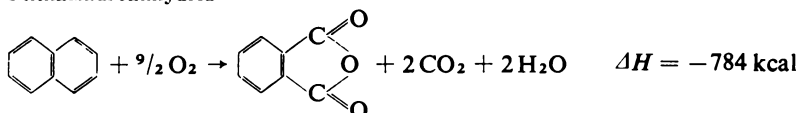
1. Monosulfierung zur β-Naphthalinsulfonsäure mit 100%iger H₂SO₄ bei 160 °C,
2. Weitere Sulfierung im gleichen Ansatz unter Zusatz von 60%igem Oleum bei Temperatursteigerung von 30 °C auf 165 °C.

Die Trisulfonsäure wird ohne Isolierung weiterverarbeitet.



Übersicht 4.41. Folgeprodukte der Naphthalin-3.6.8-trisulfonsäure

| Phthalsäureanhydrid



TV Gasphasenverfahren (mit großem Luftüberschuß)

RT: 450 °C

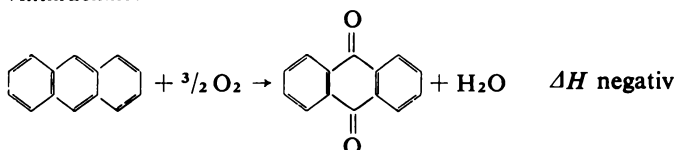
K: V₂O₅

Die Oxydation wird im Röhrenofen durchgeführt, in dem mehrere hundert senkrechte, mit Kontakt gefüllte Rohre von 25 mm Durchmesser vom Kühlmedium (KNO₃/NaNO₂-Schmelze) umflossen werden. Die Produktabscheidung erfolgt in Kühlkammern, Zyklonen und EGR-Filtern. Die Ausbeute beträgt bei 30 bis 40 g Naphthalin/m³ Luft etwa 86 bis 88 %.

Vw ↗ TCh 445.

4.5.5. Synthesen mit Anthracen

| Anthrachinon



TV 1. *Flüssigphasenoxydation*: in wäßriger Suspension mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

2. Gasphasenoxydation

RT: 300 °C

K: Eisenvanadat

Ein Gemisch von 20 g Anthracen in 1 m³ Luft durchströmt einen Kontaktofen, in dem der Katalysator auf Horden ausgebreitet ist. Die Kühlung erfolgt mit Druckwasser durch Kühlschlangen, die in die Kontaktschichten eingebettet sind, und die Isolierung des Anthrachinons in Kühlkammern und Staubfiltern.

Vw Anthrachinon

1. $\xrightarrow{\text{Kondensation mit Acrolein (aus Glycerin} + \text{H}_2\text{SO}_4) [\text{Fe}]}$ **Benzanthron** (für Küpenfarbstoffe, / TCh 4.6.5.);
2. $\xrightarrow{+ 40\% \text{iges Oleum (160 } ^\circ\text{C})}$ **Anthrachinon-1-sulfonsäure** (liefert mit Natriumchlorat in heißer Salzsäure 1-Chloranthrachinon – für Küpenfarbstoffe; ergibt bei 200 °C mit wäßrigem Ammoniak in Gegenwart von m-nitrobenzolsulfonsäurem Natrium 1-Aminoanthrachinon – für Indanthrenfarbstoffe, / TCh 4.6.5.) $\xrightarrow{\text{weitere Sulfurierung}}$ **Anthrachinon-1.5- und -1.8-disulfonsäure** (liefern mit Natriumchlorat in heißer Salzsäure 1.5- und 1.8-Dichloranthrachinon und beim Erhitzen mit Alkalien 1.5- und 1.8-Dioxyanthrachinon);
3. $\xrightarrow{+ 40\% \text{iges Oleum (150 bis 160 } ^\circ\text{C, HgSO}_4)}$ **Anthrachinon-2-sulfonsäure** (liefert beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck 2-Oxyanthrachinon und ergibt beim Schmelzen mit Alkalien und Natriumchlorat 1.2-Dioxyanthrachinon – Alizarin, Ausgangsprodukt für Polyoxyanthrachinonfarbstoffe) $\xrightarrow{\text{weitere Sulfurierung}}$ **Anthrachinon-2.6- und -2.7-disulfonsäure** (ergeben mit Kalkmilch unter Druck erhitzt 2.6- und 2.7-Dioxyanthrachinon).

4.6. Technologie vollsynthetischer organischer Gebrauchsgüter

4.6.1. Arzneimittel

| Chemotherapeutika gegen bakterielle Infektionen

p-Aminobenzolsulfonamide

Wi Gegen Streptokokken, Staphylokokken, Gonokokken, Pneumokokken, Meningokokken und Ruhrbazillen.

TV **Acetanilid** $\xrightarrow{+ \text{Chlorsulfonsäureüberschuß}}$ **p-Acetylaminobenzolsulfochlorid** $\xrightarrow{+ \text{Aminoverbindungen (HCl-Binder)}}$ **p-Acetylaminobenzolsulfonamid-Verbindungen** $\xrightarrow{\text{Verseifen mit NaOH}}$ **p-Aminobenzolsulfonamid-Verbindungen**.

Beispiele

p-Amino-benzolsulfonamido-thiazol (Eleudron, Cibazol),
 p-Amino-benzolsulfonamido-pyrimidin (Debenal, Pyrimal),
 p-Amino-benzolsulfonamido-guanidin (Resulfon),
 p-Aminobenzolsulfoncarbamid (Euvernil),
 p-Amino-benzolsulfonamido-methoxypyrimidin (Durenat),
 p-Amino-benzolsulfonamido-methoxypyridazin (Depovernil, Lederkyn),
 p-Amino-benzolsulfonamido-5-äthylthiodiazol (Globucid).

p-Aminosalicylsäure (PAS)

Wi Gegen Tuberkelbakterien.

TV ↗ TCh 440.

Isonicotinsäurederivate

Wi Gegen Tuberkelbakterien.

TV γ -Picolin $\xrightarrow{\text{Oxydation mit KMnO}_4}$ Isonicotinsäure $\xrightarrow{+ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ Isonicotinsäureester $\xrightarrow{+ \text{Hydrazin-hydrat}}$ Isonicotinsäurehydrazid $\xrightarrow{+ \text{Aldehyd}}$ Isonicotinylhydrazone.

Beispiele

Isonicotinsäurehydrazid (INH, Neoteben, Rimifon),

Isonicotinylhydrazon des Vanillins (Phthivasid),

Isonicotinsäurehydrazon des o-Vanillins (INH-o-Van).

p-Acetyl-amino-benzaldehyd-thiosemicarbazon (Conteben, Tebethion)

Wi Gegen Tuberkelbakterien.

Antibiotica

Wi Gegen zahlreiche pathogene Bakterien.

Gew Sie werden ausschließlich aus biologischem Material gewonnen. Bestimmte natürliche oder gezüchtete Mutanten von niederen Mikroorganismen (niedere Pilze, bevorzugt Ascomyceten; Bakterien, Flechten) bringt man unter sterilen Bedingungen, Bewegung und Belüftung in Nährlösungen zu Wachstum und starker Vermehrung. In der Nährlösung enthaltene Antibiotica werden nach dem Abfiltrieren der wasserunlöslichen organischen Bestandteile durch geeignete Extraktionsprozesse (Essigester, Chloroform, Butylacetat) oder Adsorptionsprozesse an A-Kohle oder Ionenaustauscherharzen angereichert und isoliert.

Beispiele

Penicillinsorten I bis IV bzw. F, G, X, K (aus *Penicillium notatum*),

Streptomycin (aus *Streptomyces griseus*),

Terramycin (Oxytetracyclin, aus *Streptomyces rimosus*),

Aureomycin (Chlortetracyclin, aus *Streptomyces aureofaciens*),

Chloromycetin (Chloramphenicol, Chloronitrin, aus *Streptomyces venezuelae*),

Griseofulvin (Likuden, aus *Penicillium*-arten).

Chemotherapeutica gegen Protozoen- und Spirochäteninfektionen

Dihydroxy-diamino-arsenobenzol (Salvarsan)

Wi Gegen Trypanosomen und Spirochäten (z. B. Syphilis).

TV Phenol $\xrightarrow{+ \text{Arsensäure (150 } ^\circ\text{C)}}$ p-Oxyphenylarsinsäure $\xrightarrow{\text{Nitrierung (in H}_2\text{SO}_4, 0^\circ\text{C)}}$ 3-Nitro-4-hydroxy-phenylarsonsäure $\xrightarrow{\text{Reduktion mit Natriumamalgam}}$ 3-Amino-4-hydroxy-phenylarsonsäure $\xrightarrow{\text{Reduktion mit Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \text{ (alkalisches Medium, 70 } ^\circ\text{C)}}$ Salvarsan.

Verwandte Verbindungen

Neosalvarsan (wasserlöslich; aus Salvarsan und Rongalit, Sulfiterung einer Aminogruppe),
Mapharsan (3-Amino-4-hydroxy-phenylarsinoxid; aus 3-Amino-4-hydroxy-phenylarsinsäure
durch vorsichtige Reduktion).

p-Aminophenylstibonsäure-Derivate (Neostibosan, Solustibosan)

Wi Gegen tropische Protozoen.

2-Methoxy-6-chlor-9- α -diäthylamino- δ -pentylamino-acridin
(Atebrin)

Wi Gegen das Schizontenstadium der Protozoen der Malaria.

TV **2.4-Dichlorbenzoesäure** $\xrightarrow{\text{Kondensation mit p-Anisidin (Alkalien)}}$ N-3-chlor-5-carboxylphenyl-p-anisidin $\xrightarrow{\text{Ringschluß mit POCl}_3}$ 2-Methoxy-6.9-dichlor-acridin $\xrightarrow{+ 1\text{-Diäthylamino-4-aminopentan}}$ **Atebrin.**

Verwandte Verbindungen

1- α -Diäthylamino- δ -pentylamino-3-methoxy-chinolin (Plasmochin, gegen die Gametenform der Protozoen der Malaria),
symmetrischer Harnstoff des m-aminobenzoyl-m-amino-p-methylbenzoyl-1-naphthylamin-4.6.8-trisulfonsauren Natriums (Germanin, wirksam gegen die Erreger der Schlafkrankheit).

| Pharmakotherapeutica mit Wirkung auf das zentrale Nervensystem

Harnstoffderivate

Wi Milde Beeinflussung des Großhirnzentrums, Schlafmittel.

TV **1. α -Brom-i-valeriansäurechlorid** $\xrightarrow{+ \text{Harnstoff}}$ **α -Brom-i-valerylharnstoff (Bromural).**
2. Diäthylmalonsäure $\xrightarrow{\text{Decarboxylierung}}$ Diäthylessigsäure $\xrightarrow{\text{Bromierung}}$ Diäthylbromacetyl bromid $\xrightarrow{+ \text{Harnstoff}}$ **Diäthylbromacetylharnstoff (Adalin).**

Barbitursäurederivate

Wi Milde Beeinflussung des Großhirnzentrums, Schlafmittel.

TV **Chloressigsäure** $\xrightarrow{+ \text{KCN}}$ Cyanessigsäure $\xrightarrow{+ \text{Äthanol}}$ Malonsäurediäthylester $\xrightarrow{+ \text{Na}}$ Natrium-malonsäureester $\xrightarrow{+ \text{Alkylchlorid}}$ Alkylmalonsäureester $\xrightarrow{+ \text{Harnstoff}}$ **5-Alkylbarbitursäuren.**

Beispiele

5.5-Diäthylbarbitursäure (Veronal),
5-Äthyl-5-phenyl-barbitursäure (Luminal, Lepinal),
5-Äthyl-5-cyclohexenyl-barbitursäure (Phanodorm),
5-Äthyl-5-crotyl-barbitursäure (Kalypnon),
5-Bromallyl-5-i-propyl-barbitursäure (Noctal),
5-Äthyl-5-cyclohexenyl-N-methyl-barbitursäure (Evipan).

Hydrierte Pyridinderivate

Wi Milde Beeinflussung des Großhirnzentrums, Schlafmittel.

Beispiele

3.3-Diäthyl-2.4-dioxo-tetrahydropyridin (Benedorm, Persedon),
 3.3-Diäthyl-2.4-dioxo-5-methyl-piperidin (Noludar),
 3-Äthyl-3-phenyl-2.6-dioxo-piperidin $\cong$ α -Äthyl- α -phenyl-glutarsäureimid (Doriden, Elrodorm).

Vollnarkotica

Wi Zeitweise Lähmung des Großhirnzentrums, totale Empfindungslosigkeit, Bewußtlosigkeit.

Beispiele

Chloroform, Äther, Äthylchlorid, Lachgas, Cyclopropan, Acetylen, Methylenchlorid.

Salicylsäurederivate

Wi Schmerzstillend und temperatursenkend.

TV **Natriumphenolat** $\xrightarrow{+ \text{CO}_2 \text{ (125 } ^\circ\text{C, 7 at)}}$ **Salicylsäure** $\xrightarrow{+ \text{Essigsäureanhydrid}}$ **Acetylsalicylsäure**
(Aspirin) $\xrightarrow{+ \text{NH}_3}$ **Acetylsalicylsäureamid.**

Verwandte Verbindungen

p-Acetylphenetidin (Phenazetin),
 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Atophan; aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure).

Pyrazolonderivate

Wi Schmerzstillend und temperatursenkend.

TV **Phenylhydrazin** $\xrightarrow{+ \text{Acetessigester (in Äthanol)}}$ **1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon** $\xrightarrow{+ \text{Dimethylsulfat (Xylol, 100 } ^\circ\text{C, 10 at)}}$
1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon (Antipyrin) $\xrightarrow{+ \text{NaNO}_2 \text{ (verd. H}_2\text{SO}_4\text{)}}$ **1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitroso-pyrazolon** $\xrightarrow{\text{Reduktion mit Bisulfit}}$ **1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-amino-pyrazolon**
 Methylierung mit $\text{CH}_3\text{O} + \text{HCOOH}$ $\rightarrow$ **1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-pyrazolon (Pyramidon).**

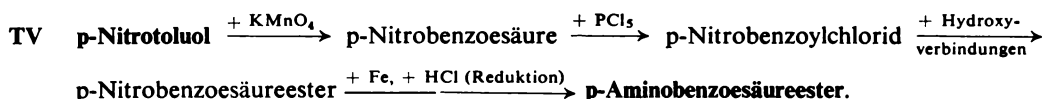
Verwandte Verbindungen

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-methylsulfomethylamino-pyrazolon (Novalgin; aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-methylamino-pyrazolon, Formaldehyd und Natriumbisulfit),
 1.2-Diphenyl-3.5-dioxo-4-butyl-pyrazolidin-Natrium (Butazolidin, Butalidon, Wofapyrin, Irgapyrin; aus Hydrazobenzol + Butylmalonsäureester).

| Pharmakotherapeutika mit Wirkung auf das periphere Nervensystem

p-Aminobenzoesäure-Derivate

Wi Lokal schmerzstillend (Lokalanästhetica).



Beispiele

p-Aminobenzoesäureäthylester (Anästhesin),
 p-Aminobenzoesäure-2-diäthylamino-äthylester (Novocain, Procain, Jenacain),
 p-Aminobenzoesäure-1.2-dimethyl-3-dimethylamino-propylester (Tutocain),
 p-n-Butylaminobenzoesäure-2-dimethylamino-äthylester (Pantocain),
 p-Amino-o-oxybenzoesäure-2-diäthylamino-äthylester (Oxyprocain).

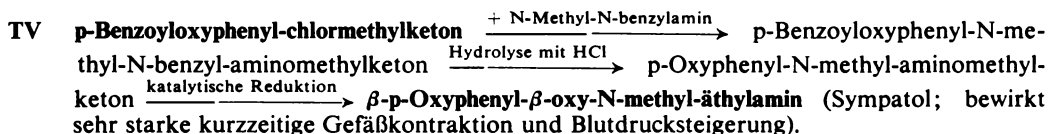
Verwandte Verbindungen

4-Propoxyphenyl-piperidino-äthylketon (Falicain),
 2-Butoxychinolin-4-carbonsäure-2-diäthylamino-äthylamid (Percain),
 Diäthylamino-2.6-dimethyl-acetanilid (Xylocain).

| Pharmakotherapeutika mit Wirkung auf das autonome Nervensystem

β-Phenyläthylamin-Derivate

Wi Anregend auf den Sympathicus, Kreislaufmittel.

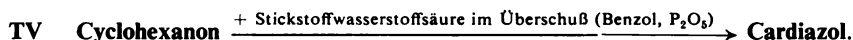


Weitere Beispiele

β-3.4-Dioxyphenyl-β-oxy-N-methyl-äthylamin (Adrenalin, Hormon der Nebenniere; wirkt ähnlich wie Sympatol),
 β-3.4-Dioxyphenyl-β-oxy-N.N-dimethyl-äthylamin (Aludrin; steigert ohne Blutdruckbeeinflussung die Herzaktivität, wirkt krampflösend, Asthmamittel),
 β-p-Oxyphenyl-β-oxy-α-methyl-N-methyl-äthylamin (Suprifen; bewirkt mäßige, anhaltende Gefäßkontraktion und Blutdrucksteigerung sowie zentrale Stimulation),
 β-Phenyl-β-oxy-α-methyl-N-methyl-äthylamin (Ephedrin; wirkt ähnlich wie Suprifen mit stärkerer zentraler Stimulation),
 β-Phenyl-α-methyl-N-methyl-äthylamin (Pervitin; wirkt hauptsächlich zentral stimulierend, Steigerung der psychischen Aktivität, Weckamin).

Cyclopentamethylentetrazol (Cardiazol)

Wi Kreislaufanregend.



| Pharmakotherapeutika mit Wirkung auf die Harn- und Stuhlausscheidungen

1.8-Dioxyanthrachinon (Istizin)

Wi Fördert die Peristaltik von Dünn- und Dickdarm.

TV 1.8-Anthrachinondisulfonsäure $\xrightarrow{\text{Abschmelzen mit Kalk}}$ 1.8-Dioxyanthrachinon.

Verwandte Verbindung:

Phenolphthalein (aus Phthalsäureanhydrid und Phenol in konzentrierter H_2SO_4).

2-Amino-6-p-chlorphenylamino-s-triazin (Orpidon)

Wi Harntreibend.

In der Wirkung verwandte Verbindungen:

2-Acetyl-amino-5-sulfonamido-thiodiazol (Diomax, Nephramid), Theophyllin, Theobromin.

Desinfektionsmittel, Antiseptica mit Wirkung als Zell- oder Fermentgifte gegenüber pathogenen Mikroorganismen

Phenolderivate

Wi Als Desinfektionsmittel für Körper und Haut.

Beispiele

Kresole, Chlorkresole, Resorcin, Hexachlor-dioxy-diphenylmethan, Xylenole, Chlorxylenole, Gallussäure (als Metallsalz), Salicylsäureamide und -anilide.

Acridinderivate

Wi Als Desinfektionsmittel für Schleimhaut und Darm.

Beispiele

3.6-Diamino-N-methyl-acridiniumchlorid (Panflavin, Trypaflavin zur Schleimhautdesinfektion),

3.9-Diamino-7-äthoxy-acridin (Rivanol gegen Darminfektion).

Oxydationsmittel für Grobdesinfektionen

Beispiele

Ozon, Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, p-Toluolsulfamid-chloridnatrium (Chloramin T).

Biowirkstoffe

Wi Als steuernde und regelnde Katalysatoren bei zahlreichen Körpervorgängen.

Beispiele

Vitamine, Hormone, Fermente.

4.6.2. Geruchs- und Geschmacksstoffe

Gew Natürliche Geruchs- und Geschmacksstoffe werden durch Auspressen, Wasserdampfdestillation, Extraktion, Herauslösen mit warmen Fetten oder Ölen aus Pflanzenteilen (Blättern, Früchten, Blüten usw.) als **ätherische Öle** (Jasminöl, Bergamotteöl, Rosenöl, Thymianöl,

Zimtrindenöl, Zitronenöl, Wermutöl, Ananasäther, Apfelsinenäther usw.) oder als tierische Abscheidungen (Moschus, Zibet, Ambra) gewonnen. Glukosidisch gebundene Riechstoffe erhält man aus Pflanzenmaterialien durch enzymatische Spaltung, und anschließend erfolgt Isolierung (z. B. Vanillin, Kakao).

