

# LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR DIE OBERSCHULE

---

ELFTES SCHULJAHR

# Lehrbuch der Chemie

FÜR DIE OBERSCHULE

11. SCHULJAHR

*Anorganische Chemie, Teil III*

*Organische Chemie, Teil I*

Mit 107 Abbildungen im Text

Ausgabe 1954



VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1957

Dem Teil *Anorganische Chemie* dieses Lehrbuches lag ein Manuskript von Ludwig Kolb, Brandis/Leipzig, zugrunde. Bei der Bearbeitung wirkten mit: Dr. Roland Adolf, Greifswald; Horst Hetz, Werdau; Hugo Köditz, Berlin; Prof. Dr. Werner Renneberg, Leipzig; Dr. Ernst Schneider, Ilmenau.

Redaktionelle Bearbeitung: Walter Wirthgen, Berlin.

Der Teil *Organische Chemie* dieses Lehrbuches wurde verfaßt von Albert Hradetzky, Mühlhausen, unter Mitwirkung von Walther Wirthgen, Potsdam; Dr. Roland Adolf, Greifswald; Dr. Elfriede Brauer, Leipzig; Horst Hetz, Werdau; Horst Möhle, Leipzig; Dr. Ernst Schneider, Ilmenau; Boris Thieke, Berlin.

Redaktionelle Bearbeitung: Hans Thomassen und Hans-Joachim Jahns, Berlin.

4., durchgesehene Auflage

Zeichnungen: Kurt Dornbusch, Leipzig, und Ernst Sültz, Kleinmachnow.

Redaktionsschluß: 15. 12. 1956

Bestell-Nr. 03 906-4 · 3,55 DM · Lizenz Nr. 203 · 1000-V-035615-II (DN)

Satz: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1)

Druck: (149) Neues Deutschland, Berlin N 58 (8268)

# Inhalt

## Anorganische Chemie, Teil III

	Seite
<b>I. Kapitel: Das Eisen</b>	
§ 1 Vorkommen des Eisens, Eisenerze . . . . .	5
§ 2 Die Gewinnung des Roheisens . . . . .	6
§ 3 Eigenschaften des reinen Eisens und der Eisenkohlenstofflegierungen	19
§ 4 Die Stahlgewinnung . . . . .	29
§ 5 Sintermetalle . . . . .	29
§ 6 Die Verbindungen des Eisens . . . . .	30
§ 7 Oxydation und Reduktion als Änderung der elektrischen Ladung chemischer Teilchen . . . . .	33
§ 8 Die Oxyde und Hydroxyde des Eisens; das Rosten . . . . .	36
§ 9 Ionengleichgewichte in Lösungen . . . . .	38
<b>II. Kapitel: Das Aluminium</b>	
§ 10 Die in der Natur vorkommenden Aluminiumverbindungen . . . . .	51
§ 11 Das amphotere Verhalten des Aluminiums . . . . .	54
§ 12 Die keramische Industrie . . . . .	57
§ 13 Aluminiumsalze; Doppelsalze und ihre Eigenschaften . . . . .	65
§ 14 Technische Herstellung und Verwendung des metallischen Aluminiums und der Aluminiumlegierungen . . . . .	67
<b>III. Kapitel: Zink und Blei</b>	
§ 15 Die Herstellung und Verwendung des Zinks und seiner Verbindungen	77
§ 16 Das Blei und seine wichtigsten Verbindungen . . . . .	81
<b>IV. Kapitel: Elektrochemie der Metalle</b>	
§ 17 Das Verhalten von Metallen in Salzlösungen anderer Metalle . . . . .	86
§ 18 Lokalelementbildung, elektrolytische Korrosion und Korrosionsschutz	90
<b>V. Kapitel: Kupfer und Silber</b>	
§ 19 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung des Kupfers . . . . .	92
§ 20 Die wichtigsten Verbindungen des Kupfers . . . . .	95
§ 21 Die Gewinnung und Verwendung des Silbers . . . . .	97
§ 22 Die chemischen Grundlagen der Photographie . . . . .	98

*Organische Chemie, Teil I*

	Seite
<b>I. Kapitel: Einführung</b>	
§ 1 Der Begriff der organischen Chemie . . . . .	101
§ 2 Einteilung der organischen Chemie . . . . .	102
<b>II. Kapitel: Kohlenwasserstoffverbindungen — Erdöl</b>	
§ 3 Die Alkane . . . . .	104
§ 4 Halogenderivate der Alkane . . . . .	113
§ 5 Alkene (Olefine) . . . . .	114
§ 6 Alkine (Acetylene) . . . . .	119
§ 7 Erdöl . . . . .	123
§ 8 Entstehung und Zusammensetzung der Kohle . . . . .	130
§ 9 Technische Gewinnung von Brenn- und Treibstoffen aus der Kohle	135
<b>III. Kapitel: Alkanole (Alkohole)</b>	
§ 10 Einführung; Elementaranalyse des Äthanols . . . . .	153
§ 11 Justus von Liebig . . . . .	158
§ 12 Die homologe Reihe der Alkanole (Alkohole) . . . . .	161
§ 13 Beispiele für Alkanole . . . . .	165
§ 14 Alkandiole und Alkantriole . . . . .	169
<b>IV. Kapitel: Alkanale (Aldehyde), Alkanone (Ketone), Carbonsäuren</b>	
§ 15 Alkanale (Aldehyde) . . . . .	171
§ 16 Alkanone (Ketone) . . . . .	178
§ 17 Organische Säuren (Carbonsäuren) . . . . .	179
<b>V. Kapitel: Ester und Alkoxyalkane (Äther)</b>	
§ 18 Ester . . . . .	192
§ 19 Alkoxyalkane (Äther) . . . . .	196
<b>Sachwörterverzeichnis</b> . . . . .	199

# Anorganische Chemie, Teil III

## I. KAPITEL

### Das Eisen

#### § 1 Vorkommen des Eisens, Eisenerze

**1. Vorkommen des Eisens.** Das Eisen ist das häufigste Schwermetall. Es ist mit 5,0% am Aufbau der Erdrinde beteiligt und steht damit an vierter Stelle in der Häufigkeit des Vorkommens der Elemente. Wie alle unedlen Metalle finden wir das Eisen auf der Erde nur sehr selten in gediegenem Zustand. Es ist jedoch verhältnismäßig häufig in einer Reihe von Mineralien zu finden. Von diesen eisenhaltigen Verbindungen sind aber nur diejenigen für die Gewinnung des Metalls wichtig, die mindestens 20 bis 25% Eisen enthalten. Sie werden als Eisenerze bezeichnet.

Als Erze bezeichnet man in der Natur vorkommende Metallverbindungen (z. B. Oxyde, Sulfide, Carbonate), aus denen mit Hilfe großtechnischer Verfahren das Metall gewonnen wird.

**2. Die Eisenerze.** *Magnetisenstein* oder *Magnetit* (Eisen-2,3-oxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ist das Eisenerz mit dem höchsten Eisengehalt (bis zu 70%) und der verhältnismäßig größten Reinheit. Es ist magnetisch; eine Magnetnadel wird in seiner Nähe abgelenkt. Magnetit wird in großen Mengen in Nord- und Mittelschweden und Norwegen, in der Sowjetunion, in den USA und in Frankreich abgebaut.

*Roteisenstein* (*Hämatit*) ist seiner chemischen Zusammensetzung nach Eisen-3-oxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Sein Eisengehalt schwankt zwischen 45 bis 60%. Die Hauptfundgebiete liegen bei Kriwoi-Rog und Kursk in der Sowjetunion, ferner in Nordspanien (Bilbao), Kanada (Neufundland), USA (Oberer See), Brasilien, England, Norwegen, Frankreich, Italien (Elba) und Spanisch-Marokko. Deutschland besitzt abbauwürdige Vorkommen im Lahn- und Dillrevier sowie kleinere Gruben im Thüringer Wald und im Harz (Elbingerode).

*Brauneisenstein* (*Raseneisenerz*, *Minette*, *Limonit*) ist das am häufigsten vorkommende Eisenerz. Es ist ein Eisen-3-oxyd mit wechselndem Gehalt an Kristallwasser. Die chemische Zusammensetzung schwankt zwischen  $\text{FeO}(\text{OH})$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Der Eisengehalt des Erzes liegt zwischen 20 und 60%. Brauneisenstein von der Krim hat einen Eisengehalt von 30 bis 40%, der von Tula (südlich von Moskau) und aus dem Kaukasus einen solchen bis zu 60% bei sehr geringem Gehalt an Phosphaten, die beim Verhüttungsprozeß stören. Dagegen sind sowohl die französischen Vorkommen (Lothringer Minette-Erze) als auch die deutschen von Peine-Ilse und Salzgitter, deren Ausläufer bei Badeleben zur Versorgung unserer Eisenwerke West in Calbe/Saale wesentlich beitragen, stark mit organischen Stoffen durchsetzt und dementsprechend hoch phosphorhaltig.

Auch in der Volksrepublik Polen, am Oberen See in den USA, in Baden, Württemberg und in der Bayrischen Pfalz (Amberg) wird Brauneisenstein abgebaut.

Diese drei Eisenerze können sehr leicht voneinander unterschieden werden, wenn man sie an einer rauhen Porzellanfläche reibt. Magneteisenstein ergibt einen tiefschwarzen, Roteisenstein einen roten und Brauneisenstein einen hellbraunen Strich.

Der *Spateisenstein* (*Siderit*) ist seiner chemischen Zusammensetzung nach Eisen-2-carbonat ( $\text{FeCO}_3$ ). Er hat einen Eisengehalt von etwa 30% und wird nicht unmittelbar auf Eisen verhüttet. Er wird zunächst gebrannt. Dabei entstehen aus dem Eisen-2-carbonat Eisen-2,3-oxyd und Eisen-3-oxyd, also Verbindungen, die prozentual mehr Eisen enthalten als der Spateisenstein. Siderit wird aus dem Erzberg in der Steiermark im Tagebau gewonnen. In Deutschland werden Lager im Revier Siegerland-Wied, im Harz und in Thüringen abgebaut. Darüber hinaus befinden sich in Europa Vorkommen in der Volksrepublik Ungarn, in der Tschechoslowakischen Republik, in England, Italien und in der Sowjetunion.

Der *Eisenkies* (*Schwefelkies*, *Pyrit*) ist Eisen-2-disulfid ( $\text{FeS}_2$ ). Er wird zunächst zur Schwefelsäuregewinnung abgeröstet [10; § 25 (3)]. Der dabei entstehende „Abbrand“ wird nach verschiedenen Zwischenbehandlungen als Rohstoff den Eisenhüttenwerken zugeführt. Bekannt sind die Pyrite aus Spanien, Norwegen, Griechenland und der Volksrepublik Ungarn. Für unsere Deutsche Demokratische Republik sind die bei Elbingerode im Harz abgebauten Schwefelkiese besonders wichtig. Das bedeutendste deutsche Vorkommen befindet sich in Westfalen (Meggen).

Für den Pyrit ist kennzeichnend, daß er entgegen seiner gelben Farbe einen schwarzen Strich auf rauhem Porzellan hinterläßt.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung einiger Eisenerze. Dabei ist auch der Kiesabbrand mit angeführt.

Tabelle 1. Übersicht über die Zusammensetzung einiger Eisenerze

Erz	% Fe	% Mn	% P	% S	% $\text{SiO}_2$	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% CaO	% MgO
Magneteisenstein	59/67	0,04/0,2	0,02/2,5	0,01/0,2	0,1/7,0	—	1,7/8,5	0,9/1,6
Roteisenstein	30/50	0,1/0,2	0,1/0,2	0,1	15/25	2/3,0	0,5/2,2	bis 0,25
Brauneisenstein	29/34	0,1/0,14	0,35/0,45	0,1/1,0	24/31	8/9	3/5	0,5/2,0
Spateisenstein	33/38	6,5/7,5	0,05	0,6	7/10	—	0,5/0,8	0,5/2,0
Kiesabbrand	57/63	0,05/0,15	0,02/0,03	0,3/0,4	5/8	2,5/4	0,3/0,5	0,1/0,2

## § 2 Die Gewinnung des Roheisens

1. Das Prinzip der Gewinnung. Ausgrabungen lassen erkennen, daß metallisches Eisen schon im 3. Jahrtausend v. u. Z. verarbeitet wurde. Im 2. Jahrtausend v. u. Z. ging man dazu über, das Eisen durch Reduktion oxydischer

Eisenerze mit Holzkohle herzustellen. Bereits in der Mitte des 2. Jahrtausends v. u. Z. finden wir eine hochentwickelte Eisentechnik in Vorderasien und im Kaukasus. Das Prinzip der Reduktion oxydischer Erze oder künstlich hergestellter Oxyde mit einem geeigneten Reduktionsmittel bildet auch gegenwärtig die Grundlage für die industrielle Herstellung der Schwermetalle.

2. Ausgangsstoffe für die Roheisengewinnung. a) *Die Erze.* Das Roheisen wird aus oxydischen Erzen (§ 1 (2)) und aus Eisenoxiden durch Reduktion gewonnen, die bei Temperaturen von 400 bis 900° C erfolgt. Reduktionsmittel sind der Kohlenstoff und das Kohlenmonoxyd, das aus dem Hüttenkoks durch Verbrennung gewonnen wird.

b) *Der Hüttenkoks.* Der Hüttenkoks hat bei der Gewinnung des Eisens eine doppelte Aufgabe. Er ist Heizmaterial, erzeugt also die für den Hochofenprozeß notwendige Temperatur und ist außerdem Reduktionsmittel und Ausgangsstoff für das zur Reduktion benötigte Kohlenmonoxyd (§ 2 (6)).

Der im Hochofen verwendete Koks muß bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Er darf nicht über 1,5% Schwefel, 3 bis 4% flüchtige Bestandteile und 3 bis 4% Wasser enthalten. Bei einer Druckfestigkeit von etwa 120 kg/cm<sup>2</sup> muß der Koks trotzdem porig und abriebfest sein, das heißt, er muß im Schacht des Hochofens stückig bleiben und die auf ihm lastende Beschickung aushalten. Außerdem soll der Koks schwerentzündlich sein, damit er bis in die Schmelzzone gelangt, ohne vorher zu verbrennen.

Nur bestimmte Steinkohlen sind zur Herstellung von Hüttenkoks geeignet. Die besten deutschen Kokssorten werden aus den Fett- beziehungsweise Flammkohlen (aus der sogenannten „backenden Fettkohle“) des Ruhrgebietes hergestellt.

Für unsere Hüttenindustrie ist der Braunkohlenskoks von besonderer Bedeutung. Das Herstellungsverfahren für diesen Koks wurde von den beiden deutschen Forschern und Nationalpreisträgern Prof. Dr.-Ing. Erich Rammler und Dr. Georg Bilkenroth entwickelt. Die Großkokerei Lauchhammer stellt nach diesem Verfahren *Hochtemperatur-Braunkohlenschwelkoks* her. Er wird in besonders konstruierten Schachtöfen, den Niederschachtöfen (§ 2 (7) und 8; § 20), für die Eisenverhüttung verwendet. Dieser Hüttenkoks ist ein entscheidender Beitrag zur Produktionssteigerung im Aufbau unserer Friedenswirtschaft.

c) *Der Wind.* Der zur Verbrennung des Kohlenstoffs notwendige Sauerstoff wird dem Hochofen in Form von heißer Luft als „Wind“ zugeführt. Ein Hochofen, der täglich etwa 600 t Roheisen liefert, benötigt ungefähr 1500 m<sup>3</sup> Luft/min. In der Sowjetunion verwendet man auch sauerstoffangereicherten Wind, wodurch die Leistung des Ofens wesentlich gesteigert wird.

d) *Das Wasser.* Ein weiterer wichtiger Hilfsstoff für die technische Durchführung der Roheisengewinnung ist das Wasser, das in großen Mengen zur Kühlung der Hochöfen und zur Granulation der Schlacke benötigt wird. Ein mittlerer Ofen verbraucht täglich etwa 15 000 m<sup>3</sup> Wasser; das entspricht dem Wasserverbrauch einer mittelgroßen Stadt. Moderne Hüttenwerke werden deshalb möglichst in unmittelbarer Nähe großer Talsperren oder eines von jahreszeitlichen Schwankungen möglichst unabhängigen Wasserlaufs errichtet.

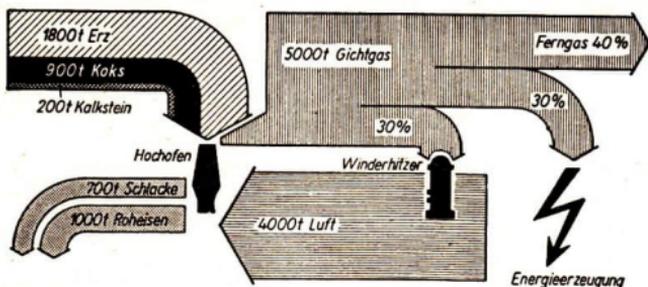


Abb. 1. Stoffbilanz eines Hochofenbetriebes.

Ein weiterer sehr wichtiger Grund für die Anlage eines Hüttenwerkes an einem schiffbaren Wasserlauf ist die Verbilligung der Transporte. Bei der Eisengewinnung übersteigen die Roh- und Hilfsstoffmengen die Mengen der Endprodukte um ein Mehrfaches (Abb. 1). Der Transportraum für die Roh- und Hilfsstoffe ist also wesentlich größer als der für die Endprodukte. Bei getrennten Lagerstätten für Erz und Kohle wird zur Einsparung von Transportraum das Hochofenwerk meist in die Nähe der Kohlengrube gelegt (z. B. im Ruhrgebiet).

Auch die großen Hüttenwerke in unserer Deutschen Demokratischen Republik liegen an schiffbaren Flußläufen (VEB Eisenhüttenkombinat J. W. Stalin an der Oder, VEB Eisenwerk West an der Saale).

Ein modernes, besonders vorteilhaftes Transportmittel ist das aus einzelnen Lastrohren zusammengesetzte *Lastfloß*. In den eisernen *Lastrohren* werden auch die Rohstoffe für die Eisenverhüttung transportiert. Durch die Erfindung des Lastfloßes spart man nicht nur Transportraum ein, sondern vereinfacht auch Beladung und Entladung wesentlich. Abb. 2 zeigt schematisch die Arbeitsweise eines Lastfloßes.

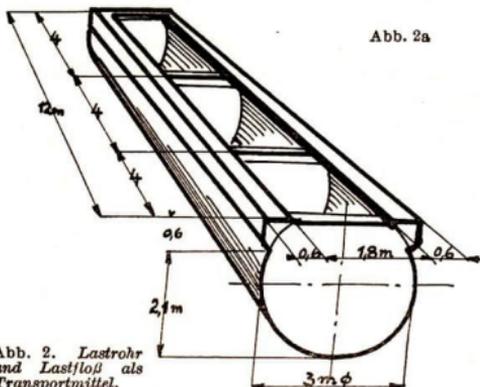


Abb. 2a

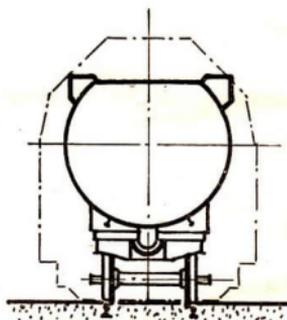
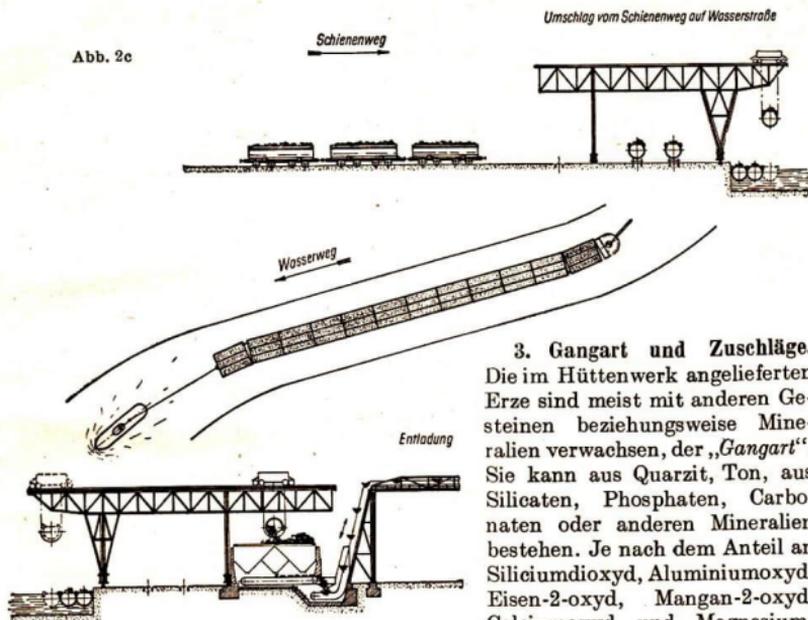


Abb. 2b

Abb. 2. *Lastrohr* und *Lastfloß* als Transportmittel.

Abb. 2a zeigt ein Lastrohr, in dem zum Beispiel Kohle oder Erze befördert werden können. Dieses Lastrohr wird auf Spezialwagons der Eisenbahn verladen (Abb. b) und zur Umschlagstelle gefahren (Abb. c). Dort werden die Lastrohre mit einem Kran von dem Waggon gehoben, ins Wasser gesenkt und dort zu Lastfloßen zusammengestellt. Auf dem Wasserweg wird das Lastfloß zur Endstelle befördert. Dort, zum Beispiel am Hochofenwerk, wird das Floß auseinandergenommen. Die Lastrohre werden aus dem Wasser gehoben und entladen.

Abb. 2c

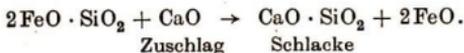


### 3. Gangart und Zuschläge.

Die im Hüttenwerk angelieferten Erze sind meist mit anderen Gesteinen beziehungsweise Mineralien verwachsen, der „Gangart“. Sie kann aus Quarzit, Ton, aus Silicaten, Phosphaten, Carbonaten oder anderen Mineralien bestehen. Je nach dem Anteil an Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd, Eisen-2-oxyd, Mangan-2-oxyd, Calciumoxyd und Magnesium-

oxyd spricht man von „saurer“ oder „basischen Erzen“. Die Gangart beeinflusst den Verhüttungsprozeß ungünstig. Sie wird deshalb vor der Beschickung des Hochofens weitestgehend entfernt [§ 2 (4)]. Der Anteil an Gangart, der mit dem Erz in den Ofen gelangt, muß mit geschmolzen werden. Das erfordert zusätzlich Koks und setzt die Leistungsfähigkeit der Öfen herab. Dabei kann vor allem das Siliciumdioxid einen Teil des Eisens als Eisensilicat binden und damit der Eisengewinnung entziehen.

Dies wird verhindert, indem man den Ofenbeschickungen einen aus der chemischen Analyse des Erzes genau berechneten „Zuschlag“ zusetzt. Er bildet mit der Gangart eine Schlacke und verhindert die Bildung von Eisensilicat, indem er das Siliciumdioxid aus seiner Bindung an das Eisen-2-oxyd verdrängt, zum Beispiel



Bei saurer Gangart, das heißt, wenn die Gangart Siliciumdioxid beziehungsweise Aluminiumoxyd enthält, benutzt man als Zuschlag Kalkstein, der bei Temperaturen von etwa 1000° C in Calciumoxyd und Kohlendioxid zerfällt [9; § 22]. Jedoch wird der Brennprozeß meist nicht im Hochofen durchgeführt, weil dabei Wärme verbraucht wird, die dem Reduktionsprozeß entzogen werden muß.

Enthält die Gangart vorwiegend basische Bestandteile, zum Beispiel Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd, so werden kieselsäurereiche Zuschläge („saure Zuschläge“), wie Granit oder Tonschiefer, zugesetzt.

4. Die Aufbereitung der Erze. Die Gangart wird vor dem Hochofenprozeß weitgehend von den Erzen getrennt: *Die Erze werden aufbereitet*. Die Aufbereitung erfolgt schon aus Gründen der Einsparung von Frachtraum und Frachtkosten meist an der Grube, und zwar im wesentlichen nach den folgenden Verfahren:

- a) Schlämmen,
- b) Schwimmaufbereiten (Flotation) und
- c) Magnetscheiden.

Vor der Aufbereitung wird das Erz durch Brecherwerke so weit zerkleinert, daß die Erzteilchen freiliegen und vom Nebengestein weitgehend getrennt sind.

In den folgenden Versuchen wird das Grundsätzliche der Aufbereitungsverfahren gezeigt:

**Versuch 1:** Ein Gemisch aus 1 G. T.<sup>1)</sup> Eisenhammerschlag und 10 G. T. feinem weißem Quarzsand wird in einem Mörser fein pulverisiert. Zwei Spatelspitzen dieser Mischung werden in einem Reagenzglas mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser kräftig geschüttelt. Nach wenigen Minuten haben sich am Boden des Reagenzglases der schwarze Hammerschlag und darüber der spezifisch leichtere weiße Sand abgesetzt.

**Versuch 2:** Eine Spatelspitze des Gemisches von Versuch 1 versetzen wir in einem Reagenzglas mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser, einem Tropfen Nähmaschinenöl oder Holzteeöl und einem Tropfen Pentanol (Amylalkohol). Nach kurzem Schütteln entsteht ein durch Eisenhammerschlag gefärbter Schaum. Am Boden des Reagenzglases hat sich weißer Sand abgesetzt.

**Versuch 3:** Die Pole eines starken Hufeisenmagneten werden mit einem dünnen Papier überdeckt. Den Magneten halten wir dicht über die Mischung von Versuch 1 und klopfen von oben leicht auf den Magneten. Unter den Magneten wird weißes Papier gelegt. Entfernen wir den Magneten, so fällt der gesamte Eisenhammerschlag auf die Unterlage.

**Versuch 4:** Wir führen den Versuch 3 mit einer Mischung aus gleichen Gewichtsteilen rotem Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und schwarzem Eisenhammerschlag durch. Nur der Hammerschlag wird vom Magneten angezogen.

Durch Schlämmen (Versuch 1) wird im großtechnischen Verfahren das zerkleinerte Erz von der spezifisch leichteren Gangart getrennt.

Die Trennung durch Flotation (Versuch 2) beruht darauf, daß durch Einwirkung bestimmter organischer Stoffe (bei Oxyden vorzugsweise durch Öle) die Oberfläche

<sup>1)</sup> G. T. = Gewichtsteil.

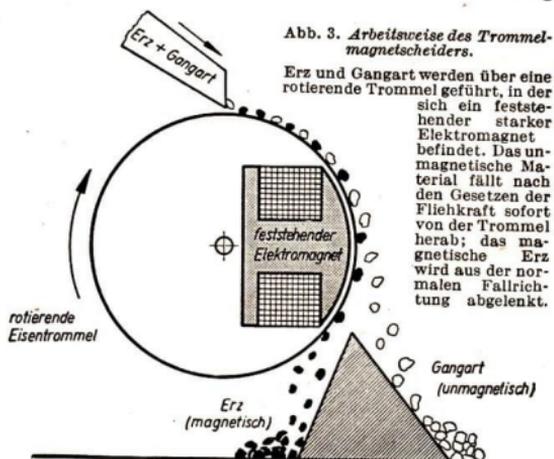


Abb. 3. Arbeitsweise des Trommelmagnetscheiders.

Erz und Gangart werden über eine rotierende Trommel geführt, in der sich ein feststehender starker Elektromagnet befindet. Das unmagnetische Material fällt nach den Gesetzen der Fliehkraft sofort von der Trommel herab; das magnetische Erz wird aus der normalen Fallrichtung abgelenkt.

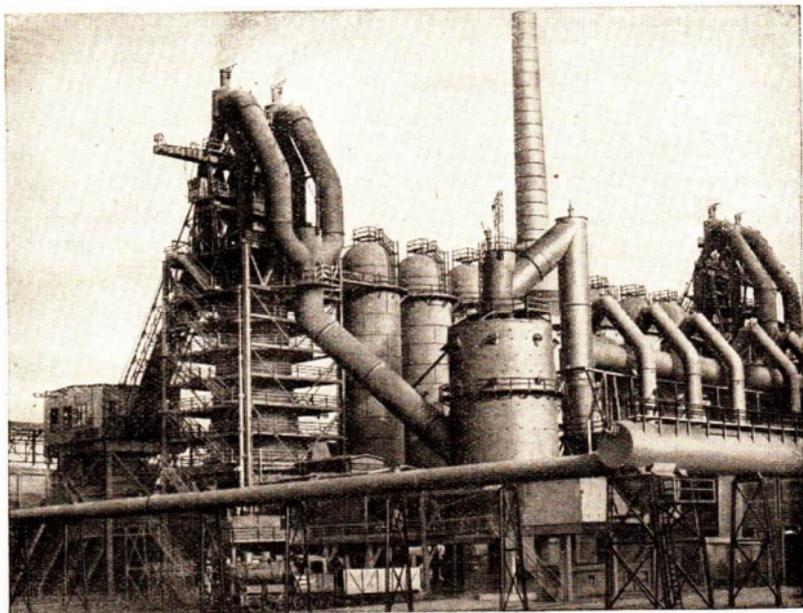


Abb. 4. Hochofenanlage im VEB Eisnhüttenkombinat J. W. Stalin.

des unter 0,3 mm Korngröße zerkleinerten Erzes durch Wasser nicht benetzt wird. Das Erz reichert sich in dem durch Schütteln eines schaumzeugenden Mittels (z. B. Pentanol) hervorgerufenen Schaum an, steigt empor und schwimmt. Die Gangart, die sich mit Wasser benetzt, sinkt zu Boden. Die Flotation wird bei Eisenerzen nur selten angewandt, weil sie eine sehr weitgehende Zerkleinerung des Erzes erfordert.

Bei der *Magnetscheidung* wird das Erz auf Grund seines magnetischen Verhaltens von der Gangart getrennt (Versuch 3), doch werden nur bestimmte Eisenoxyde vom Magneten angezogen (Versuch 4). Die Wirkungsweise eines Magnetscheiders ist aus Abb. 3 ersichtlich.

**5. Der Hochofen.** Aus dem aufbereiteten Erz wird in den *Hochöfen* (Abb. 4) durch einen Reduktionsprozeß das *Roheisen* gewonnen.

Die Hochöfen sind Schachtöfen, wie wir sie zum Beispiel bei der Gewinnung von Branntkalk [9; § 22(4)] kennengelernt haben<sup>1)</sup>. Sie arbeiten wie alle Schachtöfen nach dem Gegenstromprinzip. Bevor wir ihre Arbeitsweise behandeln, wollen wir uns einen Überblick über den Bau der Hochöfen schaffen.

Der untere Teil des Hochofens, das *Gestell*, wird als Zylinder von 3 bis 7 m Durchmesser und 1,5 bis 2,5 m Höhe mit einer Wandstärke von 1,0 bis 1,3 m aus besonders hitzebeständigen Steinen gemauert und besitzt einen schmiedeeisernen Mantel.

<sup>1)</sup> Schachtöfen werden Hochöfen genannt, wenn die Schachthöhe über 8 m beträgt.

Mit großer Sorgfalt muß der etwa 2 m starke *Bodenstein* gemauert werden. Die Wände des Gestells werden während des Betriebes mit Wasser berieselt. Diese Kühlung ist für die Haltbarkeit der Ausmauerung wichtig. Sie erfordert beträchtliche Wassermengen (§ 2, (2d)). Unmittelbar über dem Bodenstein ist in der Gestellwand eine durch einen Tonstopfen verschließbare Öffnung, der *Eisenabstich*. Etwa 1 m höher liegt auf der gegenüberliegenden Seite der *Schlackenabstich*.

Ungefähr 0,5 m über dem Schlackenabstich sind durch die Wandung, regelmäßig über den Umfang des Ofens verteilt, 6 bis 10 Düsen in das Innere geführt, die sogenannten *Formen*. Durch diese Formen gelangt die vorgewärmte Frischluft in den Ofen. Auch die Formen werden durch Wasser gekühlt. Oberhalb des Gestells schließt sich ein nach oben konisch erweiterter Teil, die *Rast*, an. Darauf sitzt der 10 bis 25 m hohe eigentliche *Schacht*, der sich nach oben verjüngt. Der Schacht ruht auf Eisenträgern, belastet also *Rast* und Gestell nicht. An der Stelle, an der *Rast* und Schacht zusammentreffen, hat der Ofen seinen größten Durchmesser. Diese Stelle wird *Kohlensack* genannt. Die Schachtwandung ist etwa 0,60 bis 0,80 m stark. Das Fassungsvermögen des Ofens beträgt 500 bis 800 m<sup>3</sup>.

Der obere Teil des Hochofens, die *Gicht*, enthält die *Beschickungsanlage*. Sie ist so konstruiert, daß auch während des Füllvorganges keine Gase aus dem Ofen ins Freie entweichen können (Abb. 5).

Die *Gichtgase* werden durch etwa 2 m weite Rohrleitungen unmittelbar unterhalb der *Gicht* abgeleitet. Moderne Hochofen werden vollautomatisch beschickt, so daß auf der *Gichtbühne*, einer um die Einfüllöffnung gelegenen Plattform, nur wenig Bedienungspersonal erforderlich ist.

Der gesamte Ofenbau ist von einer *Stahlgitterkonstruktion* umgeben, die jeden Teil der Ummauerung leicht zugänglich macht und außerdem die Last der Rohrleitungen (z. B. die Ringleitung, welche die Formen mit Frischluft versorgt) aufnimmt.

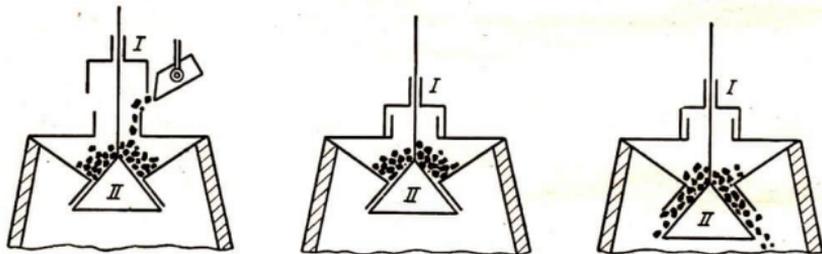


Abb. 5. *Gichtverschluß und Beschicken des Hochofens durch die Gichtglocken.*  
Der Ofen ist immer durch eine der beiden Glocken geschlossen.

**6. Chemische Prozesse im Hochofen.** Von der *Gicht* aus wird der Hochofen lagenweise mit Koks, Erz und Zuschlägen beschickt. Bei normaler Beschickung des Ofens folgt abwechselnd auf eine Schicht Koks eine Schicht *Möller* (das heißt Erz und Zuschlag im berechneten Gewichtsverhältnis). Der Koks verbrennt vor den Formen; die Beschickung schmilzt. Es entstehen Roheisen und Schlacke. Die noch nicht geschmolzene Beschickung rutscht von oben allmählich nach unten und gelangt in immer heißere Zonen des Ofens.

An der *Gicht* beträgt die Temperatur etwa 200 bis 250° C. Die Beschickung wird zunächst entwässert und vorgewärmt. Man bezeichnet diesen Teil des Hochofens als *Vorwärmzone* (Abb. 6). In dieser Zone steigt die Temperatur bis auf 400° C an.

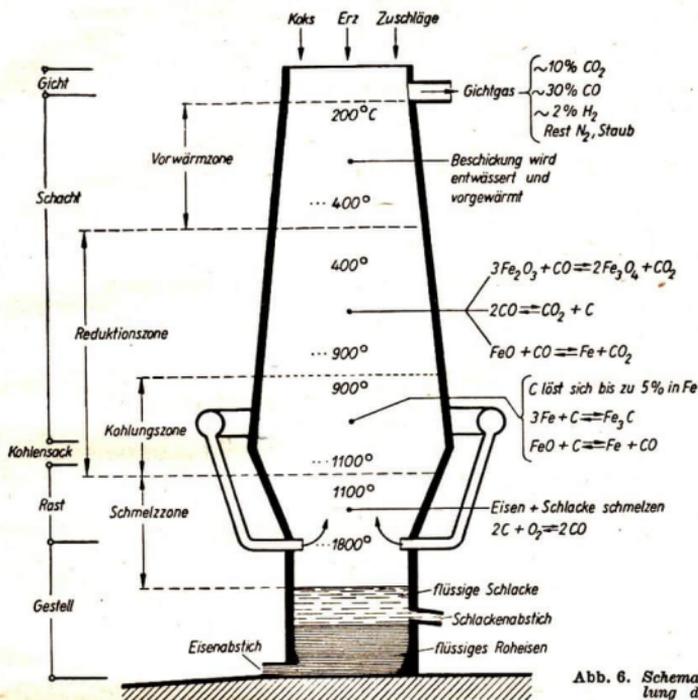
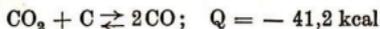


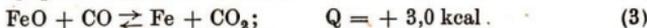
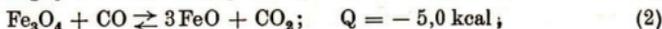
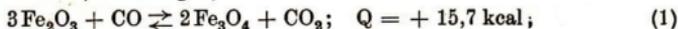
Abb. 6. Schematische Darstellung der chemischen Prozesse im Hochofen.

a) Die Reduktion der Eisenoxyde: Bei Temperaturen über 400°C beginnt der chemische Prozeß der Eisengewinnung.

Durch die eingeblasene, etwa 700 bis 800°C heiße Luft, den sogenannten „Heißwind“, verbrennt ein Teil des Kokes vor und unmittelbar über den Formen. Infolge des Überschusses an Kohlenstoff und der hohen Temperatur (etwa 1600 bis 1800°C) entsteht nach dem *Boudouardschen Gleichgewicht* [vgl. 9; § 20 (9)]



vor den Formen Kohlenmonoxyd, das im Gegenstrom zur Beschickung mit etwa 20 m/s aufwärts steigt. Bei Temperaturen über 400°C werden die Eisenoxyde reduziert. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges [10; § 16] vollziehen sich bei dieser Temperatur zunächst exotherme Vorgänge: 1. die Reduktion von Eisen-3-oxyd zu Eisen-2,3-oxyd und 2. die Reduktion von Eisen-2-oxyd zu Eisen (Gleichungen 1 und 3). Bei höheren Temperaturen verlaufen die Vorgänge vorwiegend endotherm (Gleichung 2).



Schon bei Temperaturen um 400° C entsteht, allerdings nur in geringen Mengen, metallisches Eisen, das als poröse, lockere Masse an der Gangart hängt. Da bis etwa 900° C sämtliche Reduktionsvorgänge ausschließlich durch Kohlenmonoxyd hervorgerufen werden, spricht man von der „indirekten Reduktion in der Reduktionszone“. Die Reduktion bleibt aber in dieser Zone unvollständig.

Im oberen Teil des Schachts, wo die Temperaturen unterhalb 1000° C liegen, wird die Boudouardsche Reaktion wieder rückläufig. Es bilden sich, wenn auch mit sehr geringer Geschwindigkeit, Kohlendioxyd und elementarer Kohlenstoff. Deshalb wird im oberen Teil des Schachts feinverteilter Kohlenstoff abgeschieden, vor allem am bereits gebildeten Eisen, das gleichzeitig als Katalysator wirkt.

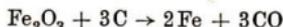
Mit zunehmender Temperatur nehmen die endothermen Umsetzungen zu. Das Eisen-2,3-oxyd wird immer mehr zu Eisen-2-oxyd reduziert (Gleichung 2).

Im Kohlensack beginnt bei Temperaturen zwischen 900° C und 1100° C die unmittelbare Reduktion des Eisen-2-oxys durch Kohlenstoff:



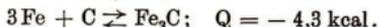
Dabei wirkt zunächst nicht der stückige Koks reduzierend, sondern der in feinverteilter Form abgeschiedene Kohlenstoff.

Erst in der Rast und in dem Gestell bei Temperaturen bis zu 2000° C reduziert der Kohlenstoff des Kokses unmittelbar:



b) *Kohlungs- und Schmelzzone*: Bereits in dem Temperaturgebiet zwischen 900 und 1100° C, in der „Kohlungszone“, diffundiert feinverteilter Kohlenstoff infolge der größeren Beweglichkeit seiner Atome in das feste Eisen. Diesen Vorgang bezeichnet man als „Aufkohlung“. Er ist wichtig für den Schmelzprozeß.

Bei der Aufkohlung entsteht eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen, zum Teil wird Eisencarbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) gebildet



Dadurch erhält das Roheisen physikalische und chemische Eigenschaften, die für die weitere Bearbeitung und für die Verwendung der Eisensorten entscheidend sind. Enthält das Eisen 4,3% Kohlenstoff, so schmilzt die Legierung bereits bei etwa 1150° C und ist im Gegensatz zu geschmolzenem reinem Eisen (Schmelzpunkt 1530° C) außerordentlich dünnflüssig.

Der Bereich des Hochofens vor und über den Formen, in dem Temperaturen von 1800° C bis 2000° C vorherrschen, wird als *Schmelzzone* bezeichnet. Das dünnflüssige, kohlenstoffhaltige Eisen wird von Schlacke umhüllt und dadurch vor erneuter Oxydation geschützt. Es fließt durch den verbrennenden Koks in das Gestell ab.

Außer den Eisenoxiden werden in der Schmelzzone auch andere Oxyde reduziert. Dabei entstehen zum Beispiel Mangan, Schwefel, Phosphor und Silicium, die meist von dem flüssigen Eisen aufgenommen werden.

Alle sechs bis acht Stunden wird das Roheisen abgestochen. Es fließt entweder in große Pfannen oder wird in Sandbecken unmittelbar zu *Masseln*

vergossen. Nach dem Abkühlen werden die Masseln mit Transportbändern in Waggons verladen. Das Roheisen in den Pfannen wird zum *Roheisenmischer* transportiert oder mit Hilfe der *Masselgießmaschine* in kleine Blockformen gegossen.

c) *Die Schlacke*: Je Tonne Roheisen entstehen 0,6 bis 1,1 t Schlacke. Die Schlackenbildung beginnt im unteren Teil des Schachts und setzt sich bis in die Rast und vor die Formen fort.

Bei der Schlackenbildung wird im allgemeinen durch den Kalkzusatz das Siliciumdioxid als Calciumsilicat gebunden. Verschlacktes oder im Erz als Silicat gebundenes Eisen wird durch den Kalk herausgelöst. Bei der Verhüttung eisenarmer Erze verzichtet man neuerdings auf einen Kalküberschuß und wendet neuere Verfahren an (vgl. S. 17).

Die dünnflüssige Schlacke sammelt sich im Gestell über dem flüssigen Roheisen an, weil sie spezifisch leichter ist. Sie fließt ununterbrochen durch den Schlackenabstich in bereitstehende Kübelwagen ab. Mit geringen Wassermengen verformt man die Schlacke auch zu synthetischem, sehr leichtem „*Hüttenbims*“, der als Bau- und Isolierstoff verwendet wird.

Erstarrt die Schlacke aus dem Schmelzfluß langsam, so nimmt sie kristallines Gefüge an. Erstarrt sie in entsprechenden Formen, so erhält man *Pflastersteine*, die gegen physikalische und chemische Angriffe besonders widerstandsfähig sind. Werden größere Schlackenstücke zerkleinert, so gewinnt man *Split* und *Kleinschlag*. Schlacke, die aus dem Schmelzfluß rasch (z. B. durch Abschrecken mit Wasser, kalter Luft oder Dampf) abgekühlt wird, liefert glasige Silicate, die nach Vermischung mit Portlandzement hochwertige Bindemittel für die Bauindustrie geben. Mischungen von weniger als 30% Schlacke mit mehr als 70% Portlandzement bezeichnet man als *Eisenportlandzement*. Ist der Schlackenanteil größer (bis etwa 80%), so spricht man von *Hochofenzement*. Beim Zerstäuben der flüssigen Schlacke durch eingepreßte Luft entsteht die *Schlackenwolle*. Sie wird als Wärme- und Schallsolierung sowie als Füllstoff verwendet.

d) *Das Gichtgas*: Das aus dem Hochofen abziehende Gichtgas enthält etwa 30% Kohlenmonoxyd, 10% Kohlendioxyd und 2,5% Wasserstoff. Der Rest besteht aus Stickstoff und staubförmigen, festen Bestandteilen. Infolge des beträchtlichen Kohlenmonoxydgehaltes ist das Gichtgas brennbar. Es hat einen Heizwert von etwa 900 kcal/m<sup>3</sup> und bildet eine wertvolle Quelle für Wärmeenergie [vgl. Abschnitt e].

In umfangreichen *Entstaubungsanlagen* wird aus dem Gichtgas der Flugstaub entfernt. Er enthält bis zu 40% Eisen, das meist gesintert dem Hochofenprozeß wieder zugeführt wird. Etwa ein Viertel des gereinigten Gichtgases dient dazu, die Frischluft für den Hochofen vorzuwärmen. Der Rest wird zum Antrieb der Gebläsemaschinen und zur Krafterzeugung verwendet.

e) *Die Winderhitzer*: Zu jedem Hochofen gehören drei bis fünf Winderhitzer, die nach dem Erfinder auch „*Cowper*“ genannt werden.

Die Cowper sind 25 bis 30 m hohe, mit Schamotte ausgekleidete Stahlblechtürme, die zu zwei Dritteln mit senkrechten Zügen aus feuerfester Schamotte gitterartig ausgemauert sind. Der andere Teil, der Verbrennungsschacht, ist leer. In ihm wird Gichtgas unter Zusatz der erforderlichen Menge Frischluft verbrannt. Die heißen Verbrennungsgase ziehen durch die Züge zur Esse ab und erhitzen dabei das Gitter

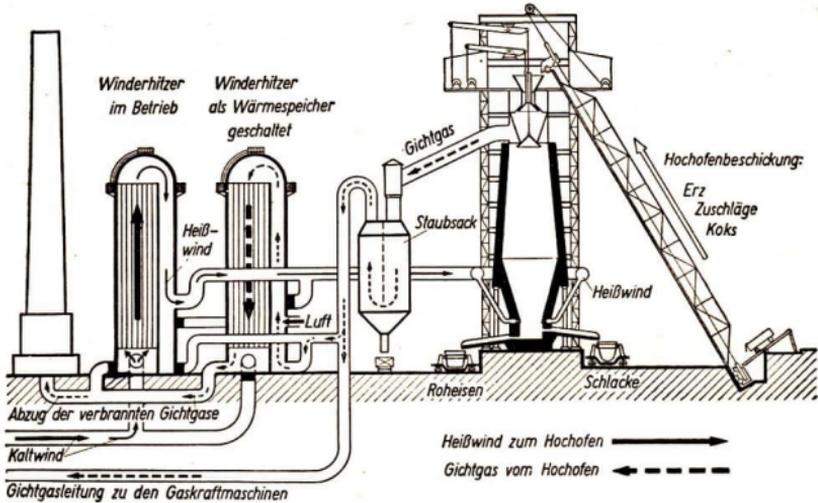


Abb. 7. Schematische Darstellung einer Hochofenanlage mit Winderhitzern.

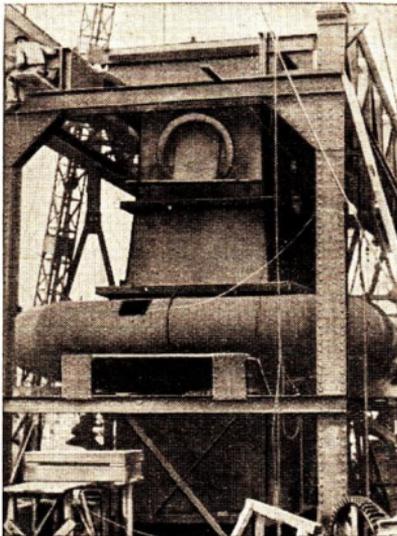


Abb. 8. Niederschachtofen mit rechteckigem Gestellquerschnitt im Bau (VEB Eisenwerk West Calbe/S.).

allmählich auf Rotglut. Ist die für die Luftvorwärmung notwendige Temperatur von etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  erreicht, so wird die Zufuhr an Gichtgas und Verbrennungsluft unterbrochen. Die Luft, die dem Hochofen zugeführt werden soll, strömt nun in umgekehrter Richtung durch den Winderhitzer. Sie wird dabei bis auf etwa  $900^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wobei sie das Mauerwerk abkühlt. Inzwischen ist einer der anderen Winderhitzer „heiß geblasen“. Er wird nun zur Erhitzung der Frischluft benutzt. Die Umschaltung der Gasströme geschieht in einem modernen Hüttenwerk vollautomatisch.

In Abbildung 7 ist eine Hochofenanlage mit Winderhitzern schematisch dargestellt.

**7. Der Niederschachtofen.** Zu den wichtigsten Voraussetzungen für die wirtschaftliche Durchführung des Hochofenprozesses gehört ein hüttenfähiger Koks von besonderer Druck- und Abriebfestigkeit [§ 2]. Unsere einheimischen Kokssorten besitzen diese Eigenschaften nur in einem geringeren Maß. Zur Verwendung dieser Kokssorten wurde unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. habil.

Säuberlich erstmalig in der Welt in unserer Deutschen Demokratischen Republik das *Niederschachtofenverfahren* entwickelt. Nach Vorversuchen in der Maxhütte bauten unsere Werkstätten die Eisenwerke West in Calbe/Saale. Der Niederschachtofen (Abb. 8) hat gegenüber dem Hochofen eine kleinere Füllhöhe. Man kann deshalb den Braunkohlenkoks [§ 2 (2)] verwenden, der eine geringere Druck- und Abriebfestigkeit hat.

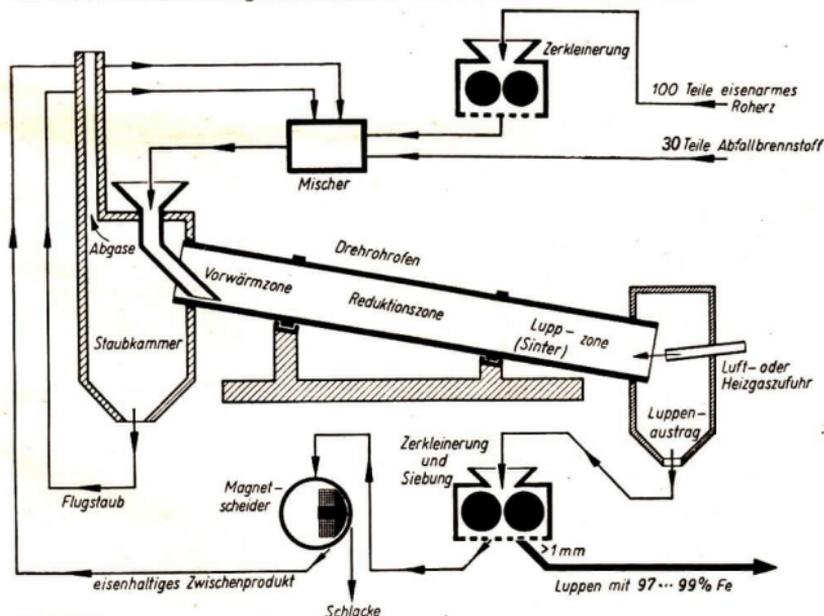
Der Niederschachtofen wird mit feingepulverten Erzen, Zuschlägen und feinem Brennstoff, sowie mit stückigem Brennstoff, meist Briketts aus Braunkohlenkoks, beschickt.

Die grundsätzlichen Vorgänge der Roheisengewinnung entsprechen beim Niederschachtofen denen des Hochofens.

**8. Das Krupp-Renn-Verfahren.** Das älteste Verfahren, metallisches Eisen herzustellen, ist das *Rennfeuer-Verfahren*.

Kleine, leicht reduzierbare Erzbrocken werden auf glühende Holzkohle gegeben. Durch Blasebälge oder durch geschickte Ausnutzung des natürlichen Luftzuges wird Verbrennungsluft zugeführt. Das durch die Verbrennung entstehende Kohlenmonoxyd und der feste Kohlenstoff reduzieren die Eisenoxyde zu schwammigem Eisen, das allerdings nicht aufkühlt und daher bei der nicht ausreichend hohen Temperatur nur zu Klumpen sintert, die „Luppen“ genannt werden. Die Luppen enthalten außerdem noch Schlackeneinschlüsse, die aus der Gangart stammen. Die Hauptmenge der stark eisenhaltigen Schlacke läuft flüssig über.

Durch den niedrigen Kohlenstoffgehalt ist das gebildete Eisen schmiedbar; es ist ein „Stahl“ [§ 3 (2)]. Erhitzt man dieses Eisen nochmals im Herdfeuer, so kann man es zu zusammenhängenden, schlackenfreien Stücken ausschmieden.



Im Renn-Verfahren wird also unmittelbar verwertbarer Stahl hergestellt, ohne daß dabei erst das Roheisen entsteht. Die Versuche, ein ähnliches Verfahren mit modernen Hilfsmitteln auszuarbeiten, haben noch nicht zu einem industriell verwertbaren Ergebnis geführt. Es gelang jedoch, auf der Grundlage des alten Rennfeuers ein modernes Verfahren zur Verhüttung eisenarmer Erze zu entwickeln, das *Krupp-Renn-Verfahren*.

Das Prinzip des Krupp-Renn-Verfahrens ist aus Abb. 9 ersichtlich. Eisenarme Erze mit etwa 25% Eisengehalt werden zerkleinert und mit Abfallbrennstoff, zum Beispiel Koksgrus, im Verhältnis 100:30 gemischt. Das feinkörnige Gemisch wird in einen Drehrohfen eingebracht, wie wir ihn von der Zementherstellung kennen [9; § 26]. Die Beschickung wird bis auf etwa 1250° C erhitzt und durch das entstehende Kohlenmonoxyd und durch festen Kohlenstoff reduziert. Dabei bildet sich zunächst feinverteilter Eisenschwamm (ab 600° C), der in den folgenden Bereichen höherer Temperaturen zu Luppen zusammensintert. Die Schlacke wird zähflüssig. Das aus dem Drehrohfen kommende Schlacke-Eisen-Gemisch wird zerkleinert. Die größeren Eisenluppen werden durch Sieben ausgeschieden. Das ausgesiebte Feingut wird durch den Magnetscheider in einen schlackenreichen und einen eisenreichen Anteil getrennt. Der eisenreiche Anteil geht in den Drehrohfen. Die Eisenluppen haben einen ziemlich niedrigen Kohlenstoff-, dafür aber einen verhältnismäßig hohen Phosphor- und Schwefelgehalt (vgl. Tabelle 2). Bei nicht zu hohem Schwefelgehalt werden sie in Siemens-Martin-Öfen [§ 4 (3)] oder im Elektrofen [§ 4 (5)] auf Stahl verarbeitet.

Tabelle 2 Zusammensetzung einiger Roheisensorten<sup>1)</sup>

Herkunft des Eisens	% C	% Si	% Mn	% P	% S	Weiterverarbeitung
Hochofen	3,5	2,0 bis 3,5	1,0	0,5	0,03	Gußeisen, gute Qualität,
Hochofen	3,5	1,3 bis 2,0	0,5	1,5 bis 2,0	0,05	Gußeisen, mindere Qualität
Hochofen	3 bis 3,5	0,2 bis 0,5	0,2 bis 1,0	1,8 bis 2,5	0,08	Thomasstahl
Hochofen	3,7	0,7	3,5	0,3	0,02	Siemens-Martin-Stahl
Nieder-schachtofen	3,4 bis 4,0	2,0 bis 2,8	0,5 bis 0,8	0,65	0,02 bis 0,04	Gußeisen
Krupp-Renn-Drehrohfen	0,3 bis 1,0	—	—	0,2 bis 1,2	0,3 bis 0,5	Siemens-Martin-Stahl

<sup>1)</sup> Der Rest der angegebenen Prozentzahlen bis 100% ist Eisen.

### § 3 Eigenschaften des reinen Eisens und der Eisenkohlenstofflegierungen

1. Das chemisch reine Eisen. Chemisch reines Eisen ist silberweiß glänzend, verhältnismäßig weich und leicht dehnbar. Seine Dichte beträgt  $7,86 \text{ g/cm}^3$ . An der Luft überzieht es sich mit einer durchsichtigen, außerordentlich dünnen, aber dichten Oxydschicht und wird dadurch besonders korrosionsbeständig.

Eisen kristallisiert bei Temperaturen bis zu  $906^\circ \text{C}$  in Würfeln, deren Mittelpunkte und acht Ecken mit Eisenatomen besetzt sind. Ein solches Gefüge wird als „kubisch raumzentriert“ bezeichnet. Das so kristallisierte Eisen nennt man  $\alpha$ -Eisen (Abb. 10a). Steigt die Temperatur über  $906^\circ \text{C}$ , so wandelt sich das  $\alpha$ -Eisen unter Wärmeaufnahme in  $\gamma$ -Eisen um. Im  $\gamma$ -Eisen sind außer den acht Ecken des Würfels vom  $\alpha$ -Eisen auch die Flächenmitten mit Eisenatomen besetzt (Abb. 10b). Dieses Gefüge heißt „kubisch flächenzentriert“.

Wir erkennen an diesem Beispiel, wie durch quantitative, unsichtbare Veränderungen plötzlich sprunghaft andere, neue Eigenschaften entstehen. Diese neuen Eigenschaften bilden sich erst mit den quantitativen Veränderungen.

Die magnetischen Eigenschaften verliert das Eisen bereits bei Temperaturen über  $768^\circ \text{C}$ .

Reines Eisen schmilzt bei  $1528^\circ \text{C}$  und bildet oberhalb der Schmelztemperatur eine viskose Flüssigkeit, die sich kaum gießen läßt.

2. Die technisch wichtigen Eisensorten. Das technische Eisen enthält bestimmte Mengen an Kohlenstoff. Dieser ist im flüssigen Eisen weitgehend löslich und erniedrigt bis zu einem Gehalt von 4,3% den Schmelzpunkt. Das Eisen wird dünnflüssig und läßt sich sehr gut gießen. Dabei scheiden sich bei rascher Abkühlung Eisencarbidkristalle (*Zementit*,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) und Eisenkristalle gleichzeitig ab. In den Kristallen sind etwa 8% der Eisenatome durch Kohlenstoffatome ersetzt („*Mischkristalle*“). Kühlt man das kohlenstoffreiche, flüssige Eisen langsam ab, so scheidet sich Kohlenstoff in Form von Graphit aus. Die Farbe des Eisens wird dunkelgrau, ähnlich der des grauen Roheisens.