TV Tabelle 4.87. Wichtige synthetische Geruchs- und Geschmacksstoffe

Verbindung	Synthese	Wirkung
β -Naphthylmethyläther (Nerolin)	Methylierung von β -Naphthol mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ im alkalischen Medium	Orangenblütengeruch
1.3.5-Trinitro-4.6-dimethyl- 2-tert.-butylbenzol (Xylolmoschus)	m-Xylol $\xrightarrow{+ \text{tert. Butylchlorid (AlCl}_3\text{)}}$ 2-tert.- Butyl-4.6-dimethylbenzol $\xrightarrow{\text{Nitrierung}}$ Xylolmoschus	Moschusgeruch
Phenyläthylalkohol	(γ TCh 412)	Rosengeruch
β -Bromstyrol	Zimtsäure $\xrightarrow{+ \text{Br}_2}$ β -Phenyl- α,β -dibrom- propionsäure $\xrightarrow{\text{Decarboxylierung}}$ β -Bromstyrol $\xrightarrow{- \text{HBr}}$	Hyazinthengeruch
Phenylacetaldehyd	Phenyläthylalkohol Oxydation mit Chromsäure $\rightarrow$ Phenylacetaldehyd	Flieder- und Hyazinthen- geruch
Octin-(2)-säuremethylester	n-Heptanal $\xrightarrow{+ \text{PCl}_5}$ 1.1-Dichlorheptan $\xrightarrow{+ \text{KOH}}$ Heptin-(1)-kalium $\xrightarrow{+ \text{Chlorameisensäuremethylester}}$ Octin-(2)- säuremethylester	Veilchengeruch
Cumarin	Phenol $\xrightarrow{+ \text{HCCl}_3, + \text{Alkali}}$ Salicylaldehyd $\xrightarrow{+ \text{Natriumacetat/Acetanhydrid}}$ o-Oxyzimtsäure $\xrightarrow{+ \text{HCl}}$ Cumarin	Waldmeister- und Heu- geruch
Menthol	Thymol $\xrightarrow{+ 3\text{H}_2 \text{ (katalytisch)}}$ Menthol	Pfefferminzgeruch
Carbonsäureester von Essig- säure, Benzoesäure, Salicyl- säure	azeotrope Veresterung mit niederen ali- phatischen Alkoholen	Fruchtgeruch
Cycloheptadecen-(9)-on-(1) (Zibeton)	Chlorhexadecenoylessigester $\xrightarrow{+ \text{Na}}$ Natrium- ω -chlorhexadecenoylessigester $\xrightarrow{\text{Ringschluß}}$ $\xrightarrow{- \text{NaCl}}$ Cycloheptadecen-(9)-on-(1)-2-carbonsäure- ester $\xrightarrow{\text{Verseifung und Decarboxylierung}}$ Zibeton	Zibetongeruch

Tabelle 4.87. (Fortsetzung)

Verbindung	Synthese	Wirkung
Piperonal	Safrol (aus Campheröl erhältlich) Umlagerung mit KOH → Isosafrol Oxydation mit CrO ₃ → Piperonal	Heliotropgeruch
Diacetyl	Methyläthylketon $\xrightarrow{\text{Oxydation}}$ Diacetyl	Butteraroma
Glutaminsäure	aus Zuckerrohrsaften der Rübenzuckerfabrikation mit Wofatit-Ionenaustauschern	Fleischaroma
Vanillin	aus Sulfitablaugen des Holzaufschlusses (speziell von Fichten und Buchen) durch Alkalispaltung der Ligninsulfonsäuren und Oxydation der Spaltstücke mit Luft, Bichromat oder Nitrobenzol; Abtrennung des Vanillins mit Alkoholen (Propanol, Butanol)	Vanillinaroma
Saccharin	($\neq$ TCh 443)	Süßstoff (500mal stärker als Rohzucker)
p-Äthoxyphenylharnstoff (Dulcin)	p-Äthoxyanilinhydrochlorid Erhitzen mit Harnstoff → Dulcin	Süßstoff (200mal stärker als Rohzucker)

4.6.3. Explosivstoffe

TV
Vw
Tabelle 4.88. Synthese und Verwendung von Explosivstoffen

Verbindung	Synthese	Verwendung
Glycerintrinitrat (Nitroglycerin, Sprengöl)	Sehr reines chloridfreies Glycerin läuft in die auf 15 bis 20 °C temperierte Nitriersäure (70% H ₂ SO ₄ , 15% HNO ₃ , 15% H ₂ O). <i>Reaktor:</i> zylindrisches Blei- oder Stahlgefäß, das durch Kühlmittel und Kühlschlangen gekühlt wird. Die Reaktion kann nach dem Durchlaufverfahren <i>kontinuierlich</i> erfolgen. Die Nitriermischung gelangt in Scheidegefäße. Die obere ölige Nitroglycerinschicht wird mit Wasser, Sodalösung, Wasser in Rührgefäßen gewaschen.	<i>Gelatinierung</i> mit: 1. Cellulosenitrat → Sprenggelatine (gelatinöse, elastische Sprengmasse) 2. Cellulosenitrat unter Zusatz von Holzmehl, Ammon- oder Natronsalpeter, aromatischen Nitrokörpern, KClO ₃ usw. → Gelatinedynamit (Gelit, Donarit, Chloratit; für Sprengungen in Gruben usw.) <i>Aufsaugen</i> in Kieselgur → Gurdynamit 70% Nitroglycerin + 30% Glykoldinitrat → Kältdynamit (nicht gefrierbar)

Tabelle 4.88. (Fortsetzung)

Verbindung	Synthese	Verwendung
Glykoldinitrat (Nitroglykol, Sprengöl) Diglykoldinitrat (Sprengöl)	Herstellung analog der Nitroglyc- erinsynthese aus Glykol bzw. Di- glykol	als Zusatz für rohrschonende Ge- schützpulver
Cellulosenitrat (Nitrocellulose, Kollodium- wolle, Schießbaumwolle)	Trockene 99%ige Cellulose nitriert man in Nitrierzentrifugen mit über- schüssiger Nitriersäure. Die Nitriersäure wird abzentrif- ugiert, das Nitriergut mit kaltem und warmem Wasser gewaschen, abzentrifugiert, in Mahlholländern zerkleinert, gewaschen, in Rühr- gefäßen mit Wasser gekocht und bis auf einen Wassergehalt von 35 % zentrifugiert.	gelatinierfähige Kollodiumwolle: 11,7 bis 12,3 % N; zur Gelatinierung von Nitroglycerin <i>Schießbaumwolle</i> : 12 bis 13,5 % N; zur Füllung von Torpedos, Minen; im Gemisch mit Kollodiumwolle und Diglykoldinitrat zur Erzeugung rauch- schwacher Schießpulver für Raketen- brandsätze, Panzerabwehrmunition
Nitropentaerythrit (Pentaerythrit-retranitrat; <i>PETN</i> , Pentrit)	Auflösung von Pentaerythrit in 99%iger HNO_3 und Ausfällung des <i>PETN</i> mit Schwefelsäure	sprengkräftiger, hochbrisanter Fest- körpersprengstoff, z. B. zur Füllung detonierender Zündschnuren und Sprengkapseln
2.4.6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)	$\begin{array}{l} \text{Chlorbenzol} \xrightarrow{\text{Dinitrierung}} 2.4\text{-Dini-} \\ \text{trochlorbenzol} \xrightarrow{+\text{NaOH}} 2.4\text{-Dini-} \\ \text{trophenol} \xrightarrow{\text{Nitrierung}} \text{Pikrinsäure} \end{array}$	Kombination mit Oxydationsmitteln (Ammoniumnitrat, Chlorate, Per- chlorate) für Granatpulver (Heute durch Trotyl weitgehend verdrängt.)
Dinitrotoluol	($\nearrow$ TCh 444)	Bergwerksprengstoff im Gemisch mit Sprengölen
Trinitrotoluol (Trotyl, <i>TNT</i>)	($\nearrow$ TCh 444)	Gemisch mit 40 % Ammonsalpeter; wichtiger militärischer Sprengstoff
Trinitroanisol (Trisol)	$\begin{array}{l} \text{Chlorbenzol} \xrightarrow{\text{Dinitrierung}} 2.4\text{-Di-} \\ \text{nitrochlorbenzol} \xrightarrow{+\text{Natriummethylat}} \\ 2.4\text{-Dinitroanisol} \xrightarrow{\text{Nitrierung}} \\ 2.4.6\text{-Trinitroanisol} \end{array}$	Gemisch mit anorganischen Oxyda- tionsmitteln; militärischer Spreng- stoff von abnehmender Bedeutung
2.4.6-Trinitro-N-nitrol-N- methylanilin (Tetryl)	durch Nitrierung von N-Methyl- anilin	hochbrisanter Sprengstoff; zur Füllung von Granaten, Torpedos, Seeminen; neben Trotyl wichti- ger militärischer Sprengstoff
2.4.6.2'.4'.6'.6'-Hexanitrodi- phenylamin (Hexyl)	$\begin{array}{l} \text{Dinitrochlorbenzol} \xrightarrow{+\text{Anilin}} \\ 2.4\text{-Dinitrodiphenylamin} \\ \xrightarrow{\text{Nitrierung}} \text{Hexyl} \end{array}$	im Gemisch mit anorganischen Oxy- dationsmitteln für spezielle Spreng- und Schießmunition

Tabelle 4.88. (Fortsetzung)

Verbindung	Synthese	Verwendung
Nitroguanidin	$\begin{array}{l} \text{Dicyandiamid} \xrightarrow[\text{Ammonnitrat}]{\text{Verschmelzen mit}} \\ \text{Guanidin} \cdot \text{HNO}_3 \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{+ 98\% \text{ige H}_2\text{SO}_4} \\ \text{Nitroguanidin} \end{array}$	stabiler Sprengstoff mit niedriger Explosionswärme; Gemisch mit Diglykoldinitrat, kalte Geschütz-pulver
Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen, Cyclonit, <i>RDX</i>)	$\begin{array}{l} \text{Hexamethylentetramin} \xrightarrow{\text{Nitrierung}} \\ \text{Hexogen} \\ \text{oder} \\ \text{Paraformaldehyd} + \text{Ammonnitrat} \\ + \text{Essigsäureanhydrid} \rightarrow \text{Hexogen} \end{array}$	stabiler Sprengstoff hoher Brisanz; neben Trotyl und Tetryl wichtigster militärischer Sprengstoff
Trioxymethyl-nitromethan-trinitrat	$\begin{array}{l} \text{Nitromethan} \xrightarrow{+ 3 \text{CH}_3\text{O}} \text{Trioxy-} \\ \text{methyl-nitromethan} \xrightarrow{+ \text{Nitriersäure}} \\ \text{Trioxymethyl-nitromethan-tri-} \\ \text{nitrat} \end{array}$	moderne hochbrisante Sprengstoffe
Dioxymethyl-nitroäthan-dinitrat	$\begin{array}{l} \text{Nitroäthan} \xrightarrow{+ 2 \text{CH}_3\text{O} (\text{OH}^\ominus)} \text{Dioxy-} \\ \text{methyl-nitroäthan} \xrightarrow{+ \text{Nitriersäure}} \\ \text{Dioxymethyl-nitroäthan-dinitrat} \end{array}$	
Quecksilberfulminat (Knallquecksilber)	durch Umsatz einer salpetersauren Quecksilbernitratlösung mit Äthanol	Initialsprengstoffe, die durch Flammen, Schlag oder Reibung detonieren und dabei andere Explosivstoffe zur Detonation bringen.
Bleiazid	aus Natriumazid und Bleiacetat	
Diazodinitrophenol (Dinol)	durch Diazotierung von 2-Amino-4,6-dinitrophenol (Pikraminsäure)	
Bleitritnitroresorcinat	aus Trinitroresorcin und Bleiacetat	

Überblick über die Zusammensetzung der Spreng- und Schießmittel

Nitroglycerinsprengmittel für Fels- und Gesteinssprengungen: *Gur-Dynamit* (Nitroglycerin, gebrannte Kieselgur), *Sprenggelatine* (Nitroglycerin, Kollodiumwolle), *Gelatine-Dynamit* (Nitroglycerin; Kollodiumwolle, Holzmehl, anorganische Oxydationsmittel – KNO_3 , NaNO_3 , KClO_3).

Der Nitroglycerinanteil wird teilweise durch Glykoldinitrat, Diglykoldinitrat, Nitropenterythrit, Trioxymethyl-nitromethan-trinitrat und Dioxymethyl-nitroäthan-dinitrat ersetzt. Eine Mischung von Nitroglycerin und Glykoldinitrat liefert nicht gefrierbare Dynamite. Nitroglycerinsprengmittel werden durch Flammen oder Knallzündschnur zur Detonation gebracht.

Salpeter- und Chloratsprengmittel für Gesteins- und Bergbauprengungen: *Schwarzpulver* (Kaliumnitrat, Holzkohle, Schwefel) und *Sprengsalpeter* (Natriumnitrat, Holzkohle, Schwefel) für Sprengungen weicher Gesteine, *Ammonsalpetersprengstoffe*, z. B. Ammonite (Ammoniumnitrat, aromatische Nitroverbindungen – Trinitrotoluol, Dinitrotoluol, Pikrinsäure u. a. – geringe Mengen Nitroglycerin, Al-Pulver, Bindemittel – Holzmehl) und *Chlorat-*

sprengstoffe – Cheddite, Chloratite (Kaliumchlorat, aromatische Nitroverbindungen, geringe Mengen Rizinusöl zur Senkung der Reibungsempfindlichkeit, Nitroglycerin, Nitronaphthalin) – als Sicherheitssprengstoffe, z. B. im Erzbergbau; **Wettersprengstoffe** (Ammoniumnitrat, Natrium- oder Kaliumchlorid, Nitroglycerin, geringe Mengen Holzmehl, Calciumnitrat, aromatische Nitroverbindungen) mit geringer Explosionstemperatur für Sprengungen im Kohlebergbau; zur Detonation sind grundsätzlich Sprengkapseln mit Initialexplosivstoffen erforderlich.

Militärische Explosionsmittel: *Rauchschwaches Gewehr- und Geschützpulver* (Nitrocellulose, Diphenylamin), *kalte Geschützpulver* für Flieger- und Panzerabwehrgeschütze, niedriger Kaloriengehalt (Diglykoldinitrat, Nitroguanidin), *Granaten-, Bomben-, Minen-, Torpedopulver* (Trinitrotoluol, Tetranitromethylanilin, Cyclotrimethylen-trinitramin, Pikrinsäure und ihr Ammoniumsalz im Gemisch mit anorganischen Oxydationsmitteln wie Ammoniumnitrat).

Feuerwerkskörper: *Wunderkerzen* (Bariumnitrat, Al-Pulver, Fe-Pulver, Dextrin), *Knallerbsen* (Sand mit geringsten Mengen Knallquecksilber), *Blitzlicht* (Mg-Pulver, KClO_3), *Feuerwerksätze* (anorganische Oxydationsmittel – KClO_3 , KNO_3 u. a.; Brennstoff – Kohle, Schwefel, Harze; Flammenfärbungskomponente – Sb_2S_3 , Al, Mg für weißes Licht mit Funkenbildung, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ für rotes Licht, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ für grünes Licht, basisches Kupfercarbonat für blaues Licht, Natriumoxalat für gelbes Licht).

Raketentreibstoffe: *Zwei-Tank-Flüssigkeitstreibstoffe* (Brennstoffmittel: Petroleum, Anilin, Alkohol, Hydrazin, flüssiges NH_3 , Borane, Leichtmetalldispersionen in Mineralölen; Oxydationsmittel: flüssiger Sauerstoff, hochprozentiges Wasserstoffperoxid, flüssiges Fluor, Chlortrifluorid, rauchende Salpetersäure), *Ein-Tank-Flüssigkeitstreibstoffe* (Methylnitrat, Nitromethan, Gemische aus Petroleum und Tetranitromethan, Methylnitrat und Methanol, Methylnitrat und Hydrazin), *Ein-Tank-Festtreibstoffe* (Gemische von Oxydationsmitteln – Nitrocellulose, Ammoniumpikrat, Natriumnitrat, Kaliumchlorat, Ammoniumperchlorat, Ammoniumnitrat – mit Brennstoff – organische polymere Substanzen, wie Thioplaste, Paraffine, Kautschuk).

4.6.4. Schädlingsbekämpfungsmittel

TV Tabelle 4.89. Synthese, Anwendung und Wirkung von Insekticiden (gegen Schadinsekten)

Verbindungs- klasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
DDT-Insekticid		
Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methan(DDT, Gesarol, Neocid)	Kondensation von 2 mol Chlorbenzol mit 1 mol Chloral in Gegenwart von konz. H_2SO_4 , H_2SO_4 /Oleum oder Chlorsulfonsäure bei niedrigen RT	<i>Kontaktinsekticid gegen:</i> seuchenübertragende Insekten (Flecktypusläuse, Pestrattenflöhe, Malariastechmücken); pflanzenschädigende Insekten (Obst-, Garten-, Acker-, Weinbau); stechende Insekten (Mücken, Fliegen usw.)
Dimethoxydiphenyl-trichlormethyl-methan (Methoxychlor)	wie DDT aus Anisol und Chloral	wie DDT mit geringerer Warmblüt-lertoxizität
Difluordiphenyl-trichlormethyl-methan (Gix)	wie DDT aus Fluorbenzol und Chloral	wie DDT, speziell gegen Mücken und Fliegen

Tabelle 4.89. (Fortsetzung)

Verbindungsklasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Polychlor-Insekticide <i>γ</i> -Hexachlorcyclohexan (HCH, 666, Lindan, Gammexan)	(γ TCh 438)	Fraß-, Kontakt- und Atemgift gegen die bei DDT genannten Insekten
Octachlor-endomethylen-tetrahydroinden (Chlordan)	Hexachlorcyclopentadien Addition an Cyclopentadien $\xrightarrow{\text{addierende Chlorierung}}$ Hexachlor-endomethylen-tetrahydroinden $\xrightarrow{\text{substituierende Chlorierung (Peroxide)}}$ Chlordan	Fraß- und Kontaktgift gegen die bei DDT genannten Insekten, speziell gegen Heuschrecken, Obststecher, Ameisen, Schaben, Engerlinge, Drahtwürmer, Baumwollkapselkäfer
Heptachlor-endomethylen-tetrahydroinden (Heptachlor)	Hexachlor-endomethylen-tetrahydroinden (γ bei Chlordan) $\xrightarrow{\text{substituierende Chlorierung (Peroxide)}}$ Heptachlor-endomethylen-tetrahydroinden (Heptachlor)	wie Chlordan, auch gegen Fliegen
Hexachlor-hexahydro-di-endomethylen-naphthalin (Aldrin)	aus Hexachlorcyclopentadien und Bicycloheptadien durch DIELS-ALDER-Synthese	Fraß- und Kontaktgift mit Sofortwirkung, speziell gegen Bodenschädlinge (Ameisen, Drahtwürmer, Erdraupen)
Hexachlorepoxy-octahydro-di-endomethylen-naphthalin (Dieldrin)	aus Hexachlorcyclopentadien mit Bicycloheptenepoxid durch DIELS-ALDER-Synthese	Fraß- und Kontaktgift mit Sofortwirkung wie Aldrin, auch gegen fliegende Insekten (Anophelesmücken, Fliegen, Heuschrecken)
DIELS-ALDER-Produkt aus Hexachlorcyclopentadien und dem cyclischen Schwefligsäureester des Buten-(2)-diol-(1.4) (Thiodan)	aus Hexachlorcyclopentadien und dem cyclischen Schwefligsäureester des Buten-(2)-diol-(1.4) durch DIELS-ALDER-Synthese	Fraß- und Kontaktgift wie Toxaphen (γ unten)
Polychlorierte bicyclische Terpene unbekannter Konstitution (Toxaphen, Malipax, Chlordan)	addierende und substituierende Polychlorierung von Camphen (Toxaphen), α -Pinen und Bornylchlorid (Malipax, Chlordan)	bienenungiftige Fraß- und Kontaktgifte gegen alle beißenden und saugenden Schadinsekten (Milben, Läuse, Zecken, Wanzen, Fliegen, Käfer, Würmer, Raupen, Heuschrecken); auch toxisch gegen Warmblütler
Phosphorsäureester-Insekticide Tetraäthylpyrophosphat (TEPP) Hexaäthyltetraphosphat (HETP) Gemisch TEPP + HETP $\rightarrow$ Bladan	Druckreaktion von Äthanol mit Phosphoroxychlorid bei 140 °C $\rightarrow$ Bladan	Kontakt-, Atem-, Fraßgift gegen saugende Insekten und Raupen

Tabelle 4.89. (Fortsetzung)

Verbindungsklasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Thiophosphorsäureester-Insekticide		
Diäthyl-p-nitrophenyl-thio- phosphat (<i>E</i> 605, Parathion, Thiophos)	$\text{PCl}_3 \xrightarrow{+\text{S}} \text{PSCl}_3 \xrightarrow{+\text{Natriumäthylat}} \text{Diäthylthiophosphorsäure-} \\ \text{chlorid} \xrightarrow{+\text{p-Nitrophenolat}} \text{E 605}$	universelles Kontakt-, Atem-, Fraß- gift mit hoher Warmblütlertoxizität gegen Obst-, Wein-, Garten-, Acker-, Hopfenschädlinge
Dimethyl-p-nitrophenyl-thio- phosphat (Wofatox, Parathion- Methyl)	aus Dimethylthiophosphor- säurechlorid und p-Nitro- phenolat	wie <i>E</i> 605, etwas geringere Warm- blütlertoxizität
Dimethyl-p-nitro-m-chlor- phenyl-thiophosphat (Chlor- thion)	aus Dimethylthiophosphorsäure- chlorid und p-Nitro-m- chlorphenolat	geringere Toxizität als <i>E</i> 605; für Warmblütler 200mal ungiftiger als <i>E</i> 605
Dimethyl-dicarbäthoxyäthyl- -dithiophosphat (Malathion)	aus Dimethylthiophosphor- säurechlorid und α -Mercapto- bernsteinsäurediäthylester	
Phosphonsäureester-Insekticide		universelle Kontaktgifte mit sehr geringer Warmblütlertoxizität zur Insektenbekämpfung in Zelten und Häusern
Oxy- β -trichloräthyl-phosphon- säuredimethylester (Dipterex, Wotexit)		
Oxy- β -trichloräthyl-phosphon- säuredialkylester (Emittol)		
System-Insekticide		Sie werden von der Pflanze aufge- nommen und vergiften den Pflanzen- saft anhaltend für mehrere Wochen, unabhängig von Regenfällen, die andere Insekticide abschwemmen können.
Diäthyl-äthylmercaptoäthyl- -thiophosphat (Systox)	aus Diäthylthiophosphorsäure- chlorid und β -Äthylmercapto- äthylat	Universelle Systeminsekticide mit starker Warmblütlertoxizität, gegen alle saugenden Insekten anzuwenden.
Dimethyl-äthylmercaptoäthyl- -thiophosphat (Metasystox)	aus Dimethylthiophosphorsäure- chlorid und β -Äthylmercapto- äthylat	
Octamethylpyrophosphorsäure- amid (<i>OMPA</i> , Pestox III)	Druckreaktion zwischen Di- methylamin und Phosphoroxy- chlorid	Universelle Systeminsekticide gegen alle saugenden Insekten, auch als Beizmittel, z. B. für Baumwollsaamen geeignet.
Diäthyl-äthylmercaptomethyl- -dithiophosphat (Thimet)	aus Diäthylthiophosphorsäure- chlorid und Äthylmercapto- methylmercaptid	
Diäthyl-äthylmercaptoäthyl- -dithiophosphat (Disystox)	aus Diäthylthiophosphorsäure- chlorid und Äthylmercapto- äthylmercaptid	
Dimethyl-N,N-dimethylcarb- amidmethyl-dithiophosphat (Rogor)	aus Dimethylthiophosphorsäure- chlorid und Mercaptoessig- säure-N,N-dimethylamid	

Tabelle 4.89. (Fortsetzung)

Verbindungsklasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Akaricide und Ovicide		
p-Chlorphenyl-p-chlorbenzol-sulfonat (Ovotran, Chlorfenson, im Gemisch mit DDT → Akarrex, Bercema-Pulver)	aus p-Chlorbenzolsulfochlorid und p-Chlorphenolat	Diese Insekticide sind gegen rote Spinnmilben und ihre Eigelege sowie gegen Bienenmilben anzuwenden.
Bis-p-chlorphenyl-methylcarbinol (Dimite)	Oxydation von Diphenylmethylmethan	
4,4'-Dichlorbenzilsäureäthylester (Chlorbenzilat)	Veresterung von 4,4'-Dichlorbenzilsäure mit Äthanol	
Benzolsulfonsäure-o.p-dichlorphenylester (Genite)	aus Benzolsulfochlorid und o.p-Dichlorphenolat	
p-Chlorphenyl-p-chlorbenzylsulfid (Chlorparacid, Antimil)	aus p-Chlorbenzylchlorid und p-Chlorthiophenolat	
Mottenschutzmittel		
Bis-2-oxy-3,5-dichlorphenyl-2-phenylsulfonsäure-methan (Eulan-Neu)	Kondensation von Benzaldehyd-2-sulfonsäure mit 2 mol 2,4-Dichlorphenol	zum dauerhaften Schutz von Wolle, Pelzen, Federn (waschecht); Fraßgift und Repellent (Abschreckungsmittel)
Triphenyl-2,4-dichlorbenzylphosphoniumchlorid (Eulan NK)	aus Triphenylphosphin durch Quartärnieren mit 2,4-Dichlorbenzylchlorid	
Vorratsschutzmittel		
Äthylenoxid (Cartox, Leutox im Gemisch mit CO ₂)	(↗ TCh 408)	zur Begasung von Kornspeichern, Silos, Mühlen und Abtötung von Kornkäfern, Getreide- und Mehlmotten
Ameisensäuremethylester (Areginal)	(↗ TCh 377)	
1,2-Dichloräthan	(↗ TCh 406)	
Methylbromid		
Acrylnitril (Ventox)	(↗ TCh 334)	
Blausäure	(↗ TCh 381)	
Pyrethrumwirkstoffe	durch Extraktion bestimmter Crysanthemenblüten	
Bodenentseuchungsmittel (Nematicide)		
Formaldehyd		zur Bodensterilisierung und -entseuchung durch Abtöten von Würmern (Nematoden), Erdinsekten (Reblaus, Ameisen, Engerlinge, Maulwurfsgrillen usw.), Bodenpilzen, Unkrautsamen
Methylbromid		
Trichlornitromethan (Chlorpikrin)		
Dichlorpropan + Dichlorpropen (D-D)		
Schwefelkohlenstoff		
Dibromäthan		

Tabelle 4.89. (Fortsetzung)

Verbindungs- klasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Bodenentseuchungsmittel (Nematicide)		
Methyl-i-thiocyanat (Trapex)		zur Bodensterilisierung und -entseuchung durch Abtöten von Würmern (Nematoden), Erdinsekten (Reblaus, Ameisen, Engerlinge, MaulwurfsgriIIen usw.), Bodenpilzen, Unkrautsamen
Natrium-N-methyldithiocarbaminat (Vapam)	aus Methylamin, CS ₂ und Natronlauge	
Dimethyldithiocarbaminsäuremethylester (Cystogen)	aus Dimethylamin, CS ₂ und Natronlauge sowie Methylhalogenid	
Tetrachlorkohlenstoff	(↗ TCh 383)	
Holzschutzmittel		
Alkalifluoride		zum anhaltenden Schutz von Bauholz und Nutzbäumen vor holzzerstörenden Insekten und Mikroorganismen (wie Pilzen, d. h., diese Mittel zeigen auch fungicide Wirkung)
Alkalibichromate		
Calcium-, Blei-, Kupferarsenate		
Teeröle, Mineralöle		
Dinitrophenole (speziell 4.6-Dinitro-o-kresol)	Nitrierung von Phenolen und Kresolen	
Chlornaphthalin	Chlorierung von Naphthalin	
Pentachlorphenol	(↗ TCh 438)	

Tabelle 4.90. Synthese, Anwendung und Wirkung der Fungicide (gegen parasitäre niedere Pilze)

Verbindungs- klasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Saatgutbeizen		
p-Kresolquecksilbercyanid (Germisan)	Mercurierung von p-Kresol mit Quecksilberacetat	speziell gegen Brandpilze
Äthylquecksilberchlorid (Ceresan)	aus Äthylchlorid und Hg	Zur prophylaktischen Behandlung von Saatgut gegen Getreidekrankheiten (Weizensteinbrand, Schneeschimmel, Haferflugbrand, Streifenkrankheit), wobei nur Hg-Verbindungen universelle Wirkung zeigen. Hg-freie Beizen vernichten nicht zugleich die Sporen der vier wichtigsten phytopathologischen Brandpilze.
Phenylquecksilberacetat	Mercurierung von Benzol mit Quecksilberacetat	
o-Chlorphenolquecksilberhydroxid (Uspulun)	Mercurierung von o-Chlorphenol mit Quecksilberacetat	
Hexachlorbenzol	($\nearrow$ TCh 438)	
Pentachlornitrobenzol (Tritisan)	Nitrierung von Pentachlorbenzol	
Tetrachlorbenzochinon (Chloranil)	Oxydation von Tetrachlorhydrochinon	

Tabelle 4.90. (Fortsetzung)

Verbindungsklasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Cu-, S-haltige Fungicide Kupfersulfat Kupferoxychlorid Cu(I)-Verbindungen Elementarer, feinverteilter Schwefel Calcium-, Bariumpolysulfide Thiosulfate		} Zur Bekämpfung der Pilzkrankheiten im Wein-, Obst-, Hopfen- und Gartenbau, wobei die Mittel z. T. zu stark phytotoxisch wirken. Sie zeigen aber große Anwendungsbreite.
Fungicide auf Dithiocarbaminsäurebasis		
Zn- oder Fe-Salz der N.N-Dimethylcarbaminsäure (Ziram, Zerlate, Ferbam, Fermate, Fusiklan)	aus Dimethylamin, CS ₂ und Alkalien; Zusatz eines Zn- oder Fe-Salzes	zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten im Obstanbau (Obstschorf)
Na-Salz der Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure (Nabam)	aus Äthylendiamin, CS ₂ und Natronlauge	zur Bekämpfung von Phytophthora infestans (Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln)
Zn- oder Mn-Salz der Äthylen-bis-dithiocarbaminsäure (Zineb, Maneb)	aus Äthylendiamin, CS ₂ und Alkalien unter Zusatz eines Zn- oder Mn-Salzes	große Anwendungsbreite; wirksam gegen Obstschorf, Krautfäule (Tomaten, Kartoffeln), Rostpilze
Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD, Thiuram, Thiram)	durch Oxydation von N.N-Dimethylcarbaminsäure (aus Dimethylamin und CS ₂)	zur Bekämpfung verschiedener Pilzkrankheiten im Wein- und Obstbau
Fungicide auf Perchlormethylmercaptan-Basis		
N-Trichlormethyl-mercaptophthalimid (Phaltan)	Phthalimid $\xrightarrow{+Cl_3CSCl(OH^\ominus)}$ Phaltan	zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten im Obst- und Zierpflanzenbau (Fusikladium, Peronospora)
N-Trichlormethyl-mercaptotetrahydrophthalimid (Captan, Orthocid, Malipur)	Maleinsäureanhydrid $\downarrow$ + Butadien (DIELS-ALDER-Synthese) Tetrahydrophthalsäureanhydrid $\xrightarrow{+NH_3}$ Tetrahydrophthalimid $\xrightarrow{+Cl_3CSCl(OH^\ominus)}$ Captan	speziell zur Bekämpfung von Keimlingskrankheiten

Tabelle 4.91. Synthese, Anwendung und Wirkung der Herbizide (gegen Unkräuter)

Verbindungsklasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Totalherbizide		
Natriumchlorat	Chlorierung von Essigsäure	Mittel wirken ätzend auf die Pflanzen, Vernichtung jeglichen Pflanzenwuchses an Bahndämmen, Ödland, Wegen, Plätzen.
Kaliumchlorat		
Na-Salz der Trichloressigsäure (TCA)		
α,α -Dichlorpropionsäure (Na-Salz: Dalapon)		
α,α,β -Trichlorpropionsäure (TCP)	Chlorierung von Propionsäure	
Selektive Herbizide mit ätzender Wirkung		
4.6-Dinitro-o-kresol (DNOC, Hedolit)	Nitrierung von o-Kresol	Anwendung im Vorlaufverfahren (zwischen Aussaat und Auflaufen) im Getreide- und Gemüsebau, um Disteln, Hederich, Ackersenf zu vernichten.
4.6-Dinitro-2-sek.-butylphenol	Nitrierung von o-sek.-Butylphenol	
Pentachlorphenol	($\neq$ TCh 438)	
O-i-Propyl-3-chlorphenyl-carbamat (Chlor-ICP, Chlorpropan)	aus m-Chloranilin und Chlorameisensäure-i-propylester	Es wirkt selektiv gegen grasige Unkräuter im Gemüseanbau.
2-Chlor-4.6-bis-äthylamino-triazin (Simazin)	aus Cyanurchlorid und den entsprechenden Alkylaminen	Sie wirken im Vorlaufverfahren selektiv gegen Unkraut in Mais- und Gemüsekulturen (z. B. Spargel), auf grüne Pflanzen angewendet als Totalherbizide.
2-Chlor-4-äthylamino-6-i-propylamino-triazin (Atrazin)		
2-Chlor-4.6-bis-i-propylamino-triazin (Propazin)		
Selektive Wuchsstoffherbizide		
2.4-Dichlorphenoxyessigsäure (2.4-D, Hormit, als Na- oder NH_4 -Salz)	aus 2.4-Dichlorphenol und Chloressigsäure im alkalischen Medium	Anregung unnormalen Wachstums der Pflanzen bis zur Erschöpfung
2-Methyl-4-chlor-phenoxyessigsäure (MCPA, Leuna M, Metaxon, als Na- oder NH_4 -Salz)	aus 2-Methyl-4-chlorphenol und Chloressigsäure im alkalischen Medium	
2.4.5-Trichlorphenoxyessigsäure (2.4.5-T als Na- oder NH_4 -Salz Strauchvertilger, im Gemisch mit 2.4-D $\rightarrow$ Selest)	$\begin{array}{l} 1.2.4.5\text{-Tetrachlorbenzol} \\ + \text{NaOH} \rightarrow 2.4.5\text{-Trichlorphenol} \\ + \text{Chloressigsäure (OH}^\ominus\text{)} \rightarrow 2.4.5\text{-T} \end{array}$	Sie wirkt besonders gegen verholzte Gewächse (Sträucher).

Tabelle 4.92. Synthese, Anwendung und Wirkung der Rodenticide (gegen schädliche Nagetiere)

Verbindungsklasse Verbindungen	Synthese	Anwendung, Wirkung
Starkgifte Zinkphosphid		
Thalliumsulfat		Fraßgifte, die eine schnelle, schmerz- hafte Abtötung von Ratten, Mäusen, Hamstern bewirken. Überlebende Tiere werden köderscheu.
Strychnin		
Scillirosid	durch Extraktion von Meer- zwiebeln	
α -Naphthylthioharnstoff (ANTU)	aus α -Naphthylamin und Ammoniumrhodanid	
2-Chlor-4-dimethylamino-6- methyl-pyrimidin (Castrix)	aus 6-Methyl-2,4-dichlor-pyri- midin und Dimethylamin	
3,4-Dichlorphenylazo-N-thio- harnstoff (Promurit)	aus diazotiertem 3,4-Di- chloranilin mit NaCN, an- schließend H_2S -Addition	
Rodenticide auf Cumarin-Basis 3- α -Acetonylbenzyl-4- oxy-cumarin (Warfarin)	MICHAEL-Addition von 4-Hydroxycumarin an Benzal- aceton	Fraßgifte, die die Blutgerinnung hemmen und chronische Vergiftun- gen bewirken. Die Tiere sterben bei Verletzung durch innere oder äußere Verblutung.

4.6.5. Synthetische organische Farbstoffe

Diarylmethanfarbstoffe

TV Aus MICHLERS Keton und anderen Diaminodiarylketonen mit NH_3 oder Aminen (z. B. Auramine).

Vw Als Lacke mit Phosphorwolframsäure für lichtechte Papierfärbungen; geringe Bedeutung.

Diaminotriarylfarbstoffe

TV Aus aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd, Chlorbenzaldehyde, Sulfobenzaldehyde) und Dialkylaminoarylen (Dimethylanilin, Dialkylanilin).

Beispiele

Malachitgrün, Acilangrün B und SFG, Patentblau VF und AE.

Vw Basische Farbstoffe für Seide und tanningebeizte Baumwolle, saure Farbstoffe (Sulfonsäuregruppen) für Wolle; geringe Bedeutung.

Triaminotriarylfarbstoffe

TV Aus MICHLERS Keton und Alkylaminoarylen (Dimethylanilin, Äthyl- α -naphthylamin, Phenyl- α -naphthylamin) in Gegenwart von $POCl_3$.

Beispiele

Kristallviolett, Viktoriablauf B und R.

- Vw** Basische Farbstoffe für Seide, tanningebeizte Baumwolle, Farbbänder, Kopierstifte und -tinten; geringe Bedeutung.

Oxytriarylmethanfarbstoffe

- TV** Aus aromatischen o-Oxycarbonsäuren (Salicylsäure, o-Kresotinsäure) und aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd, 2.6-Dichlorbenzaldehyd).

Beispiele

Eriochrom- und Chromoxanfarbstoffe.

- Vw** Chromierbare Farbstoffe für Wolle und Baumwolle; größere Bedeutung.

Phenylxanthenfarbstoffe

- TV** Aus aromatischen Dicarbonsäureanhydriden (Phthalsäureanhydrid, Hydroxytrimellithsäureanhydrid) und m-Dialkylaminophenolen.

Beispiele

Rhodamine, Chromoxanbrillantrot BL.

- Vw** Basische Farbstoffe für tanningebeizte Baumwolle, z. T. chromierbar (bei Einsatz von Hydroxytrimellithsäureanhydrid); größere Bedeutung.

Acridinfarbstoffe

- TV** Aus Di-p-dialkylamino-o-aminophenyl-methan durch intramolekulare NH_3 -Abspaltung.

Beispiel: Rhodulinorange NO.

- Vw** Basische Farbstoffe für Seide, Wolle und tanningebeizte Baumwolle; geringe Bedeutung.

Thiazinfarbstoffe

- TV** Durch Oxydation von p-Phenylendiamin (evtl. N-alkyliert) in Gegenwart von H_2S .

Beispiel: Methylenblau.

- Vw** Basische Farbstoffe für mit Tannin gebeizte Baumwolle und Seide; sehr geringe Bedeutung.

Schwefelfarbstoffe

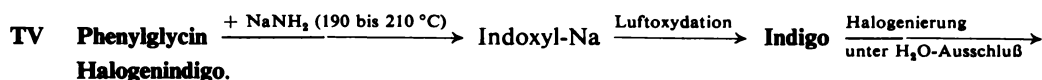
- TV** Durch Schmelzen von aromatischen Aminen oder Nitroverbindungen (4-Hydroxyphenyl-2.4-dinitro-phenylamin, Indoanilin: aus p-Nitrosophenol und Carbazol bzw. N-Äthylcarbazol, 4-Hydroxyphenyl- β -naphthylamin, Dinaphthocarbazol, Polynitrodecacylen) mit Schwefel oder Natriumpolysulfid.

Beispiele

Hydronblau R und G, Immedial- und Schwefelfarbstoffe.

- Vw** Küpenfarbstoffe; sie bilden mit Natriumdithionit wasserlösliche Mercaptide, die in alkalischem Medium auf Baumwolle und Cellulose aufziehen und reoxydiert werden; große Bedeutung für billige Massenware.

Indigofarbstoffe

*Beispiele*

Indigo, Cibablau BB, Brillantindigo 4B.

- Vw **Küpenfarbstoffe**; sie bilden mit Natriumdithionit wasserlösliche Leukoverbindungen, die in alkalischem Medium aufziehen und reoxydiert werden; geringe Bedeutung.

Thioindigofarbstoffe

- TV Aus dem Anil des Thioindoxyls mit p-Nitrosodimethylanilin und substituierten Hydroxythionaphthenen oder o-Diketonen (Isatin, Acenaphthenchinon).

Beispiele

Indanthrenbrillantrosa 3B, Indanthrendruckrosa FFB, Algolscharlach GG, Cibascharlach G-extra.

- Vw **Küpenfarbstoffe** (≠ Indigofarbstoffe); immer noch bedeutungsvoll.

Anthrachinonbeizenfarbstoffe

- TV Durch Abschmelzen von sulfierten Anthrachinonen in Gegenwart von Oxydationsmitteln (NaNO_3).

Beispiel: Alizarin.

- Vw **Beizenfarbstoffe**; sie bilden mit Metallsalzen unterschiedlich gefärbte Lacke für Malerfarben und z. T. für Wolle; sehr geringe Bedeutung.

Saure Anthrachinonfarbstoffe

- TV 1. Reaktion von Aminobrom-anthrachinonsulfonsäuren mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Cu-Staub (z. B. Alizarindirektblau A);
2. Ersatz von Hydroxylgruppen in Hydroxyanthrachinonen (Alizarin, Chinizarin) durch Erhitzen mit primären aromatischen sulfierten Aminen in Gegenwart von Borsäuren (z. B. Alizarincyaningrün G-extra).

- Vw **Saure Wollfarbstoffe**; bedeutungsvoll.

Anthrachinonküpenfarbstoffe

- TV 1. Durch Alkalischmelze von 2-Aminoanthrachinon bei verschiedenen Temperaturen (z. B. Indanthron $\triangleq$ Indanthrenblau RS, Flavanthron $\triangleq$ Indanthrengelb G);
2. durch Benzoylierung von Diaminoanthrachinonen (z. B. Indanthrenrot 5 GK, Indanthrengelb GK);
3. durch Umsatz von Chloranthrachinonen mit Aminoanthrachinonen zu Anthrimiden und anschließende Cyclisierung mit AlCl_3 zu Carbazolderivaten (z. B. Indanthrengelb FFRK, Indanthrengelb 3R, Indanthrenkhaki GG);
4. durch Ringschluß von α -Aminoanthrachinon mit aromatischen o- oder Polychlorbenzoesäuren oder von α -Chloranthrachinon- β -carbonsäuren mit aromatischen Aminen zu Anthrachinonacridonen (z. B. Indanthrenrotviolett RRK, Indanthrenbrillantrosa BBL, Indanthrenrot RK);

5. durch Halogenierung von Pyranthron und Anthanthron (z. B. Indanthrengoldorange BB, Indanthrenbrillantorange RK);
6. durch Kondensation von Dibenzoylnaphthalin zu Dibenzpyrenchinonen (z. B. Indanthren-goldgelb GK).

Vw Hochwertige Küpenfarbstoffe; sie bilden mit Natriumdithionit wasserlösliche Leukverbindungen, die auf der Faser reoxydiert werden; große Bedeutung für sehr echte Färbungen.

Perylenfarbstoffe

- TV** 1. Durch reduktive Alkalischemelze von Benzanthronen zu Violanthronen und Isoviolanthronen (z. B. Indanthrendunkelblau BAO, Indanthrenviolett R, Caledon Jadegrün);
2. durch Verschmelzen von Naphthalin-1.8-dicarbonsäureimiden mit KOH zu Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäurediimiden (z. B. Indanthrenscharlach R, Indanthrenrot GG);
3. durch Kondensation von Naphthalin-1.4.5.8-tetracarbonsäure mit o-Phenylendiaminen zu violanthron- und isoviolanthronartigen Körpern mit Imidazolringen (z. B. Indanthren-scharlach GG, Indanthrenbordeaux HRR, Indanthrenbrillantorange GR).

Vw Hochwertige, unübertroffene Küpenfarbstoffe (✓ Anthrachinonküpenfarbstoffe); große Bedeutung für sehr echte Färbungen.

Phthalocyaninfarbstoffe

- TV** 1. Durch Erhitzen von Phthalsäuredinitril mit Cu-, Ni- und Co-Salzen (z. B. Monstralblau);
2. durch Umsatz von Phthalsäureanhydrid mit Harnstoff und Metallsalzen in Gegenwart von Borsäure und Ammoniumvanadat bei 160 bis 190 °C in o-Dichlorbenzol und anschließende Chlorierung der Phthalocyanine (z. B. Heliogengrün G, Monstralgrün S);
3. durch Sulfierung von Phthalocyanin (z. B. Lumantinlichttürkisblau GL);
4. durch Umsetzung von Phthalsäuredinitril mit Methanol und anschließende NH₃-Behandlung zu Aminoimino-*iso*-indolenin, das erst auf der Faser mit Metallsalzen durch Dampfbehandlung den Farbstoff bildet (z. B. Phthalogenfarbstoffe).

Vw Hochwertige Pigmentfarbstoffe, wasserlösliche Direktfarbstoffe für Wolle (sulfurierte Phthalocyanine); Faserpigmentfarbstoffe, die auf der Faser gebildet werden (Phthalogen-Färbeprinzip); steigende Bedeutung.

Monoazofarbstoffe für Wolle

- TV** Durch Diazotierung von aromatischen Aminen zu Diazoniumsalzen und Kupplung, (→), im sauren oder alkalischen wäßrigen Medium mit aromatischen Aminen oder Phenolen.

Beispiele

Naphthionsäure (→) β -Naphthol: Neurot WO, Basalanrot AV;
 Naphthionsäure (→) R-Salz: Acilanrot B;
 Naphthionsäure (→) SCHÄFFER-Salz: Echtrot E;
 4-Nitranilin (→) Chromotropsäure: Viktoriaviolett 4BS;
 Anilin-3-sulfonsäure (→) Diphenylamin: Metanilgelb;
 Acetyl-p-phenylendiaminsulfonsäure (→) γ -Säure: Anthralan G;
 4-Nitro-2-anisidin (→) Phenyl- γ -säure: Supraminbraun R;
 Sulfanilsäure (→) 1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon: Tartrazin O;
 Anilin-2-sulfonsäure (→) 1-(2'-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon: Echtlichtgelb 3G.

Vw Direkt ziehende saure Wollfarbstoffe; große Bedeutung.

Primäre Diazofarbstoffe für Wolle

- TV** Durch Kupplung eines Phenolmoleküls mit zwei Molekülen Diazoniumsalz oder durch Kupplung eines zweifach diazotierten Diamins mit zwei Phenolmolekülen.

Beispiele

p-Nitranilin (→) H-Säure (←) Anilin: Amidoschwarz 10B,
H-Säure (←) Dianisidin (→) H-Säure: Diaminreinblau FF.

- Vw** Direkt ziehende saure Wollfarbstoffe; große Bedeutung.