Die Graphitausscheidung bei Eisensorten mit mehr als 1,7% Kohlenstoff wird nicht nur von der Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflusst, sondern auch von dem Gehalt an Silicium und Mangan. Ist der Siliciumgehalt größer (bis 4,5%) als

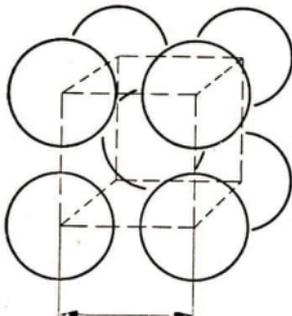


Abb. 10a. Gitterelement von  $\alpha$ -Eisen (raumzentriertes kubisches Gitter; maßstabsgerecht, Kantenlänge  $2,86 \text{ \AA}$ ).

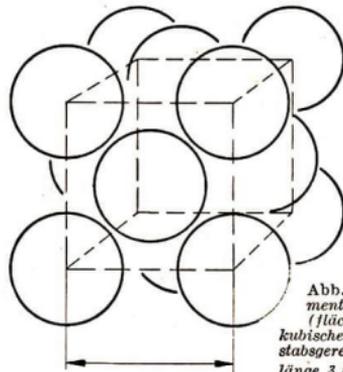


Abb. 10b. Gitterelement von  $\gamma$ -Eisen (flächenzentriertes kubisches Gitter; maßstabsgerecht, Kantenlänge  $3,59 \text{ \AA}$ ).

der Mangangehalt (bis 1%), so wird die Graphitausscheidung gefördert. Ist ein Manganüberschuß vorhanden (bis 5,5%), so bildet sich helles Eisencarbid. Dementsprechend unterscheidet man *graues Roheisen*, das meist auf *Gußeisen* weiterverarbeitet wird, und *weißes Roheisen*, das als Rohstoff für die Stahlerzeugung verwendet wird.

**Eisensorten mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 1,7% werden als Stahl bezeichnet.**

Stahl läßt sich im warmen Zustand schmieden und walzen, unter bestimmten Bedingungen durch rasches Abkühlen (Abschrecken) auch härten.

Außer dem Gehalt an Kohlenstoff, Silicium und Mangan ist auch der an Schwefel und Phosphor für die Eigenschaften des Eisens wichtig. Bereits durch 0,1% Schwefelgehalt wird das Eisen *rotbrüchig* (warmbrüchig), so daß es sich nicht schmieden und walzen läßt. Bei einem Phosphorgehalt über 0,1% wird das Eisen spröde und grobkristallin. Es wird *kalbrüchig*. Gußeisen darf bis zu 0,5% Phosphor enthalten, weil dadurch die Dünnflüssigkeit erhöht wird. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß man unter bestimmten Bedingungen auch mit hochschwefelhaltigen Gußeisensorten beachtliche Qualitäten erreichen kann.

Gußeisen wird meist durch Umschmelzen von grauem Roheisen mit Zusätzen von Gußbruch, Schrott und Legierungsmetallen (vor allem Silicium und Mangan) im *Kupolofen* hergestellt.

Der Kupolofen (Abb. 11) ist ein zylindrischer, feuerfest ausgekleideter Schachtofen von etwa 4,5 bis 6 m Schachthöhe. Er wird durch eine seitliche Öffnung in dem zylindrischen Gichtaufsatz beschiebt. Die erforderliche Schmelztemperatur entsteht durch Verbrennung von grobkörnigem Koks mit kalter Luft, die durch Formen wie beim Hochofen eingeblasen wird. Das flüssige Gußeisen fließt ständig in ein Vorratsgefäß ab, den *Vorherd*, aus dem die benötigte Menge abgestochen werden kann. Zur Schlackenbildung wird vorwiegend Kalkstein zugesetzt. Der Kohlenstoffgehalt des Gußeisens beträgt 3,0 bis 3,5%.

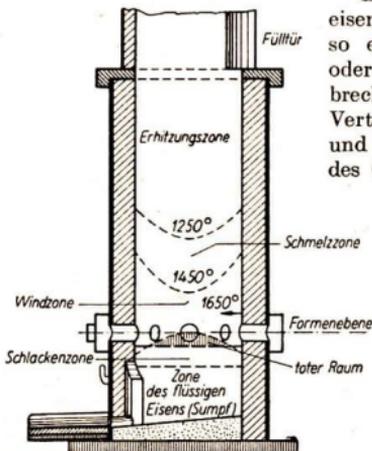


Abb. 11. Schema eines Kupolofens.

Betrachtet man das im Kupolofen erzeugte Gußeisen im Anschliff (Abb. 12) unter dem Mikroskop, so erkennt man, daß der Kohlenstoff Schuppen oder Adern bildet. Diese Schuppen und Adern unterbrechen bei einer Zugbelastung die gleichmäßige Verteilung der Kräfte über den gesamten Querschnitt und sind die Ursache für die geringe Zugfestigkeit des Gußeisens (etwa 15 kg/mm<sup>2</sup>).



Abb. 12. Schliffbild von Grauguß in dreihundertfacher Vergrößerung. Die schwarzen Adern in der Grundmasse sind Graphit.

In der modernen Technik wird zur Hebung der Zugfestigkeit dem Gußeisen etwa 0,5% Magnesium zugesetzt. Der geringe Zusatz an Magnesium bewirkt, daß der Kohlenstoff in Form kleiner Kugeln abgeschieden wird. Kugeliges Graphit erhöht die Zugfestigkeit wesentlich (bis 60 kg/mm<sup>2</sup>). Mit diesem neuen Gußeisen, das als *sphärolitisches Gußeisen* bezeichnet wird, ist es möglich, bestimmte Maschinenteile anstatt aus Stahl aus dem wesentlich billigeren Gußeisen herzustellen.

#### § 4 Die Stahlgewinnung

**1. Die Verfahren zur Stahlgewinnung.** Bei der Stahlgewinnung aus Roheisen wird vor allem der im Eisen gelöste Kohlenstoffanteil verringert. Eine solche Entkohlung des Roheisens nennt man *Fräsen*. Man unterscheidet zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Verfahren der Entkohlung:

a) Der Kohlenstoff wird aus dem flüssigen Eisen mittels hindurchgeblasener Luft oxydiert und entfernt: *Windfrischverfahren*.

b) Der Kohlenstoff wird durch Zusatz oxydierender Stoffe in einem Schmelzherd entfernt: *Herdfrischverfahren*.

Von den Windfrischverfahren ist das *Thomas-*, von den Herdfrischverfahren das *Siemens-Martin-*Verfahren für die Stahlwerke unserer Republik besonders wichtig.

**2. Das Thomas-Verfahren.** Wir behandeln zunächst die Herstellung des Thomas-Stahls. Sie erfolgt in der *Thomasbirne* (Abb. 13).

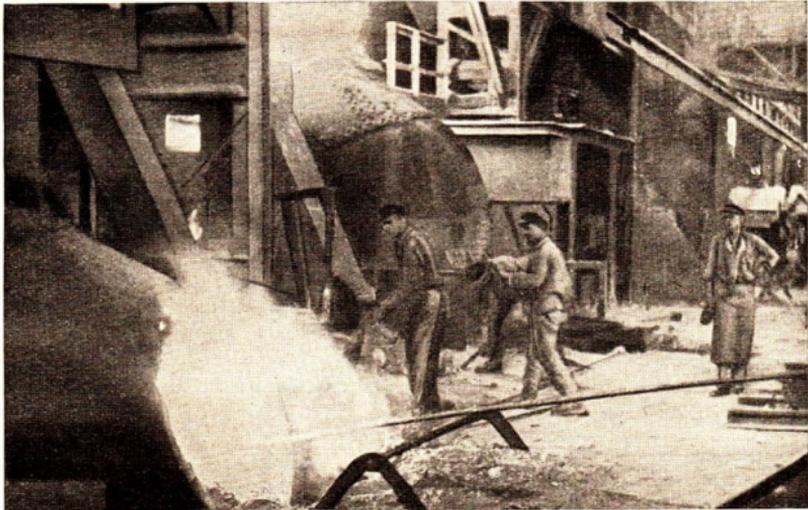


Abb. 13. Abstich einer Thomasbirne.

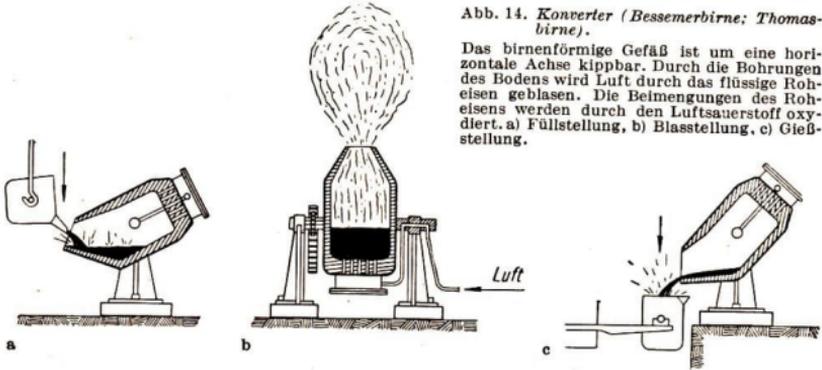


Abb. 14. Konverter (Bessemerbirne; Thomasbirne).

Das birnenförmige Gefäß ist um eine horizontale Achse kippbar. Durch die Bohrungen des Bodens wird Luft durch das flüssige Roheisen geblasen. Die Beimengungen des Roheisens werden durch den Luftsauerstoff oxydiert. a) Füllstellung, b) Blasstellung, c) Gießstellung.

Die Thomasbirne oder der Konverter ist ein kippbares, sich nach oben verjüngendes, birnenförmiges Stahlgefäß von 2 bis 3 m Durchmesser und 5 bis 6 m Höhe. Es ist mit einem basischen Futter ausgemauert, das aus Sinterdolomit besteht. Unter dem Boden, der etwa 150 Düsen von 1 bis 3 cm Durchmesser enthält, ist ein Windkasten angebracht. Die Windzufuhr erfolgt durch einen hohlen Drehzapfen. Die Birne wird durch einen hydraulisch bewegten Kolben gekippt, der über eine Zahnstange und ein Zahnrad wirkt.

Zur Füllung wird der Konverter mit der Öffnung schwach nach unten geneigt (Füllstellung) und je nach seiner Größe mit 15 bis zu 60 t flüssigem, stark phosphorhaltigem Roheisen von einer Temperatur von 1300 bis 1400° C beschickt. Nach der Füllung wird die Birne aufgerichtet, während gleichzeitig kalter Wind mit einem Überdruck von 1,5 bis 2 at durch die Düsen gedrückt wird (Abb. 14a bis c). Während des Blasprozesses steigt die Temperatur in dem Konverter durch die bei dem Oxydationsvorgang entwickelte Wärme auf etwa 1700° C an.

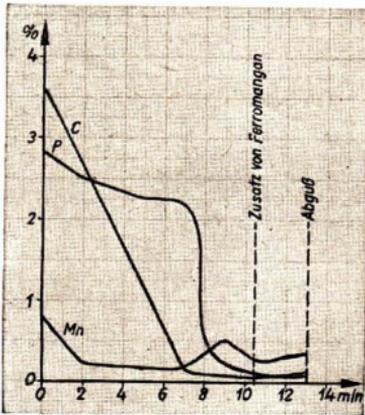


Abb. 15. Graphische Darstellung des Blasprozesses in einem Konverter.

Die für den Thomasprozeß benötigte Wärmemenge wird durch die Verbrennung des Kohlenstoffs und des Phosphors gewonnen. Erst nachdem der Kohlenstoff fast restlos herausgebrannt ist, setzt die Phosphorverbrennung intensiv ein. Dabei werden infolge der hohen Verbrennungswärme des Phosphors



besonders große Wärmemengen frei.

Die flüssige Schlacke nimmt bereits in den ersten Minuten der Blasperiode das in dem Roheisen gelöste Mangan als Manganoxyd auf. (Gegen Ende des Blasprozesses wird das Manganoxyd zu einem Teil vorübergehend wieder reduziert.)

Auch das Silicium wird noch vor dem Kohlenstoff oxydiert.

Der Blasprozeß ist beendet, wenn der Phosphorgehalt des Roheisens hinreichend niedrig geworden ist. Das dabei entstehende saure Phosphorperoxyd wird durch einen genügenden Überschuß an basisch wirkenden Schlackenbildnern

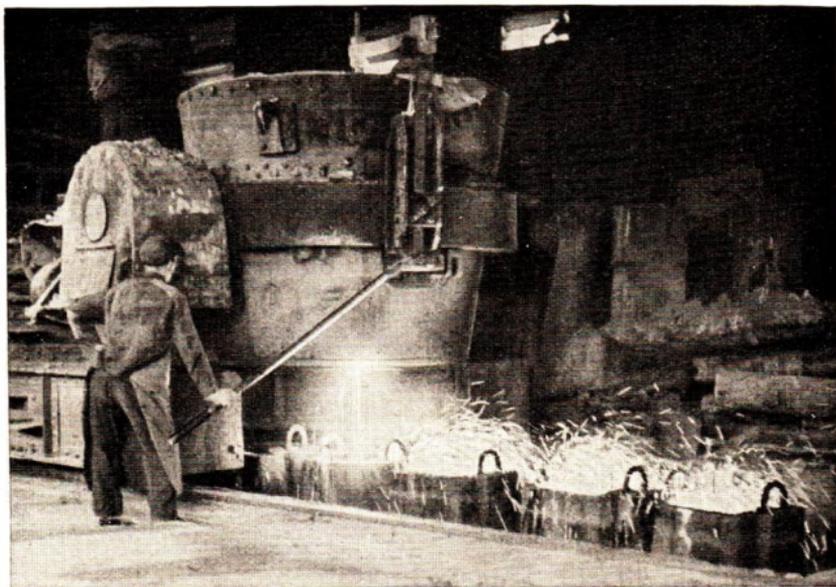


Abb. 16. Gießen von Stahlblöcken aus der Stopferpfanne.

fortgesetzt aus dem flüssigen Eisen entfernt. Darum besteht das Futter der Birne aus gesintertem Dolomit. Außerdem wird vor dem Blasprozeß Kalkstein zugesetzt. Dieser Kalkstein wird ebenso wie der Kalkstein in der Ausmauerung in gebranntem Kalk übergeführt, der sich mit Phosphorpenoxyd zu basischen Calciumphosphaten verbindet, zum Beispiel



Durch die intensive Verbrennung wird außer dem Kohlenstoff, Phosphor und Mangan ein Teil des Eisens oxydiert, das dann als Eisen-2-oxyd im flüssigen Eisen enthalten ist. Da Eisen-2-oxyd den Stahl rotbrüchig macht und da ein bestimmter Kohlenstoffgehalt auch im Stahl erforderlich ist, setzt man kurz vor dem Ende des Prozesses Ferromangan<sup>1)</sup> als Desoxydationsmittel zu. Das Mangan des Ferromangans reduziert das Eisenoxyd. Es entstehen Eisen und Manganoxyd, das verschlackt. Außerdem werden durch das Ferromangan der Mangan- und der Kohlenstoffgehalt erhöht. Den gesamten Vorgang bezeichnet man als „Rückkohlung“. Vor der Rückkohlung wird durch leichtes Kippen des Konverters der größte Teil der Thomaschlacke abgezogen, da durch Reduktionsvorgänge während der Rückkohlung aus der Schlacke Phosphor in den Stahl zurückgelangen könnte.

Der gesamte Blasprozeß dauert etwa 15 min. Die Vorgänge während des Prozesses sind in Abbildung 15 schematisch dargestellt.

Der größte Teil des Thomasstahls wird aus der Birne in Blockformen zu *Brammen* gegossen (Abb. 16). Sie werden zur weiteren Verarbeitung auf Rotglut erhitzt und auf Walzenstraßen vor allem zu Profileisen (z. B. Eisenbahn-

<sup>1)</sup> Ferromangan ist eine Legierung, die aus 80 bis 90% Mangan, 0,1 bis 3% Kohlenstoff, 1% Silicium und 10 bis 20% Eisen besteht.

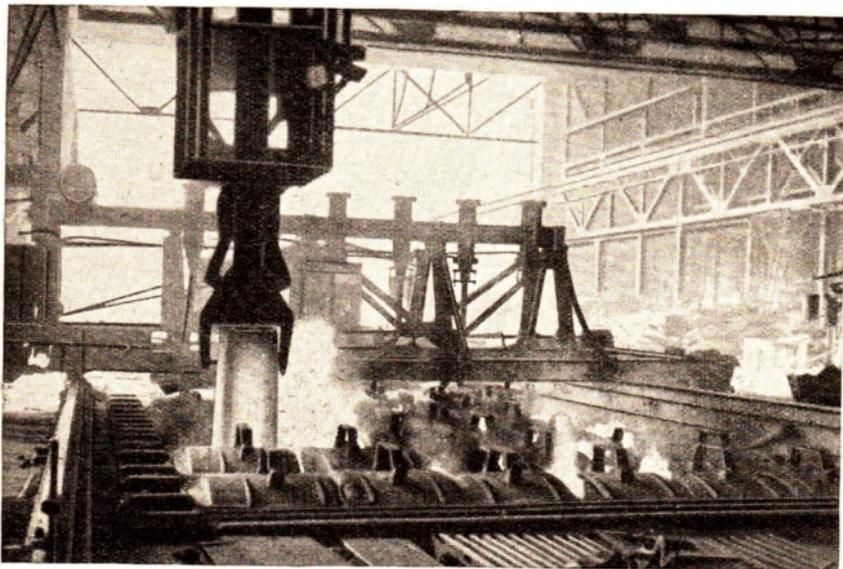


Abb. 17. *Walzwerk.*

Die Abbildung zeigt das Ziehen eines Blocks im Tiefofen.

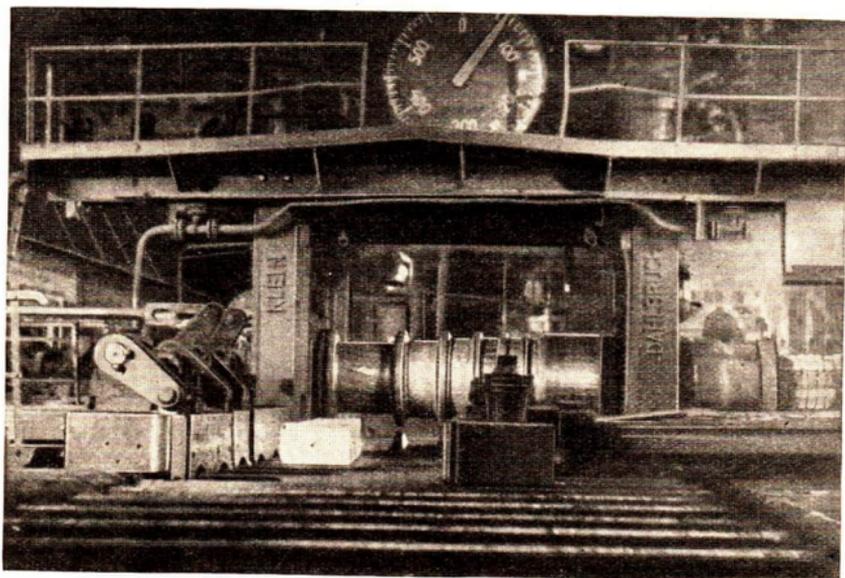


Abb. 18 *Walzenstraße eines Blockwalzwerkes.*

schienen) ausgewalzt (Abb. 17 und 18). Die Schlacke wird staubfein gemahlen und stellt als *Thomasmehl* eines der wertvollsten Phosphordüngemittel dar.

Die Stahlerzeugung in der Thomasbirne wurde aus dem ersten industriell verwertbaren Windfrischverfahren entwickelt, das im Jahre 1855 der Engländer Henry Bessemer einführte. Die *Bessemerbirne* hat im Gegensatz zur Thomasbirne ein „saurer Futter“; sie ist mit Quarzit (gesintertem Siliciumdioxid) feuerfest ausgekleidet. In der Bessemerbirne kann nur phosphorarmes (weniger als 0,1 % Phosphor), aber siliciumreiches (bis 3 % Silicium) Roheisen in Stahl umgewandelt werden. Die Wärmeenergie wird hauptsächlich durch die stark exotherme Verbrennung des Siliciums erzeugt:



Besondere Zusätze zur Schlackenbildung erfolgen nicht.

Da Deutschland wenig phosphorarme Erze und dementsprechend wenig phosphorarme Roheisensorten besitzt, hat das Bessemerverfahren für uns nur geringe Bedeutung.

Das Windfrischverfahren ist nur dann wirtschaftlich, wenn flüssiges Roheisen vorhanden ist. Man führt daher das Windfrischen meist in unmittelbarer Nähe von Eisenhütten durch.

**3. Das Herdfrischverfahren.** Hochwertige Stahlsorten, zum Beispiel solche mit hohem Chromgehalt, werden nicht nach dem Windfrischverfahren hergestellt, da bei diesem Verfahren die erforderlichen hohen Temperaturen nicht erreicht werden. Diese Stahlsorten, ferner Stahl aus festem Ausgangsmaterial (z. B. aus Schrott), werden im *Herdfrischverfahren* gewonnen.

Bei dem Herdfrischverfahren kommt es besonders darauf an, die für die Umwandlung von Schrott in industriell verwertbaren Stahl notwendigen sehr hohen Temperaturen zu erzeugen. Das Prinzip der in diesem Zusammenhang entwickelten *Regenerativfeuerung* [8; § 24 (7)] wird überall dort in der Feuerungstechnik angewandt, wo hohe Temperaturen unter Verwendung von Brennstoffen mit verhältnismäßig niedrigem Heizwert entwickelt werden müssen, außer beim Herdfrischverfahren zum Beispiel auch in der keramischen Industrie.

Bei gewöhnlicher Beheizung geht der Wärmehalt der Abgase ungenutzt an die Außenluft durch den Schornstein verloren. Bei der Regenerativfeuerung dagegen wärmen die abziehenden Verbrennungsgase die mit Gittern aus feuerfesten Steinen ausgesetzten Kanäle vor. Die heißen Kanäle wärmen das Frischgas und die Frischluft vor.

Vor ihrem Eintritt in den Ofenraum strömen Gas und Luft durch die aus Schamotte beziehungsweise Silicasteinen gemauerte Wärmespeicheranlage, die sich meist unterhalb des Ofens befindet. Sie besteht aus vier voneinander getrennten Kammern, von denen die beiden äußeren das Gas, die beiden inneren die Luft erwärmen.

Die Beschickung wird erhitzt, indem zum Beispiel durch die linke äußere Kammer vorgewärmtes Generatorgas und durch die linke innere Kammer vorgewärmte Luft in den Ofen gelangen, wo sie über der Beschickung verbrennen. Die heißen Abgase ziehen durch die beiden rechten Kammern zum Schornstein ab und erhitzen das Gitterwerk auf helle Glut. Nach etwa 15 bis 30 min wird mittels der meist vollautomatischen Ventileinrichtung die Gas- und Luftzufuhr durch die beiden linken Kammern abgestellt. Dann wird das Gas durch die rechte äußere, die Luft durch die rechte innere Kammer eingeleitet. Die heiße Ausmauerung wärmt nun sowohl das Generatorgas als auch die Luft auf etwa 800° C vor, so daß bei der Verbrennung im Ofenraum Temperaturen bis zu 2000° C erzielt werden können. Die Abgase verlassen den Ofen durch die beiden linken Kammern und erhitzen diese, während die rechten abkühlen.

Die Stahlgewinnung nach dem Herdfrischverfahren beruht vor allem auf der Oxydation des in dem Eisen gelösten Kohlenstoffs durch geschmolzenes Eisen-

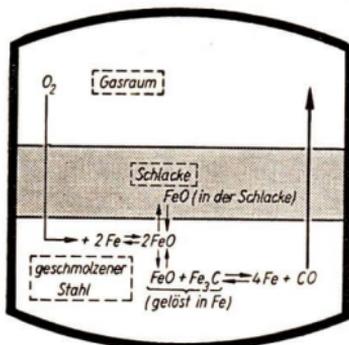


Abb. 19. Schematische Darstellung der Stahlgewinnung nach dem Herdfrischverfahren.

oxyd. Das dabei entstehende Kohlenmonoxyd wirbelt das Metallbad intensiv durch (Abb. 19). Dadurch wird erreicht, daß die Schmelze eine gleichmäßige Zusammensetzung erhält.

Zu den wichtigsten Herdfrischverfahren gehört der *Siemens-Martin-Prozeß*, der im *Siemens-Martin-Ofen* durchgeführt wird.

Der Siemens-Martin-Ofen besteht aus einem flachen *Schmelzherd* aus feuerfestem Material. Die Herdsohle der Pfanne ist nach dem Abstichloch, das sich an einer Längsseite des Ofens befindet, leicht geneigt. Die Seitenwände tragen die gewölbte Decke, die meist aus Silicasteinen gemauert ist. In der dem Abstichloch gegenüberliegenden Längsseite sind die Beschickungsöffnungen angebracht, die durch Zugtüren verschlossen

werden. Die Zuführung der vorgewärmten Feuerungsgase und der Verbrennungsluft erfolgt von den Schmalseiten. Das Gas wird durch zwei dicht oberhalb des Herds befindliche Öffnungen, die Luft durch einen engen, aber langen Schlitz unter der Ofendecke eingeblasen.

Das Beschicken (*Chargieren*) der 35 bis 80 t fassenden Siemens-Martin-Öfen erfolgt meist mit einem *Chargierkran*. Abb. 20 zeigt einen Chargierkran, der eine gefüllte Schrottmulde zum Siemens-Martin-Ofen transportiert. Dort wird der Schrott durch Drehen des Armes um seine Längsachse in den Herd gekippt.

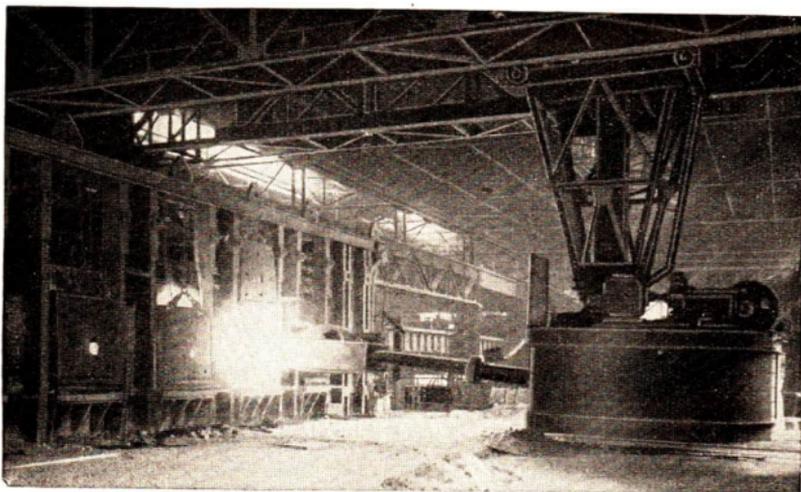


Abb. 20. Siemens-Martin-Ofenanlage im VEB Stahl- und Walzwerk Riesa. Die Abbildung zeigt die Ofenbühne mit dem Chargierkran.

Der gesamte Stahlgewinnungsprozeß im Siemens-Martin-Ofen dauert vier bis sechs Stunden. Der abgestochene Stahl wird aus der Gießpfanne entweder unmittelbar in Formen vergossen (*Stahlguß*), oder man läßt ihn in Blockformen (*Kokillen*) erstarren. Die „Brammen“ [§ 4(2)] werden im Walzwerk zu Profilen oder Blechen ausgewalzt.

Nach der Art der Ausgangsstoffe, die in den Siemens-Martin-Ofen eingetragen werden, unterscheidet man drei Verfahren:

- a) das Schrott-Roheisen-Verfahren,
- b) das Roheisen-Erz-Verfahren und
- c) das Schrott-Kohlungs-Verfahren.

Beim *Schrott-Roheisen-Verfahren* wird der Siemens-Martin-Ofen mit Roheisen und Kalkstein als Schlackenbildner beschickt. Erst nachdem das Roheisen niedergeschmolzen ist, wird der Stahlschrott zugegeben. Etwa eine halbe Stunde vor dem Abstich werden Desoxydationsmittel, zum Beispiel Ferrochrom und Ferrosilicium zugesetzt, die das entstandene Eisenoxyd reduzieren und den Stahl gleichzeitig auf den gewünschten Kohlenstoffgehalt rückerkohlern.

Eine Abart des Schrott-Roheisen-Verfahrens ist das *Roheisen-Erz-Verfahren*, bei dem ein Teil des Schrotts durch reine Eisenerze (vor allem Roteisenstein) ersetzt wird.

Eine besondere Bedeutung hat das *Schrott-Kohlungs-Verfahren* erlangt, bei dem nur Schrott eingeschmolzen und der Kohlenstoff in Form möglichst schwefelärmer Koksarten zugesetzt wird. Bei diesem Verfahren wird also kein Roheisen benötigt.

Die im Siemens-Martin-Verfahren erzeugten Stahlqualitäten sind im allgemeinen besser als die im Konverter hergestellten Stahlsorten, weil der Siemens-Martin-Prozeß infolge seiner längeren Dauer und seiner übersichtlicheren Apparatur besser überwacht werden kann. Außerdem können bei diesem Prozeß infolge der höheren Temperaturen Spezialstähle hergestellt werden.