Sekundäre Diazofarbstoffe für Wolle

- TV** Durch Kupplung eines Diazoniumsalzes mit einem aromatischen Amin, erneute Diazotierung und erneute Kupplung mit einem anderen Amin oder Phenol.

Beispiele

Metanilsäure (→) α -Naphthylamin (→) *peri*-Tolylamin-naphthalinsulfonsäure: Sulfocyanin GR,
p-Amino-diphenyl-aminosulfonsäure (→) α -Naphthylamin (→) SCHÄFFER-Säure: Nerol VL.

- Vw** Saure Wollfarbstoffe, große Bedeutung.

Azo-Chromierungsfarbstoffe für Wolle

- St** Sie enthalten in den gegenüberstehenden o.o'-Stellungen zur Azogruppe zwei komplexbildende Gruppierungen, wie —OH, —NH₂, —COOH.

TV Nachchromierungsfarbstoffe

Durch Kupplungen diazotierter Aminosalicylsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure und 6-Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure mit α -Naphthol, 1.5-Dihydroxynaphthalin, 1.4- oder 1.5-Naphtholsulfonsäure.

Beispiele

Eriochromschwarz T, Diamantschwarz PV, Diamantchromgelb A und R.

Metachromfarbstoffe

Durch Kupplung von halogen- oder nitrosubstituierten o-Aminophenolen mit Pyrazolonen, Naphtholsulfonsäuren, Chlor-m-phenylendiamin, Acetaminophenol.

Beispiele

Metachrombrillantblau BL, Metachrombraun BL.

Metallkomplexfarbstoffe

1. Durch Kupplung von diazotierten o-Aminophenolen (Amino-nitro-phenylsulfonsäuren, Aminonaphtholsulfonsäuren) mit Acetessigsäureanilid, Pyrazolonen, Naphtholen, Naphthylaminsulfonsäuren und Behandlung des Azofarbstoffes mit Chrom(III)-formiat bei 105 bis 125 °C.

Beispiele

Palatinechtfarbstoffe, Neolanfarbstoffe, Ultralanfarbstoffe.

2. Durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit aromatischen Aminen oder Phenolen (wobei die Reaktionskomponenten an Stelle der Sulfogruppen Sulfonamid-, Sulfonmethyl-, N-Alkyl-sulfonamid-Gruppen tragen) und Chromierung wie unter 1.

Beispiele

Irgalan-, Isolan-, Violanecht-, Ortolan-, Cibalan-, Wofalanfarbstoffe.

- Vw** *Chromierungsfarbstoffe für Wolle*: Die Chromierung erfolgt nach der Faseranfärbung (**Nachchromierungsfarbstoffe**), während der Faseranfärbung (**Metachromfarbstoffe**) und vor der Faseranfärbung (**Metallkomplexfarbstoffe**; sie ziehen in stark saurem, *Palatinechttypen*, oder neutralem Medium, *Wofalantypen*, auf); große Bedeutung für echte, leuchtende Färbungen.

Substantive Polyazofarbstoffe für Cellulosefasern

- St** Azofarbstoffe mit gestrecktem Bau, 8 bis 9 konjugierten Doppelbindungen und 2 (Disazofarbstoffe), 3 (Trisazofarbstoffe) oder 4 (Tetrakisazofarbstoffe) Azogruppierungen.

TV **Disazofarbstoffe**

1. Durch Kupplung von zweifach diazotierten aromatischen Diaminen mit Amino- und Oxy-naphthalinsulfonsäuren:

Beispiele

Dianisidin (→) 2 mol H-Säure: Diaminreinblau FF;

Dianisidin (→) 2 mol Chicago-Säure SS: Chicagoblau 6B;

4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (→) 2 mol Äthylphenol: Chrysophenin G, Coto-langelb G;

H-Säure (←) Benzidin (→) γ -Säure: Sambesidunkelblau BH.

2. Durch Kupplung des Harnstoffes der I-Säure mit zwei Diazoniumsalzmolekülen:

Beispiel

Anilin (→) Harnstoff der I-Säure (←) Acet-p-phenylendiamin: Columbiaechtscharlach 4BS.

Trisazo- und Tetrakisazofarbstoffe

Durch wiederholtes Diazotieren und Kuppeln.

Beispiele

m-Phenylendiamin (←) γ -Säure (←) Diaminodiphenylaminsulfonsäure (→) γ -Säure (→) m-Phenylendiamin: Cotonerol A;

Anilin-2,6-disulfonsäure (→) α -Naphthylamin (→) 2-Äthoxy-CLEVE-Säure-6 (→) Phenyl-I-Säure: Siriuslichtblau 6G.

Polyazo-Kondensationsfarbstoffe

Durch kondensative Verknüpfung von Aminoazoverbindungen mit Dinitrostilbensulfonsäure, Phosgen, Cyanurchlorid.

Beispiele

Solamin-, Solaminlicht-, Chlorantin-, Chlorantinlichtfarbstoffe.

- Vw** Saure substantive Farbstoffe, die im neutralen oder alkalischen Medium aufziehen und für Baumwolle, Viskosefasern und Zellwolle große Bedeutung haben.

Substantive Kupferazofarbstoffe

St Sie enthalten in den gegenüberliegenden o.o'-Stellungen zur Azogruppe zwei komplexbildende Gruppen, wie $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$.

TV Entsprechend den substantiven Polyazofarbstoffen werden sie durch geeignete Komponentenwahl und anschließende Behandlung mit Kupfersalzen oder aus o-Oxyazofarbstoffen mit H_2O_2 und Kupferacetat (Einführung der zweiten Oxygruppe unter gleichzeitiger Komplexbildung) hergestellt.

Beispiele

Benzocupurol-, Cuproxon-, Cuprantin-, Cuprefixfarbstoffe.

Vw Metallkomplexfarbstoffe für Cellulosefasern und Baumwolle; steigende Bedeutung.

Substantive Diazotierungsfarbstoffe

St Farbstoffe mit diazotierbaren Aminogruppen.

TV Bei geeigneter Komponentenwahl durch Diazotierung und Kupplung.

Beispiele

Diazolichtgelb 2 GLL und GG, Diazobraun 3 R, Sambesiro 4 B, Sambesischwarz V und D.

Vw Substantive Cellulose- und Baumwollfarbstoffe, die nach dem Aufziehen auf der Faser erneut diazotiert und unter Farbvertiefung mit einem Phenol oder Amin gekoppelt werden; steigende Bedeutung wegen ihrer erhöhten Naßechtheit.

Naphthol-AS-Farbstoffe

Der Farbstoff entsteht auf der Faser, indem diese mit einem substantiv ziehenden Phenolderivat (Naphthol-AS-Komponente) grundiert und anschließend mit einem Diazoniumsalz (Farbbase) entwickelt wird.

TV *Grundierungskomponenten*

Naphthol AS: 2.3-Hydroxynaphthoesäureamid, -anilid, -naphthylamid;

Naphthol AS – BT: Hydroxy-diphenylenoxid-carbonsäurearylide;

Naphthol AS – LB: Hydroxy-carbazol-carbonsäurearylide;

Naphthol AS – G, -LG, -L3 G, -L4 G: Acetessigesterarylide;

Naphthol AS – GR: Hydroxy-anthracen-carbonsäurearylide.

Farbbasen

Echtblaubase BB: 1-Amino-4-benzoylamino-2.5-diäthoxy-benzol,

Echtblaubase B: Dianisidin,

Echtgelbbase GC: 2-Chloranilinhydrochlorid.

Es werden auch die diazotierten und stabilisierten Farbbasen (als ZnCl_2 -Doppelsalze oder fluor-, borwasserstoffsäure Salze) verwendet.

Gemische von Naphthol-AS-Komponenten und stabilisierter Farbbase führen zu Rapid-echt-, Rapidogen-, Rapidazol-Farbstoffen (Entwicklung durch Säurezusatz oder Dämpfen).

Vw Entwicklungsfarbstoffe für Cellulose-, Baumwoll- und z. T. Polyamidfasern; sehr große Bedeutung.

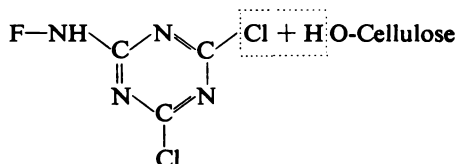
Reaktivfarbstoffe

St Der Farbstoff hat eine reaktive Gruppierung, die chemisch mit den OH-Gruppen der Cellulosefasern oder den NH_2 -Gruppen von Wolle und Seide zu echten Bindungen reagiert.

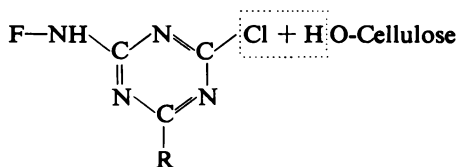
Th

Reaktionsprinzipien (F = Farbstoff)

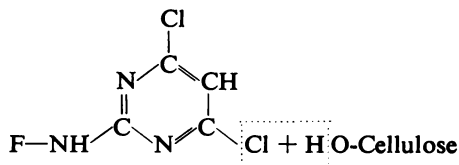
Cibacrone, Procione:



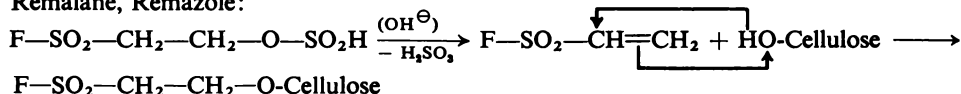
Cibalane:



Drimarene, Reaktone:



Remalane, Remazole:

**Synthesefaserfarbstoffe****Farbstoffe für Acetatfasern**

1. **Wasserunlösliche Dispersionsfarbstoffe** auf Azofarbstoffbasis, die sich in Acetylcellulose, bedingt durch die Oxyalkylreste, lösen.

Beispiele

Celliton-, Cellitonechtfarbstoffe;

p-N-Äthyl-N-oxyäthylamino-p'-nitro-azobenzol (Cellitonätzscharlach B).

2. **Wasserlösliche Azofarbstoffe**, die Nitrogruppen, sekundäre bzw. tertiäre Aminogruppen und eine Sulfogruppe enthalten.

Beispiele

Cellit-, Cellitecht-, Solacet-Farbstoffe.

Farbstoffe für Polyamidfasern

Acetatfaserfarbstoffe oder bestimmte Chromkomplexfarbstoffe.

Farbstoffe für Polyesterfasern

Wasserunlösliche Dispersionsazofarbstoffe, die mit Hilfe von „Carriern“ (Terephthalsäuredimethylester, Dichlorbenzole, o-Phenylphenol, Methylsalicylsäureester) an der Faseroberfläche angereichert oder durch kurze thermische Behandlung (190 bis 210 °C) zum Eindiffundieren gebracht werden (Thermosolprozeß).

Farbstoffe für Polyacrylnitrilfasern

Basische Farbstoffe der Polymethin-, Azo- oder Anthrachinonpalette.

Beispiele

Astrazonfarbstoffe,

1-Amino-4-p-dimethylamino-methylphenylamin-anthrachinon: Astrazonblau 3RL.

4.6.6. Synthetische Wasch- und Textilhilfsmittel**| Anionaktive kapillaraktive Verbindungen**

Alkaliseifen

$R-COONa(K)$

$R = \text{Fettsäurealkylrest } (C_{10} \text{ bis } C_{18})$

TV Durch Verseifung von Fetten und Ölen, / TCh 4.2.5.2.

Vw 1. Wasch- und Reinigungsmittel

Kernseifen sind reine Natriumseifen aus Rindertalg, Hammeltalg, Schweineschmalz, Knochenfett, Palm-, Oliven-, Erdnußöl. Sie dienen zur Erzeugung von Toiletten-, Schwimm-, medizinischen Seifen und Seifenpulver.

Leimseifen sind mit Glycerin, unverseiftem Fett sowie Alkali verunreinigte Natriumseifen aus Palmkern- und Kokosöl. Sie dienen zur Herstellung billiger Seifensorten (z. B. Transparentseifen).

Schmierseifen sind mit Glycerin, unverseiftem Fett sowie Alkali verunreinigte Kaliumseifen aus Tranen, Rüböl, Leinöl, Baumwollsaatöl, Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl und Mohnöl. Sie dienen zur Erzeugung flüssiger bis halbfester Seifen.

Eigenschaften der Seifen: mittlere Wasserlöslichkeit, gutes Netz- und Emulgiervermögen, ungenügende Wasserhärte- und Säurebeständigkeit, alkalische Reaktion, gute biologische Abbaubarkeit.

2. Glättende Zusätze werden in Schlicht- und Appreturmassen eingesetzt.

Fettsäurekondensationsprodukte

Etg Fettsäure-oxyäthansulfonsäureester: $R-CO-O-CH_2-CH_2-SO_3Na$

Fettsäure-N-methyltauride: $R-CO-N(CH_3)-CH_2-CH_2-SO_3Na$

Fettsäureamidocarbonsäuren: $R-CO-NH-CHR_1-CONH-(CH_2-CONH-)_n-CH_2-COONa$

R = Fettsäurealkylreste
 R_1, R_2, R_3 = Eiweißreste

TV Durch Kondensation von Fettsäurechloriden (aus Fettsäuren und PCl_3) mit Oxyäthansulfonsäure, N-Methyltaurin und Eiweißhydrolysaten.

Vw *Wasch- und Reinigungsmittel*

Fettsäure-oxyäthansulfonsäureester: Igepon A, Hostapon A, Luwipon A;
 Fettsäure-N-methyltaurin: Igepon T, Hostapon T, Luwipon T;
 Fettsäureamidocarbonsäuren: Lamepon A, Olipon.

Ausgezeichnetes Waschvermögen von textilschonendem Charakter (für Wolle, Seide), völlige Härtebeständigkeit, gute biologische Abbaubarkeit; geeignet für Feinwasch- und Haarwaschmittel.

Fettsäureglycerinsulfate
 $\text{RCOOCH}_2\text{—CH}_2\text{OOCR—CH}_2\text{—O—SO}_3\text{Na}$
 R = Fettsäurealkylrest

TV Durch Veresterung von Fettsäuremono- oder -diglyceriden mit chlorsulfonsaurem Natrium.

Vw Wasch- und Reinigungsmittel (z. B. Vel): Gutes Waschvermögen, nicht kochfest, gute biologische Abbaubarkeit.

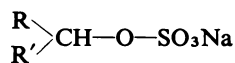
Fettalkoholsulfate (primäre Alkylsulfate)
 $\text{R—O—SO}_3\text{Na}$
 R = Fettsäurealkylrest (C_{12} bis C_{18})

TV Fettalkohole ($\nearrow$ TCh 432) verestert man mit **überschüssiger Schwefelsäure** (Gleichgewichtsreaktion, bei der ein gewisser Teil Fettalkohol unverestert im Waschrohstoff bleibt) oder mit **Chlorsulfonsäure** (vollständige Veresterung).

Ungesättigte Alkohole werden zur Vermeidung von Additionsreaktionen mit chlorsulfonsaurem Natrium, Amidosulfonsäuren oder Komplexen wie $\text{SO}_3 \cdot \text{Pyridin}$ verestert.

Vw Wasch- und Reinigungsmittel (Fewa, Gardinol, Texapon, Onalkali, Cyclanon): ausgezeichnet durch hohe Wasserlöslichkeit, neutrale Reaktion, hohe Waschkraft, gute Wasserhärtebeständigkeit, ungenügende Kochfestigkeit, geringes Schmutztragevermögen (Vergrauungseffekte), ausreichende biologische Abbaubarkeit; geeignet für Fein- und Haarwaschmittel.

Sekundäre Alkylsulfate

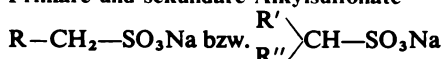


R, R' = verschieden lange Alkylreste

TV Durch Addition von Schwefelsäure an höhere Olefine.

Vw Wasch- und Reinigungsmittel: qualitativ etwas schlechter als die Fettalkoholsulfate, sehr gute Netz Wirkung.

Primäre und sekundäre Alkylsulfonate



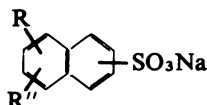
R, R', R'' = unterschiedlich lange Alkylreste

R = R' + R'' = C₁₂ bis C₁₈

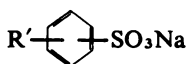
TV Durch Verseifung mit Natronlauge aus Alkylsulfochloriden (Mersole, / TCh 430) und durch Sulfoxydation von Paraffinen (/ TCh 431).

- Vw**
1. Wasch- und Reinigungsmittel (Mersolat H, D, 30), geeignet für Fein- und Grobwaschmittel, nicht zur Körperpflege; ausgezeichnet durch gute Wasserlöslichkeit, Kochfestigkeit, ausreichende Wasserhärtebeständigkeit, neutrale Reaktion, ausreichende biologische Abbaubarkeit und stark entfettende Wirkung;
 2. Emulgiermittel für Textilhilfsstoffe, Bohrröle, Emulsionspolymerisationen.

Alkylarylsulfonate



Dialkyl-naphthalinsulfonate



Alkylbenzolsulfonate

R, R'' = kürzere Alkylreste, C₃ bis C₆

R' = langkettiger Alkylrest, C₈ bis C₁₂

- TV**
1. Durch Alkylierung von Benzol mit höheren α -Olefinen (Tetrapropylen, / TCh 415; Triisobutyl, / TCh 424) in Gegenwart von Lewis-Säuren und anschließende Sulfierung;
 2. durch Alkylierung von Benzol mit höheren Chloralkanen (aus der Chlorierung von C₁₂ bis C₁₄-Paraffinen) in Gegenwart von AlCl₃ und anschließende Sulfierung;
 3. durch Alkylierung von Naphthalin mit Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure bei gleichzeitiger Sulfierung.

- Vw**
1. Dialkyl-naphthalinsulfonate (Nekale, Bevekale, z. B. Nekal BX – Diisobutyl-naphthalinsulfonat) sind hervorragende Netz-, Dispergier- und Schaummittel für zahlreiche Textilhilfsstoffe. Ihre Waschkraft ist gering.
 2. Alkylbenzolsulfonate (Igepal NA, Basopal NA) sind gute Waschmittel (für alle Waschmitteltypen geeignet) und ausgezeichnet durch Wasserlöslichkeit, Kochfestigkeit, ausreichende Wasserhärtebeständigkeit, neutrale Reaktion, schlechte biologische Abbaubarkeit.

Alkylsulfaminosäuren

Etg Alkylsulfaminoessigsäuren: R—SO₂NH—CH₂—COONa

Alkylsulfaminocarbonsäuren:



R = C₁₂ bis C₁₈

R₁, R₂, R₃ = Eiweißreste-

TV Durch Umsetzung von Alkylsulfochloriden (Mersol, / TCh 415) mit Aminoessigsäure oder Eiweißabbauprodukten.

- Vw** 1. Wasch- und Reinigungsmittel (z. B. Lamepon 4B) von großer Waschkraft, völliger Härtebeständigkeit, neutraler Reaktion, ausreichender biologischer Abbaubarkeit;
2. Emulgatoren (Alkylsulfaminoessigsäuren – Emulphor *STH*).

| Kationaktive kapillaraktive Verbindungen

Tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze

Etg Fettsäure-diäthylamino-äthylamidhydrochlorid:



Tetraalkylammoniumbromide: $\left[\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \right] \text{Br}^-$

Alkylpyridiniumchloride: $\left[\text{R}-\text{N}^+ \right] \text{Cl}^-$

R = C₁₀ bis C₁₈

TV Aus Fettsäurechloriden und N,N-Diäthylamidäthan (Fettsäure-diäthylamino-äthylamidhydrochloride) oder aus kurzkettigen tertiären Aminen bzw. Pyridin und langkettigen Alkylhalogeniden.

Vw Fettsäure-diäthylamino-äthylamidhydrochloride (Sapamine), Tetraalkylammoniumbromide (Hydramon, Quartolit) und Alkylpyridiniumchloride (Repellat, Zephirol) zeigen kein Waschvermögen und dienen als Textilhilfsmittel, z. B. bei Färbeprozessen.

| Nichtionogene kapillaraktive Verbindungen

Oxäthylierungsprodukte

Etg Fettsäurepolyglykolester: $\text{RCOO}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n-\text{H}$

Fettalkoholpolyglykoläther: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n-\text{H}$

Alkylphenolpolyglykoläther: $\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n-\text{H}$

R = C₁₂ bis C₁₈

R' = C₃ bis C₁₂

n = 4 bis 20

TV Aus Fettsäuren, Fettalkoholen oder Alkylphenolen sowie Äthylenoxid unter Stickstoffatmosphäre in Gegenwart saurer Katalysatoren und Druck.

Vw Fettsäurepolyglykolester (Emulphor A, Soromin SG, Seral S),
Fettalkoholpolyglykoläther (Emulphor O, Nekanil O, Peregall O),
Alkylphenolpolyglykoläther (Igepal C, Hostapal C, Peral, Sapal)

mit n = 4 bis 6 dienen als flüssige Netz- und Waschmittel von guter Waschkraft in saurer und alkalischer Flotte, von guter Wasserhärtebeständigkeit, geringer Schaumkraft, mit der Temperatur fallender Wasserlöslichkeit und schlechter biologischer Abbaubarkeit. Höhere Äthoxylierungsgrade liefern Emulgiermittel.

| Kapillarinaktive Verbindungen

Vw **Natürliche wasserlösliche Kolloide** (Gelatine, Alginsäuren, Stärke, Pflanzenschleime) und **halb- oder vollsynthetische wasserlösliche makromolekulare Verbindungen** (Polyacrylsäureamide, Polyvinylalkohol, Celluloseäther) werden bei Textil- und Faserverarbeitung, als Verdickungsmittel (für Farbdruck), als faserverklebende Mittel (Schlichten) und als Versteifungsmittel benötigt.

Polykondensatvorstufen (Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze) dienen zur Knitterfestmachung von Textilien.

Hydrophobierung von Geweben wird mit Aluminiumseifen, Äthylenharnstoffen, Alkoxy-methylpyridiniumsalzen und Siliconharzen erreicht.

Optische Aufheller (z. B. Blankophor B: Di-(1-phenylamino-3-oxotriazinylamino)-stilbendisulfonsäure) absorbieren UV-Licht und emittieren dafür blaues Licht, das den Gelbstich des Gewebes zu Weiß kompensiert.

4.6.7. Volsynthetische makromolekulare Verbindungen

TV Polymerisationsverfahren

Grundsätzlich werden die Bildungsreaktionen für makromolekulare Verbindungen als **Polymerisationen**, die Ausgangsstoffe als **Monomere** und die Endprodukte als **Polymere** bezeichnet.

Homogene Massepolymerisation (V_1)

Polymerisation, die ohne inerte Verdünnungsmittel in kondensierter oder gasförmiger reiner Monomerphase abläuft.

Massefällungspolymerisation (V_2)

Massepolymerisation, wobei das Polymere aus dem restlichen Monomeren ausfällt.

Homogene Lösungspolymerisation (V_3)

Polymerisation, die in einem Lösungsmittel abläuft.

Lösungsfällungspolymerisation (V_4)

Lösungspolymerisation, wobei das Polymere aus dem Lösungsmittel ausfällt.

Emulsionspolymerisation (V_5)

Polymerisation, wobei das Monomere in Wasser unter Emulgatorzusatz zu einer Emulsion verteilt und zu einer Polymeremulsion (Latex) polymerisiert wird.

Suspensionspolymerisation (V_6)

Polymerisation, wobei das Monomere in Wasser unter Dispergatorzusatz zu Tropfen dispergiert und perlartigen Polymerteilchen polymerisiert wird (Perlpolymerisation).

Die Polymerisationen können als

Wärmepolymerisationen (WV): 40 bis 100 °C,

Kaltpolymerisationen (KV): 0 bis 5 °C,

Tieftemperaturpolymerisationen (TV): unter -5 °C

ablaufen.

In der Regel werden bestimmte Produktparameter (Molmasse, Kristallinitätsgrad) durch Temperatursenkung erhöht.

Bildungsmechanismus

Es gibt zwei Grundtypen. Jeder Grundtyp kann als Additionsreaktion (Öffnung von Doppelbindungen oder Ringen) oder als Kondensationsreaktion (Abspaltung niedermolekularer Bestandteile) ablaufen.

Kettenpolymerisation

Die Monomermoleküle wachsen zeitlich nacheinander als Einzelindividuen zu einem Polymermolekül aneinander an.

Arten der Kettenpolymerisation:

Radikalische Additions-Kettenpolymerisation (M_1)

Voraussetzung: radikalbildende Initiatoren,

anionische Additions-Kettenpolymerisation (M_2)

Voraussetzung: basische Initiatoren,

kationische Additions-Kettenpolymerisation (M_3)

Voraussetzung: saure Initiatoren,

koordinative Additions-Kettenpolymerisation (M_4)

Voraussetzung: komplex-koordinative Initiatoren.

Stufenpolymerisation

Die Monomeren vereinigen sich zunächst zu Dimeren, die sich in der nächsten Stufe zu Tetrameren zusammenlagern, die ihrerseits dann Octamere formieren usw.

Arten der Stufenpolymerisation:

Mehrzentren-Additions-Stufenpolymerisation (M_5)

Voraussetzung: basische oder saure Katalysatoren,

radikalische Additions-Stufenpolymerisation (M_6)

Voraussetzung: radikalbildende Initiatoren,

S_N - oder S_E -Kondensations-Stufenpolymerisation (M_7)

Voraussetzung: basische oder saure Katalysatoren,

Additions-Eliminierungs-Kondensations-Stufenpolymerisation (M_8)

Voraussetzung: saure Katalysatoren,

Additions-Substitutions-Kondensations-Stufenpolymerisation (M_9)

Voraussetzung: saure oder basische Katalysatoren.

Th | Initiatoren und Katalysatoren**Initiatoren**

Sie starten die Polymerisationsprozesse, wobei Molekülteile von ihnen in die Polymermoleküle über Hauptvalenzbindungen eingebaut werden.

Radikalbildende Initiatoren

Wasserlösliche anorganische Peroxide (I₁): Kaliumperoxydisulfat, H₂O₂;

monomerlösliche organische Peroxide (I₂): Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Cumolhydroperoxid usw.;

monomerlösliche Azoverbindungen (I₃): Azo-*iso*-buttersäuredinitril.

Basische Initiatoren (I₄)

Metallalkyle, Alkalialkoholate, Natriumamid, tertiäre Amine und Phosphine.

Saure Initiatoren (I₅)

MEERWEIN-Säuren aus LEWIS-Säuren und Spuren Wasser, Säure, Alkohol; z. B. H[AlCl₄], H[BF₃OR] usw.

Komplex-koordinative Initiatoren (I₆)

ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren (Al(C₂H₅)₃ + TiCl₄, AlR₂Cl + CoCl₂, Al(C₂H₅)₃ + CrCl₃) oder π -Allylkomplexe und andere Koordinationskomplexe mit einer freien Koordinationsstelle.

Katalysatoren

Sie katalysieren die Polymerisationsprozesse, ohne sich dabei zu verbrauchen.

Saure Katalysatoren (K₁)

Mineralsäuren, p-Toluolsulfonsäure usw.;

basische Katalysatoren (K₂)

Alkalien, Amine usw.

St | Polymerstruktur- und Materialeigenschaften**Co- und Terpolymere**

Diese Polymere werden durch Additions-Kettenpolymerisation erzeugt und enthalten zwei oder drei Monomerarten in der Hauptkette oder auch als angewachsene Seitenäste (Pfropfpolymere, GRAFT-Polymere).

Linearpolymere

Sie bestehen aus langen, nicht miteinander verknüpften Makromolekülketten. Die Kristallisationsneigung ist um so größer, je weniger Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Hauptketten vorliegen. Die Unregelmäßigkeiten werden durch regellos angeordnete Seitenäste (Verzweigungen) und durch die räumliche Anordnung der Kettensubstituenten (Taktizität: regelmäßige räumliche Substituentenanordnung – isotaktischer oder syndiotaktischer Aufbau, unregelmäßige räumliche Substituentenanordnung – ataktischer Aufbau) hervorgerufen und beeinflusst. Linearpolymere sind Thermoplaste, Plastomere (durch Erwärmen verformbare

Polymere). Sie liegen bei Gebrauchstemperatur entweder als spröd-harte Materialien, plastisch-elastische bis zähflüssige Harze oder hart-zähe Stoffe (schlagzähe Produkte, Kombinationen von hart-spröden mit weich-elastischen Phasen) vor.

Vernetzte Polymere

Sie enthalten durch Molekülbrücken dreidimensional-verknüpfte Makromoleküle, die durch Erwärmen nicht mehr in einen verformbaren Zustand gebracht werden können. Sie liegen bei Gebrauchstemperatur bei geringem Vernetzungsgrad als zäh-weiche Produkte (Elastomere) oder bei höherem Vernetzungsgrad als hart-spröde bis hart-zähe Materialien (Duromere) vor.

Das mechanische Verhalten und damit die Einsatzmöglichkeiten hängen von Bau und Struktur der Makromoleküle ab, die durch Variation der Herstellungsparameter bei ein und demselben Monomeren in gewünschter Weise beeinflusst werden können.

Tabelle 4.93. Wichtige Polymere und Variation ihres Eigenschaftsbildes

Polymeres	Herstellungsverfahren	Ausgangsverbindung	Eigenschaften
Niederdruckpolyäthylen	M₄ <i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT: 60 °C</i> <i>RD: drucklos</i>		<i>Molmasse: 1 000 000</i> unverzweigte Linear-moleküle <i>Kristallinität: 85%</i> steifes Material geringerer Flexibilität
Hochdruckpolyäthylen	M₁ <i>Gasphasenverfahren</i> <i>RT: 100...200 °C</i> <i>RD: 1 000...3 000 at</i>		<i>Molmasse: 100 000...200 000</i> gering verzweigte Linear-moleküle <i>Kristallinität: 75%</i> flexibles Material geringer Steife
Polyäthylenwachs	M₁ <i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT: 100...120 °C</i> <i>RD: 300 at</i>		<i>Molmasse: 2 000...5 000</i> kaum verzweigte Linear-moleküle; plastisches, wachsartiges Material
Polyäthylenöl	M₃ <i>Flüssigphasenverfahren</i> <i>RT: 50...100 °C</i> <i>RD: 30...50 at</i>		<i>Molmasse: 400</i> stark verzweigte Moleküle; zähes Öl
Polyurethane, unvernetzt	M₅	Diisocyanate, Diöle	thermoplastisches Material; Spritzguß
Polyurethane, schwach vernetzt	M₅	Diisocyanate und Polyäther oder Polyester mit endständigen OH-Gruppen unter H ₂ O-Zusatz	elastisches Material; als Schaum durch CO ₂ -Abspaltung beim Bildungsprozeß
Polyurethane, stark vernetzt	M₅	Di-, Triisocyanate und Polyester mit endständigen OH-Gruppen	duroplastisches Material

Wichtige hart-spröde bis harte Polymere (mit geringer Zähigkeit)

TV Tabelle 4.94. Wichtige Polymere; hart-spröde bis hart mit geringer Zähigkeit

Polymeres	Herstellungsverfahren	Ausgangs- verbindung	Erwei- chungs- bereich in °C	Eigen- schaften
Polystyrol	M ₁ , WV ₁ , WV ₅ , WV ₆	J ₁ , J ₂	Styrol 100	} spröde- hart
Polyvinylcarbazol	M ₁ , WV ₆	J ₂	Vinylcarbazol 200	
Polymethacrylsäuremethylester	M ₁ , WV ₁ , WV ₆	J ₂	Methacrylsäure- methylester 100	
Polyvinylacetat	M ₁ , WV ₁ , WV ₃ , WV ₅ WV ₆	J ₁ , J ₂	Vinylacetat 40	
Polyvinylcyclohexan	M ₄ , WV ₃	J ₆	Vinylcyclohexan 360...380	
Polyvinylchlorid	M ₁ , WV ₁ , WV ₅ , WV ₆	J ₁ , J ₂	Vinylchlorid 80	} hart mit geringer Zähigkeit
Polyacrylnitril	M ₁ , WV ₃ , WV ₄	J ₁ , J ₂	Acrylnitril > 250 (Z.)	
Polyvinylidenchlorid	M ₁ , WV ₆	J ₂	Vinyliden- chlorid > 170	
Polyvinylalkohol	durch Verseifen		Polyvinyl- acetat > 250	

Vw Chemiefasern: Polyacrylnitril, Polyvinylalkohol;
 Elektroisolation: Polystyrol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylcyclohexan, Polyvinylchlorid;
 organisches Glas: Polymethacrylsäuremethylester;
 Profileile (Rohre, Platten, Dachrinnen): Polyvinylchlorid;
 Bedarfsgegenstände (Kämme, Knöpfe, Griffe, Behälter): Polystyrol, Polyvinylchlorid;
 Anstrichstoffe und Kleber: Polyvinylacetat.

Für dünne Folien und als Konstruktionswerkstoffe sind hart-spröde Polymere wenig geeignet.

Eine Erweiterung ihrer Anwendungsgebiete kann erfolgen:

1. durch Abmischen mit weich-zähen (elastischen) Polymeren (Polymerkombinationen, / Tab. 4.98),
2. durch Copolymerisation mit anderen Monomeren (innere Weichmachung, z. B. Vinylchlorid-Acrylnitril-Copolymere: Faserstoffe; Vinylchlorid-Acrylsäureester-Copolymere: Klarsichtfolien; Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Copolymere: Folien; Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere: Lackrohstoffe),
3. durch Zusatz eines hochsiedenden Lösungsmittels (äußere Weichmachung, z. B. PVC-weich durch Zusatz von Dibutylphthalat zu Polyvinylchlorid: weich-zähes Material für Folien, Bälle, Fußbodenbelag usw.).

Wichtige zähflüssige Polymere

TV Tabelle 4.95. Wichtige Polymere; zähflüssig

Polymeres	Herstellungsverfahren		Ausgangsverbindung	Eigenschaften
Niedrigmolekulares, stark verzweigtes Polyäthylen	M_3 , WV_3	J_5	Äthylen	} zähflüssig
Niedrigmolekulares, stark verzweigtes Poly-i-butylen	M_3 , WV_3	J_5	i-Buten	
Siliconöl	M_7 , KV_4	K_1	Dialkyldichlor-silane + H_2O	

Vw Schmierölzusätze zur Stockpunktserniedrigung und Verbesserung des Temperatur-Viskositäts-Verhaltens (Polyäthylenöl, Poly-i-butylenöl), Badflüssigkeiten, Imprägnieröle (Siliconöl).

Wichtige zäh-weiche Polymere

TV Tabelle 4.96. Wichtige Polymere; zäh-weich

Polymeres	Herstellungsverfahren		Ausgangsverbindung	Erweichungsbereich in °C
Polyacrylsäuremethylester	M_1 , WV_5 , WV_6	J_1 , J_2	Acrylsäuremethylester	0
Polyacrylsäurebutylester	M_1 , WV_5 , WV_6	J_1 , J_2	Acrylsäurebutylester	—50
Poly-i-butylvinyläther	M_3 , WV_3 , WV_1	J_5	Vinyl-i-butyläther	—60
Höhermolekulares, verzweigtes Poly-i-butylen	M_3 , KV_4	J_5	i-Buten	—60
Äthylen-Propylen-Copolymere	M_4 , WV_3	J_6	Äthylen + Propylen	—40... —60
Äthylen-Vinylacetat-Copolymere	M_1 , WV_1 (Hochdruck)	$J = O_3$	Äthylen + (5...40%) Vinylacetat	—25

Vw Anstriche und Klebstoffe: Polyacrylsäureester, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, Poly-i-butylvinyläther;
 Dichtungsmaterialien, Gefäßauskleidungen: Poly-i-butylen;
 Herstellung schlagzäher Polymerkombinationen, Folien, Kabelummantelungen: Äthylen-Vinylacetat-Copolymere;
 Kabelisolierungen: Äthylen-Propylen-Copolymere, Poly-i-butylen.

Wichtige hart-zähe Polymere (schlagzäh)

TV

Tabelle 4.97. Wichtige Polymere; hart-zäh, schlagzäh

Polymeres	Herstellungsverfahren	Ausgangsverbindung	Erweichungsbereich in °C	Eigenschaften
Polyäthylen	M_1, V_1 (Hochdruck, Gasphase)	$J = O_2$	106	In sich selbst schlagzäh, da sie zwar chemisch identische, jedoch strukturellmäßig verschiedene Phasen enthalten (kristalline hart-spröde Phase + amorphe elastische Phase).
	M_4, V_3, V_4 (Mitteldruck)	$J = \text{Chrom-, Molybdänoxide}$	130	
	M_4, V_4 (drucklos)	J_6		
Isotaktisches Polypropylen	M_4, V_4	J_6	Propylen	
Polyformaldehyd	M_3, M_4, V_4	J_4, J_5	Formaldehyd, Trioxan	
Polytetrafluoräthylen	M_1, V_6	J_1	Tetrafluoräthylen	
Polyamid-6.6	M_6, V_1	-	Adipinsäure + Hexamethylen-diamin	
Polyglykolterephthalat	M_6, V_1	K_1	Terephthalsäure-dimethylester + Äthylenglykol	
Polyamid-6.0	M_6, V_1	-	Caprolactam	
Polycarbonat	M_6, V_1, V_6	-	Diphenylolpropan + Phosgen oder Diphenylcarbonat	

Die Herstellungsverfahren schlagzäher Polymerkombinationen sind aus Tab. 4.98 (TCh 487) ersichtlich.

- Vw** Konstruktionswerkstoffe für Zahnräder, Profileile, Gehäuse, Fensterrahmen, Wandverkleidungen usw.: *ABS*-Harze, Polystyrol-schlagzäh, Polyvinylchlorid-schlagzäh, Polyformaldehyd, Polyamide;
 Chemiefaserstoffe: Polypropylen, Polyamide, Polyglykolterephthalat;
 Folien: Polycarbonate, Hochdruckpolyäthylen, Polyglykolterephthalat;
 schlagzähes organisches Glas: *MBS*-Harze;
 Massenartikel wie Eimer, Wannen, Behälter, Rohre: Polyäthylene;
 chemikalienfeste Dichtungen, Lagerschalen, Pumpenteile: Polytetrafluoräthylen.

Wichtige vulkanisierte Elaste

TV TCh 4.99 (TCh 487).

- Vw** Kraftwagenbereifungen, Gummischuhe, Sohlen, Absätze: 1.4-*cis*-Polybutadien, 1.4-*cis*-Polyisopren, Buna S;
 Transportbänder, technische Gummiartikel: *APT*-Kautschuk, Polychlorbutadien;

Tabelle 4.98. Wichtige schlagzähe Polymerkombinationen

Polymerkombination	Herstellungsverfahren, Ausgangsverbindung	Eigenschaften
Polystyrol – schlagzäh	Styrol wird auf Polybutadien oder Butadien-Acrylnitril- oder Butadien-Styrol-Copolymere aufgepfropft (elastische Phase) und das Pfropfprodukt mit Polystyrol (harte Phase) compoundiert.	Kombination der chemisch unterschiedlichen Phasen „hart-spröde“ mit „elastisch“. Zur Erhöhung der Verträglichkeit kann die elastische Phase mit hart-spröder Phase bepfropft und dann abgemischt werden.
Acrylnitril-Butadien-Styrol-Harze (ABS-Harze)	Acrylnitril und Styrol werden auf Polybutadien, Butadien-Styrol-Copolymere oder Butadien-Acrylnitril-Copolymere aufgepfropft (elastische Phase). Dann erfolgt die Abmischung mit Acrylnitril-Styrol-Copolymeren (harte Phase).	
Methacrylat-Butadien-Styrol-Harze (MBS-Harze)	Methacrylsäureester wird auf Butadien-Styrol-Copolymere aufgepfropft (elastische Phase). Dann erfolgt die Abmischung mit Methacrylsäureester (harte Komponente).	
Polyvinylchlorid – schlagzäh	1. Vinylchlorid wird auf Äthylen-Vinylacetat-Copolymere aufgepfropft (elastische Phase). Dann erfolgt die Abmischung mit PVC (harte Phase). 2. Direkte Compoundierung von PVC mit Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren oder mit chloriertem Polyäthylen.	

Tabelle 4.99. Wichtige Polymere, vulkanisierte Elaste

Polymeres	Herstellungsverfahren		Ausgangsverbindung	Vulkanisation mit
1.4- <i>cis</i> -Polybutadien	M ₄ , WV ₃	J ₆	Butadien	Schwefel
1.4- <i>cis</i> -Polyisopren	M ₄ , WV ₃	J ₆	Isopren	Schwefel
Butadien-Styrol-Copolymere (Buna-S)	M ₁ , WV ₆ , KV ₆	J ₁	Butadien + 20...40% Styrol	Schwefel
Butadien-Acrylnitril-Copolymere (Buna-N)	M ₁ , WV ₆	J ₁	Butadien + 28...40% Acrylnitril	Schwefel
Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymere (APT-Kautschuk)	M ₄ , WV ₃	J ₆	Äthylen + Propylen + einige Prozent cyclisches Dien (Äthylidennorbornen)	Schwefel
Sulfochloriertes Polyäthylen	Sulfochlorierung von Polyäthylen in Suspension mit Cl ₂ + SO ₂			Metalloxiden oder Diaminen
Polychlorbutadien	M ₁ , WV ₆	J ₁	Chlorbutadien	Metalloxiden
Butylkautschuk (i-Butylen-Dien-Copolymere)	M ₃ , KV ₃	J ₃	i-Buten + 2...4% Isopren oder Butadien	Schwefel
Polyäthylensulfid	M ₇ aus N ₂ S ₄ und 1.2-Dichloräthan oder β,β'-Dichloräthyläther			—

treibstoffeste Schläuche, Dichtungen, Apparateauskleidungen: Buna N, Polyäthylensulfid;
 gasundurchlässige Artikel: Butylkautschuk;
 Kabelmassen, Isoliermassen: sulfochloriertes Polyäthylen, Polychlorbutadien;
 Gewebeimprägnierungen: Buna S.

Wichtige hochvernetzte Duroplaste

TV Tabelle 4.100. Wichtige Polymere, hochvernetzte Duroplaste

Polymeres	Herstellungsverfahren	Ausgangsverbindung
Phenoplaste	M_9, K_1 (oder K_2) V_3, V_1 mehrere Stufen	Phenole } + Formaldehyd Kresole }
Aminoplaste	M_9, K_1 (oder K_2) V_3, V_1 mehrere Stufen	Harnstoff, Melamin, Dicyandiamid + Formaldehyd
Vernetzte Polyester	M_8, J_3, V_1 radikalische Polymerisation	lineare Polyester mit C=C-Doppel- bindungen + Styrol
Epoxidharze	M_7, K_3, V_3, V_1 mehrere Stufen	Diphenylolpropan + Epichlorhydrin

Vw Anstrich- und Klebstoffe: Phenoplaste, Aminoplaste, Epoxidharze im noch nicht durchvernetzten Zustand;

Wandverkleidungen, Karosserieteile, Möbelbeläge: Phenoplaste und Aminoplaste, die mit Füllstoffen (Holzmehl, Papier- und Gewebefasern usw.) gemischt ausgehärtet wurden;

Bauelemente, Fahrzeugteile, Boote, Wellplatten: Polyester, mit Glasfasern verstärkt.