Sowjetische Stahlschmelzer haben es verstanden, durch hervorragende Arbeitsorganisation wesentlich kürzere Schmelzzeiten als bisher zu erreichen. Sie haben dadurch die Stahlproduktion in kippbaren Siemens-Martin-Öfen mit großem Fassungsvermögen beträchtlich gesteigert. Das Beschicken der Öfen, wozu man bisher etwa zwei Stunden benötigte, wird durch kollektive Arbeit der Schmelzerbrigade, geschickte Anwendung des Chargierkrans und durch sorgfältige Regelung der Ofentemperatur in dreißig bis sechzig Minuten erledigt. So wird zum Beispiel noch während des Abstichs mit der Ausbesserung der Hinterwand des Ofens begonnen. Während des Herrichtens überwacht ein Schmelzer die Temperatur im Innern des Ofens und sorgt durch Zuführung von Generatorgas dafür, daß die Temperatur nicht zu stark sinkt. Die Beschickung wird unter größtmöglicher Geschwindigkeit mit zwei Chargierkränen durchgeführt, wobei das Beschickungsmaterial so nahe wie möglich an der Hinterwand des Ofens abgesetzt wird, weil dort die günstigsten Temperaturverhältnisse herrschen.

Unsere Werktätigen haben sich die Produktionserfahrungen der sowjetischen Neuerer angeeignet und das *Stahlschnellschmelzverfahren* in den Stahlwerken unserer Republik angewandt. Dadurch konnten unsere Stahlwerker die tägliche Leistung der Siemens-Martin-Öfen, auf einen Quadratmeter der Herdfläche berechnet (die „*Herdflächenleistung*“), von 3,89 t im Jahre 1951 auf über 4,7 t

im Jahre 1954 steigern. Im November 1953 wurde am 60-Tonnen-Ofen des Stahl- und Walzwerks Gröditz eine tägliche Herdflächenleistung von über 6 t erreicht. Durch diese großen Leistungen konnte die Produktion hervorragender Stahlsorten in unserer Republik beträchtlich erhöht werden.

**4. Kohlenstoffstähle und legierte Stähle.** Kohlenstoffstähle sind Stähle, die bis etwa 0,35% Kohlenstoff enthalten. Sie sind im allgemeinen nicht härtbar. Sie werden besonders zur Herstellung von Walzmaterial (Profileisen, Träger, Bleche usw.) verwendet. Beträgt der Kohlenstoffgehalt 0,35 bis 1,5%, so spricht man von *Werkzeugstählen*. Sie sind schmied- und härtbar, haben aber meist eine geringere Dehnbarkeit als Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Bei besonders starker thermischer, mechanischer und chemischer Beanspruchung benötigt man *legierte Stähle*. Das sind Stähle, die außer Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel noch andere Elemente in verhältnismäßig geringen Mengen enthalten (z. B. Chrom, Nickel, Kobalt, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Titan, Aluminium u. a.). Hierbei entstehen Legierungen; die zugesetzten Metalle werden als *Legierungsmetalle* (speziell auch als *Eisen-* bzw. *Stahlveredler*) bezeichnet.

Durch Manganzusatz zum Stahl bis zu 14% erreicht man hohe Verschleißfestigkeit, wie sie zum Beispiel bei Eisenbahnschienen und bei den Brechwerkzeugen der Zerkleinerungsmaschinen notwendig ist. Chromgehalt, vor allem über 13%, steigert die Härte eines Stahls und macht ihn rostbeständig. *Chromstähle* werden zur Herstellung von Werkzeugen benutzt. *Nickelstähle* sind besonders zäh. Bei Nickelzusatz, meist gemeinsam mit Chrom, rostet der Stahl nicht und ist sehr beständig gegen Säuren und Laugen. Aus *molybdänhaltigen Stählen*

werden Schneidwerkzeuge hergestellt. Drehstähle und Bohrer, die noch bei hohen Temperaturen leistungsfähig bleiben müssen, werden aus *wolframhaltigen Stählen* gefertigt. *Vanadiumstähle* sind außerordentlich zäh und auch bei hohen Temperaturen druckfest. Kobalt wird als Legierungsmetall für Stähle mit besonderen magnetischen Eigenschaften benutzt. Silicium bis etwa 2,5% steigert die Elastizität so weit, daß dieser Stahl zum Beispiel für die Herstellung von Spiralfedern geeignet ist.

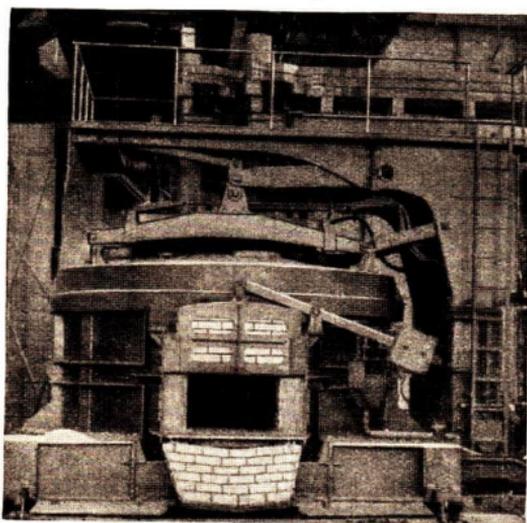


Abb. 21. Lichtbogenofen aus dem VEB Stahl- und Walzwerk „Wilhelm Florin“, Hennigsdorf.

**5. Elektrostähle.** Besonders wertvolle Spe-

zialstähle werden hauptsächlich in kleineren Mengen hergestellt. Die dazu erforderlichen hohen Temperaturen werden durch den elektrischen Strom im *Lichtbogen-* beziehungsweise im *Induktionsofen* erzeugt.

Im *Lichtbogenofen* (Abb. 21) wird Schrott zu legierten Stählen umgeschmolzen oder mit anderen Stählen zu neuen Stahlsorten verarbeitet.

Die Legierungsmetalle, insbesondere das Chrom, gehen beim Einschmelzen dieses Schrotts zum großen Teil in die Schlacke über. Durch Zusatz von Silicium und Kohle können sie dem Stahlbad wieder zugeführt werden.

Ein wesentlicher Vorteil der elektrischen Heizung besteht darin, daß alle störenden Nebenreaktionen vermieden werden, die durch Überschuß an Heizgasen und Luft entstehen. Es gibt bei dem Prozeß außer den Reaktionsgasen keine Abgase.

Dieselben Vorteile haben auch die *Induktionsöfen*. Die hohen Temperaturen entstehen durch Induktionsströme, die im Schmelzbad erzeugt werden. Induktionsöfen werden bis zu einem Höchstensatz von 10 t gebaut.

In den modernsten Verfahren werden störende Gasreaktionen dadurch weitgehend vermieden, daß der gesamte Schmelzprozeß im Hochvakuum durchgeführt wird. Mit solchen Verfahren werden nur außerordentlich wertvolle Stahlsorten hergestellt, zum Beispiel Stähle für Höchstleistungswerkzeuge.

## § 5 Sintermetalle

Nur sehr wenige Stahlrohlinge sind ohne weitere Bearbeitung sofort verwendbar. Sie müssen häufig mit spanabhebenden Werkzeugen nachbearbeitet werden. Dabei entstehen Abfälle und damit Verluste an wertvollem Material.

Solche Verluste werden durch die neuen Verfahren der *Metallkeramik* oder *Pulvermetallurgie* vermieden. Diese Verfahren erhalten immer größere Bedeutung. Das metallische Ausgangsmaterial — auch Stahlabfälle können verwendet werden — wird dabei in der gewünschten chemischen Zusammensetzung sehr fein pulverisiert und dann unter sehr hohem Druck (bis 10000 at) zu Formlingen gepreßt. Die Formlinge werden bei Temperaturen von etwa  $\frac{4}{5}$  der Schmelztemperatur gesintert. Je nach Preßdruck, Erhitzungsgrad und -dauer erhält man mehr oder weniger poröse Körper.

Aus solchem „*Sintereisen*“ stellt man zum Beispiel selbstschmierende Lager her. Der Porenraum kann bis zu 75% mit Öl angefüllt werden, das bei erhöhtem Lagerdruck aus den Poren austritt und das Lager intensiv schmiert.

Auch *Hartmetalle* sind Sinterungsprodukte. Sie werden als härtende Auflage für besonders wertvolle Schneidwerkzeuge verwendet (Abb. 22), die bei der *Schnellzerspannung* notwendig sind.

Bei den Hartmetallen werden die Carbide des Wolframs, Titans und Tantals im bestimmten Mischungsverhältnis gesintert. Sie sind außerordentlich hart und schwerschmelzbar (zum Beispiel liegt der Schmelzpunkt von Titancarbid (TiC) bei

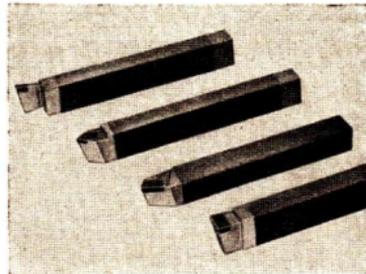


Abb. 22. Drehstähle mit aufgesetzten Hartmetallplättchen.

3140° C). Hartmetallschneiden können noch bei Rotglut verwendet werden, ohne an Schärfe zu verlieren. Mit dem Hartmetall H 2, das aus 91 % Wolframcarbid (WC), 2 % Tantalcarbid (TaC) und 7 % Kobalt besteht, kann Glas und Porzellan bearbeitet werden. Es ist zu beachten, daß Hartmetalle keine Stähle sind; sie enthalten kein Eisen.

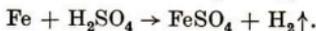
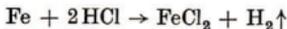
Mit Hilfe der Pulvermetallurgie werden auch Magnetwerkstoffe hergestellt, aus denen zum Beispiel Spulenkörper für die Fernsehapparate hergestellt werden.

## § 6 Die Verbindungen des Eisens

**Versuch 5:** In einem Kolben (50 cm<sup>3</sup>) werden 2 g Eisenfeilspäne mit 8 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser und 8 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure versetzt und erwärmt. Das entweichende Gas wird durch die Brennprobe als Wasserstoff erkannt. Der dabei häufig auftretende Knoblauchgeruch ist auf Phosphorwasserstoff zurückzuführen, der sich aus den im Eisen enthaltenen Eisenphosphiden und der Salzsäure bildet. Noch bevor das Eisen aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit in einen kleinen Erlenmeyerkolben filtriert. Der Kolben wird durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossen. Man erhält eine grüne Lösung von Eisen-2-chlorid (FeCl<sub>2</sub>).

**Versuch 6:** In einem Reagenzglas wird eine Spatelspitze Eisenspäne mit etwa 5 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt. Man wartet, bis die Reaktion nachläßt, filtriert und dampft die grüne Lösung so weit ein, bis sich beim Abkühlen grüne Kristalle von Eisen-2-sulfat (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) abscheiden.

Die Versuche 5 und 6 zeigen, daß sich Eisen als unedles Metall in verdünnten, nicht oxydierenden Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) unter Bildung von Eisen-2-salzen auflöst.



Das Eisen-2-chlorid und das Eisen-2-sulfat sind in Wasser gut löslich. Die Lösungen werden durch die vorhandenen Fe<sup>++</sup>-Ionen hellgrün gefärbt. Eisen-2-sulfat, das mit sieben Molen Kristallwasser kristallisiert und in diesem Fall auch *Eisenvitriol* genannt wird, verarbeitet man industriell zum Beispiel zu *Eisenoxydrot* (Eisen-3-oxyd), einem Farbstoff, der als Rostschutzanstrich bei Stahlbauten verwendet wird.

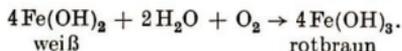
Wir untersuchen nun, wie Eisenverbindungen chemisch reagieren.

**Versuch 7:** Fünf Plätzchen Ätzkali werden in einem Reagenzglas in 4 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gelöst. Die in der Kalilauge noch enthaltene Luft wird durch Kochen ausgetrieben. In die abgekühlte Kalilauge gibt man einige Tropfen der nach Versuch 5 hergestellten Eisen-2-chlorid-Lösung. Es entsteht ein gallertartiger, weißer Niederschlag von Eisen-2-hydroxyd, der sich durch Bildung von Eisen-3-hydroxyd rasch dunkel färbt.

Aus Eisen-2-salzlösungen wird durch Laugenzusatz unlösliches, weißes Eisen-2-hydroxyd gefällt, das an der Luft rasch über schwarze Zwischenverbindungen in braunes Eisen-3-hydroxyd übergeht:



oder



**Versuch 8:** Zwei Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat werden in einem 100-cm<sup>3</sup>-Kolben mit 20 cm<sup>3</sup> ausgekochtem und abgekühltem destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Dann läßt man etwa 1 cm<sup>3</sup> der nach Versuch 5 hergestellten Eisen-2-chloridlösung zufließen. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Eisen-2-carbonat; Kohlendioxyd entweicht. Wenn die stürmische Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hat, so verschließt man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr und leitet 5 min lang Kohlendioxyd durch die Lösung. Es entsteht Eisen-2-hydrogencarbonat. Dann filtriert man in eine Gaswaschflasche, verschließt und schaltet hinter diese eine zweite Waschflasche, die mit klarem Kalkwasser gefüllt ist (Abb. 23). Saugt man nun Luft so durch die Apparatur, daß sie zuerst durch die Lösung des Eisen-2-hydrogencarbonats und dann durch das Kalkwasser perlt, so beobachtet man nach kurzer Zeit in der ersten Waschflasche eine rotbraune Trübung durch Eisen-3-hydroxyd (Fe(OH)<sub>3</sub>) und in der zweiten einen weißen Niederschlag von Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>).

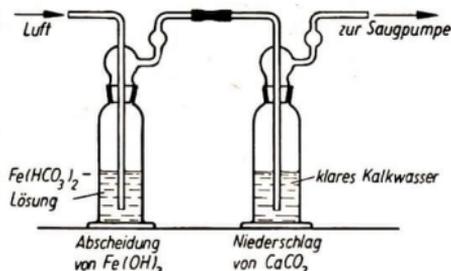
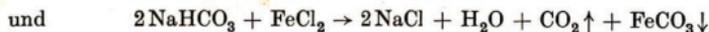
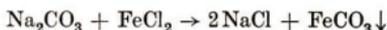
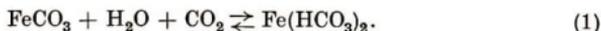


Abb. 23. Darstellung von Eisen-2-hydrogencarbonat und Eisen-2-carbonat (Versuch 8).

Aus dem Versuch 8 erkennen wir: Lösungen von Alkalicarbonaten und Alkali-hydrogencarbonaten fallen aus Eisen-2-salzlösungen weißes, an der Luft unbeständiges Eisen-2-carbonat (FeCO<sub>3</sub>)



Beim Auflösen von Eisen-2-carbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser entsteht Eisen-2-hydrogencarbonat:



Diese Lösung wird durch Sauerstoff sehr schnell oxydiert und zersetzt, wobei sich Eisen-3-hydroxyd und Kohlendioxyd bilden:



Die in den Gleichungen (1) und (2) dargestellten Vorgänge vollziehen sich auch in der Natur: Kohlendioxydhaltige Quellwässer lösen aus eisenhaltigen Gesteinen Eisen-2-carbonat als Eisen-2-hydrogencarbonat (1). In Gegenwart von Luft-sauerstoff geht das Eisen-2-hydrogencarbonat in rotbraunes Eisen-3-hydroxyd über (2). Derartige eisenhaltige Wasser, sogenannte „Eisensäuerlinge“, haben als Heilquellen medizinische Bedeutung.

Ebenso löst kohlendioxydhaltiges Leitungswasser, das längere Zeit in Eisen-rohren gestanden hat, Eisen als Eisen-2-hydrogencarbonat. Neuerdings werden Eisenrohre zum Schutz gegen diese Zerstörung innen mit Asphaltlack isoliert.

Wird Wasser, das Eisen-2-hydrogencarbonat enthält, gekocht oder längere Zeit an der Luft stehengelassen, so bildet sich ebenfalls ein brauner Niederschlag von Eisen-3-hydroxyd. Wir veranschaulichen diesen Vorgang durch einen Versuch:

**Versuch 9:** Man leitet durch eine Aufschlammung von Eisenpulver in Wasser in einer Waschflasche längere Zeit Kohlendioxyd und filtriert. Das Filtrat wird auf zwei Kolben verteilt. Durch den einen Kolben leitet man Luft; die Lösung im zweiten Kolben wird zum Sieden erhitzt. In beiden Fällen bildet sich rotbraunes Eisen-3-hydroxyd.

Eisen-2-verbindungen sind also in basischer oder in sehr schwach saurer Lösung unbeständig.

Wir wollen nun die Beständigkeit von Eisen-2-verbindungen in sauren Lösungen untersuchen:

**Versuch 10:** Durch etwa 4 cm<sup>3</sup> angesäuerte Eisen-2-chlorid- oder Eisen-2-sulfatlösung (Versuch 6) wird in einem Saugröhrchen Luft gesaugt. Die Lösungen bleiben unverändert.

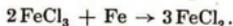
**Versuch 11:** In zwei Reagenzgläser werden zu je 2 cm<sup>3</sup> angesäuertes, grüner Eisen-2-chloridlösung 0,5 cm<sup>3</sup> 30%iges Wasserstoffperoxyd beziehungsweise 2 cm<sup>3</sup> frisch bereitetes Chlorwasser hinzugegeben. In beiden Fällen entsteht eine braungelbe Eisen-3-chloridlösung.

Starke Oxydationsmittel führen in saurer Lösung Eisen-2-verbindungen in Eisen-3-verbindungen über:



Gibt man zu den braungelben Eisen-3-lösungen Eisen, so erhält man die grünen Eisen-2-lösungen. Wir zeigen diesen Vorgang durch den folgenden Versuch:

**Versuch 12:** Zu den beiden in Versuch 11 erhaltenen Lösungen von Eisen-3-chlorid fügen wir je eine kleine Spatelspitze Eisenpulver, erhitzen und filtrieren. In beiden Fällen erhält man die grüne Lösung von Eisen-2-chlorid:



Von den Eisen-3-salzen hat nur das Eisen-3-chlorid (FeCl<sub>3</sub>) größere industrielle Bedeutung. Man stellt es her, indem man Eisenabfälle in Salzsäure löst und in die Lösung Chlorgas einleitet. Eisen-3-chlorid wird in der organisch-chemischen Industrie benötigt, zum Beispiel bei der Herstellung einiger Farbstoffe. Eisen-3-sulfat (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) und Eisen-3-nitrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) werden als Beizmittel in der Färberei verwendet.

Zusammenfassend stellen wir fest:

Eisen bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen. In der einen Reihe tritt das Eisen zweiwertig auf, in der anderen dreiwertig. Die wäßrigen Lösungen der Eisen-2-verbindungen sind meist hellgrün, die Lösungen der Eisen-3-verbindungen meist gelb bis braun gefärbt. Eisen-2-verbindungen werden in saurer Lösung durch starke Oxydationsmittel, in alkalischer Lösung bereits durch den Luftsauerstoff in Eisen-3-verbindungen übergeführt.

## § 7 Oxydation und Reduktion als Änderung der elektrischen Ladung chemischer Teilchen

Wir haben festgestellt, daß Eisen mit nichtoxydierenden Säuren Eisen-2-salze bildet. Die wäßrigen Lösungen der Eisen-2-salze enthalten das Metall als zweifach positiv geladenes Ion  $Fe^{++}$ . Wir wissen ferner, daß in saurer Lösung die Eisen-2-ionen durch starke Oxydationsmittel in Eisen-3-ionen übergehen [§ 6]. Es besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen dem Oxydationsvorgang und dem Übergang der Eisen-2-ionen in Eisen-3-ionen, das heißt zwischen dem Oxydationsvorgang und der Änderung in der Ladung der Eisenionen.

Uns ist bekannt, daß Eisenoxyd entsteht, wenn Wasserdampf über erhitzte Eisenspäne geleitet wird. Dabei wird das Eisen zum Eisenoxyd oxydiert und der Wasserdampf zu Wasserstoff reduziert.

Will man Stickstoff herstellen, indem man Ammoniak über erhitztes Kupfer-2-oxyd leitet, so wird das Oxyd reduziert und der Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser oxydiert.

Wir fragen nun, ob jede Oxydation mit einer Reduktion und umgekehrt, ob jede Reduktion mit einer Oxydation verbunden ist.

Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir die im Versuch 11 durchgeführte Umwandlung des Eisen-2-chlorids in das Eisen-3-chlorid noch einmal. Wir haben erkannt, daß sowohl Wasserstoffperoxyd in salzsaurem Lösung

als auch Chlorwasser das Eisen-2-chlorid in Eisen-3-chlorid, das heißt Eisen-2-ionen ( $Fe^{++}$ ) in Eisen-3-ionen ( $Fe^{+++}$ ) überführen. Nun bildet sich aber, selbst bei einem großen Überschuß an Säure, aus Eisen und Salzsäure immer nur Eisen-2-chlorid. Daraus folgt, daß in saurer Lösung die Eisen-2-verbindungen beständiger als die Eisen-3-verbindungen sind.

Wollen wir also in stark sauren Medien aus den Eisen-2-verbindungen die Eisen-3-verbindungen herstellen, so müssen wir dazu Energie aufwenden. Diese Tatsache weisen wir experimentell nach, und zwar führen wir mit Hilfe elektrischer Energie Eisen-2-ionen in Eisen-3-ionen über.

**Versuch 13:** In ein U-Rohr füllen wir frisch bereitete Eisen-2-chloridlösung (Versuch 5) und elektrolysieren bei Gleichstrom mit einer Stromstärke von etwa 0,5 A. Wir verwenden Kohleelektroden (Abb. 24), die durch Gummistopfen mit einem seitlichen Einschnitt geführt werden. Durch den Einschnitt entweichen die Gase, die während der Elektrolyse

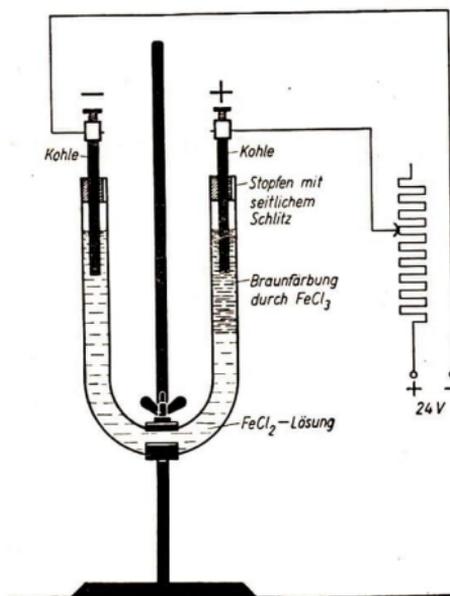
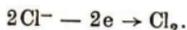


Abb. 24. Übergang von Eisen-2-ionen in Eisen-3-ionen (Versuch 13).

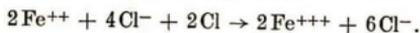
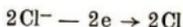
entstehen. Nach wenigen Minuten beobachten wir an der Anode eine Braungelbfärbung, die uns anzeigt, daß sich Eisen-3-ionen gebildet haben.

Der Versuch 13 zeigt uns, daß die Eisen-2-ionen einer Lösung von Eisen-2-chlorid bei niedriger Stromstärke an der Anode in Eisen-3-ionen übergehen.

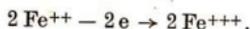
Nun geht bei jeder Elektrolyse eine bestimmte Menge negativer Elektrizität von der Anode zur Kathode. An der Anode vollzieht sich also bei der Elektrolyse von Salzsäure oder einer Alkalichloridlösung der folgende Vorgang:



Es entweicht Chlorgas. Elektrolysieren wir jedoch wie im Versuch 13 eine Eisen-2-chloridlösung bei kleinen Stromstärken, so entsteht kein Chlorgas an der Anode. Es vollzieht sich in der Lösung ein Vorgang, welcher der Bildung von Eisen-3-chlorid aus Eisen-2-chlorid durch Chlorwasser entspricht (Versuch 11). Dabei vollziehen sich an der Anode die folgenden Vorgänge:



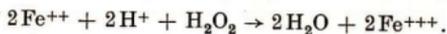
Die Addition dieser beiden elektrochemischen Gleichungen ergibt:



Aus diesen Vorgängen erkennen wir: Wird dem zweiwertigen Eisenion ( $\text{Fe}^{++}$ ) eine negative elektrische Elementarladung entzogen, so geht dieses Ion in ein dreiwertiges Eisenion ( $\text{Fe}^{+++}$ ) über.

Im Versuch 11 haben wir gesehen, daß Wasserstoffperoxyd Eisen-2-ionen in Eisen-3-ionen überführt. Auch diese Tatsache erklären wir mit Hilfe der eben gewonnenen Erkenntnis:

In der salzsauren Eisen-2-chlorid-Lösung sind die Ionen  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  vorhanden. Wird Wasserstoffperoxyd hinzugefügt, so entzieht jedes Wasserstoffion je einem Eisen-2-ion eine negative Elementarladung. Die gebildeten Wasserstoffatome werden durch den Sauerstoff des Wasserstoffperoxyds zu Wasser oxydiert; die Eisen-2-ionen gehen in Eisen-3-ionen über:



Der Zusatz von Wasserstoffperoxyd hat die positive Ladung der Eisenatome vergrößert. Durch die bei dem Zerfall des Wasserstoffperoxyds freiwerdende Energie werden den Eisen-2-ionen je eine negative Elementarladung entzogen. Dabei werden die Wasserstoffionen entladen.

Eisen-2-ionen werden also nur dann in Eisen-3-ionen übergeführt, wenn die für den Entzug der negativen Ladungen notwendige Energie vorhanden ist. Mit Hilfe der folgenden Versuchsanordnung weisen wir die durch diese Energie hervorgerufene Wirkung nach:

**Versuch 14:** Eine frisch bereitete salzsaure Eisen-2-chlorid-Lösung wird in einem U-Rohr elektrolysiert. Als Elektroden verwenden wir zwei vollständig blanke Eisenstäbe, die durch Zersägen eines Stabes hergestellt worden sind. Die Eisenstäbe werden durch einen Kupferdraht für etwa 10 min kurzgeschlossen (Abb. 25). Den Elektroden wird ein empfindlicher Spannungsmesser parallel geschaltet (Endausschlag 0,1 bis 0,5 V), möglichst mit Nullstellung in

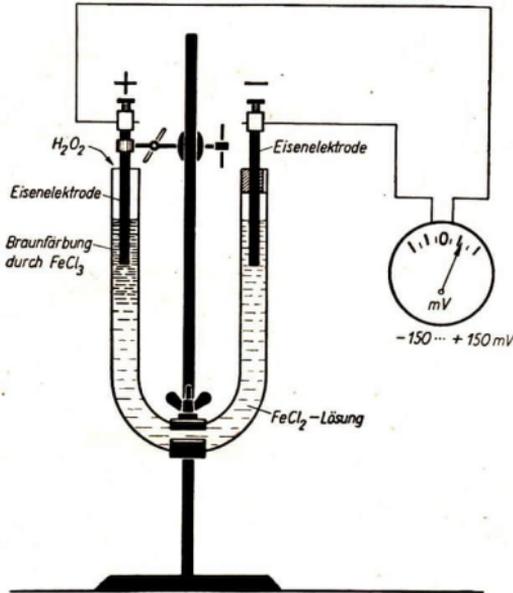
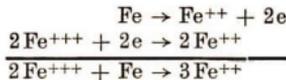


Abb 25. Zusammenhang zwischen der Wirkung eines Oxydationsmittels und der Zunahme der positiven Ladung bei Eisenionen (Versuch 14).

gabe von Eisenatomen (Eisenfeilspänen) in Eisen-2-ionen (Eisen-2-chlorid) über, das heißt



Bei diesem Vorgang haben die neutralen Fe-Atome je zwei negative Elementarladungen abgegeben und sind dadurch zum Eisen-2-ion geworden. Durch die freien Elementarladungen werden die in der Lösung vorhandenen Eisen-3-ionen zu Eisen-2-ionen reduziert.

Es besteht also auch ein Zusammenhang zwischen einem Reduktionsvorgang und der Abnahme von positiven Ladungen bei den Eisenionen.

**Zusammenfassung:** Aus den drei Prozessen:

a) Oxydation von Eisen durch den Sauerstoff des Wassers unter gleichzeitiger Reduktion des Wassers zu Wasserstoff,

b) der Umwandlung von Eisen-2-chlorid in Eisen-3-chlorid in saurer Lösung durch Wasserstoffperoxyd unter gleichzeitiger Reduktion von Wasserstoffperoxyd zu Wasser (Versuch 11).

der Mitte. Wird der Kupferdraht entfernt, so muß die Spannung zwischen den Elektroden Null sein. Wir geben nun aus einer Pipette etwa 0,5 cm<sup>3</sup> 30%iges Wasserstoffperoxyd in einen Schenkel des U-Rohres. Die Lösung wird durch das entstehende Eisen-3-chlorid braun-gelb gefärbt. Gleichzeitig zeigt der Spannungsmesser eine bestimmte Spannung an.

Die Eisen-2-ionen geben negative Elementarladungen ab. Damit wird die Elektrode, die diese Elementarladungen aufnimmt, zur Kathode. Es entsteht als Folge dieser Vorgänge eine Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden.

Aus diesem Versuch erkennen wir den Zusammenhang zwischen der Wirkung eines Oxydationsmittels und der Zunahme der positiven Ladung bei den Eisenionen.

Wir betrachten nun den im Versuch 12 gezeigten Vorgang: Die Eisen-3-ionen (Lösung von Eisen-3-chlorid) gehen bei Zu-

c) der Rückführung von Eisen-3-ionen in Eisen-2-ionen durch neutrales Eisen unter gleichzeitiger Aufladung des Eisens zu Eisen-2-ionen (Versuch 12) erkennt man:

1. Jede Reduktion ist mit einer Oxydation verbunden.
2. Bei jeder Oxydation nimmt die positive Ladung der oxydierten Teilchen zu.
3. Nimmt die positive Ladung eines Ions ab, so nimmt die positive Ladung eines anderen Teilchens zu.

Allgemein gilt:

Jede Oxydation besteht in einer Zunahme der positiven (oder Abnahme der negativen), jede Reduktion in einer Abnahme der positiven (oder Zunahme der negativen) Ladung der reagierenden chemischen Teilchen.

Oxydationsmittel sind Stoffe (oder Ionen), die dem zu oxydierenden Stoff negative Elementarladungen entziehen. Reduktionsmittel sind Stoffe (oder Ionen), die dem zu reduzierenden Stoff negative Elementarladungen zuführen. Oder Oxydationsmittel nehmen negative Elementarladungen auf; Reduktionsmittel geben negative Elementarladungen ab.

Aus diesen Überlegungen und aus den Ergebnissen der Versuche 13 und 14 folgt: Jede Reduktion ist mit einer Oxydation verbunden und umgekehrt. Wir stellen also fest, daß jeder Oxydation eine Reduktion und umgekehrt, daß jeder Reduktion eine Oxydation entspricht.

Man bezeichnet diese Reduktions-Oxydationsvorgänge als *Redoxvorgänge*.

## § 8 Die Oxyde und Hydroxyde des Eisens; das Rosten

### 1. Die Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

**Versuch 15:** 40 g kristallisiertes Eisen-2-sulfat werden in 100 cm<sup>3</sup> heißem Wasser gelöst. Zu der Lösung geben wir 0,5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure. Außerdem werden 20 g kristallisierte Oxalsäure (Äthandisäure) in 150 cm<sup>3</sup> heißem Wasser gelöst und heiß in die Eisensulfatlösung gegossen. Es entsteht ein zitronengelber Niederschlag von Eisen-2-oxalat, der mit einem Saugfilter filtriert und durch Hindurchsaugen von Luft (etwa 10 min) getrocknet wird. Einige Spatelspitzen des Eisenoxalats werden in einem schwer-schmelzbaren Reagenzglas im Vakuum (etwa 15 Torr) erhitzt. Das Vakuum wird erzeugt, indem man das Reagenzglas mit einer Gasableitungsröhre versieht, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Das Glas darf nicht bis zum Glühen erhitzt werden. Wenn kein Wasserdampf mehr entweicht und der Inhalt des Reagenzglases gleichmäßig tiefschwarz geworden ist, läßt man im Vakuum so weit erkalten, daß man das Glas gerade noch anfassen kann. Dann öffnen wir das Glas und lassen einige Körnchen der tiefschwarzen Verbindung aus etwa 75 cm Höhe auf eine Asbestplatte fallen. Die Körnchen glühen hell auf; es entsteht ein rotes Pulver.

Die tiefschwarze Verbindung ist Eisen-2-oxyd. Aus dem Versuch erkennen wir: Feinverteiltes Eisen-2-oxyd, das unter den Bedingungen des Versuches 15 hergestellt wurde, geht unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs mit hellem Aufleuchten in Eisen-3-oxyd über. Die Eisen-3-Verbindung ist also die beständigere Verbindung.

Das rote Eisen-3-oxyd (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kommt in der Natur als Roteisenstein vor [§ 1(2)]. Synthetisch hergestelltes Eisen-3-oxyd wird als roter Farbstoff (für

Eisenlacke) und als Poliermittel verwendet. Im Laboratorium wird es durch Glühen von Eisen-2-sulfat in Gegenwart von Luftsauerstoff hergestellt.

Wird metallisches Eisen an der Luft stark erhitzt, so überzieht es sich mit einer blauschwarzen Schicht von Eisen-2, 3-oxyd ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oder *Eisenhammer-schlag*. In der Natur kommt diese Verbindung als Magneteseisenz (Magnetit) [§ 1(2)] vor. Außer zur Gewinnung von Eisen wird sie zur Herstellung von säure- und chlorbeständigen Elektroden, zum Beispiel für die Chloralkalielektrolyse, verwendet.

Die beiden Hydroxyde des Eisens, das Eisen-2-hydroxyd ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) und das Eisen-3-hydroxyd ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) sind uns bereits bekannt [§ 6]. Das letztere erhält man, wenn Eisen-3-salzlösungen mit Ammoniaklösung oder anderen Laugen versetzt werden. Trocknet man den Niederschlag, so entsteht ein Eisen-3-oxyd, das verschiedene Mengen Wasser gebunden hat. Man bezeichnet diese Verbindungen als Eisen-3-oxydhydrate.

Das in der Natur vorkommende Eisenoxydhydrat ist als *Brauneisenez* oder *Raseneisenez* bekannt [§ 1(2)]. Außer zur Verhüttung auf Eisen wird es als Gasreinigungsmasse in den Gaswerken verwendet, weil es die Eigenschaft hat, Schwefelwasserstoff und andere gasförmige Verbindungen aus dem Leuchtgas zu absorbieren.

**2. Das Rosten.** Eisenoxydhydrate entstehen auch beim *Rosten*. In feuchter, besonders in kohlendioxydhaltiger Luft wird Eisen, das in der trocknen Luft beständig ist, stark angegriffen. Wir zeigen das in dem folgenden Versuch:

**Versuch 16:** Drei etwa 10 cm lange Eisendrahtstücke (gleiches Material) werden blank geschmirligt und in drei Reagenzgläser gestellt, in denen

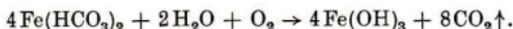
- a) destilliertes Wasser,
- b) Leitungswasser,
- c) sehr stark verdünnte Sodalösung

so hoch eingefüllt werden, daß die Hälfte der Drähte in die Flüssigkeit eintaucht. Die Rostbildung setzt an dem Draht, der in die Sodalösung taucht, bereits nach wenigen Stunden ein; in den beiden anderen Gläsern beobachten wir die Rostbildung erst nach einigen Tagen. Bei dem Draht, der in destilliertes Wasser taucht, ist die Rostbildung an der Stelle am stärksten, an der er aus dem Wasser herausragt.

Kohlendioxyd und Wasser bilden mit Eisen Eisen-2-hydrogencarbonat [§ 6].



Dieses wird durch den Sauerstoff der Luft zum beständigeren Eisen-3-hydroxyd [§ 6] unter Rückbildung von Kohlendioxyd oxydiert:



Das Eisen-3-hydroxyd wird auch als *Rost* bezeichnet, der gesamte Vorgang als *Rosten*.

Die gebildete Rostschicht ist im Gegensatz zu der in trockner Luft an einer Eisenoberfläche entstehenden dichten Oxydschicht porös. Der Rostvorgang kommt also erst dann zum Stillstand, wenn das gesamte Eisen verrostet ist.

Durch Rostschäden gehen große Mengen an wertvollem Stahl verloren. Es ist daher notwendig, das Rosten weitgehend zu verhindern, zum Beispiel durch Verwendung von Eisen-3-oxyd als Rostschutzanstrich [§ 6].

## § 9 Ionengleichgewichte in Lösungen

**1. Die Dissoziation des Wassers.** Leitet man den elektrischen Strom durch chemisch reines Wasser, so stellt man eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit fest. Das chemisch reine Wasser ist also nur zu einem sehr kleinen Teil in Ionen gespalten. Aus den chemischen Umsetzungen mit Wasser erkennt man die Art dieser Ionen: Das Wasser wird in positive Wasserstoff- und in negative Hydroxyionen gespalten.

Die Leitfähigkeit eines Stoffes ist von der Temperatur abhängig. Chemisch reines Wasser besitzt bei 50° C ein dreimal besseres elektrisches Leitvermögen als bei 25° C. Also muß die Anzahl der Ionen mit steigender Temperatur zunehmen. Je höher die Temperatur einer bestimmten Menge Wasser ist, desto mehr Moleküle sind in Ionen gespalten.

Chemisch reines Wasser hat einen sehr kleinen *Dissoziationsgrad* [10; § 11(4)]. Er beträgt bei 25° C nur  $1,8 \cdot 10^{-9}$ .

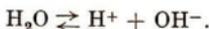
Mit Hilfe dieses Dissoziationsgrades berechnen wir die Konzentration der Wasserstoff- und der Hydroxyionen in einem Liter Wasser:

1 Mol Wasser wiegt 18 g. In 1 l Wasser sind  $\frac{1000}{18}$  Mole  $\approx 55,5$  Mole Wasser enthalten. Bei der Dissoziation entsteht aus einem Wassermolekül ein Wasserstoff- und ein Hydroxyion. Bei einem Dissoziationsgrad von  $1,8 \cdot 10^{-9}$  dissoziieren also von 55,5 Molen Wasser

$$55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ Mole} = 99,9 \cdot 10^{-9} \text{ Mole} \approx 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ Mole.}$$

Bei der Dissoziation werden also bei 25° C ungefähr  $1,0 \cdot 10^{-7}$  Mole Wasserstoffionen und  $1,0 \cdot 10^{-7}$  Mole Hydroxyionen je Liter gebildet. Das bedeutet, daß in 10 Millionen Litern Wasser 1 g Wasserstoffionen und 17 g Hydroxyionen enthalten sind. Die Leitfähigkeit des (chemisch reinen) Wassers ist also außerordentlich gering.

**2. Der  $p_H$ -Wert; (die Säurestufe).** Wie bei jeder elektrolytischen Dissoziation stellt sich auch beim Zerfall des Wassers in Wasserstoff- und Hydroxyionen ein chemisches Gleichgewicht [9; § 18] zwischen den Ionen und den undissoziierten Wassermolekülen ein:



Für dieses Gleichgewicht gilt nach dem Massenwirkungsgesetz [10; § 29]:

**Das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen geteilt durch die Konzentration des nichtdissoziierten Anteils ist bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur konstant.**

Die Gleichgewichtskonstante nennt man im Fall eines Ionengleichgewichts *Dissoziationskonstante*. Wir bezeichnen sie mit  $K_d$ . Für die Dissoziation des Wassers gilt:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_d;$$

Dabei bedeutet die eckige Klammer die Konzentration in Mol je Liter.

Bei einer Temperatur von 25° C und einem Druck von 760 Torr erhält man für die Dissoziation des Wassers:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] &\approx 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ Mol}^2/\text{l}^2, \\
 [\text{H}_2\text{O}] &= 55,5 \text{ Mol/l, also} \\
 K_{d(\text{H}_2\text{O})} &\approx \frac{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-7}}{55,5} \approx 1,8 \cdot 10^{-16}.
 \end{aligned}$$

Die Dissoziationskonstante für Wasser beträgt also bei 25° C und 760 Torr  $1,8 \cdot 10^{-16}$  Mol/l.

Wir wollen die Wasserstoffionenkonzentrationen einiger Lösungen errechnen. Wir setzen voraus, daß in 1 l wäßriger Lösung

- 0,1 Mol Orthoborsäure<sup>1)</sup> ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),
- 0,01 Mol Salzsäure (HCl) und
- 0,01 Mol Ammoniumhydroxyd ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

enthalten sind. Wir werden die Ergebnisse dieser Berechnungen miteinander vergleichen und daraus wichtige Schlüsse auf den Charakter der Säuren und Basen ziehen.

a) Die Borsäure reagiert in wäßriger Lösung sehr schwach sauer. Sie dissoziiert primär nach der Gleichung



Die Dissoziationskonstante  $K_{d(\text{H}_3\text{BO}_3)}$  der Orthoborsäure beträgt für eine 0,1-molare Lösung  $7,3 \cdot 10^{-10}$ . Es sind also nur sehr wenig Moleküle der Säure in Ionen gespalten, und die Anzahl der nichtdissoziierten Moleküle unterscheidet sich nur wenig von der überhaupt vorhandenen Anzahl von Borsäuremolekeln. Für unsere Untersuchungen können wir deshalb die Konzentration der gelösten Orthoborsäure gleich 0,1 setzen.

Wir berechnen nun die Konzentration der Wasserstoffionen. Sie ist gleich der Konzentration der  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ -Ionen, weil jedes Molekül  $\text{H}_3\text{BO}_3$  beim Zerfall ein  $\text{H}^+$ - und ein  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ -Ion ergibt. Es gilt also:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{7,3 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} \approx 8,55 \cdot 10^{-6}.$$

Die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung von 0,1 Mol Borsäure in 1 l Wasser ist also größer als die Konzentration der Wasserstoffionen im chemisch reinen Wasser. Es gilt die Ungleichung:

$$8,55 \cdot 10^{-6} > 1 \cdot 10^{-7}.$$

Wir ermitteln nun die Konzentration der Hydroxylionen in der 0,1-molaren Borsäurelösung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.

Bei 25° C und 760 Torr gilt für die Dissoziationskonstante des Wassers:

$$K_{d(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Dabei beträgt die Konzentration des nichtdissoziierten Wassers 55,5 Mol/l. Löst man nun in dem Wasser 0,1 Mol Borsäure, so wird die Konzentration des nicht-

<sup>1)</sup> Bor (B) ist ein Element, das in seinen Eigenschaften dem Silicium ähnlich ist. Es bildet eine Reihe von Sauerstoffsäuren, von denen die Orthoborsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) die bekannteste ist.

dissoziierten Wassers so wenig geändert, daß wir für unsere Überlegungen mit dem Wert 55,5 Mol/l in sehr guter Näherung weiterrechnen dürfen.

Wir berechnen zunächst das Produkt aus der Konzentration der Wasserstoffionen und der Konzentration der Hydroxylionen bei 25° C und erhalten:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} \approx 10^{-14} = K_{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Das Produkt aus der Konzentration der Wasserstoff- und der Hydroxylionen nennt man das Ionenprodukt des Wassers und bezeichnet es mit  $K_{[\text{H}_2\text{O}]}$ .

Mit Hilfe des Ionenprodukts ermitteln wir die Konzentration der Hydroxylionen für die 0,1-molare Borsäurelösung:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{[\text{H}_2\text{O}]}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] \approx \frac{10^{-14}}{8,55 \cdot 10^{-6}} \approx 1,17 \cdot 10^{-9}$$

Die Konzentration der Hydroxylionen in der 0,1-molaren Borsäurelösung ist also kleiner als die in chemisch reinem Wasser. Es gilt die Ungleichung:

$$1,17 \cdot 10^{-9} < 1 \cdot 10^{-7}$$

b) Wir führen nunmehr ähnliche Überlegungen über die Konzentration der Wasserstoff- beziehungsweise Hydroxylionen in einer 0,01-molaren Salzsäure durch.

Aus Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich, daß Chlorwasserstoff in verdünnter, wäßriger Lösung fast vollständig nach der Gleichung



dissoziiert. Also muß in einer 0,01-molaren Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen ebenfalls  $0,01 = 10^{-2}$  sein.

Das bedeutet, daß die Konzentration der Wasserstoffionen in der 0,01-molaren Lösung wesentlich größer ist als die Konzentration der Wasserstoffionen in einer 0,1-molaren Borsäurelösung.

Mit Hilfe der Gleichung für das Ionenprodukt des Wassers

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$$

errechnen wir die Konzentration der Hydroxylionen. Sie beträgt  $10^{-14} : 10^{-2} = 10^{-12}$ , ist also etwa tausendmal kleiner als die der 0,1-molaren Borsäure.

c) Für eine 0,01-molare Ammoniumhydroxydlösung beträgt der Dissoziationsgrad  $2,8 \cdot 10^{-2}$ . Demnach bilden 0,01 Mol Ammoniumhydroxyd  $0,01 \cdot 2,8 \cdot 10^{-2} = 2,8 \cdot 10^{-4}$  Mole Hydroxylionen und ebensoviel Mole Ammoniumionen je Liter. Die Konzentration der Hydroxylionen beträgt also  $2,8 \cdot 10^{-4}$ . Sie ist etwa 2800mal so groß wie die Konzentration der Hydroxylionen in chemisch reinem Wasser. Da das Ionenprodukt des Wassers unverändert  $10^{-14}$  bleibt, muß folglich die Wasserstoffionenkonzentration so weit absinken, daß die Gleichung

$$[\text{H}^+] \cdot 2,8 \cdot 10^{-4} = 10^{-14}$$

erfüllt ist. Es ergibt sich:  $[\text{H}^+] \approx 3,57 \cdot 10^{-11}$ .

Die Konzentration der Wasserstoffionen einer 0,01-molaren Ammoniumhydroxydlösung ist 2800mal kleiner als die des reinen Wassers.

Aus diesen Beispielen folgt:

Die Stärke einer Säure oder Base hängt von ihrem elektrolytischen Dissoziationsgrad und von ihrer Konzentration ab. Die Stärke einer Säure ist durch die Konzentration der Wasserstoffionen gegeben. Die Stärke einer Base erkennt man an der Konzentration der Hydroxylionen. Da das Ionenprodukt des Wassers  $10^{-14}$  ist, muß die Wasserstoffionenkonzentration einer Säure größer als  $10^{-7}$ , die einer Base kleiner als  $10^{-7}$  sein.

Aus der Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung kann man also erkennen, ob die Lösung sauer oder basisch reagiert. Ferner ist die Angabe der Konzentration der Wasserstoffionen in einer Lösung ein Maß für die Stärke einer Säure oder einer Base.

In der Praxis werden die Rechnungen nicht unmittelbar mit dem Betrag der Konzentration der Wasserstoffionen ausgeführt, sondern mit dem negativen dekadischen Logarithmus dieses Betrages. Diese Zahl wird als  $p_H$ -Wert oder *Säurestufe* der betreffenden Lösung bezeichnet.

Die Säurestufe oder der  $p_H$ -Wert einer Lösung ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration in dieser Lösung.

$$p_H = -\log [H^+]$$

Wir berechnen einige  $p_H$ -Werte:

1. Der  $p_H$ -Wert der 0,01-molaren Salzsäure beträgt

$$p_H = -\log 10^{-2} = -(-2) = 2.$$

2. Eine 0,1-molare Borsäurelösung mit der Wasserstoffionenkonzentration  $8,55 \cdot 10^{-6}$  hat den  $p_H$ -Wert von

$$-\log 8,55 \cdot 10^{-6} = -(0,932 - 6) = 5,068 \approx 5,07.$$

(Der  $p_H$ -Wert wird im allgemeinen auf zwei Dezimalen angegeben.)

3. Eine 0,01-molare Natronlauge mit der Wasserstoffionenkonzentration  $[H^+] = 10^{-12}$  hat den  $p_H$ -Wert von 12.

Die Tabelle gibt einen Überblick über einige  $p_H$ -Werte und die dazugehörigen Konzentrationen an Wasserstoff- beziehungsweise Hydroxylionen.

Tabelle 3  
Ionenkonzentrationen und  $p_H$ -Werte

Lösung	$[H^+]$	$[OH^-]$	$p_H$
Salzsäure, 0,01-molar	$10^{-2}$	$10^{-12}$	2
Orthoborsäure, 0,1-molar	$8,55 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$	5,07
reines Wasser	$10^{-7}$	$10^{-7}$	7
Ammoniumhydroxyd, 0,01-molar	$3,57 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	10,55
Natronlauge, 0,01-molar	$10^{-12}$	$10^{-2}$	12

Aus der Tabelle erkennt man:

Ist der  $p_H$ -Wert einer Lösung gleich 7, so ist die Konzentration der Wasserstoffionen gleich der Konzentration der Hydroxylionen; die Lösung reagiert neutral.

Ist der  $p_H$ -Wert kleiner als 7, so ist die Konzentration der Wasserstoffionen größer als die der Hydroxylionen: die Lösung reagiert sauer.

Ist der  $p_H$ -Wert größer als 7, so ist die Konzentration der Wasserstoffionen kleiner als die der Hydroxylionen, die Lösung reagiert basisch.

Es gilt also:

$p_H = 7$  für  $[H^+] = [OH^-]$  (neutrale Reaktion),

$p_H < 7$  für  $[H^+] > [OH^-]$  (saure Reaktion),

$p_H > 7$  für  $[H^+] < [OH^-]$  (basische Reaktion).

Die Bestimmung des  $p_H$ -Wertes ist für fast alle Gebiete der Chemie von großer Bedeutung. Darüber hinaus ist die Bestimmung des  $p_H$ -Wertes auch für andere Wissenschaften wichtig, zum Beispiel in der Landwirtschaft auf dem Gebiet der Bodenuntersuchungen. Jede Pflanze benötigt zu ihrer optimalen Entwicklung einen Boden mit einem bestimmten  $p_H$ -Bereich. Der  $p_H$ -Bereich des Bodens wird durch Bodenuntersuchungen ermittelt. In der Praxis benutzt man dazu verschiedene Arten von Indikatoren [Abschnitt 5], zum Beispiel eine Reihe von besonders vorbereiteten Papierstreifen, von denen jeder einen bestimmten  $p_H$ -Bereich zwischen 1 und 13 erfährt [Tab. 4, S. 47].

**3. Die Neutralisation.** Jede wäßrige Lösung enthält Wasserstoff- und Hydroxylionen, deren Konzentrationen bei 25° C durch das Ionenprodukt des Wassers

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

voneinander abhängig sind. Nur in dem Fall  $p_H = 7$ , das heißt  $[H^+] = 10^{-7}$ , ist die Konzentration der Wasserstoffionen gleich der Konzentration der Hydroxylionen. Dann sprechen wir von einer neutralen Lösung.

Die neutralen Lösungen und die Vorgänge, bei denen neutrale Lösungen entstehen, die sogenannten *Neutralisationen*, wollen wir nun behandeln.

Uns sind bereits Reaktionen bekannt, die zu einer Neutralisation führen [7; § 29 und 9; § 1(9)], zum Beispiel die Umsetzung von einem Mol Natronlauge mit einem Mol Salzsäure:



Dabei entsteht Natriumchlorid, dessen wäßrige Lösung neutral reagiert.

Aus unseren bisherigen Überlegungen ergibt sich, daß sowohl vor wie auch nach dem Ablauf der Reaktion die Natrium- und auch die Chlorionen in gleicher Zahl vorhanden sind.

**Die Neutralisation besteht also in einer Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxylionen zu undissoziiertem Wasser.**

Es ist bekannt, daß jede Temperaturerhöhung, das heißt jede Zufuhr von Wärmeenergie den Ablauf einer Reaktion in die Richtung verlagert, in der die Zahl der gelösten Teilchen vergrößert wird. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges [10; § 16(3)] muß umgekehrt jede Verringerung der Teilchenzahl mit

einer Energieabgabe verbunden sein. Also muß auch die Vereinigung von Wasserstoff- und Hydroxylionen zu Wassermolekülen mit einer Wärmeabgabe verbunden sein. Diese freiwerdende Wärmemenge wollen wir in dem folgenden Versuch ermitteln.

**Versuch 17:** Wir stellen uns ein einfaches Kalorimetergefäß dadurch her, daß wir ein Becherglas von 400 cm<sup>3</sup> in die Mitte eines Becherglases von 600 cm<sup>3</sup> stellen und den Abstand der Bechergläser voneinander mit Watte ausfüllen. Die Watte wirkt gleichzeitig als Wärmeisolator.

In einem großen mit Wasser gefüllten Aquariumglas stellen wir ferner eine Flasche mit 1-molarer Salzsäure und eine solche mit 1-molarer Natronlauge einige Stunden vor Ausführung des Versuches bereit, damit beide Flüssigkeiten gleiche Temperatur annehmen. Für den Versuch füllen wir genau 100 cm<sup>3</sup> der Natronlauge in das Kalorimetergefäß und lesen mit einem Thermometer mit Zehntelgradeinteilung die Temperatur ab. Dann fügen wir genau 100 cm<sup>3</sup> der Salzsäure hinzu und bestimmen aus der gemessenen Temperaturerhöhung die entwickelte Wärmemenge.

Bei einem Versuch ergaben sich die folgenden Werte: Die Temperatur der Säure und der Lauge vor dem Zusammengießen betrug 19,5° C, die Temperatur nach der Mischung 26,2° C.

Wir berechnen nun die bei der Neutralisation entstandene Wärmemenge: Da sich sowohl die Dichten als auch die spezifischen Wärmen der Lösungen nur wenig von den entsprechenden Werten des Wassers unterscheiden, dürfen wir sie für unsere Berechnungen angenähert gleich 1 setzen. Für die Temperaturdifferenz (26,2 - 19,5)° C = 6,7° C beträgt also die gesamte entwickelte Wärmemenge bei 200 g Flüssigkeit

$$6,7 \cdot 1 \cdot 200 \text{ cal} = 1340 \text{ cal.}$$

Sind die 0,1 l der 1-molaren Salzsäure und die 0,1 l der 1-molaren Natronlauge vollständig dissoziiert, so enthalten sie 0,1 Mol Wasserstoffionen beziehungsweise 0,1 Mol Hydroxylionen. Bei der Neutralisation wurde also 0,1 Mol nichtdissoziiertes Wasser gebildet, wobei 1340 cal freigeworden sind. Bei der Bildung von einem Mol Wasser aus einem Mol Wasserstoff- und einem Mol Hydroxylionen werden 13,4 kcal Wärmeenergie frei. Genaue Messungen ergeben den Wert 13,7 kcal.

Aus dem Versuch 17 erkennen wir: Die Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Hydroxylionen ist ein exothermer Vorgang mit einer Wärmetönung von 13,7 kcal/Mol.

In unseren Überlegungen über den Neutralisationsvorgang haben wir bis jetzt Säuren und Basen betrachtet, deren Moleküle jeweils nur ein Wasserstoff- beziehungsweise ein Hydroxylion abspalten.

Wir wollen nun den Neutralisationsvorgang für die Salzbildung aus Natronlauge und Schwefelsäure behandeln. Die Gleichung für diesen Vorgang lautet:



das heißt, für je zwei Mole Natronlauge wird ein Mol Schwefelsäure zur Neutralisation benötigt. Dabei entstehen aus zwei Hydroxylionen und zwei Wasserstoffionen zwei Moleküle nichtdissoziiertes Wasser. Es müssen also in jedem Mol Schwefelsäure zwei Mole Wasserstoffionen vorhanden sein, das heißt, die Schwefelsäure muß nach der Gleichung



dissoziiert sein, was auch in hinreichendem Maße der Fall ist.

Wir fassen zusammen:

Neutralisiert man Natronlauge mit Salzsäure, so entspricht ein Mol Natronlauge einem Mol Salzsäure. Man sagt: Ein Mol Natronlauge ist einem Mol Salzsäure äquivalent.

Neutralisiert man Natronlauge mit Schwefelsäure, so entsprechen zwei Mole Natronlauge einem Mol Schwefelsäure oder ein Mol Natronlauge 0,5 Molen Schwefelsäure. Ein Mol Natronlauge ist also 0,5 Molen Schwefelsäure äquivalent. Dabei setzen wir voraus, daß die miteinander reagierenden Stoffe vollständig in Ionen gespalten sind.

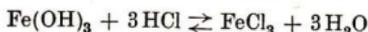
Das Äquivalentgewicht der Schwefelsäure ist demnach gleich der Hälfte des Molgewichts.

Die Berechnungen für alle Neutralisationsvorgänge werden dadurch wesentlich vereinfacht, daß man den Begriff des Äquivalentgewichts anwendet [9; § 9].

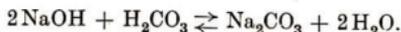
Die Vorteile des Rechnens mit Äquivalentgewichten werden besonders deutlich für Berechnungen zur Maßanalyse [Abschnitt 5].

**4. Die Hydrolyse.** Bei der Behandlung der Neutralisation haben wir erkannt, daß die Umsetzung zwischen chemisch äquivalenten Mengen einer sauer und einer basisch reagierenden Lösung nur dann eine neutrale Lösung ergibt, wenn die beiden Ausgangslösungen praktisch vollständig in Ionen gespalten sind.

Eine wäßrige Lösung von Eisen-3-chlorid scheidet unlösliches Eisen-3-hydroxyd ab und reagiert sauer. Eine wäßrige Lösung von Natriumcarbonat reagiert basisch. Beide Verbindungen, Eisen-3-chlorid und Natriumcarbonat können wir uns dadurch entstanden denken, daß chemisch äquivalente Mengen der entsprechenden Basen und Säuren miteinander reagieren, also



und

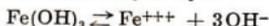


Diese Gleichungen weisen formal auf Neutralisationsvorgänge hin. Aber: sowohl das Eisen-3-hydroxyd als auch die Kohlensäure sind nur wenig in Ionen gespalten, während die Salzsäure und die Natronlauge praktisch vollständig in ihre Ionen zerfallen sind.

In einer chemisch äquivalenten Lösung von Eisen-3-hydroxyd und Salzsäure in Wasser ist also die Salzsäure praktisch vollständig in Wasserstoff- und Chlorionen zerfallen. Ferner sind die Dissoziationskonstante

$$\frac{[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^3}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = K_{\text{Base}},$$

die sich aus dem Zerfall des Eisen-3-hydroxyds



ergibt und das Ionenprodukt  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  des Wassers außerordentlich klein. Daraus folgt, daß auch die Konzentration der Hydroxylionen klein ist. Dagegen ist die Konzentration der Wasserstoffionen trotz chemisch äquivalenter Mengen von Base und Säure größer als die Konzentration der Hydroxylionen: Die Lösung reagiert sauer.