Quellenverzeichnis

- [ABC 1] Brockhaus ABC Chemie in zwei Bänden, Band 1 A–K. Leipzig: VEB F. A. Brockhaus Verlag 1965
- [ABC 2] Brockhaus ABC Chemie in zwei Bänden, Band 2 L–Z. Leipzig: VEB F. A. Brockhaus Verlag 1965
- [Am] Anorganikum, Lehr- und Praktikumsbuch der organischen Chemie mit einer Einführung in die physikalische Chemie, von einem Autorenkollektiv. 2. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1968
- [B] BEYER, H.: Lehrbuch der organischen Chemie. 15./16. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1968
- [Be] BECKER, H.: Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. 2. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965
- [Br] BRDÍČKA, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. 8. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1969
- [Ch] CHRISTEN, H. R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Frankfurt am Main: Verlag Sauerländer Aarau – Salle Verlag 1968
- [CW] COTTON, F. A., u. G. WILKINSON: Anorganische Chemie. 2. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1968
- [G] GOULD, E. S.: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1964
- [H] HENGLEIN, F. A.: Grundriß der chemischen Technik. 11. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1963
- [HW] HOLLEMAN, A. F., u. E. WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 57./70. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1964
- [JB] JANDER, G., u. E. BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 8. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1969
- [Mü] MÜLLER, G.-O.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. 10. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1968
- [MW] MATTHES, F., u. G. WEHNER: Anorganisch-technische Verfahren. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1964
- [Om] Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum, von einem Autorenkollektiv. 8. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1968
- [OR] OST, H., u. B. RASSOW: Lehrbuch der chemischen Technologie. 27. Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth-Verlag 1965
- [P 1] PAULING, L.: Chemie, eine Einführung. 6. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1965
- [P 2] PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung. 3. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1968
- [R 1] REMY, H.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Band 1. 13. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1970
- [R 2] REMY, H.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Band 2. 11. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1961
- [Ri] RIECHE, A.: Grundriß der technischen organischen Chemie. 3. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1965
- [St] STAAB, H. A.: Einführung in die theoretische organische Chemie. 4. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1966
- [T] TRZEBIATOWSKI, W.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1969
- [VM] VAUCK, W. R. A., u. H. A. MÜLLER: Grundoperationen der chemischen Verfahrenstechnik. 3. Aufl. Dresden und Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff 1969
- [WNG] WESTERMANN, K., K.-H. NÄSER u. K.-H. GRUHL: Anorganische Chemie. 7. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1969

Sachwörter- und Namenverzeichnis

A

- Abkalken 331
 Abschirmfeldnäherung 40
 Abschmelzen 342
 ABS-Harze 486
 Absorbentien 202
 Absorption 58, 200
 Absorptionskälteanlagen 213
 Acetaldehyd 385, 387, 414
 Acetaldol 388
 Acetanilid 451
 Acetatverfahren 312
 Acetessigester 388
 Aceton 387, 390, 418
 Acetophenon 407, 420
 p-Acetylaminobenzaldehyd-
 -thiosemicarbazone 452
 p-Acetylaminobenzolsulfo-
 chlorid 451
 Acetylen 383
 -, Oligomerisierung von 401
 p-Acetylphenetidin 454
 Acetylsalicylsäure 454
 Acetylsalicylsäureamid 454
 Acidität 113, 144
 Acridinfarbstoffe 469
 Acrolein 397, 418, 419
 Acrylnitril 381, 390, 394, 417,
 418
 Acrylsäure 394, 395
 Acrylsäureamid 394, 395
 Acrylsäureester 373, 390, 395
 Acylierung 347
 C-Acylierung 347
 N-Acylierung 350
 O-Acylierungen 348
 Additionsreaktion 133
 Adipinsäure 377, 398, 399
 Adipinsäuredinitril 399
 Adrenalin 455
 Adsorbat 104
 -, Adsorbens 104
 Adsorption 104, 201
 Adsorptionsisobare 104
 Adsorptionsisostere 104
 Adsorptionsisotherme 104
 Aerozyklon 189
 Ähnlichkeitsbeziehungen 220,
 221
 Äquipartitionsprinzip 74
 Äquivalentleitfähigkeit 139
 Äquivalenzgesetz, photo-
 chemisches 136
 Äthan, Gewinnung 413
 -, Synthesen mit 414
 Äthanol 387, 414
 Äthanolamin 412
 p-Äthoxyphenylharnstoff 458
 Äthylbenzol 407
 Äthylchlorid 388, 405, 414
 Äthylen 388, 391, 414
 -, autothermische Spaltung 414
 -, Gewinnung 402
 -, thermische Dehydrierung 414
 Äthylenchlorid 408
 Äthylenchlorhydrin 408
 Äthylencyanhydrin 412
 Äthylendiamin 406
 Äthylendiamintetraessigsäure
 406
 Äthylenglykol 410
 Äthylenglykolmonoäther 411
 Äthylenglykolmonoester 411
 Äthylenhydratisierung 406
 -, indirekte 407
 Äthylenimin 412
 Äthylenoxid 408
 Äthylen-Propylen-Copolymere
 485
 Äthylen-Vinylacetat-Copoly-
 mere 485
 2-Äthylhexanol 420
 Äthylidendiäacetat 391
 Äthinylierung mit Acetylen 396
 Affinität 108
 Akaricide 464
 Akkumulator 158
 Aktinometrie 136
 aktivierter Komplex 125
 Reaktion 123, 124, 125
 - der Viskosität 88
 Aktivierungsentropie 127
 Aktivität, mittlere 146, 153, 154
 Aktivitätskoeffizient 96, 145
 -, mittlerer 146
 Aktivkohle 202
 Aldehyde 378
 Aldrin 462
 Alkylarylsulfonate 405, 417,
 478
 Alkylbenzol 405
 Alkylbenzolsulfonate 478
 Alkylierung 351
 C-Alkylierung 352
 N-Alkylierung 352
 O-Alkylierung 353
 Alkyl-naphthalin 405
 Alkyl-naphthalinsulfonate 370
 Alkylphenol 405, 436
 Alkylphenolpolyglykoläther
 405, 436, 479
 Alkylsulfamidoessigsäure 430
 Alkylsulfaminocarbonsäuren
 478
 Alkylsulfaminoessigsäuren 478
 Alkylsulfaminosäuren 478
 Alkylsulfate 477
 Alkylsulfochloride, höhere 430
 Alkylsulfonamide 430
 Alkylsulfonate 370, 430, 478
 -, primäre 478
 -, sekundäre 478
 Alkylsulfonsäureamide 370
 Alkylsulfonsäuren 431
 Alkylsulfonsäurephenylester
 370, 430
 Allotropie 92
 Allylalkohol 397, 418
 Allylamin 418
 Allylchlorid 417
 Aludrin 455
 Aluminium 279
 Aluminiumtriäthyl 413
 Amalgamelektrode 156
 Amalgamverfahren 241
 Ameisensäure 377
 Ameisensäuremethylester 377
 Aminierung 339ff.
 β-Aminoäthylsulfat 412
 2-Aminoanthrachinon 445
 o-Aminobenzoesäure 444
 p-Aminobenzoesäure 444
 p-Aminobenzoesäureäthylester
 455
 p-Aminobenzoesäureester 455
 p-Aminobenzolsulfonamide 451
 2-Aminobutanol-(1) 422
 3-Amino-4-hydroxy-phenyl-
 arsonsäure 452
 m-Aminophenol 440
 o-Aminophenol 436
 p-Aminophenol 436, 441
 p-Aminophenylstibonsäure 453
 Aminoplaste 488
 2-Aminopyrimidin 398
 p-Aminosalicylsäure (P.A.S.)
 440, 452
 Ammoniak 241
 Ammoniakverbrennung 230
 Ammonite 460
 Ammoniumsalze 248
 Ammonsalpetersprengstoffe 460
 amorph 89
 Amperometrie 163
 Ampholyte 113
 Amylacetat 386
 Anästhesin 455
 ANDRUSSOW-Verfahren 380
 Anfangsgeschwindigkeit,
 Methode der 120
 anharmonischer Oszillator 61
 Anilin 437, 440
 Anion 47, 138

- anionaktive kapillaraktive Verbindungen 476
 Anisotropie der Polarisierbarkeit 56
 Anthracen 450
 –, Synthesen mit 450
 Anthrachinon 450
 Anthrachinonbeizenfarbstoffe 470
 Anthrachinon-1.5-disulfonsäure 451
 Anthrachinon-1.8-disulfonsäure 451, 456
 Anthrachinonküpenfarbstoffe 470
 Anthrachinon-1-sulfonsäure 451
 Anthrachinon-2-sulfonsäure 451
 Anthranilsäure 444, 445
 Antibiotika 452
 antibonding orbital 52
 Antineutrino 26
 Antineutron 26
 Antiproton 26
 Antipyrin 454
antistokessche Linien 63
 Antiteilchen 25
APT-Kautschuk 486
 ARRHENIUS 112
 ARRHENIUSsche Gleichung 123
 Aspirin 454
 Assimilation 137
 Assoziationskolloide 165
 Asymmetrieeffekt 148
 Atebrin 453
 Atombindung 49
 Atomgitter 91
 Atomkern 27
 Atompolarisation 55
 Atophan 454
 Atrazin 467
 Aureomycin 452
 Ausdehnungskoeffizient, thermischer 77
 Aussalzen 331
 Austauschintegral 50
 Autokatalyse 130
 Autoprotolyse 113
 AVOGADRO, Gesetz von 77
 Azo-Chromierungsfarbstoffe 472
 azeotrope Punkte 97
 – Gemische 99
- B**
 Backprozeß 332
 Bahndrehimpuls des Elektrons 38
 – von Mehrelektronensystemen 42
 –, resultierender 42
 bahnmagnetisches Moment 45
- BALMER-Gleichung 34
 BALMER-Serie 35
 Barbitursäurederivate 453
 Basizität 113, 144
 BÉCHAMP, Methode von 440
 Benedorm 454
 Benzalchlorid 442
 Benzaldehyd 442
 Benzanthron 451
 Benzidin 441
 Benzin 307, 370
 Benzoessäure 443
 Benzol-m-disulfonsäure 439
 Benzolsulfonsäure 439
 Benzotrichlorid 443
 Benzoylchlorid 443
 Benzylalkohol 442
 Benzylanilin 442
 Benzylcellulose 442
 Benzylchlorid 442
 Bernsteinsäure 399
 BET-Methode 106
 Bezugsselektrode 156
 Bier 320
 bimolekular 123
 Bindung, Atom- 49
 –, chemische 47
 –, homöopolare 49
 –, Ionen- 47
 –, koordinative 49
 –, metallische 54
 –, Polarität der homöopolaren 53
 –, Wasserstoffbrücken- 65
 Bindungsmoment 53
 Binnendruck 78
 BJERRUM 114
 Bladan 462
 Blasendruckmethode 87
 Blausäure 228, 377, 380f.
 Blei 282
 Bleiakкумулятор 158
 Bleiazid 460
 Bleitetraäthyl 414
 Bleitritinitroresorcinat 460
 Blitzlicht 461
 Bodenentseuchungsmittel 464
 BOHRsche Postulate 33
 BOHRsches Atommodell 33
 – Magneton 38
 BOLTZMANN-Konstante 74
 BOLTZMANNsches Energieverteilungsgesetz 74
 bonding orbital 52
 Bor 244
 Borax 244
 Borsäure 244
 BOYLE-MARIOTTE, Gesetz von 77
 BOYLE-Temperatur 79
 BRACKETT-Serie 35
 BRAGG, Gleichung von 90
 –, Verfahren von 90
- Brechungsindex 56
 Brennstoffelemente 164
 Brenzcatechin 436
 Brikettierung 285
 BRÖNSTED 112, 146
 Brom 263
 Bromaceton 391
 α -Brom-i-valerylharnstoff 453
 β -Bromstyrol 457
 Bromural 453
 BROWNSche Molekularbewegung 85
 BUCHERER-Reaktion 341
 Bügelmethode 87
 Buna-N 488
 Buna-S 486, 488
 BUNSEN, Koeffizient von 99
 Buntmetalle 280ff.
 Butadien 388, 389, 399, 402, 423
 Butalidon 454
 Butan, Gewinnung 422
 i-Butan 422
 n-Butan, Synthesen mit 427
 Butandiol-(1.3) 389
 Butandiol-(1.4) 398
 Butanol, tertiäres 426
 Butanol-(2) 423, 424
 i-Butanol 374, 420
 n-Butanol 389, 390, 420
 Butazolidin 454
 Butene, Gewinnung 422
 Buten-(1) 403
 i-Buten 424
 –, Synthesen mit 424
 Butin-(2)-diol-(1.4) 396, 398
 Buttersäure 389, 420
 Buttersäureanhydrid 420
 Butylacetat 386
 1.2-Butylenglykol 424
 Butylenoxid 424
 Butylkautschuk 488
 Butylphenol, tertiäres 426
 i-Butyraldehyd 420
 n-Butyraldehyd 389, 420
 γ -Butyrolacton 400
- C**
 Calcarone-Verfahren 254
 Calciumcarbid 247
 Caprolactam 434
 Carbide (Übers.) 247
 Carbidoefengas 366
 Carbonate 246
 Carbonsäureester 457
 Carbonylierung 379
 – von Acetylen 349, 395
 – von Äthin 351
 – von Ätznatron 351
 – von Olefinen 349, 351

Carboxylierung 350
 Cardiazol 455
 Carrier 476
 CASTNER-KELLNER-Verfahren 249
 Celluloseäther 312
 Cellulosehydrat (Cellophan) 313
 Cellulosenitrat 459
 charakteristische Frequenzen 63
 – Röntgenspektren 44
 charge-transfer-Bande 65
 Cheddite 461
 Chemilumineszenz 135, 137
 chemische Bindung 47
 – Verschiebung 32
 Chemisorption 104
 Chemotherapeutika 451
 Chinhydronelktrode 157
 chirale Formen 69
 Chlor 258
 Chloraceton 391
 β -Chloräthansulfonsäure 406
 β -Chloräthylaminhydrochlorid 412
 Chloral 388
 Chloralkalielektrolyse 240, 259
 Chloralkane, höhere 429
 Chlorate 262
 Chloratite 461
 Chloratsprengstoffe 460
 Chloraufarbeitung 260
 Chlorbenzol 434
 2-Chlorbutadien 402
 Chlorelektrode 156
 Chloride 260
 Chlorierung 335
 – von Alkanen 335
 – von Alkenen 337
 – von Alkinen 337
 – von Aromaten 336, 338
 Chlorite 262
 Chlormethane 382
 Chlormethyläther 373
 Chloroform 382, 386
 Chlorolyse 338
 Chloromycetin 452
 o-Chlorphenol 436
 p-Chlorphenol 436
 1-Chlorpropandiol-(2.3) 397
 Chlorwasserstoff 238
 Chrom 277
 Chromatographie 106
 Cibazol 451
 1.4-*cis*-Polybutadien 485, 486
 1.4-*cis*-Polyisopren 485, 486
 CLAUDIUS und CLAUPEYRON, Gleichung von 85, 92
 CLAUDIUS-MOSOTTISCHE Gleichung 55
 Colophoniumgewinnung 316
 COMPTON-Effekt 24

COULOMBSches Gesetz 66
 – Integral 50
 Coulometer 152
 Coulometrie 164
 Cracken 301 ff.
 Crotonaldehyd 389
 Crotonsäure 390
 Cumarin 457
 Cumol 420
 Cumolhydroperoxid 420
 Cupren 401
 Cyanide 249
 Cyclododecan 400
 Cyclododecanol 400
 Cyclododecanon 400
 1.5.9-Cyclododecatrien 400
 Cyclododecen 400
 Cycloheptadecen-(1)-on-(10) 457
 Cyclohexan 434
 Cyclohexanon 434, 440
 Cyclohexanonoxim 434
 Cyclohexylamin 440
 1.5-Cyclooctadien 400
 Cyclooctatetraen 401, 402
 Cycloocten 400, 402
 Cyclopentamethylentetrazol 455
 Cyclotrimethylentrinitramin 460

D

2.4-D 467
 DALTON, Gesetz von 95, 97
 Dampfdruck 85
 – kleiner Tröpfchen 87
 Dampfdruckdiagramm 93, 97
 Dampfdruckformel, allgemeine 86
 DANIELL-Element 158
 – Zelle 152
 DDT-Insekticide 461
 „Dead-stop“-Endpunktsbestimmung 163
 Debenal 451
 DEBYE, Berechnung von C_v 92
 –, Einheit des Dipolmoments 56
 –, T^3 -Gesetz von 92
 –, Theorie der starken Elektrolyte 147
 DEBYE-FALKENHAGEN-Effekt 148
 DEBYE-SCHERRER-Verfahren 90
 Deformationsschwingung 62
 Dehydratisierung 363
 –, intermolekulare 363
 –, intramolekulare 362
 Dehydrierung 356
 –, kondensative 357
 – unter Bildung von C—C-Mehrfachbindungen 356
 – unter Bildung von Heteroatom-Mehrfachbindungen 357
 Dekalin 446
 Depovernil 451
 Destillationskolonnen 196
 Destillieren 194
 Diacetyl 424, 458
 Diäthanolamin 412
 Diäthyläther 387
 Diäthyl-äthylmercaptoäthyl-thiophosphat 463
 β -Diäthylaminoäthanol 413
 p-Diäthylbenzol 407
 Diäthylbromacetylharnstoff 453
 Diäthylenglykol 410
 Diäthylenglykoldinitrat 410
 Diäthylenglykolmonoäther 411
 Diäthylenglykolmonoester 411
 Dialkyl-naphthalinsulfonate 478
 Diallyläther 397
 Dialyse 166
 Dialysieren 189
 Diamagnetismus 68
 Diamant 246
 3.9-Diamino-7-äthoxy-acridin 456
 3.6-Diamino-N-methyl-acridiniumchlorid 456
 Diaminotriarylfarbstoffe 468
 Diaphragmaverfahren 240
 Diarylmethanfarbstoffe 468
 Diazodinitrophenol 460
 Diazofarbstoffe 472
 Diazotierungsfarbstoffe 474
 1.2-Dibromäthan 405
 1.2-Dichloräthan 406, 408
 1.2-Dichloräthylen 384
 3.4-Dichloranilin 438
 2.4-Dichlorbenzoesäure 453
 Dichlorbenzol 437
 o-Dichlorbenzol 438
 p-Dichlorbenzol 438
 1.4-Dichlorbutan 399
 1.2-Dichlorbuten-(3) 399
 1.4-Dichlorbuten-(2) 399
 β,β' -Dichlordiäthyläther 408
 Dichlordiphenyl-trichlormethyl-methan 461
 Dichloressigsäure 386
 3.3-Dichlormethyl-1-oxacyclobutan 390
 2.5-Dichlornitrobenzol 438
 3.4-Dichlornitrobenzol 438
 2.4-Dichlorphenoxyessigsäure 467
 1.2-Dichlorpropanol-(3) 417
 Dieldrin 462
 dielektrische Polarisation 55
 Dielektrizitätskonstante 55
 Diesel 307
 Diffusion 129, 132
 Diffusionskoeffizient 129, 132

- Diffusionspotential 154, 155
 Diffusionsstrom 161
 Difluordichlormethan 383
 Difluormonochlormethan 383
 Diglykolsäure 410
 Di-i-propyläther 418
 p-Di-i-propylbenzol 420
 Diketen 386
 Dimethyläther 372
 Dimethylamin 372
 N,N-Dimethylanilin 441
 Dimethyldichlorsilan 382
 Dimethylformamid 377
 Dimethylsulfat 372
 Dimethylsulfoxid 382
 2,4-Dinitranilin 437
 2,4-Dinitroanisol 437
 2,4-Dinitrochlorbenzol 437
 4,6-Dinitro-o-kresol 467
 2,4-Dinitrophenol 437
 4,4-Dinitrostilben-2,4-disulfon-
 säure 444
 Dinitrotoluol 459
 2,4-Dinitrotoluol 444
 Dinol 460
 Diomax 456
 Dioxan 410
 1,8-Dioxyanthrachinon 455,
 456
 Diphenylolpropan 391, 436
 Dipolmoment, Einheit 56
 –, permanentes 53
 –, induziertes 55
 Diptex 463
 Disazofarbstoffe 473
 disperser Stoff 165
 Dispersion 166
 Dispersionseffekt 148
 Dispersionsfarbstoffe 475
 Dispersionsgrad 165
 Dispersionsmittel 165
 Dispersionswechselwirkung 66
 Dissoziation 112, 138, 143, 146
 Dissoziationsenthalpie 112
 Dissoziationsgrad 112, 143, 146
 Dissoziationskonstante 143
 –, scheinbare 143
 –, wahre 146
 Dithiocarbaminsäure 466
 –, Fungicid 466
 Divinylacetylen 402
 p-Divinylbenzol 407
 i-Dodecylbenzol 417, 426
 i-Dodecylbenzolsulfonat 426
 i-Dodecylene 415
 Donator-Akzeptor-Komplexe
 65
 DONNAN-Gleichgewicht 168
 Doppelschicht, CHAPMANSche
 159
 –, diffuse 159
 –, elektrische 154, 159
 Doppelschicht, HELMHOLTZsche
 159
 –, STERNSche 159
 Doriden 454
 Dow-Verfahren 435
 Drehkristallverfahren 90
 Dreiphasenreaktion 102
 Druckerzeugung 207
 Druck-Sauerstoff-Wassergas
 296, 365
 Dünnschichtchromatographie
 107
 Dulcin 458
 DULONG und PETIT, Regel von
 91
 DUMAS 78
 Durchlässigkeit 58
 Durchtrittsfaktor 162
 Durchtrittspolarisation 160, 162
 Durenat 451
 dystektischer Punkt 103

E
 E 605 463
 E 1-Mechanismus 134
 E 2-Mechanismus 134
 EASTMAN-Pyrolyse-Verfahren
 384
 Ebullioskopie 100
 Edelgasgewinnung 224
 EDISON-Akkumulator 158
 Eigenfunktion 36
 Eigenwerte der Energie 36
 Einkristall 89
 EINSTEIN, Berechnung von C_v
 91
 –, Äquivalenzgesetz 136
 Einzelelektrode 152
 Eisen 276
 Elaste 486
 elektrische Doppelschicht 154,
 159
 elektrisches Potential 152
 Elektroabscheiden 189
 elektrochemische Wertigkeit
 138
 elektrochemisches Polieren 165
 Elektrode 1. Art 155
 – 2. Art 155
 Elektrodialyse 166
 Elektrogravimetrie 164
 Elektrolyse 149
 Elektrolyte 137ff.
 –, echte 141
 –, potentielle 141
 –, schwache 143ff.
 –, starke 143, 145ff.
 elektromotorische Kraft 149,
 153
 –, Druck- und Temperatur-
 abhängigkeit 155
 Elektron 25
 Elektronegativität 54
 Elektronenaffinität 42
 Elektronenhülle 33
 Elektronenkonfiguration 40
 Elektronenpolarisation 55
 Elektronenspinresonanz (ESR)
 46
 Elektronenstrahlbewegung 55
 Elektroneutralität 138
 Elektrosmose 160
 elektrophil 134
 Elektrophorese 160
 elektrophoretischer Effekt 148
 elektrophoretisches Potential
 160
 Elementarladung 24
 Elementarreaktion 119, 122, 123
 Elementarteilchen 25
 Elementarzelle 89
 Eleudron 451
 Emissionsspektrum 34
 Emittol 463
 Elrodorm 454
 Emulsion 180
 enantiotrop 92
 endotherm 110
 ENDTER-Verfahren 381
 Energie, innere 72
 –, freie 73
 –, kinetische 24, 80
 –, molare freie 108
 –, potentielle 36, 49, 60, 126
 Entartung der Energie 38
 Enthalpie, Definition 72
 –, freie 73
 –, molare freie 73
 –, partielle molare 94
 –, partielle molare freie 73
 –, Schmelz- 92
 –, Sublimations- 92
 Entropie, partielle molare 94
 –, Schmelz- 92
 –, statistische Definition 74
 –, thermodynamische Definition
 72
 Eötvös, Regel von 87
 Ephedrin 455
 Epichlorhydrin 417
 Epoxidharze 488
 Erdgas 299
 Erdöl 300ff.
 –, Destillation 301
 –, Eigenschaften 300
 –, Entstehung 300
 –, Gewinnung 300
 Erhaltungsgesetz der Dreh-
 momente 23
 – der Energie 23
 – des Impulses 23
 – der Ladung 23
 – der Masse 23

ESR-Spektrum 46
 Essigsäure 386, 414
 Essigsäureäthylester 388
 Essigsäureanhydrid 387, 391
 eutektischer Punkt 102
 Euvernil 451
 Evipan 453
 EWF-Näherung 40
 exotherm 110
 Explosionsgrenze 359
 –, obere 359
 –, untere 359
 Extinktion 58
 Extinktionskoeffizient, molarer
 dekadischer 58
 Extrahieren 198
 Enzyme 132

F

Falcaïn 455
 FALKENHAGEN 148
 FARADAYSches Gesetz 152
 Farbbasen 474
 Feinstrukturterm 43
 Feldstärkeeffekt 148
 Fermente 132
 Ferromagnetismus 68
 Fettalkohole 432
 Fettalkoholpolyglykoläther 479
 Fettalkoholsulfate 477
 Fettalkoholsulfonate 370
 Fette 325
 Fetthärtung 326
 Fettsäureamidocarbonsäure
 476, 477
 Fettsäureamine 432
 Fettsäurechloride 432
 Fettsäureglycerinsulfate 432, 477
 Fettsäurekondensations-
 produkte 476
 Fettsäure-N-methyltauride 476
 Fettsäure-N-methyltaurin 477
 Fettsäuremonoglyceride 432
 Fettsäuren 431
 Fettsäurenitrile 432
 Fettsäure-oxyäthansulfon-
 säureester 476, 477
 Fettsäurepolyglyceride 432
 Fettsäurepolyglykolester 432,
 479
 Fettspaltung 327
 Feuerungen 209
 Feuerwerkskörper 461
 Ficksches Gesetz, erstes 129,
 132
 –, zweites 133
 Filtrieren 185
 Firnis 328
 Fließbild, konstruktives 218,
 219
 –, Verfahren (Tab.) 219

Flotieren 188
 Flüssigkeiten 84
 –, kristalline 84
 Flüssigkeitsdosierung 206
 Flüssigkeitsverteilungsverfahren
 176
 Fluidität 88
 Fluiditätskoeffizient 88
 Fluor 256
 Fluoreszenz 136
 Fluoride 257
 Fluorierung 338
 Flußsäure 238
 Folgereaktion 121
 Formaldehyd 372, 381
 –, Synthese 372
 –, Verwendung 373
 FRANC-CARO-Verfahren 248
 FRANCK-HERTZ-Versuch 33
 FRASH-Verfahren 254
 Freiheitsgrad 70
 FREUNDLICHsche Adsorptions-
 isotherme 105
 Fugazität 84, 96
 Fugazitätskoeffizient 84, 96
 Fungicide 465, 466

G

Gärungsindustrie 319
 galvanische Zelle 149, 152
 galvanisches Element 152
 Galvanotechnik 164
 Gaschromatographie 106, 107
 Gase, ideale 76
 –, reale 78
 –, zweidimensionale 102
 Gaselektrode 155
 Gaskonstante 76
 Gasol 369, 370
 Gasreinigung, mechanisch 189
 Gasreinigungsverfahren 288
 Gastheorie, kinetische 74, 80
 Gasthermometer 77
 GAY-LUSSAC, Gesetz von 77
 –, 2. Gesetz von 82
 –, Methode von 78
 Gegenstromelektrolyse 164
 Gegenstromprinzip 106
 GEISELER, Verfahren von 333
 Gelatine 324
 Gelatinedynamit 460
 Generatorgas 294, 365
 Gerbstoffe 373
 Gerbstoffgewinnung 315
 Germisan 465
 Geruchsstoffe 457
 –, synthetische 457
 Gesamtdrehimpuls eines Atoms
 42
 Geschmacksstoffe 457
 –, synthetische 457

Geschwindigkeit, mittlere 80
 –, wahrscheinliche 80
 Geschwindigkeitskonstante 118,
 147
 Geschwindigkeitsquadrat,
 mittleres 80
 Gesetz von der Erhaltung der
 Masse 23
 Gewicht, statistisches 74
 GIBBS, Gleichung von 101
 –, Phasengesetz von 95
 GIBBS-DUHEM, Gleichung von
 95, 96
 Gichtgas 366
 Gips 264, 266
 Gitterenergie 47
 Gitterkonstante 90
 Glas 269
 Glaselektrode 157
 Gleichgewicht, chemisches 107
 –, metastabiles 71
 –, nonvariantes 102
 –, stabiles 71
 –, thermisches 71
 –, thermodynamisches 71
 –, zusammengesetztes 117
 Gleichgewichtsbedingung,
 thermodynamische 73
 Gleichgewichtskonstante 108,
 121
 –, Druckabhängigkeit 109
 –, von Elektrolyten 148
 –, Temperaturabhängigkeit 110
 Gleichverteilungsgesetz 74
 Globucid 451
 Glutaminsäure 458
 Glycerin 397, 417
 Glycerinformal 373
 Glycerintrinitrat 458
 Glykol 377, 406
 Glykoldinitrat 410, 459
 Glykolsäure 377
 Glyoxal 410
 Gold 280
 Granulieren 177
 Graphit 246
 Grenzflächenenergie 86
 Grenzflächenreaktion 129
 Grenzflächenspannung 86
 GRÜNEISEN, Regel von 92
 GRUNDMANN, Verfahren von
 333
 GULDBERG, Regel von 86
 Gurdynamit 460
 gyromagnetisches Verhältnis
 38, 39

H

HABER-BORN-Kreisprozeß 48
 HABER-BOSCH-Verfahren 241
 Häufigkeitsfaktor 124

Halbelement 152
 Halbstufenpotential 163
 halbsynthetische Fasern 311, 322
 Halbwertszeit 118
 Halbwertszeitmethode 120
 harmonischer Oszillator 60
 Harnstoff 248
 Hartparaffin 370
 HASS und HÖDJE, Verfahren von 333
 Hauptgruppe des Periodensystems 41
 Hauptquantenzahl 37
 Hauptsatz der Thermodynamik, O. 71
 –, 1. 72
 –, 2. 72
 –, 3. 74
 Hedolit 467
 HEISENBERGSche Unschärferelation 25
 Heizöl 307
 Heizung, Dampf 210
 –, elektrisch 210
 HELMHOLTZsche Doppelzelle 155
 HENDERSONSche Gleichung 155
 HENRY, Gesetz von 99
 –, Koeffizient von 99
 Heptachlor 462
 Herbizide 467
 HESScher Satz 111
 heterogene Reaktionen 128
 Hexachlorbenzol 438
 Hexachlorcyclohexan 438
 γ -Hexachlorcyclohexan 438, 462
 Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) 398
 Hexamethyldiamin 399
 Hexamethylentetramin 373
 Hexandiol-(1.6) 398
 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitrodiphenylamin 459
 Hexantriol 389
 Hexogen 460
 Hexyl 459
 HITTORF 140
 Hochdruckpolyäthylen 486
 Hochofenbetrieb 276
 Hochofengas 366
 Hoechst Pyrolyse-Verfahren 384
 HOFMANN 78
 Holz 305, 308, 309ff.
 Holzaufschlüsse 310
 Holzschliff 314
 Holzschutzmittel 465
 Holzverzuckerungsverfahren 315
 homöopolare Bindung 99
 HÜCKEL 147

Hybridorbitale 53
 Hydrate 115
 Hydrazin 242
 Hydrazobenzol 441
 Hydrierkatalysatoren 356
 Hydrierung 353ff.
 –, von Carbonylverbindungen 346
 –, von Kohle, Teer, Erdöl 297, 298
 Hydrogenolyse 355
 Hydrolyse 144
 Hydrolysengrad 144
 Hydrolysenkonstante 144
 Hydroxylamin 243
 Hydroxylierung 342
 – von Olefinen 344
 Hyperonen 26

I

Indigofarbstoffe 470
 Indizes nach MILLER 90
 – nach WEISS 90
 Industrieabwasseraufarbeitung 226
 INH 452
 Initialexplosivstoffe 461
 Initiatoren 482
 inkongruent schmelzende Verbindung 102
 Insekticide 461
 interionische Wechselwirkung 146, 147
 Interkombinationsverbot 44
 intermediäre Verbindung 102
 Intrasolvan 374
 Intrasolvan-HS 374
 Inversionstemperatur 83
 Ionenaustauscher 203
 Ionenbeweglichkeit 139, 140
 Ionenbindung 47
 Ionengitter 91
 Ionenleiter 138
 Ionenprodukt 144
 Ionenreaktionen 128
 Ionenstärke 146, 147
 Ionenwanderungsgeschwindigkeit 139
 Ionenwolke 147
 Ionisierungsenergie 41
 – des H-Atoms 35
 Irgapyrin 454
 irreversibel 71
 isenthalpischer Drossелеffekt 82
 isobar 74
 isobare Kerne 27
 Isobutylölsynthese 374
 isochor 71
 Isomerisierung 137
 Isomorphie 91
 Isonicotinsäure 452

Isonicotinsäurederivate 452
 Isonicotinsäurehydrazid 452
 Isonicotinylhydrazone 452
 Isopren 400
 isotherm 71
 isotone Kerne 27
 isotope Kerne 27
 Isotrope 29
 Isotypie 91
 Istizin 455

J

Jenacain 455
 Jod 263
 JOULE-THOMSON-Effekt 82
 JOULE-THOMSON-Koeffizient 82

K

Kälteerzeugung 211
 Kalilauge 241
 Kalk 264, 266
 Kalk-Soda-Verfahren 240
 Kalkstickstoff 248
 Kalomelelektrode 156
 Kalypnon 453
 kapillaraktiv 101
 Kapillaraszension 87
 Kapillardepression 87
 kapillarinaktiv 101
 Kapillarmethode 87
 Katalysator 129
 Katalyse 129
 –, homogene 130
 –, heterogene 131
 kationaktive kapillaraktive Verbindungen 479
 Kationen 47, 138
 Keramgut (feuerfeste Steine) 268
 Keramik 266
 Keramzeug (Porzellan) 269
 Kernfusion 29
 Kernladung 27
 Kernladungszahl 27
 Kernmagneton 31
 Kernmoment 30
 Kernreaktionen 28
 Kernreaktor 29
 Kernresonanz 31
 Kernresonanzspektroskopie 32
 Kernseifen 476
 Kernspaltung 28
 Kernspektren 30
 Kernspinquantenzahl 30
 Kernumwandlungen 28
 Kerzertrümmerung 29
 Kerosin 307
 KERR-Effekt 57
 KERR-Konstante 57
 Keten 386, 391

- Kette mit Überführung 157
 – ohne Überführung 157
 Kettenpolymerisation 481
 Kettenreaktion 122
 Kieselgel 202
 Kieselgur 202
 kinetische Theorie der Gase 74, 80
 KIRCHHOFF, Gesetz von 85, 110
 Klemmenspannung 153
 Knallerbsen 461
 Knallquecksilber 460
 Koagulation 166
 Koaleszenz 166
 Kobalt 281
 KOCH, Carbonylierung nach 351
 Kogasin I 370
 Kogasin II 370
 Kohle 283 ff.
 –, Abbau 284
 –, Arten und Zusammensetzung 284
 –, Aufarbeitung 284
 –, Entstehung 283
 Kohlendioxid 228
 Kohlenmonoxid, Gewinnung 364
 –, Synthesen mit 366
 Kohlenstoff 245
 Kohlenwasserstoffsynthesen 367
 –, Flüssigphasenverfahren 369
 –, Flugstaubverfahren 369
 –, Hochlastverfahren 368
 –, Hydrocolprozeß 369
 –, Isosynthese 369
 –, Mitteldruckverfahren 368
 –, Normaldruckverfahren 368
 KOHLRAUSCH, Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung 139
 –, Quadratwurzelgesetz 145
 Kokereigas 366
 KOLBE-SCHMITT, Carboxylierung von Phenolaten 350
 Kollodiumwolle 459
 Kolloide 165 ff.
 Komponenten 70
 Kompressibilitätskoeffizient 77
 Kompressionskälteanlagen 212
 Kompressoren 207
 kondensierte Oberflächenfilme 102
 Konduktometrie 148
 Konformationsisomerie 116
 kongruent schmelzende Verbindung 103
 Konoden 99
 Kontaktverfahren 236
 konvertiertes Wassergas 296
 Konzentrationskette 154
 Konzentrationspolarisation 160
 Koordinationszahl des Ions 47
 KOPP, Regel von 86
 Kovalenz 49
 Kovalenzbindigkeit 52
 Kovolumen 78
 p-Kresolquecksilbercyanid 465
 Kristallchemie 91
 Kristallgitter 89, 90
 Kristallisationspolarisation 162
 Kristallisieren 193
 Kristallklassen 89
 Kristallstrukturanalyse 91
 Kristallsysteme 90
 kritische Größen 79
 Kryoskopie 100
 Kunstthorn 322
 Kunststoffumformung (Übers.) 177, 178
 Kupfer 280
 Kupferazofarbstoffe 474
- L**
 Ladung, spezifische 29
 LAMBERT-BEERSches Gesetz 58, 147
 LANDÉ-Faktor 45
 LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme 105
 LAPLACE 82
 latente Wärme bei Änderung des Druckes 81
 – – bei Änderung des Volumens 81
 LAUE, Verfahren von 90
 Laurinlactam 400
 LAVOISIER 111
 LEBEDEV-Verfahren 388
 LE CHATELIER 107
 LECLANCHÉ-Element 158
 Leder 323
 Lederkyn 451
 Leichtmetalle 279 ff.
 Leim 324
 Leimseifen 476
 Leitfähigkeit 138
 –, elektrolytische 137, 138, 141
 –, molare 139
 – von Schmelzen 141
 –, spezifische 138
 – starker Elektrolyte 145
 Leitfähigkeitskoeffizient 148
 Leitfähigkeitstiteration 148
 Leitfähigkeitswasser 149
 Lepinal 453
 LEWIS 146
 –, Säure-Base-Theorie 114
 lichtelektrischer Effekt 24
 Lichtgeschwindigkeit 23
 Lichtquant 24
 LIEBIG 112
 Lignin 314
- Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) 51
 Lithopone 272
 Lösen 180
 Löslichkeit 142, 143, 149
 Löslichkeitsgleichgewicht 116
 Löslichkeitskonstante 116
 Löslichkeitsprodukt 116
 Lösungen 99
 Lösungswärme 100, 142
 –, differentielle 101
 –, integrale 101
 LORENZ-LORENTZ-Gleichung 56
 LOSCHMIDTSche Zahl 29
 Luft 220 ff.
 Luftgas 365
 Luftverflüssigung 222
 Luftzusammensetzung 220
 Luminal 453
 LUTHERSche Gleichung 157
 LYMAN-Serie 35
- M**
 MADELUNG-Konstante 48
 magnetische Kernspinquanten-zahl 31
 – Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl 37
 – – –, resultierende 42
 – Spinquantenzahl 39
 – –, resultierende 42
 – Suszeptibilität 68
 Magnesium 279
 magnetisches Moment der Kerne 30
 – – der Mehrelektronenatome 45
 – – des Elektrons 38
 Magnetscheiden 189, 190
 Maleinsäure 390, 424
 Maleinsäureanhydrid 432
 Maleinsäuredialkylester 434
 Malipax 462
 Maneb 466
 Mangan 278
 Mapharsan 453
 Masse, absolute der Atome, Moleküle 30
 –, Gesetz von der Erhaltung der 23
 –, reduzierte 34
 –, relative der Atome, Moleküle 29
 Masse-Energie-Äquivalenzbeziehung 23
 Massenbruch 93
 Massendefekt 27
 Massenprozent 93
 Massenspektrograph 29
 Massenspektrometer 29

- Massenwirkungsgesetz 108
 Massenzahl eines Atomkerns 27
 Materiewellen 24
 MATTAUCHSche Isobarenregel 27
 MAXWELL, Geschwindigkeitsverteilung 80
 MAXWELLSche Beziehung 56
 MBS-Harze 486
 Meerwasseraufarbeitung 227
 Mehrelektronensysteme 39
 Membranpotential 168
 Menthol 457
 Mersol 430
 Mesonen 26
 Metachromfarbstoffe 472
 Metallgewinnungsverfahren 275
 Metallgitter 91
 metallische Bindung 54
 Metallkomplexfarbstoffe 472
 Metanilsäure 440
 Methacrylnitril 426
 Methacrylsäureamid 426
 Methacrylsäureester 427
 Methacrylsäuremethylester 381, 391
 Methallylchlorid 426
 Methan 380
 Methanol, Synthese 371
 –, Verwendung 372
 Methanpyrolyse, autotherme 383
 – im Lichtbogen 383
 Methylacetat 386
 Methyläthylketon 424
 Methylamin 372
 2-Methylbuten-(1) 403
 3-Methylbutin-(1)-ol-(3) 400
 N-Methylanilin 441
 Methylcellulose 382
 Methylchlorid 382
 Methylenchlorid 382
 Methylenlindannin 373
 α -Methylmilchsäure 427
 4-Methyl-2-pentanol 391
 2-Methylpenten-(1) 415
 α -Methylstyrol 420
 Methylvinylketon 402
 MEYER, Methode von 78
 Mikrowellenspektroskopie 60
 Milchsäurenitril 390
 Mischkristalle 102
 Mischungsenthalpie, mittlere molare 97
 –, partielle molare 97
 Mischungsgrad 178
 Mischungsgrößen 94
 Mischungswärme, integrale molare 97, 100
 Mischverfahren (Übers.) 179 ff.
 Modifikation 92
 Mörtel 264
 MÖSSBAUER-Effekt 30
 Molalität 93
 Molarität 93
 Molecular-Orbital-Methode 50
 Molekülgitter 91
 Molekülkolloide 165
 Molekülspektren 58
 Molekularität 119
 Molekularsiebe 203
 Molenbruch 93
 Molmasse 29
 –, mittlere 95
 Molpolarisation 55
 Molrefraktion 56
 Molvolumina, partielle 95, 96
 Molwärme, bei konstantem Druck 81
 –, bei konstantem Volumen 81
 Molybdän 278
 MO-Methode 50
 Monoazofarbstoffe 471
 Monochloressigsäure 386
 monomolekular 123, 124, 125
 monotrop 92
 Morpholin 412
 MORSE-Funktion 61
 MOSELEYSches Gesetz 45
 Mottenschutzmittel 464
 Multiplizität der Spektraltermen 43

N

 Nabam 466
 Nachchromierungsfarbstoffe 472
 Nährhefen 313
 Naphthalin-1.5-disulfonsäure 448
 Naphthalin-1.6-disulfonsäure 448
 β -Naphthalinsulfonsäure 447
 Naphthalin, Synthesen mit 446
 Naphthalin-3.6.8-trisulfonsäure 449
 Naphthionsäure 447
 α -Naphthol 447
 β -Naphthol 447
 Naphthol-AS-Farbstoffe 474
 Naphthol-AS-Komponente 474
 1-Naphthol-4-sulfonsäure 447
 α -Naphthylamin 447
 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure 447
 β -Naphthylmethyläther 457
 Natriumformiat 376, 377
 Natriumphenolat 454
 Natronlauge 240
 Nebengruppen des Periodensystems 41
 Nebenreaktion 121
 Nebenquantenzahl 37
 Nematicide 464
 Neosalvarsan 453
 Neoteben 452
 Nephramid 456
 NERNST, Wärmesatz von 74
 –, Näherung 111
 –, Gleichung 153
 Netzebene 89
 NEUMANN und KOPP, Regel von 91
 Neutralisationswärme 111
 Neutralpunkt 114
 Neutron 26
 Neutron 26
 NEVILLE-WINTHER-Säure 447
 NEWTONSche Flüssigkeit 88
 nichtionogene Waschmittel 479
 nichtpolarisierbare Elektrode 159
 Nickel 281
 m-Nitranilin 441
 Nitrate 249
 Nitriersäure 334
 Nitrierung von Alkanen 333
 – von Aromaten 334
 Nitrilion 334
 Nitroäthan 422
 Nitroalkane, höhere 430
 o-Nitrobenzoesäure 444
 p-Nitrobenzoesäure 444
 Nitrobenzol 439
 Nitrobenzol-m-sulfonsäure 440
 2-Nitrobutanol-(1) 422
 Nitrocellulose 312
 p-Nitrochlorbenzol 436
 o-Nitrochlorbenzol 436
 2-Nitro-4-chlorphenol 438
 Nitrocyclohexan 434
 Nitroglycerin 397
 Nitroglycerinsprengmittel 460
 Nitroguanidin 460
 3-Nitro-4-hydroxy-phenylarsonsäure 452
 Nitromethan 381, 422
 α -Nitronaphthalin 447
 Nitropentaerythrit 459
 p-Nitrophenol 436
 o-Nitrophenol 436
 Nitrophenylparaminsäure 437
 1-Nitropropan 422
 2-Nitropropanol 422
 Nitroverfahren 233, 236
 Nitrosocyclohexan 434
 3-Nitro-4-toluidin 444
 4-Nitro-2-toluidin 444
 5-Nitro-2-toluidin 444
 6-Nitrotoluidin 444
 p-Nitro-o-toluolsulfonsäure 444
 NMR-Spektroskopie 32
 Noctal 453
 Noludar 454

i-Nonylbenzol 417
i-Nonylene 415
Normalelement 157
Normalität 93
Normalpotential 153
Normalschwingungen 62
Normalwasserstoffelektrode 156
Novalgin 454
Novocain 413, 455
nucleophil 134, 135
Nullpunktenergie 60