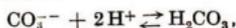
In einer Lösung von Natriumcarbonat ist das Salz fast vollständig in Natrium- und Carbonationen dissoziiert:



Die Carbonationen verbinden sich mit den Wasserstoffionen zu Hydrogencarbonationen:



und zu undissoziierter Kohlensäure



da die entsprechende Dissoziationskonstante sehr klein ist. Dadurch werden Wasserstoffionen gebunden. Also muß die Konzentration der Hydroxyionen vergrößert werden; die Lösung reagiert basisch, da das Ionenprodukt des Wassers  $K_{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$  konstant ist.

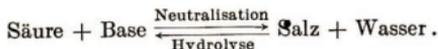
Wir fassen zusammen:

**Beim Umsatz äquivalenter Mengen von Base und Säure enthält man nur dann eine neutrale Lösung, wenn beide Stoffe im gleichen Maße dissoziiert sind. Ist das nicht der Fall, so reagiert die Lösung der Salze, die aus einer stark dissoziierten Säure und einer wenig dissoziierten Lauge entstanden sind, sauer, bei Salzbildung aus einer schwach dissoziierten Säure und einer stark dissoziierten Lauge basisch.**

**Der Vorgang, der eine basische oder saure Reaktion gelöster Salze hervorruft, wird als Hydrolyse bezeichnet.**

**Die Hydrolyse ist die Umkehrreaktion zur Neutralisation.**

Dabei werden äquivalente Mengen Säure und Base zurückgebildet, wobei die Wirkung der Säure oder der Base infolge ungleicher Dissoziation überwiegen kann.



Soll eine Hydrolyse vermieden werden, so muß man nach dem Massenwirkungsgesetz [10; § 29] die Konzentration des Faktors verringern, der die Hydrolyse verursacht.

**5. Die Maßanalyse.** In den Abschnitten 2 und 3 haben wir den grundlegenden Unterschied zwischen einer Säure, einer Lauge und einer neutralen Lösung kennengelernt. Wir wissen, daß jede Säure und jede Lauge eine bestimmte „Stärke“ hat, der jeweils ein bestimmter  $p_{\text{H}}$ -Wert entspricht. Dieser Wert hängt außer vom Dissoziationsgrad vom „Gehalt“, das heißt von der Konzentration des gelösten Stoffes ab.

Es ist oft notwendig, die Konzentration einer Lösung rasch zu bestimmen. Zum Beispiel muß die Konzentration (der „Gehalt“) der Natronlauge aus den Elektrolysezellen einer Atznatronfabrik [10; § 34] ständig überprüft werden, damit man den Verlauf der Elektrolyse regulieren kann. Zur Bestimmung der unbekanntenen Konzentration verwendet man oft Verfahren, bei denen mit Hilfe von Lösungen bekannter Konzentration chemische Reaktionen mit eindeutig erkennbarem Endpunkt ausgeführt werden. Aus dem volumenmäßig festgestellten Verbrauch der Kontrolllösung bis zu dem Endpunkt der Umsetzung wird die Konzentration des zu analysierenden Stoffes errechnet.

Diese Methode ist besonders dann von Vorteil, wenn man die Konzentration starker Laugen oder starker Säuren bestimmen will. Wir wissen, daß die Lösungen von Salzen, die durch Neutralisation starker Laugen und starker Säuren entstanden sind, neutral reagieren. Wir können also zum Beispiel den Gehalt an

Hydroxyionen einer Lauge bestimmen, indem wir eine Säure bekannter Konzentration so lange zu einem bestimmten Volumen der Lauge hinzugeben, bis die Flüssigkeit neutral reagiert. Die in der verbrauchten Säure enthaltene Anzahl von Säureäquivalenten ist gleich der Anzahl der Basenäquivalente.

Dieses Arbeitsverfahren heißt „*Maßanalyse*“.

Wir geben zuerst die Geräte an, mit denen Maßanalysen ausgeführt werden (Abb. 26).

a) Meßkolben, in denen sich die Maßlösungen befinden und die zu untersuchenden Lösungen auf bestimmte Volumina aufgefüllt werden. Die Meßkolben sind auf eine bestimmte Menge (z. B. 50, 100, 200  $\text{cm}^3$ ) und auf eine bestimmte Eichtemperatur (meist  $20^\circ \text{C}$ ) eingestellt (Abb. 26a).

b) Pipetten, mit denen man bestimmte Flüssigkeitsmengen aus einem Gefäß in ein anderes umfüllen kann. Man unterscheidet Voll- und Meßpipetten. Mit Vollpipetten werden bestimmte Flüssigkeitsmengen abgemessen, mit Meßpipetten (Abb. 26b) dagegen auch Teilvolumina innerhalb eines bestimmten Volumenbereichs.

c) Büretten sind graduierte Glasröhren, aus denen mittels eines Quetsch- oder Glashahnes bestimmte Volumina abgelassen werden (Abb. 26c). Die Ablesegenauigkeit beträgt meist  $0,1 \text{ cm}^3$  mit Schätzung der Hundertstel Kubikzentimeter. Für Spezialzwecke werden auch Mikrobüretten mit einer Ablesegenauigkeit auf  $0,001 \text{ cm}^3$  verwendet.

d) Thermometer, mit denen die Temperatur der Lösungen bestimmt wird.

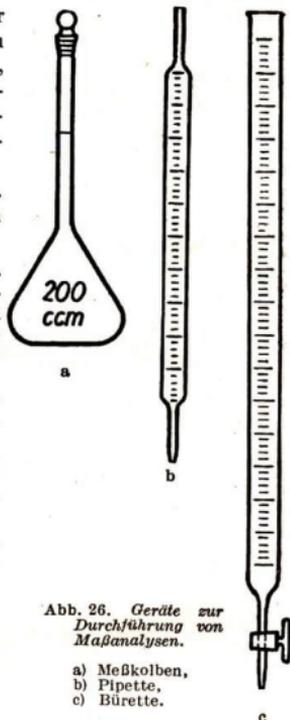


Abb. 26. Geräte zur Durchführung von Maßanalysen.

- a) Meßkolben,
- b) Pipette,
- c) Bürette.

Als Maßlösungen werden meist *Normallösungen* verwendet.

**Eine 1-normale oder 1-n-Lösung enthält ein Äquivalent des gelösten Stoffes in einem Liter Lösung.**

Die Lösung muß jedoch nicht 1-normal sein. Enthält die Lösung zum Beispiel  $0,5$  Äquivalente des gelösten Stoffes in einem Liter der Lösung, so nennt man die Lösung  $0,5$ -normal.

**Die Normalität einer Lösung gibt an, wieviel Äquivalente des gelösten Stoffes in einem Liter der Lösung enthalten sind.**

Man muß beachten, daß sich der Ausdruck *n-normale Lösung* immer auf  $1 \text{ l}$  der Lösung bezieht. Will man zum Beispiel eine  $0,1$ -n-Salzsäure herstellen, so müssen genau  $3,6465 \text{ g}$  Chlorwasserstoffgas in so viel Wasser gelöst werden, daß die Gesamtmenge Wasser und gelöstes Chlorwasserstoffgas genau  $1 \text{ l}$  beträgt.

Da die Herstellung genauer Maßlösungen meist schwierig ist, stellt man zunächst eine Lösung her, die ungefähr die gewünschte Normalität besitzt. Dann wird durch einige Analysen der *Titer* dieser Lösung bestimmt.

**Der Titer einer Maßlösung ist die Zahl, mit der man die angegebene Normalität multiplizieren muß, um die Konzentration in Äquivalenten je Liter zu erhalten.**

Hat zum Beispiel eine n-Natronlauge den Titer 1,058, so bedeutet das, daß sie  $40,005 \cdot 1,058 = 42,3253$  g Natriumhydroxyd im Liter Natronlauge enthält.

Der Endpunkt einer chemischen Umsetzung wird in der Maßanalyse durch *Indikatoren* festgestellt.

**Indikatoren sind Farbstoffe, die innerhalb eines bestimmten  $p_H$ -Bereiches ihre Farbe deutlich ändern.**

Das Ende der Neutralisation einer starken Lauge mit einer starken Säure ist erreicht, wenn die Lösung den  $p_H$ -Wert 7 hat. Der Indikator, der diesen Punkt durch Farbumschlag genau angibt, muß beim  $p_H$ -Wert 7 sofort in die andere Farbe umschlagen. Nun hat aber jeder Indikator einen bestimmten  $p_H$ -Bereich, in dem er umschlägt. Für die Maßanalyse kommt es darauf an, Indikatoren mit möglichst kleinem Umschlagsbereich zu verwenden. Tabelle 4 zeigt die Umschlagsbereiche einiger in der Maßanalyse verwendeter Indikatoren. Wir erkennen, daß Lackmus verhältnismäßig wenig als Indikator geeignet ist, da er im Bereich von  $p_H = 5$  bis  $p_H = 8$ , also in einem sehr breiten Intervall seine Farbe ändert.

Tabelle 4  
Umschlagsbereiche einiger gebräuchlicher Indikatoren

Name	$p_H$ -Bereich des Umschlags- intervalles	Farbe im	
		sauren	alkalischen Gebiet
Lackmus	5,0 bis 8,0	rot	blau
Phenolphthalein	8,3 bis 10,0	farblos	rot
Methylorange	3,1 bis 4,4	rot	orange-gelb
Methylrot	4,2 bis 6,3	rot	gelb
Neutralrot	6,8 bis 8,0	rot	gelborange

Einen für Neutralisationen sehr gut geeigneten Indikator (einen *Mischindikator*) erhält man, wenn man  $25 \text{ cm}^3$  einer 0,1%igen alkoholischen Neutralrotlösung mit  $25 \text{ cm}^3$  einer 0,1%igen alkoholischen Methylenblaulösung vermischt. Die Mischung muß in einer braunen Flasche aufbewahrt werden. Der Indikator schlägt genau bei  $p_H = 7,0$  um. In saurer Lösung ist er violettblau, in alkalischer grün, am Neutralpunkt mausgrau.

Wir führen nun einige Maßanalysen durch. Dazu stellen wir uns zuerst eine 1-n-Salzsäure und eine 1-n-Natronlauge her.

Mit einem Aräometer bestimmen wir die Dichte der uns zur Verfügung stehenden chemisch reinen Salzsäure und Natronlauge. Einer Dichtetabelle (Tab. 5) entnehmen wir die entsprechenden Konzentrationen und berechnen, in wieviel  $\text{cm}^3$  der Säure oder Lauge jeweils ein Grammäquivalent Chlorwasserstoff oder ein Grammäquivalent Natriumhydroxyd enthalten ist.

Mit einem Meßzylinder werden die Mengen abgemessen, die ein Grammäquivalent der Säure oder Lauge enthalten, und in je einem Meßkolben für  $1000 \text{ cm}^3$  mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Dabei ist zu beachten, daß alle Meßgeräte so geeicht sind, daß der untere Meniskus auf dem Eichstrich aufsitzt. Die so erhaltenen Lösungen sind ungefähr 1-normal.

Für die genaue Normalität wird der Titer ermittelt. Als sogenannte *Urtitersubstanz* nimmt man reinstes Natriumcarbonat. Etwa 10 g reinstes Natriumcarbonat

Tabelle 5  
Dichte und Gehalt wäßriger Lösungen

a) Salzsäure					
Dichte 20° C	Gehalt		Dichte 20° C	Gehalt	
	Gew.-%	Mol/Liter		Gew.-%	Mol/Liter
1,050	10,52	3,029	1,130	26,20	8,118
1,055	11,52	3,333	1,135	27,18	8,459
1,060	12,51	3,638	1,140	28,18	8,809
1,065	13,50	3,944	1,145	29,17	9,159
1,070	14,49	4,253	1,150	30,14	9,505
1,075	15,48	4,565	1,155	31,14	9,863
1,080	16,47	4,878	1,160	32,14	10,22
1,085	17,45	5,192	1,165	33,16	10,59
1,090	18,43	5,509	1,170	34,18	10,97
1,095	19,41	5,829	1,175	35,20	11,34
1,100	20,39	6,150	1,180	36,23	11,73
1,105	21,36	6,472	1,185	37,27	12,11
1,110	22,33	6,796	1,190	38,32	12,50
1,115	23,29	7,122	1,195	39,37	12,90
1,120	24,25	7,449	1,198	40,00	13,14
1,125	25,22	7,782			

b) Natriumhydroxyd					
Dichte 20° C	Gehalt		Dichte 20° C	Gehalt	
	Gew.-%	Mol/Liter		Gew.-%	Mol/Liter
1,100	9,19	2,527	1,320	29,26	9,656
1,110	10,10	2,802	1,330	30,20	10,04
1,120	11,01	3,082	1,340	31,14	10,43
1,130	11,92	3,367	1,350	32,10	10,83
1,140	12,83	3,655	1,360	33,06	11,24
1,150	13,73	3,947	1,370	34,03	11,65
1,160	14,64	4,244	1,380	35,01	12,08
1,170	15,54	4,545	1,390	36,00	12,51
1,180	16,44	4,850	1,400	36,99	12,95
1,190	17,34	5,160	1,410	37,99	13,39
1,200	18,25	5,476	1,420	38,99	13,84
1,210	19,16	5,796	1,430	40,00	14,30
1,220	20,07	6,122	1,440	41,03	14,77
1,230	20,98	6,451	1,450	42,07	15,25
1,240	21,90	6,788	1,460	43,12	15,74
1,250	22,82	7,129	1,470	44,17	16,23
1,260	23,73	7,475	1,480	45,22	16,73
1,270	24,64	7,824	1,490	46,27	17,23
1,280	25,56	8,178	1,500	47,33	17,75
1,290	26,48	8,539	1,510	48,38	18,26
1,300	27,41	8,906	1,520	49,44	18,78
1,310	28,33	9,287	1,530	50,50	19,31

werden in einem Porzellantiegel ungefähr 30 min gegläht und im Exsiccator abgekühlt. Auf der Analysenwaage werden davon dreimal je ungefähr 1,3 g (bis auf vier Dezimalen wägen) in weithalsige Erlenmeyerkolben (350 cm<sup>3</sup>) eingewogen und mit etwa 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gelöst. Dem Inhalt eines jeden Kolbens werden vier Tropfen einer 0,1%igen Neutralrotlösung oder eines Mischindikators zugesetzt. Aus einer Bürette wird vorsichtig so viel von der oben bereiteten 1-n-Salzsäure zugegeben, bis der Farbumschlag von basisch zu sauer eintritt. Dann wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, wobei wieder die für eine Base charakteristische Färbung auftritt, da das gelöste Kohlendioxyd entweicht. Jetzt wird die heiße Lösung zu Ende neutralisiert. Aus der Einwaage an Natriumcarbonat und dem Verbrauch an Salzsäure wird der Titer der Säure als Mittelwert aus den drei Bestimmungen erhalten. Mit der so „eingestellten“ Salzsäure wird entsprechend der Titer der 1-n-Natronlauge ermittelt.

Beispiel: Die konzentrierte Salzsäure hat eine Dichte von 1,185 g/l. Dies entspricht laut Tabelle einem Gehalt von 12,11 Mol/l.

Ein Grammäquivalent (für Chlorwasserstoff gleich 1 Mol) Chlorwasserstoff ist also in  $\frac{1000}{12,11}$  cm<sup>3</sup>  $\approx$  82,5 cm<sup>3</sup> Salzsäure enthalten.

Diese 82,5 cm<sup>3</sup> werden abgemessen und auf 1000 cm<sup>3</sup> mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Bei der Natronlauge waren die entsprechenden Zahlen:

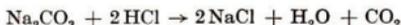
Dichte: 1,340 g/l  $\triangleq$  10,43 Mol/l;

also ein Grammäquivalent sind in  $\frac{1000}{10,43}$  cm<sup>3</sup>  $\approx$  96 cm<sup>3</sup> Natronlauge enthalten, die auf 1000 cm<sup>3</sup> aufgefüllt werden.

Die Natriumcarbonat-Einwaagen betragen:

1. 1,3374 g      2. 1,2840 g      3. 1,3425 g

Natriumcarbonat wird nach der Gleichung



von Salzsäure zersetzt. Ein Mol Natriumcarbonat verbraucht zwei Mole Salzsäure; also entspricht einem Äquivalent Chlorwasserstoff 0,5 Mol Natriumcarbonat, das heißt 53,002 g. Wäre unsere 1-n-Salzsäure genau 1-normal, so würden 53,002 g Natriumcarbonat genau 1000 cm<sup>3</sup> der 1-n-Salzsäure verbrauchen. Für die obigen Einwaagen ergibt sich daraus ein Soll-Verbrauch von:

1. 25,23 ml      2. 24,23 ml      3. 25,33 ml

Zur Neutralisation waren notwendig:

1. 26,20 ml      2. 24,95 ml      3. 26,45 ml

Übereinstimmend wurde bei allen drei Bestimmungen mehr Salzsäure verbraucht als einer genauen 1-n-Salzsäure entspricht, das heißt, die verwendete Säure ist schwächer als eine genau 1-normale Salzsäure. Der Titer der Säure ist kleiner als 1, und zwar

1.  $\frac{25,23}{26,20} \approx 0,963$     2.  $\frac{24,23}{24,95} \approx 0,971$     3.  $\frac{25,33}{26,45} \approx 0,958$

Mittelwert: **0,964**.

Neutralisieren wir genau 25 cm<sup>3</sup> dieser Salzsäure mit der 1-n-Natronlauge und lesen wir einen Verbrauch von 23,8 cm<sup>3</sup> ab, so errechnet sich der Titer der Lauge zu

$$\frac{25 \cdot 0,964}{23,8} \approx 1,013,$$

das heißt, daß die Natronlauge etwas konzentrierter als eine genau 1-n-Lauge ist. (Es empfiehlt sich, die Rechnungen logarithmisch durchzuführen, da das Rechnen mit dem Rechenstab in diesen Fällen zu ungenau ist.)

Mit Maßlösungen können wir die Stärke von Laugen und Säuren bestimmen. Dabei muß aber beachtet werden, daß nicht jede Neutralisation mit jedem Indikator ausgeführt werden kann. Zum Beispiel wird Ammoniak bei Zusatz einer äquivalenten Menge Salzsäure noch schwach sauer reagieren, da das entstehende Ammoniumchlorid als Salz einer schwachen Base und einer starken Säure hydrolytisch gespalten ist. Man verwendet in diesem Falle zweckmäßigerweise Methylrot als Indikator, dessen Umschlagsbereich bei  $p_H$  gleich 4,0 bis 6,3 liegt. Andererseits wird man bei der Neutralisation einer schwachen Säure mit Natronlauge mit Phenolphthalein arbeiten, da dieses erst im basischen Gebiet (bei  $p_H$  gleich 8,4 bis 10) von farblos nach Rot umschlägt.

In den Laboratorien wird der Endpunkt bei Maßanalysen oft elektrisch bestimmt. Wir wissen, daß die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung von der in ihr vorhandenen Ionenkonzentration abhängt. In einer verdünnten Natronlauge zum Beispiel sind sowohl Natrium- als auch Hydroxylionen in verhältnismäßig großer Anzahl vorhanden. Die Lösung leitet den elektrischen Strom gut. Fügt man nun, am besten tropfenweise, verdünnte Salzsäure zu der Lauge, so werden die Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen zu undissoziiertem Wasser vereinigt. Die hinzugekommenen Chlorionen leiten den elektrischen Strom nicht so gut wie die Hydroxyl- oder Wasserstoffionen. Am Neutralisationspunkt besitzt also die elektrische Leitfähigkeit ein Minimum. Der nächste Tropfen Salzsäure bringt bereits überschüssige, den Strom besser leitende Wasserstoffionen in die Lösung. Man kann also den Neutralisationspunkt bestimmen, indem man die Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit, die durch Zugabe von Säure beziehungsweise Lauge entstehen, beobachtet und das Minimum der Leitfähigkeit feststellt. Diese Methode wurde so weit entwickelt, daß man gegenwärtig Maßanalysen vollautomatisch ausführen läßt.

## II. KAPITEL

### Das Aluminium

#### § 10 Die in der Natur vorkommenden Aluminiumverbindungen

1. Die Aluminiumoxyde. Das Aluminium steht seiner Häufigkeit nach mit etwa 7,5 Gewichtsprozenten hinter dem Sauerstoff und Silicium an dritter Stelle der auf der Erde vorkommenden Elemente. Infolge seiner außerordentlich großen Bindungstendenz zum Sauerstoff kommt es in der Natur nirgends gediegen vor. Es wurde deswegen verhältnismäßig spät zum ersten Male hergestellt, nämlich 1824 von Oerstedt.

Zu den wenigen in der Natur vorkommenden Aluminiumverbindungen, die chemisch einfach zusammengesetzt sind, gehört das Aluminiumoxyd ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Es findet sich als *Korund* und als Bestandteil des *Schmirgels* und ist unter dem Namen „*Tonerde*“ bekannt. Korund gehört zu den härtesten Mineralien, er besitzt die Härte 9 der Mohsschen Härteskala [9; § 19].

Korund und Schmirgel werden besonders auf der Insel Naxos und in Kleinasien gefunden. Ein Gemenge aus feinkörnigem Korund, Magnetit, Roteisenstein und Quarz bezeichnet man als Schmirgel. Es wird zur Herstellung von Schleifscheiben und Schleifpulvern verwendet.

Der klare, blaudurchsichtige *Saphir* enthält außer dem Hauptbestandteil Aluminiumoxyd etwa 0,2% Titandioxyd und Spuren Eisenoxyd, der rote *Rubin* etwa 0,2% Chromoxyd. Diese Mineralien können auch künstlich hergestellt werden, und zwar größer als sie in der Natur vorkommen. Sowohl die natürlich vorkommenden als auch die künstlich hergestellten Edelsteine werden in der Industrie als Lagermaterial für Präzisionsgeräte, zum Beispiel Uhren, und als Schmucksteine verwendet.

Das industriell wichtigste Aluminiumoxyd ist der wasserhaltige *Bauxit*. Er wird vor allem in Frankreich, in Ungarn, der Sowjetunion, Italien, Guayana und in Nordamerika in größeren Mengen abgebaut. Deutschland besitzt außer einem geringfügigen Vorkommen am Vogelsberg keine Bauxitlager. Man unterscheidet im wesentlichen den *roten* und den *weißen Bauxit*. Das weiße Mineral besitzt einen höheren Gehalt an Siliciumdioxyd und einen geringeren Gehalt an Eisen-3-oxyd als das rote. Für die Aluminiumproduktion wird vor allem der rote Bauxit mit etwa 55% Aluminiumoxyd, 25% Eisen-3-oxyd, 2% Siliciumdioxyd, 3% Titandioxyd und 15% Wasser verwendet.

2. Die Aluminosilicate. Besonders häufig finden wir in der Natur gesteinsbildende Mineralien, die Verbindungen von Aluminium und Silicium sind. Dabei ist es wichtig, daß in einer Reihe von Verbindungen die Siliciumatome durch

Aluminiumatome ganz oder teilweise ersetzt werden können. Wir wollen diese Erscheinung zunächst am *Olivin* kennenlernen, in dem Magnesium gegen Eisen ausgetauscht werden kann.

*Olivin* ist ein Salz der Orthokieselsäure ( $H_4SiO_4$ ). Die Orthosilicate bestehen im festen Zustand aus positiv geladenen Metall- und negativ geladenen  $SiO_4^{---}$ -Ionen. Durch röntgenographische Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß in jeder  $SiO_4^{---}$ -Gruppe ein  $Si^{++++}$ -Ion Mittelpunkt eines von vier  $O^{--}$ -Ionen gebildeten Tetraeders ist.

Der *Olivin* ist ein Magnesiumorthosilicat von der Zusammensetzung  $Mg_2SiO_4$ , bei dem die Magnesiumionen ganz oder teilweise durch Eisen-2-ionen ersetzt werden können. Dieser Austausch ist nur möglich, weil sich das Eisen-2-ion größtenteils nur wenig vom Magnesiumion unterscheidet. (Radius des Magnesiumions = 0,78 Å, Radius des Eisen-2-ions = 0,83 Å.)

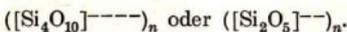
Man kennzeichnet diese Tatsache in der Formel für den *Olivin* und schreibt  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ . Dabei kann das Verhältnis zwischen Magnesium und Eisen im Rahmen der Formel jeden Wert annehmen, ohne daß sich die Kristallgestalt ändert. Reines Magnesiumorthosilicat heißt *Forsterit*.

Auch im Silicatanion kann ein Ionenaustausch stattfinden, und zwar zwischen Silicium und Aluminium. Dabei muß man beachten, daß das Aluminium nur drei positive Ladungen besitzt. Damit erhöht sich die negative Ladung des Anions um eine Ladungseinheit. Zur Neutralisation des Moleküls sind also zusätzliche Kationen notwendig.

**Sind in einem Silicat Siliciumatome teilweise durch Aluminiumatome ersetzt, so nennen wir eine solche Verbindung ein Alumosilicat.**

Ein bekanntes Alumosilicat ist der *Kaliglimmer* (Muskovit). Er ist ein gesteinsbildendes Mineral, das besonders leicht spaltbar ist. Muskovit ist ein Kalium-Aluminium-Hydroxo-Alumosilicat von der Zusammensetzung  $KAl_2(OH)_2 [AlSi_3O_{10}]$ . In dieser Verbindung ist das Aluminium sowohl als Kation als auch an Stelle von Silicium im Kieselsäurerest als Anion vorhanden.

Die leichte Spaltbarkeit des Muskovits beruht auf der Verbindung der  $SiO_4^{---}$ -Tetraeder in einer Ebene zu Netzen. Dabei entstehen ebene Netze (Abb. 28) mit der Summenformel



Zwischen den Ebenen liegen die positiv geladenen Metallionen. Wir erhalten ähnliche Strukturen und Eigenschaften, wie wir sie bereits vom Graphit [9; § 19 (3), (4)] her kennen.

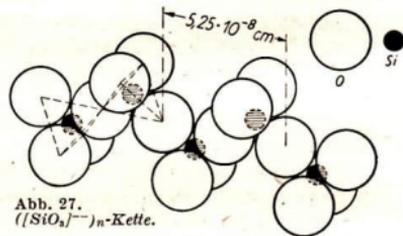


Abb. 27.  $([SiO_4]^{--})_n$ -Kette.

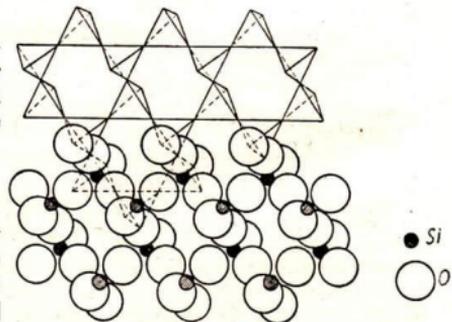


Abb. 28.  $([Si_2O_5]^{--})_n$ -Netz.

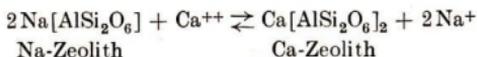
$\text{SiO}_4$ ---Tetraeder können sich auch zu Ketten (Abb. 27) und zu räumlichen Netzen vereinigen.

Das einfachste Beispiel hierfür ist der Quarz ( $\text{SiO}_2$ ). Ein bestimmter Bereich einer solchen *Raumnetz-Struktur* entspricht der Zusammensetzung  $[\text{SiO}_2]_n$ .

Auch in diesem Netz kann Silicium durch Aluminium ersetzt werden. Eine  $[\text{SiO}_2]_4$ -Gruppe geht, wenn jedes vierte Siliciumatom durch Aluminium ersetzt wird, über in  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ . Diese Gruppe finden wir in der Natur zum Beispiel im *Kalifeldspat (Orthoklas)* ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ).

In einigen dieser Alumosilicate bildet das Netzwerk der Alumosilicatgruppen ein röhrenförmiges System, in dem die Kationen (z. B. Alkali-Ionen) beweglich und austauschbar sind.

Außerordentlich wichtige Verbindungen dieser Art sind die *Permutite* und *Zeolithe*. Es sind Natriumalumosilicate, in denen zum Beispiel je zwei Natriumionen durch ein Calciumion ausgetauscht werden können. Die Alkali- und Erdalkalitionen haben in den Röhren der Alumosilicate keinen festen Platz. Sie können deswegen sehr leicht abgegeben und aufgenommen werden. Die Permutite und Zeolithe werden als Wasserenthärtungsmittel [10; § 36] verwendet, wobei die Calciumionen



des harten Wassers gegen Natriumionen ausgetauscht werden.

Der nach der Wasserenthärtung entstehende Calciumzeolith wird durch starke Kochsalzlösung wieder regeneriert.

Die Zeolithe werden auch künstlich hergestellt.

Die Fähigkeit der Alumosilicate, Ionen auszutauschen, bedingt das Adsorptionsvermögen des Ackerbodens für Kalium- und Ammoniumsalze. Für die Düngung ist es wichtig, daß die im Boden vorhandenen Calciumzeolithe das Calcium gegen Ammonium und Kalium austauschen. Der Regen wäscht also aus dem Boden nicht die für die Pflanze besonders wertvollen Ammoniumsalze, sondern die Calciumverbindungen heraus.

### 3. Die Verwitterungsprodukte der Alumosilicate.

**Versuch 18:** Eine gehäufte Spatelspitze von sehr fein gepulvertem Kalifeldspat wird in einer Nickelschale<sup>1)</sup> mit etwa 15 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser 10 min gekocht. Wir filtrieren. Das Filtrat reagiert alkalisch (Nachweis mit Phenolphthalein).