O

Oberflächenenergie 86
–, gesamte 86
–, spezifische freie 86
Oberflächenspannung 86, 101
–, Messung der 87
–, molare 87
i-Octen 426
Octan-1.8-dicarbonsäure 400, 402
Octin-(2)-säuremethylester 457
i-Octylphenol 426
i-Octylphenolpolyglykoläther 426
Öle 325
Ölschiefer 309
OHmsches Gesetz 137
 α -Olefine, höhere unverzweigte 405
Oleum 237
optische Aktivität 69
– Antipoden 69
– Aufheller 480
Orbital 37
Orbitaldrehimpuls des Elektrons 38
– der Mehrelektronensysteme 42
–, resultierender 42
Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl 37
–, resultierende 42, 45
Ordnungszahl 27
Orientierungspolarisation 56
osmotischer Druck 100, 146
– Koeffizient 100, 146, 147
OSTWALD, Koeffizient von 99
–, Säure-Base-Theorie von 112
–, Verdünnungsgesetz von 112, 143
Ovicide 464
Oxidelektrode 157
Oxosynthese 378, 420
 β -Oxyäthansulfonsäure 413
Oxydation 150, 359
–, ohne Änderung des Kohlenstoffskeletts 360
–, unter Änderung des Kohlenstoffskeletts 361

Oxydation, unter ausschließlicher Wasserstoffabspaltung 359
Oxydationszahl 150
4-Oxy-2.4-dinitrodiphenylamin 437
Oxymethansulfonsäure 373
Oxymethylierung 344
p-Oxyphenylarsinsäure 452
Oxyprocain 455
Oxytriarylmethanfarbstoffe 469

P

Panflavin 456
Pantocain 455
Papierchromatographie 106
Papierherstellung 314
Paraffingatsch 370
Parallelreaktion 121
paramagnetische Elektronenresonanz 46
Paramagnetismus 68
Partialdruck 95, 97
PASCHEN-BACK-Effekt 46
PASCHEN-Serie 35
Passivierung 165
PAULI-Prinzip 40
„Pebbles-Heater“-Prozeß 403
Pektine 318
Penicilline 452
Pentachloräthan 385
Pentachlorphenol 438
Pentaerythrit 373, 390
Peptisation 166
Percain 455
Perchlormethylmercaptan-Fungicide 466
Periodensystem der Elemente 41
Peritektikum 102
Permeabilität 67
Peroxide 253
perpetuum mobile 1. Art 72
– 2. Art 73
Persedon 454
PER-Spektren 46
PETERSsche Gleichung 156
Pervitin 455
Perylenfarbstoffe 471
Pestox 463
Petroleum 307
PFUND-Serie 35
Phaltan 466
Phanodorm 453
Phase 70
Phasenumwandlung 102
Phenacetin 454
Phenol 435, 436, 439
Phenolharze 436
Phenoplaste 436, 488
Phenylacetaldehyd 457
 β -Phenyläthylalkohol 412, 457

1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-dimethylamino-pyrazolon 454
1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon 454
m-Phenylendiamin 441
Phenylessigsäure 442
Phenylhydrazin 440
Phenylhydrazin-p-sulfonsäure 440
Phenylhydroxylamin 441
Phenyl- α -naphthylamin 447
Phenylxanthenfarbstoffe 469
Phosgen 376
Phosphataufschluß 231
Phosphor 250
Phosphorchloride 251
Phosphordüngemittel 251
Phosphorsäure 231
Phosphorsäureester-Insekticide 462
photoaktivierte Reaktion 135
Photochemie 135
Photon 24, 26
photosynthetische Reaktion 135
Phthalimid 445
Phthalocyaninfarbstoffe 471
Phthalsäureanhydrid 445
Phthalsäurediallylester 397
Phthivacid 452
pH-Wert 144, 163
 γ -Picolin 452
Pigmente 271 ff.
Pikraminsäure 437
Pikrinsäure 437, 459
 pK_a -Wert 144
 pK_b -Wert 144
Piperonal 458
PLANCKsches Wirkungsquantum 23
Platin 280
POISEUILLE, Gesetz von 88
POISSONSche Gleichung 83
Polarisation 160
polarisierbare Elektrode 159
Polarisierbarkeit 55
Polarisierbarkeitsanisotropie 57
Polarographie 163
Polyacrylnitril 484
Polyacrylsäureester 485
Polyäthylenimin 406
Polyäthylenöl 485
Polyäthylensulfid 488
Polyäthylen 486
–, sulfochloriertes 488
Polyamide 486
Polyazo-Kondensationsfarbstoffe 473
Poly-i-butylen 485
Poly-i-butylenöl 485
Poly-i-butylvinyläther 485
Polycarbonate 486
Polychlorbenzol 437

Polychlorbutadien 486
 Polychlor-Insekticide 462
 Polyester 488
 Polyformaldehyd 486
 Polyglykolteterephthalat 486
 Polykristall 89
 Polymere, elastische 487
 –, flüssige 485
 –, hart-spröde 484
 –, hart-zähe 486
 –, vernetzte 488
 Polymerisation 115
 Polymerisationsgrad 115
 Polymerisationsverfahren 480
 Polymethacrylsäuremethylester 484
 Polymorphie 92
 Polypropylen 486
 Polystyrol 484
 –, schlagzäh 486
 Polytetrafluoräthylen 486
 Polyvinylacetat 484
 Polyvinylalkohol 484
 Polyvinylcarbazol 484
 Polyvinylchlorid 484
 –, schlagzäh 486
 Polyvinylcyclohexan 484
 POLZENIUS-KRAUSS-Verfahren 248
 ξ -Potential 160
 Potential, chemisches 73
 –, –, eines idealen reinen Gases 83
 –, –, einer idealen Gasmischung 95
 –, –, einer realen Gasmischung 96
 –, –, für flüssige Mischphasen 96
 Potentialdifferenz, äußere 159
 –, gesamte 159
 – an Phasengrenzen 159
 Potentiometrie 163
 Pottasche 247
 Pressen 187
 Primärreaktion 136
 Prinzip des kleinsten Zwangs 107
 Procaïn 455
 Promovierungsenergie 52
 Propan, Gewinnung 421
 –, Crackung 421
 –, Synthesen mit 421
 i-Propanol, Schwachsäure-verfahren 418
 –, Starksäureverfahren 418
 n-Propanol 378, 397
 Propargylaldehyd 398
 Propargylalkohol 396
 Propazin 467
 Propionaldehyd 378, 397
 Propionsäure 379

Propylacetat 386
 Propylen, Gewinnung 415
 –, Synthesen mit 415
 Propylenchlorhydrin 419
 Propylenoxid 419
 Proton 26
 Pseudoordnung 118, 120
 Pufferkapazität 145
 Pufferlösungen 145
 Pulververfahren 90
 Pumpen 205
 Pyramidon 454
 Pyrimid 451
 Pyrrolidin 399
 α -Pyrrolidon 400

Q
 Quantelung der elektrischen Ladung 24
 – der Energie 23
 – der Energie eines Atoms 33
 Quantenausbeute 136
 Quantenzahl 37
 quasistationärer Zustand 121
 Quecksilber 283
 Quecksilberfulminat 460

R
 Racemat 69
 Radioaktivität 27
 Raffination 304
 Raketentreibstoffe 461
 RAMAN-Effekt 63
 RAMSAY und YOUNG, Regel von 86
 RANDALL 146
 RAOULT, Gesetz von 99
 RASCHIG-Verfahren 243, 244, 343, 435
 Raumgruppen 89
 RAYLEIGH, Theorie der Lichtstreuung 167
 Reaktion, heterolytische 135
 –, homolytische 135
 –, komplexe 120
 –, radikalische 135
 –, umkehrbare 120
 Reaktionsenergie 110, 124
 Reaktionsenthalpie 110, 155
 –, molare freie 108
 Reaktionsentropie 110, 155
 Reaktionsgeschwindigkeit 117, 123
 –, Temperaturabhängigkeit der 122
 Reaktionsisobare 110
 Reaktionsisochore 110
 Reaktionskoordinate 126
 Reaktionsmechanismus 133
 Reaktionsordnung 118, 120

Reaktionspolarisation 162
 Reaktivfarbstoffe 475
 Reaktoren, Übersicht 217
 redoxamphotere Systeme 151
 Redoxdisproportionierung 151
 Redoxelektroden 156
 Redoxpotential 151
 Redoxreaktionen 149, 150
 Redoxreihe 151
 Reduktion 150, 358
 Reduktion aromatischer Diazoverbindungen 358
 – – Nitrosoverbindungen 358
 – – Nitroverbindungen 358
 Reformingverfahren 305, 306
 Rektifizieren 195
 Relaxationseffekt 148
 Relaxationsmethoden 119
 Relaxationszeit 119
 REPPE-KRÖPER-Synthese 351, 379
 Resorcin 439, 441
 resultierende Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl 42, 45
 resultierendes Gesamtmoment eines Atoms 45
 reversibel 71
 RICHARDS, Regel von 92
 Richtungsquantelung 31, 38, 39
 Rimifon 452
 Rivanol 456
 Rodenticide 468
 Röntgenfluoreszenzspektrum 45
 Röntgenstrahlbeugung 55
 Rohrleitungen 204ff.
 Rotationsdispersion 69
 Rotationsisomerie 116
 Rotationskonstante 59
 Rotationsschwingungsspektrum 62
 Rotationsspektrum 59
 Rotationsterm 59
 Rührertypen 181
 Ruß 245ff., 380
 RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung 42
 RYDBERG-Konstante 34

S
 Saatgutbeizen 465
 Saccharin 443, 458
 SACHSE-Verfahren 383
 Säulenchromatographie 107
 Säure-Base-Katalyse 130
 Säure-Base-Theorie 112
 Salicylsäure 436
 Salicylsäurederivate 454
 Salpetersäure 229
 Salvarsan 452
 Salzeffekt, primärer 128
 –, sekundärer 128
 Salzsäure 239

- Sammler 188
 Sauerstoffelektrode 156
 Sauerstoff-Generatorgas 365
 Sauerstoff-Wassergas 365
 Schäumer 189
 Schalenmodell der Kerne 27
 Schießbaumwolle 459
 Schmelzdiagramm 103
 Schmelzpunktserniedrigung 100
 Schmierseifen 476
 Schmierstoffe 307
 SCHRÖDINGER-Gleichung 35
 – für Einelektronenatome 36
 – für Mehrelektronenatome 39
 Schwarzpulver 460
 Schwefel 253
 Schwefeldioxid 234, 235
 Schwefelfarbstoffe 469
 Schwefelsäure 232ff.
 Schwefelschwarz 437, 441
 Schwefeltrioxid 237
 Schwelgas 293, 366
 Schwelteer 291
 Schwelwasserreinigung 292
 Schwingungsquantenzahl 60
 Schwingungsspektrum 60
 Sedimentation 167
 Sedimentationspotential 160
 Sedimentieren 185
 Seide 323
 Seifen 476
 Sekundärreaktion 136
 S_E -1-Mechanismus 135
 S_E -2-Mechanismus 135
 Sensibilisierung 136
 Sichten 183
 Sieben 182, 183
 Siedediagramm 98
 Siedepunkterhöhung 100
 Silber 280
 Silberchloridelektrode 156
 Siliconöl 485
 Simazin 467
 Sintern 177
 SKRABAL 122
 S_N -1-Mechanismus 134
 S_N -2-Mechanismus 135
 S_N -1-Mechanismus 135
 Soda 246
 Solvatation 142
 Solvatationsenergie 142
 Solvatationszahl 142
 Solvate 115, 142
 Solvathülle 142
 SOLVAY-Verfahren 246
 Sorbieren 200
 Sorbinsäure 390
 Sortieren 184
 Spallation 29
 Spannungskoeffizient, thermischer 77
 Spannungsreihe 151, 154
 Spektralphotometer 58
 Spektren, H-ähnliche 35
 –, Hyperfeinstruktur der 46
 – der Mehrelektronenatome 43
 – der Moleküle 58
 Spektrograph 58
 spektroskopischer Verschiebungssatz 44
 Spektrum, Absorptions- 57
 –, Banden- 57, 64
 –, Emissions- 57
 – des H-Atoms 33
 –, kontinuierliches 44, 57
 –, Linien- 44, 57
 spezifische Drehung 69
 – Größen 71
 Spin des Elektrons 38
 – der Elementarteilchen 25
 – der Kerne 30
 –, resultierender 42
 Spinquantenzahl 39
 –, resultierende 42, 45
 Spreitungsdruck 101
 Sprengelatine 460
 Sprengalpeter 460
 Sprit 321
 Stärke 317ff.
 Stahl 278
 Stahlveredler 277ff.
 Standardbedingungen 111
 Standardbildungsenthalpie 111
 Standard-EMK 154
 Standardentropie 111
 Standardpotential, chemisches 84, 95
 STARK 136
 STARK-Effekt 46
 STASSsche Reaktion 351
 Statistik 74
 STAUDINGER 89
 sterischer Faktor 124
 STERN-GERLACH-Versuch 39
 Stickoxide 229
 stöchiometrische Koeffizienten 117
 Stoffhärte 174
 Stoffmischung 178ff.
 Stofftrennung 182ff.
 Stoffumformung 177
 STOKESSche Linien 63
 STOKESSches Gesetz 139
 Stoßtheorie 123
 Stoßzahl, mittlere 81, 123
 α -Strahlen 27
 β -Strahlen 27
 γ -Strahlen 27
 Strahlenchemie 137
 Streptomycin 452
 Strömungsdoppelbrechung 167
 Strömungspotential 160
 Stromklassieren 184
 Stromschlüssel 152
 Strukturviskosität 88
 Stufenpolymerisation 481
 Styrol 407
 Sublimation 92
 Substitutionsreaktionen 134
 o-Sulfamidobenzoessäure 443
 Sulfanilsäure 440
 Sulfate 256
 Sulfide 255
 Sulfiermittel 330ff.
 Sulfierung 329
 Sulfierungsreaktionen 330
 Sulfite 255
 Sulfitsprit 313
 Sulfochlorierung 332
 Sulfonal 391
 Sulfoxydation 332
 Supriden 455
 Suspension 181
 Symmetrielemente 89
 Sympatol 455
 Synolprozeß 374
 System, abgeschlossenes 70
 –, adiabatisches 70
 –, Einstoff- 70
 –, geschlossenes 70
 –, heterogenes 70
 –, homogenes 70
 –, Mehrstoff- 70
 –, offenes 70
 –, thermodynamisches 70
 System-Insekticide 463
 Systox 463
 SZYSKOWSKI, Gleichung von 101
 T
 Tafelparaffin 370
 TAFELSche Gleichung 162
 Tautomerie 116
 Teileigenfunktion 37
 Temperatur, charakteristische 91
 Terephthalsäure 407, 420, 446
 Terephthalsäuredimethylester 446
 Term 34
 Termmultiplizität 43
 ternäres System 104
 Terpinolöl 316
 Terramycin 452
 s-Tetrachloräthan 385
 Tetrachloräthylen 385
 1.2.3.4-Tetrachlorbenzol 438
 Tetrachlorkohlenstoff 383
 Tetrahydrofuran 398
 Tetraakisazofarbstoffe 473
 Tetralin 446
 Tetramethylthiuramdisulfid 466

- Tetryl 459
 Theobromin 456
 Theophyllin 456
 Theorem der übereinstimmenden Zustände 79, 86
 thermochemische Gesetze 111
 Thermodynamik 70
 –, irreversibler Prozesse 70
 –, statistische 74
 Thermosolprozeß 476
 Thiazinfarbstoffe 469
 Thiocyanat 462
 Thioindigofarbstoffe 470
 Thiophosphorsäureester-Insekticide 463
 Thiuram 466
 Titan 279
 Titanweiß 272
 o-Toluidin 444
 p-Toluidin 444
 Toluol, Synthesen mit 442
 o-Toluolsulfochlorid 443
 p-Toluolsulfochlorid 443
 o-Toluolsulfonamid 443
 p-Toluolsulfonamid 443
 p-Toluolsulfonchloramid-Natrium 443
 m-Toluylendiamin 444
 p-Toluylendiamin 444
 Tonerde, aktiv 203
 Torf 308
 Totalherbicide 467
 Toxaphen 462
 Triäthanolamin 408, 412
 Triäthylenglykol 410
 Triaminotriarylfarbstoffe 468
 1.1.1-Trichloräthan 414
 Trichloräthylen 385
 2.4.5-Trichlor-6-aminophenol 438
 1.2.4-Trichlorbenzol 438
 Trichloressigsäure 386
 N-Trichlormethyl-mercaptophthalimid 466
 2.4.5-Trichlor-6-nitrophenol 438
 2.4.5-Trichlorphenol 438
 2.4.5-Trichlorphenoxyessigsäure 467
 Trifluorchloräthylen 385
 Trilon B 406
 Trimethylamin 372
 trimolekular 123, 124
 2.4.6-Trinitroanisol 437, 459
 2.4.6-Trinitro-N-nitrol-N-methylanilin 459
 2.4.6-Trinitrophenol 459
 2.4.6-Trinitrotoluol 444, 459
 Tripelpunkt 93
 Trisazofarbstoffe 473
 Trisol 459
 Trocknen 191
 Tröpfchenmodell der Kerne 27
 Trotyl 459
 TROUTON, Regel von 86
 Trypaflavin 456
 TUBANDT 141
 Tutocain 455
 TYNDALL-Effekt 167
- U**
 Überführungszahlen, HITTORF-sche 140
 –, wahre 140
 Übergangszustand 125
 Überlappungsintegral 51
 Überspannung 160
 ULICHsche Näherung 111
 Ultrafiltration 166
 Ultramikroskop 167
 Umesterung 349
 Umkochen 342
 Umwandlung 1. Ordnung 103
 – höherer Ordnung 103
 unit operations 329
 unit processes 329
 USSANOWITSCH 114
- V**
 Vakuumtechnik 207
 Valenzelektron 47
 Valenzschwingung 62
 Valenzstrukturmethode 50
 Valenzwinkel 52
 Valenzzustand 52
 Vanadin 278
 VAN DER WAALS, Gleichung von 78
 Vanillin 314, 458
 VAN 'T HOFF, Gesetz von 100
 –, Gleichung von 110
 VB-Methode 50
 VB-Behandlung des H₂-Moleküls 50
 Verbrennung 208
 Verbrennungswärme 111
 Verdampfen 190
 Verdampfungsenergie 85
 Verdampfungsenthalpie 85
 Verdünnungswärme 101
 Veresterung mit Anhydriden 349
 – mit Keten 349
 –, normale 348
 Vergasung 293
 Verkokung 286
 Veronal 453
 Verschäumung 179
 Verschiebungspolarisation 55
 Verschelung 289
 Verstäubung 179
- Verteilungschromatographie 106
 Verteilungsfunktion 75, 115
 Vinylacetat 392
 Vinylacetylen 402
 Vinyläther 393
 Vinylalkyläther, höhere 393
 Vinylcarbazol 394
 Vinylchlorid 393, 406
 Vinylchlorid-Acrylnitril-Copolymere 484
 Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere 484
 Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Copolymere 484
 Vinylessigsäureester 400
 Vinylester, höhere 392
 Vinylidenchlorid 393, 414
 Vinylmethyläther 393
 Vinylpropionat 392
 Vinylpyrrolidon 394
 Vinylsulfonsäure 406
 Virialgleichung 79
 Virialkoeffizient 79
 Viskoseverfahren 311
 Viskosimeter 88
 Viskosität, dynamische 88
 – der Flüssigkeiten 88
 – der idealen Gase 81
 –, kinematische 88
 –, Messung der 88
 –, relative 89
 –, spezifische 89
 Viskositätskoeffizient 88
 Voltametrie 164
 Volumen, partielles molares 94
 Volumenarbeit 72
 –, molare 85
 Volumenprozent 93
 Vorratsschutzmittel 464
 Vulkanfaser 315
- W**
 Waage 108
 Wachse 328
 Wärmeaustausch 214ff.
 Wärmedurchgang 214
 Wärmeerzeugung 208
 Wärmeleitung 212ff.
 Wärmeleitfähigkeit der idealen Gase 81
 Wärmestrahlung 216
 Wärmeübergang 214
 Wahrscheinlichkeit, thermodynamische 74
 Wahrscheinlichkeitsdichte 36
 WALDENSche Regel 141
 Wasser 224ff.
 –, natürlicher Kreislauf 224
 –, Selbstreinigung 225
 –, technische Reinigung 225

- Wasserdampfdestillation 97
 Wassergas 294, 365
 Wasserstoff, Anlagerung an
 Heteroatom-Mehrfach-
 bindungen 354
 –, – Kohlenstoff-Mehrfach-
 bindungen 353
 –, – unter Eliminierung von
 Heteroatomen 355
 Wasserstoffabscheidung 162
 Wasserstoffbrückenbindung 65
 Wasserstoffelektrode 156
 Wasserstoffperoxid 253
 Wasserzerlegung 227
 Weglänge, mittlere freie 81
 Wein 321
 Wellenzahl 34
 Welle-Teilchen-Dualismus 24
 Wertigkeit der Ionen 47
 WESTON-Normalelement 158
 Wettersprengstoffe 461
 Widerstand, spezifischer 138
 Widerstandspolarisation 160
 WIEN-Effekt 148
 Wirbelung 180
 Wirkungsgrad 73
 Wofapyrin 454
 Wofatox 463
- Wolle 322
 Wuchsstoffherbicide 467
 WULFF-Verfahren 384
- X**
- Xylocain 455
 p-Xylol 424
 Xylole, Synthesen mit 445
 Xylolmoschus 457
- Z**
- ZEEMAN-Effekt 46
 Zeitgesetz 118, 119
 Zellstoff 311
 Zement 264, 266
 Zentralion 147
 Zentrifugieren 187
 Zerkleinern 173
 Zerkleinerungsgrad 173
 Zerkleinerungsverfahren 174,
 175
 Zersetzungsreaktion 115
 Zersetzungsspannung 161
 Zibeton 457
 ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren
 482
 Zineb 466
 Zink 282
- Zinn 282
 Zirkulardichroismus 69
 Zucker 316ff.
 Zustandsänderung, adiabatische
 83
 –, isobare 83
 –, isochore 83
 –, isotherme 83
 –, polytrope 83
 Zustandsfunktion 70
 –, mittlere molare 94
 –, partielle molare 93
 –, kalorische, für Flüssigkeiten
 84
 –, –, für Gase 71, 81
 –, reduzierte 79
 –, thermische, für Flüssigkeiten
 84
 –, –, für Gase 71, 95
 –, –, für ideale Gase 76
 – VON VAN DER WAALS 78
 Zustandssumme 75
 Zustandsvariable 70
 –, extensive 71
 –, intensive 71
 zwischenmolekulare Wechsel-
 wirkungen 64
 Zwischenproduktchemie 329