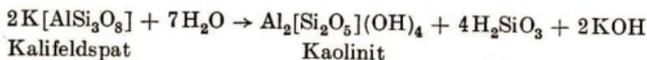
Die Silicate sind im allgemeinen chemisch außerordentlich widerstandsfähig. Aus Versuch 18 erkennen wir aber, daß sie, wenn auch geringfügig, schon von Wasser angegriffen werden.

Diese Tatsache ist besonders wichtig für die Verwitterung, die Abtragung von Mineralien und Gesteinen und die Bodenbildung. Auch die silicathaltigen Mineralien werden im Laufe großer Zeiträume durch das Wasser chemisch

<sup>1)</sup> An Stelle der Nickelschale kann man auch eine Porzellanschale oder einen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas verwenden. Man führt dann vorher den Versuch als „Blindversuch“ ohne Kalifeldspat aus und weist nach, daß zwischen dem Wasser und dem Gefäß keine Reaktion stattgefunden hat.

umgewandelt. Den Prozeß der Zersetzung von Mineralien bezeichnen wir als Verwitterung [8; § 15].

So führt zum Beispiel die Verwitterung der Feldspate unter dem Einfluß des Wassers und unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen zum *Kaolin*. Die Zersetzung des Kalifeldspates durch Wasser ist summenmäßig durch die Gleichung



gegeben. Dabei handelt es sich um eine Hydrolyse [§ 9 (4)] — die Kieselsäuren sind sehr schwach dissoziiert —, die zur vollständigen Zersetzung des Feldspates führen kann.

In der Natur finden wir den Kaolinit<sup>1)</sup> oft in den Graniten als eine lockere erdige Masse an Stelle der Feldspatkristalle in dem noch festen Gerüst aus Quarz und Glimmer. Kaolinit ist der wichtigste Rohstoff für die Porzellanindustrie. Er wird nur selten chemisch rein gefunden. Meist enthält er nichtverwitterte Reste des Ausgangsgesteins (*Rohkaolin*). Durch Schlämmen wird aus dem Rohkaolin der *Reinkaolin* gewonnen, der auch als *Porzellanerde* bezeichnet wird.

Im Verlauf der Erdgeschichte ist der Kaolin oft von seiner primären Entstehungsstelle fortgeschwemmt und gemeinsam mit anderen Mineralien, zum Beispiel Feldspat, Glimmer, Quarz, Eisenoxyd und organischen Stoffen, wieder abgesetzt worden. So entstanden die *Tone*. Im Gegensatz zum reinen Kaolin können Tone wegen ihrer Quellbarkeit mit Wasser besonders gut geformt werden.

Die in der keramischen Industrie verwendeten Tone [§ 12] enthalten außer Kaolin noch wechselnde Mengen an glimmerähnlichen Mineralien und wasserhaltige Aluminosilicate. Bestehen die Beimengungen besonders aus Eisenoxydhydrat und Quarz, so spricht man von *Lehm* oder *Letten*.

## § 11 Das amphotere Verhalten des Aluminiums

Wir haben bereits erfahren, daß das Metall Aluminium die Stelle des Nichtmetalls Silicium in einem Säurerest einnehmen kann. Wir wollen nun untersuchen, ob das Aluminium auch in seinen einfachen Verbindungen (Oxyd und Hydroxyd) unter bestimmten Bedingungen den Charakter eines Nichtmetalls annehmen kann.

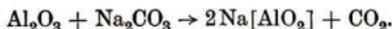
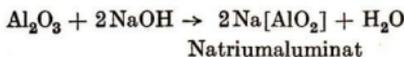
Da die in der Natur vorkommenden kristallinen Formen des Aluminiumoxyds selbst in konzentrierten heißen Säuren praktisch unlöslich sind und Aluminiumoxyd einen sehr hohen Schmelzpunkt hat (2050°C), müssen wir für unsere Untersuchungen zunächst lösliche Aluminiumverbindungen herstellen. Zu diesem Zweck löst man das Aluminiumoxyd in einer Schmelze aus Natrium- und Kaliumcarbonat. Man führt einen *basischen Aufschluß* durch.

**Versuch 19:** In einem Eisen- oder Nickeltiegel werden 5 g Kaliumcarbonat und 4 g Natriumcarbonat (calcierte Soda) gemischt und über dem Bunsenbrenner geschmolzen. Nun trägt man nach und nach 2 g gepulvertes

<sup>1)</sup> Kaolinit ist der Hauptbestandteil des Kaolins.

Aluminiumoxyd ein. Dabei wartet man vor jeder neuen Zugabe so lange, bis die Masse klar geschmolzen ist. Der Tiegel wird noch heiß (aber nicht glühend) in einem Gefäß mit kaltem Wasser abgeschreckt, damit der Inhalt besser herausgelöst werden kann. Den Schmelzkuchen zerkleinern wir in einer Porzellanreischale, lösen ihn in etwa 100 cm<sup>3</sup> 1-n-Natronlauge und filtrieren. Das Aluminiumoxyd wird als Natrium- beziehungsweise Kaliumaluminat gelöst.

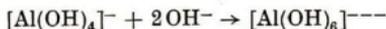
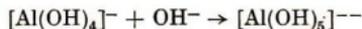
Aluminiumoxyd verbindet sich mit Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten oberhalb ihres Schmelzpunktes zu Alkalialuminaten (Versuch 19).



Diese Aluminate sind in Wasser löslich, aber nur in alkalischer Lösung beständig. In der Lösung sind keine freien  $[\text{AlO}_2]^-$ -Ionen vorhanden; sie existieren nur in der wasserfreien Schmelze. Bei Zutritt von Wasser lagern die  $[\text{AlO}_2]^-$ -Ionen sofort Wassermoleküle an und bilden Hydroxoaluminat-Ionen:



In stark alkalischer Lösung können außerdem noch bis zu zwei Hydroxylgruppen an die Hydroxoaluminat-Ionen angelagert werden.



Wir fassen zusammen: Das Metall Aluminium kommt, ebenso wie die Nichtmetalle, auch in Säureresten vor. Die entsprechenden Salze sind jedoch nur in alkalischen Lösungen beständig.

In den folgenden Versuchen wollen wir eine alkalische Aluminatlösung (Versuch 19) neutralisieren.

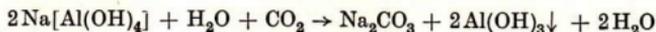
**Versuch 20a:** Ein weites Reagenzglas mit einem seitlichen Ansatz wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Gaseinleitungsrohr bis zum Boden des Glases führt. In dem Glas befinden sich 15 cm<sup>3</sup> der Aluminatlösung aus Versuch 19. Durch das Rohr leiten wir Kohlendioxyd in langsamem Strom ein. Nach kurzer Zeit entsteht ein weißer Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Den Niederschlag bewahren wir für Versuch 20c auf.

**Versuch 20b:** In ein Reagenzglas geben wir zu etwa 10 cm<sup>3</sup> der Aluminatlösung (Versuch 19) eine Spatelspitze festes Ammoniumchlorid und kochen kurz auf. Es bilden sich Flocken von weißem Aluminiumhydroxyd. Zu der Lösung geben wir 1 cm<sup>3</sup> einer 0,01%igen Kongorotlösung, schütteln durch und filtrieren. Das Filtrat läuft fast farblos ab, während das im Filter zurückbleibende Aluminiumhydroxyd rot gefärbt ist.

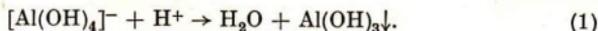
**Versuch 20c:** Der im Versuch 20a entstandene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und daraufhin im Filter mit heißer 1-n-Salzsäure übergossen. Er löst sich auf; es entsteht eine farblose Lösung von Aluminiumchlorid. Nach dem Abkühlen geben wir konzentrierte Ammoniaklösung zu dem Filtrat. Es entsteht eine voluminöse Gallerte von Aluminiumoxydhydrat.

Aus den Versuchen 20a, 20b und 20c erkennen wir, daß Aluminiumsalz-lösungen leicht hydrolysierten und daß sich bei der Neutralisation einer alkalischen Aluminatlösung unlösliches Aluminiumhydroxyd abscheidet.

Das Aluminiumhydroxyd fällt bereits durch die geringe Erniedrigung des  $p_H$ -Wertes aus, die beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Aluminatlösung (Versuch 20a) stattfindet. Wir bilden die Gleichung zu diesem Vorgang:

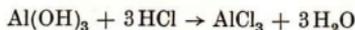


oder in Ionenform:

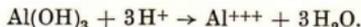


Gibt man zu einer Aluminatlösung Ammoniumchlorid (Versuch 20b), so erniedrigen wir den  $p_H$ -Wert, denn es vereinigen sich Hydroxylionen mit Ammoniumionen zu schwach dissoziiertem Ammoniumhydroxyd. Da das Ionenprodukt des Wassers konstant bleibt, muß die Konzentration der Wasserstoffionen steigen. Es muß also, wie wir aus der Gleichung (1) erkennen, unlösliches, also undissoziiertes Aluminiumhydroxyd ausfallen.

Wird die Konzentration der Wasserstoffionen über den Neutralpunkt hinaus erhöht (Versuch 21c), so geht das Aluminium als Kation  $\text{Al}^{+++}$  in die Lösung:

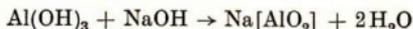


oder in Ionenform:

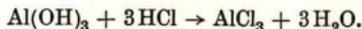


Wir fassen zusammen: Gibt man zu Aluminiumhydroxyd eine starke Lauge, so verhält es sich wie eine Säure. Gibt man zu Aluminiumhydroxyd eine starke Säure, so verhält es sich wie eine Lauge.

Beispiele:



beziehungsweise



Dieses Verhalten des Aluminiumhydroxyds wird als *amphoter* (das heißt „zwitterhaft“) bezeichnet.

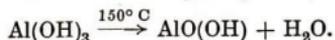
Ein Oxyd oder Hydroxyd verhält sich amphoter, wenn das Metall in der gleichen Wertigkeitsstufe sowohl Kationen als auch Anionen bilden kann.

Die Erscheinung der Amphoterie tritt bei den Elementen der mittleren Gruppen im Periodensystem auf [10; § 42], wobei mit steigender Periodennummer der Beginn des amphoteren Verhaltens nach den Elementen mit höherer Gruppennummer verschoben wird [10; Tabelle 31].

Das aus Aluminatlösung gefällte Aluminiumhydroxyd unterscheidet sich in seiner chemischen Zusammensetzung von dem aus saurer Lösung gefällten Aluminiumhydroxyd.

Der aus Natriumaluminat durch Einleiten von Kohlendioxyd hergestellte Niederschlag entspricht nach Reinigung und Trocknung genau der Formel  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß es sich um kristallisiertes Aluminiumhydroxyd handelt. Es ist sehr beständig und

wandelt sich erst um, wenn man es etwa 14 Tage lang auf 150° C erhitzt. Dabei bildet sich aus dem Aluminiumorthohydroxyd  $\text{Al}(\text{OH})_3$  das Metahydroxyd  $\text{AlO}(\text{OH})$ :



Dieser Zusammensetzung entspricht der in der Natur vorkommende Bauxit.

Wird das Aluminiumoxyd aus kalter saurer Lösung mit Ammoniak gefällt, so entstehen Niederschläge mit wechselndem Wassergehalt, die Aluminiumoxydhydrate ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Sie scheiden erst bei Erhitzung auf etwa 1000° C das gesamte Wasser ab. Dabei entsteht die in Säuren unlösliche Form des Aluminiumoxyds, der Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Aluminiumoxydhydrate adsorbieren ebenso stark wie das aus alkalischer Lösung frisch gefällte Aluminiumhydroxyd. Die Adsorptionsfähigkeit ist gegenüber bestimmten organischen Farbstoffen so groß, daß die Farbstoffe nicht mehr mit Wasser herausgewaschen werden können (Versuch 20b). Man benutzt diese Eigenschaft in der *Beizenfärberei*. Auf Wolle wird erst eine dünne Schicht Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen, die mit dem eigentlichen Farbstoff anschließend einen festhaftenden Farblack bildet [§ 13].

Die Adsorptionsfähigkeit des kristallisierten (aus alkalischer Lösung gefällten) Aluminiumhydroxyds geht allmählich verloren, da sich die vorhandenen kleinen Kristalle in größere umwandeln. Dadurch wird die wirksame Oberfläche und die Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien verringert. Man nennt den Vorgang, bei dem ein Stoff im Laufe der Zeit sein mikrokristallines Gefüge vergröbert, *Alterung*.

Werden amorphe Aluminiumoxydhydrate längere Zeit auf etwa 300° C erhitzt, so erhält man eine neue Form des wasserfreien Aluminiumoxyds, die zwar ebenfalls in verdünnten Säuren und Laugen unlöslich ist, aber die Adsorptionsfähigkeit weitgehend behalten hat. Dieses Aluminiumoxyd wird als Adsorptionsmittel und vor allem als Katalysatorträger (beispielsweise bei der Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch) verwendet.

## § 12 Die keramische Industrie

**1. Einteilung der keramischen Industrie der Tonwaren.** Die Herstellung sämtlicher Tonwaren beruht auf der Fähigkeit des Tons, im feuchten Zustand plastisch und formbeständig zu sein. Die Plastizität wird besonders durch den Gehalt des Tones an Kieselsäure und Aluminiumoxydhydrat erhöht.

Läßt man einen aus feuchtem Ton geformten Gegenstand an der Luft trocknen, so wird sein Volumen im allgemeinen verkleinert; er *schwindet*.

Wird der nunmehr lufttrockne Gegenstand aus Ton erhitzt, so schmelzen in einem für die betreffende Tonart charakteristischen Temperaturgebiet die einzelnen Körner an der Oberfläche und „backen“ zusammen. Dadurch wird der Gegenstand fest. Diesen Prozeß bezeichnet man als *Sinterung*. Da die Sinterung nur mit einem Schmelzvorgang an der Kornoberfläche verbunden ist, wird je nach dem Grade des Erhitzens entweder die poröse Struktur des lufttrocknen Formlings zum Teil erhalten bleiben oder vollständig verschwinden.

Nach der Beschaffenheit der gebrannten Tonmasse, des sogenannten „*Scherbens*“, teilt man die Tonwaren in zwei große Gruppen ein:

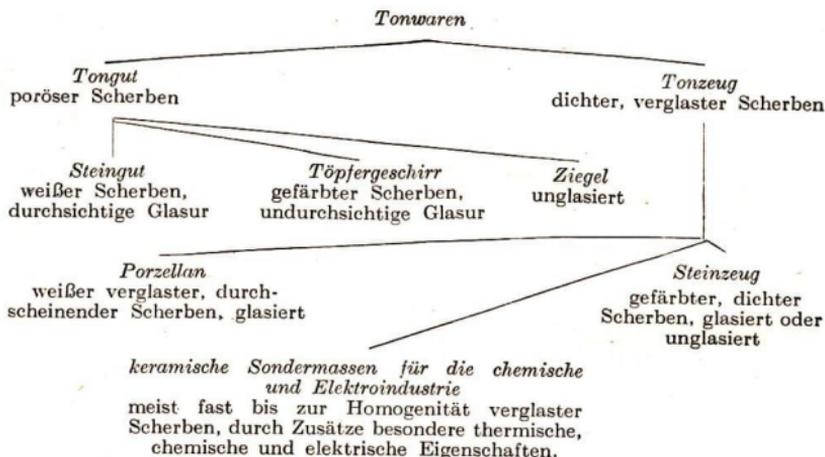
- a) Tonwaren, bei denen der Scherben noch porös ist: „*Tongut*“;
- b) Tonwaren mit vollständig dichter und gasundurchlässiger Oberfläche: „*Tonzeug*“.

Zwischen den beiden Gruppen gibt es Übergangsmöglichkeiten, die aber technisch nur geringe Bedeutung haben.

Das Tonzeug bildet eine Vorstufe des Glaszustandes. Der Unterschied zu den Gläsern besteht im wesentlichen darin, daß beim Tonzeug zwar sämtliche Poren durch den Oberflächenschmelzvorgang geschlossen worden sind, daß aber noch keine homogene Schmelze erreicht wird wie bei den Gläsern. Darüber hinaus bestehen wesentliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung [9; § 25].

Innerhalb der beiden Hauptgruppen der Tonwaren unterscheidet man die einzelnen Fabrikate weiterhin nach der Farbe des Scherbens. Die Farbe hängt von der Zusammensetzung des zur Herstellung benutzten Tones ab.

Die folgende Übersicht zeigt die gebräuchliche Einteilung der Tonwaren:



**2. Erzeugnisse aus Tongut.** Die bekanntesten Erzeugnisse mit porösem Scherben sind die *Ziegelwaren*. Als Rohstoff verwendet man die Ton- und Lehmarten, die in großen Lagern unmittelbar unter der Erdoberfläche gefunden werden. Je nach ihrer Zusammensetzung, vor allem nach dem Gehalt an Eisenoxydhydrat, ergeben sie beim Brennen gelbe, rote oder rotbraune Produkte.

Der in der Tongrube mit Baggern abgebaute Ton wird zunächst von Fremdbestandteilen befreit. Ist der Ton zu „fett“, das heißt nimmt er beim Trocknen zu stark an Volumen ab und wird rissig, so wird er durch Zugabe von Ziegelmehl, Sand, gekörntem Quarz usw. „gemagert“:

In *Knetmaschinen* wird die Tonmischung mit der benötigten Wassermenge innig durchgearbeitet und im Anschluß daran durch eine *Strangpresse* verdichtet und auf den Querschnitt des Ziegelrohlings gepreßt. Mit einem Stahldraht werden die Ziegel abgeschnitten (Abb. 29). Bei der Herstellung der Rohlinge muß der Schwund eingerechnet werden, der beim Trocknen und Brennen eintritt.

Der Rohling wird in *Trockenkammern* durch die Abwärme der Brennöfen getrocknet. Die Ziegel werden meist in *Ringöfen* [9; § 22] oder in Gaskammeröfen, manchmal auch in *Tunnelöfen* gebrannt. Die Gaskammeröfen haben eine rechteckige Grund-

fläche. Sie arbeiten nach dem Prinzip der Ringöfen und werden mit Gengas beheizt.

Die Brenntemperatur liegt für normale Bauziegel bei etwa 900 bis 1100° C.

Ein hochwertiger Ziegelstein muß einen Druck von mindestens 150 kg/cm<sup>2</sup> aushalten.

Ahnlich wie Bauziegel werden auch andere poröse Tonwaren, zum Beispiel Dachziegel, Dränagerohre oder Hohlziegel hergestellt.

Die umfangreichen Bauvorhaben in unserer Deutschen Demokratischen Republik erfordern große Mengen an Ziegeln.

Nach dem Vorbild des sowjetischen Stachanowarbeiters und Stalinpreisträgers Pawel Duwanow wurde auch bei uns die Methode des Schnellbrennens eingeführt. Das Verfahren beruht darauf, daß sich durch eine lockere Setzweise, bei der die Ziegel meist gemeinsam mit Dachziegeln in den Ofen eingesetzt werden (Abb. 30), die Hitze schneller ausbreiten kann als bei der früheren Setzweise. Durch diese Arbeitsweise wurde zum Beispiel in der Ziegelei in Hecklingen bei Staßfurt die Produktion um 65% erhöht bei gleichzeitiger Einsparung von 30% Brennstoff.

Auch das Töpfergeschirr und die verschiedenen Arten der Kacheln gehören zu den Erzeugnissen aus Tongut. Sie werden nach dem ersten Brand *glasiert*. Dazu wird das fertiggebrannte Stück in eine Mischung aus Ton und Zusätzen von Bleioxyd (zur Herabsetzung der Schmelztemperatur) und färbenden Verbindungen (z. B. Kupfer-2-oxyd für Blau-, Eisen-3-oxyd für Rotfärbung) getaucht oder mit dieser Mischung bestrichen. Das glasierte Stück wird nochmals ge-

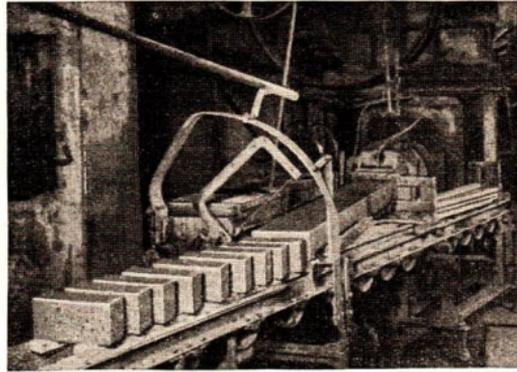


Abb. 29. Strangpresse mit Abschnidevorrichtung zur Herstellung von Ziegeln.



Abb. 30. Einsetzen des Brenngutes in den Ofen beim Schnellbrennverfahren.



Abb. 31. Reliefs aus Keramik-Platten.

Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus der Häuserfront der ersten sozialistischen Straße Deutschlands, der Stalinallee in Berlin. Die gesamte Front ist mit Keramik-Platten abgedeckt.

Glaser bei etwa 1150 bis 1300°C. Die Brenndauer beträgt bei 1150 bis 1200°C etwa 18 Stunden. Die Glaser besteht aus Ton, Quarz, Soda, Borax und Bleioxyd und wird im zweiten Brand bei etwa 950 bis 1150°C eingebrannt. Das Hartsteingut ist billiger als Porzellan und kann in vielen Fällen an Stelle von Porzellan verwendet werden.

**3. Steinzeug und Porzellan.** In der chemischen Großindustrie werden oft Geräte benötigt, die besonders widerstandsfähig gegenüber chemischen Einflüssen sind, zum Beispiel Absorptionsgefäße für Chlorwasserstoff, Transportgefäße für konzentrierte Salzsäure und Anlagen, in denen mit Chlorgas gearbeitet wird. Derartige Geräte bestehen in vielen Fällen aus *Steinzeug*.

Steinzeug wird im allgemeinen aus den gleichen Rohstoffen wie das Steingut hergestellt, doch ist der Gehalt an Feldspat in der Ausgangsmischung meist höher als bei den Tonwaren. Die aus der feuchten Tonmischung geformten und danach getrockneten Geräte werden in großen, meist mit Generatorgas beheizten *Kammeröfen* bei Temperaturen bis 1400°C gebrannt. Es entsteht ein

brannt. Die Glaser ist undurchsichtig und verdeckt die gelbe, rote, graue oder braune Farbe des Scherbens. Außerdem werden die Stücke durch die Glaser gas- und wasserundurchlässig.

Ein großer Teil des Haushaltgeschirrs, aber auch industrielle Gefäße, Spülbecken und Badewannen bestehen aus *Hartsteingut*. Auch dieses zählt zur Gruppe der Tonwaren mit porigem Scherben, doch ist der Bruch weiß, die Struktur dichter als beim Töpfergeschirr und die Glaser durchscheinend. Die Ausgangsmischung besteht aus etwa 40 bis 60% Kaolin (bzw. der entsprechenden Menge eisenarmen Tons), 30% Quarz und 10% Feldspat. Steingutwaren müssen zweimal gebrannt werden. Die Brenntemperatur liegt beim Brennen ohne

dichter, klingend harter Scherben, der von Stahl nicht geritzt wird. Obwohl die auf diese Art entstandenen Geräte bereits porenfrei sind, werden sie für die Oberflächengestaltung oft mit einer *Salzglasur* überzogen. Zu diesem Zweck wird in die Brennkammer Kochsalz gestreut. Mit dem vorhandenen Wasserdampf bilden sich aus dem Natriumchlorid, Aluminiumoxyd und Siliciumdioxid Salzsäuregas und ein Natriumalumosilicat, das als dünne, gläserne Schicht die Oberfläche des Stückes überzieht.

Außer den erwähnten Großgeräten für die chemische Industrie werden zahlreiche Haushaltsgegenstände, wie Krüge, Schüsseln, Töpfe usw., aus Steinzeug hergestellt. Auch die *Klinkersteine* für Industriebauten, ferner Kanalisationsrohre und Fliesen sind Erzeugnisse aus Steinzeug.

Zu den wertvollsten keramischen Erzeugnissen zählen die verschiedenen *Porzellansorten*. Je nach dem Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe und der Brenntemperatur unterscheidet man *Weich-* und *Hartporzellan*. Als Rohstoffe werden verwendet:

Kaolin (besonders geeigneter Kaolin wird bei Meißen und in Cetlice bei Karlovy Vary in der ČSR gefunden);

Feldspat (besonders günstig sind Sorten mit niedrigem Gehalt an Natrium, Calcium und Magnesium);

Quarz (weitgehend eisenarmer, weißer Sand und Feuerstein), ferner Kalkspat und Porzellanscherben.

Die Porzellanmasse ist gegen Stoß und gegen Temperatureinflüsse um so unempfindlicher, je weniger Tonerde sie enthält und je mehr glasbildende Bestandteile, das heißt je mehr Quarz in ihr enthalten sind.

Für die Herstellung von Hartporzellan werden etwa 55% Kaolin, 22,5% Quarz und 22,5% Feldspat und für die Herstellung von Weichporzellan etwa 25% Kaolin mit 45% Quarz und 30% Feldspat unter Wasserzusatz gemahlen und gemischt. Die fertige Mischung läßt man mehrere Monate liegen. Dabei „*fault*“ die Mischung; die Kaolinteilchen werden wesentlich verkleinert, wodurch die Porzellanmasse besonders plastisch wird.

Die Geräte werden entweder von Hand auf der Töpferscheibe geformt, oder die Porzellanmasse wird in Formen gegossen. Durch Zusatz geringer Mengen von Soda oder Natronlauge wird die Masse für kurze Zeit dünnflüssig. Man gießt sie in Gipsformen, die das überschüssige Wasser der Masse aufsaugen und sich nach dem Erhärten des Rohporzellans leicht entfernen lassen.

Die fertig geformten Stücke müssen mehrere Tage an der Luft bei etwa 25° C Raumtemperatur langsam austrocknen, damit keine Risse auftreten. Dann werden die trockenen Waren bei etwa 900° C „*roh gebrannt*“. Dabei verglast der Scherben nicht, sondern verfestigt sich nur. Dieser Vorgang, der auch „*Verglühen*“ genannt wird, sowie der sich anschließende „*Glatt- oder Garbrand*“ wird in Kapseln durchgeführt, das heißt in zylindrischen, abgedeckten Gefäßen aus einer feuerfesten Mischung von Ton und Schamotte. Dadurch werden die staubigen Bestandteile der Feuerungsgase von der Ware ferngehalten. Die je nach Bedarf entweder reduzierenden (Sauerstoffüberschuß) oder oxydierenden (Sauerstoffüberschuß) Flammgase können durch die Wände der Kapseln hindurchtreten und auf das Brenngut einwirken.

Vor dem Garbrand werden die Stücke glasiert. Die Glasurmasse, die aus Kaolin, Feldspat, Quarz und Marmor so gemischt wird, daß sie etwa 80% Quarz, 13% Aluminiumoxyd und 5% Calciumoxyd enthält, wird naß in gewünschter Stärke auf das rohgebrannte Stück aufgetragen. Für *Zier-* und *Kunstporzellan* können noch färbende Zusätze (Kobalt für Blau, Chromoxyd für Grün, Uranverbindungen für schwarze und gelbe Färbungen) der Glasur beigemischt werden. Der Garbrand erfolgt bei Temperaturen von 1400 bis 1500° C bei einer Brenndauer von 24 bis 40 Stunden. Der Scherben verglast vollständig, und die Glasur haftet durchscheinend auf der Unterlage fest.

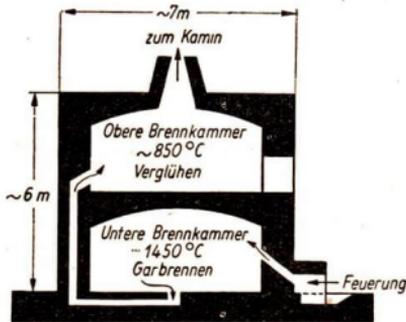


Abb. 32. Schnitt durch einen zweistöckigen Brennofen der Porzellanindustrie.

Außer den zweistöckigen *Brennöfen* (Abb. 32) werden immer mehr *Tunnelöfen* (Abb. 33) mit Gasbeheizung wegen ihrer wärmewirtschaftlichen Vorteile verwendet. In diesen Öfen wird das Brenngut auf eisernen Wagen den Feuerungs gasen entgegenbewegt. Die Wagen laufen in einem Graben auf Schienen von der direkten Hitzeeinwirkung abgeschirmt. Die abziehenden Flammengase wärmen das Brenngut vor, während die fertiggebrannte Ware die Verbrennungsluft vorheizt und dabei selbst abkühlt.

Für Weichporzellan liegen die Brenntemperaturen bei 1200 bis 1300° C. Den geringeren Brennkosten stehen eine geringere Temperatur- und chemische Beständigkeit gegenüber.

Für die Geräte der chemischen Industrie wird meist Hartporzellan bevorzugt. Seitdem es gelungen ist, fertiggebranntes Hartporzellan mechanisch zu bearbeiten, werden in der chemischen Großindustrie immer mehr Apparaturen aus Hartporzellan verwendet. So stellt zum Beispiel der volkseigene Betrieb Keramische Werke Hermsdorf/Thür. solche Anlagen in den mannigfaltigsten Ausführungen her (Abb. 34). Die Verwendung von Porzellan in der chemischen Groß-

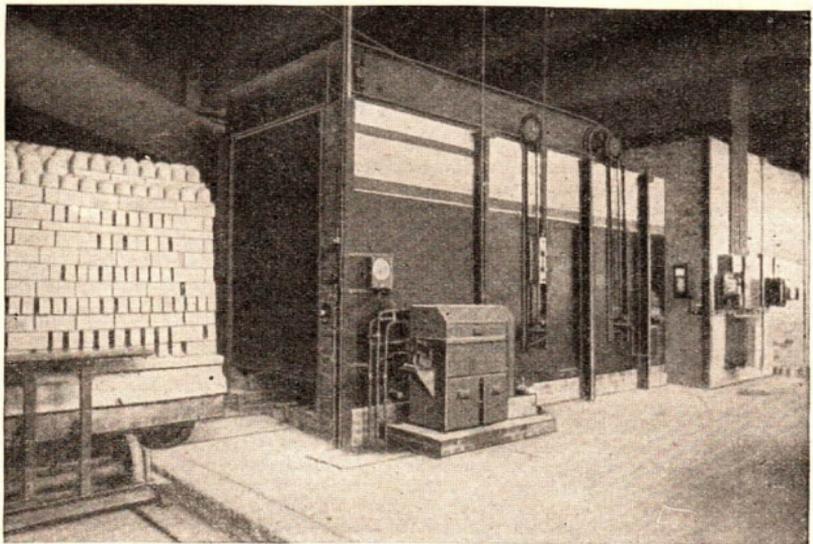


Abb. 33. Tunnelofen im VEB Schamottewerk Eisenberg. Die Abbildung zeigt die Einfahrt in den Ofen.

industrie bedeutet eine außerordentliche Einsparung an korrosionsbeständigen Metallen.

**4. Keramische Sondermassen.** Die gewaltige Entwicklung unserer chemischen und elektrotechnischen Industrie stellt auch an die keramische Industrie große Anforderungen. Die temperaturbeständigen Gießformen, in denen der Stahl gegossen wird, die physikalisch und chemisch besonders widerstandsfähigen Apparate, Rohrleitungen und Mauerwerke sind ebenso Erzeugnisse der keramischen Industrie wie Bau- und Hilfsstoffe in der Rundfunk- und Hochspannungstechnik, an die hohe Anforderungen bezüglich Isolierfähigkeit, Durchschlagsfestigkeit und andere elektrische Eigenschaften gestellt werden.

Wir beschreiben im folgenden einige *keramische Sondermassen*, die für unsere Industrie wichtig sind.

Eines der ältesten feuerfesten Materialien ist die *Schamotte*. Sie dient in Form von *Schamotteformsteinen* zur Herstellung von Mauerwerk, das hohen Temperaturen ausgesetzt wird (z. B. Öfen), und als *Schamottepulver* mit verschiedenen Zusätzen zur Herstellung von Gußformen, insbesondere für den Stahlguß.

Schamotte wird durch Brennen von Ton hergestellt. Dieser Ton muß möglichst arm an Stoffen sein, die den Schmelzpunkt herabsetzen (z. B. Feldspat). Der zu Schamotte zu brennende Ton wird in Spezialmühlen auf eine bestimmte Korngröße vermahlen und geht, vermischt mit Zusätzen, als *Stahlformschamotte* in die Stahlwerke, oder man vermischt das Pulver mit frischem Ton, stellt daraus *Formsteine* her und brennt diese in Gaskammer- oder Tunnelöfen. Durch Anwendung moderner Produktionsmethoden wird der vor allem in der Stahlindustrie gesteigerte Bedarf an Schamotte gedeckt. Seit dem Jahre 1952 wird erstmalig in der Deutschen Demokratischen Republik Schamotte aus grubenfeuchtem Ton in ununterbrochenem Betrieb in Schachttöfen gebrannt (Abb. 35, S. 64).

Schamotte ist bis zu Temperaturen von etwa 1450°C verwendbar. Für Geräte, die gegen noch höhere Temperaturen widerstandsfähig sein müssen, wird reines Aluminiumoxyd gesintert (*Sinterkorund*). Als Beispiel nennen wir Tiegel aus Sinterkorund, die bis fast 2000°C brauchbar sind und chemischen Einflüssen gut widerstehen. Keramische Massen, die aus gesintertem Zirkon-

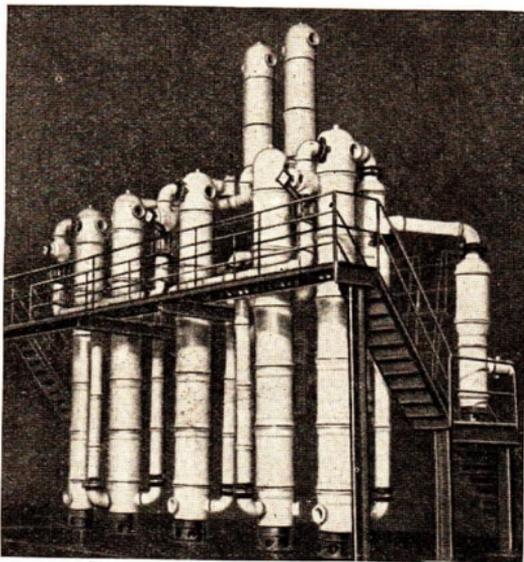


Abb. 34. *Vakuum-Destillationsapparatur aus Hartporzellan, hergestellt vom VEB Keramische Werke Hermsdorf/Thüringen.*

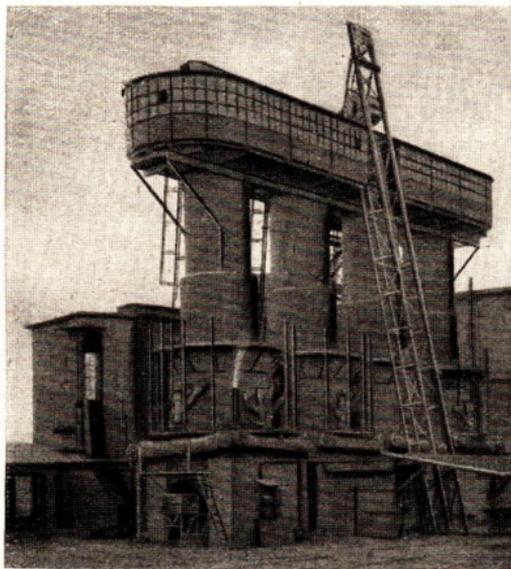


Abb. 35. Schachtöfen zur Herstellung von Stahlformschamotte (VEB Fema Brandis/Sa.).

In diesen Schachtöfen wird Stahlformschamotte im kontinuierlichen Betrieb gebrannt.

Auch in der Elektrotechnik werden in steigendem Maße neue keramische Erzeugnisse verwendet.

An die Stelle des natürlichen Glimmers, der früher zum Bau von Kondensatoren verwendet wurde, sind keramische Produkte mit weit besseren elektrischen Eigenschaften getreten. So beträgt zum Beispiel bei „Tempa“, einem vom VEB Keramische Werke Hermsdorf/Thüringen hergestelltem Produkt, die relative Dielektrizitätskonstante 40 gegenüber 7 beim Glimmer.

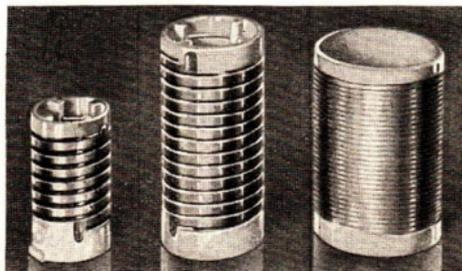


Abb. 36. Spulen aus Calit mit aufgebrannten Wicklungen. (VEB Keramische Werke Hermsdorf/Thüringen.)

oxyd ( $ZrO_2$ ) oder Thorioxyd ( $ThO_2$ ) bestehen, können noch bei Temperaturen von über  $2500^\circ C$  verwendet werden. Durch Zusatz elektrisch leitender Stoffe stellt man keramische Massen her, die als Heizleiter bei elektrischen Widerstandsheizungen bei Temperaturen über  $1500^\circ C$  verwendet werden. Dadurch werden die bisher hierfür benötigten Metalle Platin, Wolfram und Molybdän eingespart.

Ebenso ist es gelungen, neue keramische Bausteine in Verbindung mit entsprechenden Säurekitten zu entwickeln, aus denen Anlagen für die Schwefelsäureproduktion, weitgehend unabhängig von dem bisher benötigten Blei, errichtet werden.

Einige d'ieser Sondermassen enthalten Magnesiumtitanat, während andere mit besonders hoher Dielektrizitätskonstante, Titandioxyd als wesentlichen Bestandteil enthalten (z. B. der Werkstoff „Condensa“). Übertragende Isolationseigenschaften weist auch das „Calit“ auf, ein auf der Basis von Magnesiumsilicat aufgebautes Erzeugnis; Spulen, auch Gerätesätze für die Rundfunk- und Hochfrequenztechnik stellt man zum Teil so her, daß man eine dünne Metallschicht auf Calit aufbrennt

(Abb. 36 und 37). Die auf diese Weise erzielten Buntmetalleinsparungen betragen bis über 90%. Auch die Sockel der Glühlampen bestehen neuerdings aus Calit mit einer aufgebrennten dünnen Metallschicht.

In den Forschungslaboratorien der keramischen Industrie werden weitere keramische Sondermassen entwickelt und neue Anwendungsmöglichkeiten erprobt. So sind zum Beispiel keramische Stoffe geschaffen worden, welche die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers (80) wesentlich übertreffen. Hierzu gehört das *Epsilon*, ein keramischer Isolierstoff mit Beimengungen von Bariumtitanat, der eine relative Dielektrizitätskonstante von 7000 hat.

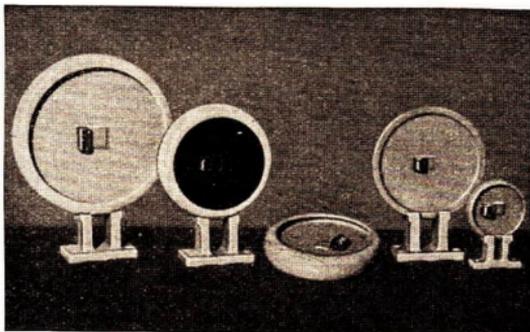


Abb. 37. Calit-Plattenkondensatoren.  
(VEB Keramische Werke Hermsdorf.)

## § 13 Aluminiumsalze; Doppelsalze und ihre Eigenschaften

**1. Herstellung und Verwendung von Aluminiumsalzen.** Als Rohstoffe für die Herstellung von Aluminiumsalzen benutzt man in der chemischen Industrie meist Kaolin, eisenarme Tonarten und Bauxit. Das am häufigsten verwendete Aluminiumsalz ist das Aluminiumsulfat von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , das entweder mit 18 Molekülen Kristallwasser ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) kristallisiert oder wasserfrei hergestellt wird.

**Versuch 21:** In einer Porzellanschale werden 2 g feingepulverter, lufttrockner Ton oder Kaolin 5 min unter ständigem Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Pulver in ein 100-cm<sup>3</sup>-Becherglas gefüllt. Es werden 15 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und unter ständigem Durchmischen so lange erhitzt, bis weiße Nebel von Schwefeltrioxyd entweichen. Der erhaltene Brei wird mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser vermenget, kurz aufgekocht und durch ein gehärtetes Filter filtriert. Man erhält eine wäßrige Lösung von Aluminiumsulfat, die durch etwas Eisen verunreinigt ist. Auf einem Uhrglas dampfen wir etwa 3 cm<sup>3</sup> der Aluminiumsulfatlösung über der Flamme bis auf ein kleines Volumen ein. Beim Erkalten scheidet sich ein weißer Kristallbrei von kristallwasserhaltigem Aluminiumsulfat aus.

Aluminiumsulfat ist in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten und reagiert deshalb sauer. In der Papierindustrie wird Aluminiumsulfat mit alkalischer Harzlösung zum Leimen des Papiers verwendet; in der Gerberei dient es zum Weißgerben von Tierhäuten, und in der Färberei werden Woll- und Baumwollgewebe mit Aluminiumsulfatlösungen gebeizt, wobei sich auf der Faser eine dünne Schicht von Aluminiumhydroxyd niederschlägt [§ 11]. Darüber hinaus werden aus Aluminiumsulfat andere Aluminiumsalze hergestellt.

Ein weiteres wichtiges Aluminiumsalz ist das Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ). Dieses Salz läßt sich infolge starker Hydrolyse aus wäßriger Lösung nicht wasserfrei

erhalten, da es beim Erhitzen in Aluminiumhydroxyd und Chlorwasserstoff zerfällt:



Wir zeigen diese Zersetzung in dem folgenden Versuch.

**Versuch 22:** Eine Spatelspitze kristallisiertes Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) wird in einer Porzellanschale mit Wasser gelöst. Die Lösung wird über freier Flamme bis zur Trockne eingedampft. Es entweichen dichte Salzsäurenebel. Das zurückbleibende weiße Pulver ist in Wasser unlöslich.

Wasserfreies Aluminiumchlorid kann nicht aus wäßrigen Lösungen, sondern nur bei Abwesenheit von Feuchtigkeit hergestellt werden. In der Industrie wird trockenes Chlorwasserstoffgas oder Chlorgas über erhitzte Aluminiumspäne geleitet. Das sich bildende Aluminiumchlorid sublimiert infolge seiner leichten Flüchtigkeit in gekühlte Vorlagen und wird anschließend durch nochmalige Sublimation gereinigt.

Wasserfreies Aluminiumchlorid wird in der chemischen Industrie in großen Mengen als Katalysator bei organischen Synthesen verwendet, zum Beispiel bei der Herstellung leichter Benzine aus hochsiedenden Ölen und bei der Synthese von Farbstoffen.

## 2. Alaune als Beispiel für Doppelsalze.

**Versuch 23:** Wir lösen 15 g kristallisiertes Aluminiumsulfat in 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser und verteilen die Lösung auf zwei Kristallisierschalen. In die erste Schale geben wir eine Lösung von 2 g Kaliumsulfat in 10 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser, in die zweite Schale eine Lösung von 1,5 g Ammoniumsulfat in 2 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser. Beim Abkühlen scheiden sich in den Schalen äußerlich gleiche weiße Kristalle von Kalium-Aluminium- beziehungsweise Ammonium-Aluminiumalaun von der Zusammensetzung  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  beziehungsweise  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  aus. Wir betrachten die Kristalle mit einer stark vergrößernden Lupe.

**Versuch 24:** In einem 100-cm<sup>3</sup>-Becherglas lösen wir 20 g kristallisiertes Eisen-2-sulfat und 10 g Ammoniumsulfat in 50 cm<sup>3</sup> siedendem destilliertem Wasser. Wir setzen 2 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure und 2 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salpetersäure zu und kochen so lange, bis keine Stickoxyde mehr entstehen. Dabei wird das zweiwertige Eisen in die dreiwertige Form übergeführt. Aus der erkalteten Lösung kristallisiert der gelbgrünliche, in seiner Kristallform dem Aluminiumalaun gleiche Ammonium-Eisen-3-alaun  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  aus (Lupe!).

In den Versuchen 23 und 24 haben wir Verbindungen hergestellt, die man als *Alaune* bezeichnet. Sie kristallisieren aus den gemischten Lösungen der Sulfate einwertiger und dreiwertiger Metalle. Die Zusammensetzung der Kristalle entspricht der allgemeinen Formel  $\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , wobei Me<sup>I</sup> Kalium, Natrium, Ammonium, Rubidium und Cäsium, Me<sup>III</sup> Aluminium, dreiwertiges Eisen und Chrom sein können. Die Alaune sind das bekannteste Beispiel der *Doppelsalze*.

**Doppelsalze sind kristallisierte Verbindungen, die zwei verschiedenartige Kationen oder zwei verschiedenartige Anionen in stöchiometrischen Verhältnissen enthalten; in wäßriger Lösung verhalten sie sich wie gewöhnliche Mischungen der im Molekül vorliegenden verschiedenen Ionen.**

Das genaue stöchiometrische Verhältnis des einwertigen zum dreiwertigen Metall ist durch den Kristallbau des Doppelsalzes bestimmt. Entscheidend dafür, ob ein Sulfat eines einwertigen und ein Sulfat eines dreiwertigen Metalls

miteinander einen Alaun bilden, ist die Größe des ein- und des dreiwertigen Metallions. Innerhalb eines bestimmten Größenbereiches können sich jeweils einwertige beziehungsweise auch dreiwertige Ionen in einem Kristall ersetzen. So bilden sich zum Beispiel aus Lösungen, die Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat und Aluminiumsulfat enthalten, Alaunkristalle, die in einem Kristall Kalium, Ammonium und Aluminium enthalten. Ein solches Gebilde wird als *Mischkristall* bezeichnet.

Alaune werden im allgemeinen wie das Aluminiumsulfat in der Industrie angewandt.

Von den eben beschriebenen Doppelsalzen müssen die Komplexsalze unterschieden werden. Ein Doppelsalz erfüllt nur in kristallisiertem Zustand bestimmte stöchiometrische und kristallographische Bedingungen, in wässriger Lösung kann jede vorhandene Ionenart für sich nachgewiesen werden. Dagegen treten bei Komplexsalzen auch in Lösung neue Ionenarten auf.

## § 14 Technische Herstellung und Verwendung des metallischen Aluminiums und der Aluminiumlegierungen

**1. Rohstoffe für die Herstellung von Aluminium und ihre Aufbereitung.** Das aluminiumreichste Mineral ist das Aluminiumoxyd [§ 10 (1)], aus dem aber das Metall nicht durch Reduktion mit Kohlenstoff oder Kohlenmonoxyd industriell gewonnen werden kann. Diese Reduktion erfordert Temperaturen über 2200°C, wobei zunächst der größte Teil des Metalls mit dem Kohlenstoff Aluminiumcarbid ( $Al_4C_3$ ) bildet, das erst oberhalb 2600°C in Aluminium und Kohlenstoff zerfällt.

Deutschland ist besonders reich an Kaolin und Ton. Diese Aluminiumverbindungen sind bisher nur in verhältnismäßig geringem Maße für die Gewinnung des Metalls herangezogen worden, da ihre Aufbereitung auf große technische Schwierigkeiten stößt.

Der wichtigste Rohstoff zur industriellen Gewinnung von Aluminium ist der Bauxit [§ 10 (1)], der das Aluminium als  $AlO(OH)$  enthält. Eine weitere Aluminiumverbindung, die für die großtechnische Gewinnung des Metalls wichtig ist, wird in größeren Mengen bei Ivigtut auf Grönland gefunden. Es ist der Kryolith oder Eisstein von der Zusammensetzung  $Na_3[AlF_6]$  (Trinatriumhexafluoraluminat).

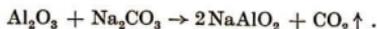
Von den genannten Mineralien hat das reine Aluminiumoxyd mit 53% Aluminium den höchsten Aluminiumgehalt. Bauxit enthält im Durchschnitt 27% Aluminium, Kryolith 13%, reiner Kaolin 10,5% und Ton 8,5%.

Es ist nicht möglich, aus dem Bauxit das Aluminium unmittelbar, etwa durch Behandlung mit Säuren (z. B. Schwefelsäure) herauszulösen, da auf diese Weise auch das Eisen und das Titan in Lösung gehen würden. Diese beiden Metalle können aber im großtechnischen Prozeß nur schwer vom Aluminium getrennt werden.

Es gibt mehrere Aufschlußverfahren für den Bauxit, das „*trockene*“ und das „*nasse*“ Verfahren, sowie das in der Sowjetunion entwickelte Verfahren zum Aufschluß kieselsäurereicher Bauxite.

1. In dem „*trockenen*“ Verfahren wird der Bauxit, der höchstens 3% Siliciumdioxid enthalten darf, mit der notwendigen Menge calcinierter Soda vermischt und

in Drehrohröfen auf etwa  $1100^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Es entstehen Natriumaluminat und Kohlendioxyd:



Das Aluminat wird in heißer Lösung mit Kohlendioxyd versetzt. Dabei fällt das Aluminium als Hydroxyd aus, das bei  $1200^{\circ}\text{C}$  gegläht wird. Es entsteht chemisch reines Aluminiumoxyd:



2. Das „nasse“ Bayer-Verfahren hat dieses „trockne Verfahren“ gegenwärtig fast vollständig verdrängt. In dem nassen Verfahren wird an Stelle der Soda hochkonzentrierte Natronlauge zum Aufschluß des Bauxits verwendet.

Der an Siliciumdioxid arme Bauxit wird getrocknet, gemahlen und dann in Druckbehältern unter einem Druck von 6 at mit 40%iger Natronlauge etwa acht Stunden auf  $170^{\circ}\text{C}$  erhitzt (Abb. 38). Dabei entsteht lösliches Natriumaluminat. Das dabei entstehende Eisenhydroxyd bleibt ungelöst und wird mit Filterpressen abfiltriert. Dieses als „Rotschlamm“ oder „Luxmasse“ bezeichnete Nebenprodukt wird in Gaswerken als Gasreinigungsmasse verwendet.

Die klare Aluminatlösung wird auf etwa das doppelte Volumen verdünnt und in Rührwerksbottichen mit Kristallen von Aluminiumhydroxyd „geimpft“. Aus dieser Lösung scheidet sich durch starkes Rühren im Verlauf von etwa drei Tagen der größte Teil des Aluminiums als feinkristallines Aluminiumhydroxyd ab, das durch Glühen in Aluminiumoxyd übergeführt wird. Die Natronlauge erhält durch Eindampfen ihre Anfangskonzentration und wird wieder zum Aufschluß des Bauxits verwendet

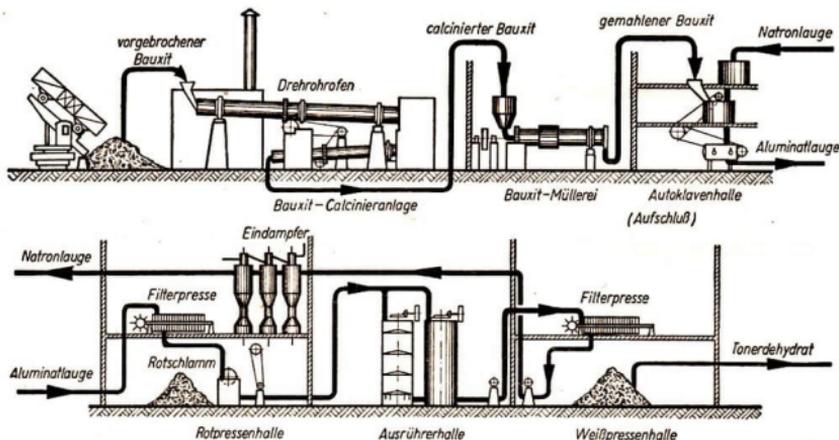
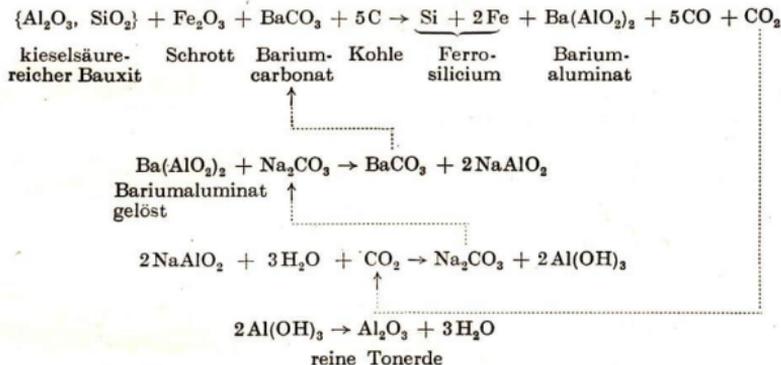


Abb. 38. Schematische Darstellung des Bauxitaufschlusses nach dem Bayer-Verfahren.

Der vorgebrochene Bauxit wird zunächst in Drehrohröfen durch mäßiges Getrocknet (calciniert), in der Bauxit-Müllerei gemahlen und schließlich in Druckbehältern (Autoklaven) mit 40%iger Natronlauge unter Druck und Erhitzen aufgeschlossen. Filterpressen (in der Rotpressenhalle) scheiden dann aus der entstandenen Aluminatlösung das Eisenhydroxyd als Rotschlamm ab. Die nunmehr klare Aluminatlösung wird verdünnt und in Rührwerksbottichen in der Ausrührhalle mit Kristallen von Aluminiumhydroxyd geimpft. Durch starkes Rühren hat sich nach 3 Tagen der größte Teil des Aluminiums als feinkristallines Aluminiumhydroxyd abgeschieden, das in der Weißpressenhalle durch Filterpressen von der restlichen Aluminatlösung und von überschüssiger Natronlauge befreit wird. Die Lauge wird in Eindampfern konzentriert und danach wiederum den Autoklaven zum Aufschluß zugeführt. Nach einem Glühprozeß wird das aus dem Aluminiumhydroxyd entstandene Aluminiumoxyd der Schmelzflußelektrolyse unterworfen.

3. In der Sowjetunion wurde ein Aufschlußverfahren zur Verwendung kiesel-säurereicher Bauxite bis zu einem Gehalt von etwa 13% Siliciumdioxid entwickelt. Dabei wird gleichzeitig Ferrosilicium für die Stahlindustrie hergestellt.

Unter Zusatz von Schrott, Kohle und Bariumcarbonat wird der Bauxit im *Schacht-Ofen* erhitzt. Der Kohlenstoff reduziert den Schrott zu metallischem Eisen, das Siliciumdioxid zu Silicium, beide legieren sich zu *Ferrosilicium*, das sich im unteren Teil des Gestells ansammelt und von dort abgestochen wird. Das Aluminiumoxyd bildet mit dem Bariumcarbonat unter Abgabe von Kohlendioxid eine Schlacke von Bariumaluminat, die auf dem Ferrosilicium schwimmt und für sich abgestochen wird. Sie wird gemahlen und mit Wasser unter Druck ausgelaugt, wobei das Bariumaluminat in Lösung geht. Durch Zusatz von Soda fällt schwerlösliches Bariumcarbonat aus, das abfiltriert, getrocknet und von neuem dem Prozeß zugeführt wird. Das in Lösung gebliebene Natriumaluminat wird durch Kohlendioxid, das den Schacht-Ofen gasen entstammt, in Sodalösung und Aluminiumhydroxyd zersetzt. Das Ver-fahren ist in dem folgenden Schema zusammengefaßt.



2. Die Schmelzfluelektrolyse des Aluminiumoxyds. Das moderne industrielle Verfahren zur Gewinnung von Aluminium ist die Schmelzfluelektrolyse wasserfreier Salze. In der Praxis kommt dafür fast ausschließlich das Aluminiumoxyd in Frage. Da der Schmelzpunkt des Aluminiumoxyds sehr hoch ist (2050° C), wird es zunächst in einem Salz gelöst, dessen Schmelzpunkt niedriger liegt als der des Oxyds. Hierbei muß die Konzentration so gewählt werden, daß ein möglichst niedriger Schmelzpunkt des Gemischs entsteht, der aber über dem des Metalls (658° C) liegt. Als Salz, in dem das Oxyd gelöst wird, benutzt man den *Kryolith*<sup>1)</sup> und wählt als Temperatur für die Elektrolyse 850 bis 900° C.

Die industrielle Elektrolyse des Tonerde-Kryolithbades erfolgt in rechteckigen, neuerdings auch in runden *Zellen*. Rechteckige Zellen sind zum Beispiel 2 m lang, 1 m breit und 0,6 m hoch. Die Zellen bestehen aus Eisenblech und sind mit einer etwa 20 cm dicken Schicht einer Koks-Teer-Mischung ausgefüttert. Auf dem Boden der Zelle (Kathode) wird das Metall abgeschieden, das entweder abgehoben, ausgeschöpft oder abgestochen wird. Als Anoden benutzt man rechteckige oder auch zylindrische Blöcke, die aus einer Mischung von Elektrodenkoks und Teer gebrannt

<sup>1)</sup> Kryolith ( $Na_3[AlF_6]$ ) wird entweder als Mineral importiert oder synthetisch hergestellt, indem man zum Beispiel Aluminiumoxyd und Soda mit Flußsäure umsetzt.

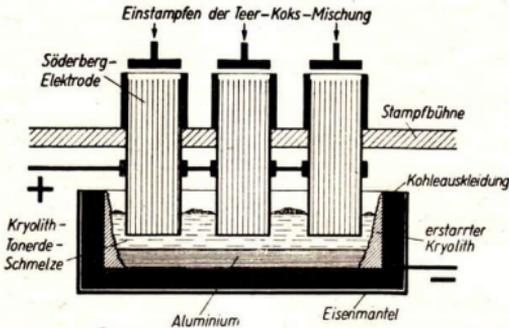


Abb. 39. Schema einer Aluminium-Elektrolysezelle.

blech zugeführt. In dem Maße, in dem die Elektrode während des Arbeitsvorganges an ihrem unteren Ende abbrennt, wird in eine oben aufgesetzte Blechform neue Elektrodenmasse aus Koks-Teer-Mischung eingestampft und nach unten geschoben. Durch die Ofenhitze brennt das Gemisch von selbst fest. Auf diese Weise wird ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet.

Der Ofen wird in Betrieb genommen, indem zwischen dem Boden und den Elektroden ein Lichtbogen gezündet und in diesem Kryolith eingeschmolzen wird. Darauf trägt man Aluminiumoxyd ein und senkt die Elektroden in das Schmelzbad. Die erforderliche Temperatur wird durch die Stromwärme erhalten.

Am Boden der Zelle scheidet sich das flüssige Aluminium ab, da es eine größere Dichte als die Schmelze besitzt. Die Elektroden stehen mit ihrem unteren Ende nur 6 cm über der Metalloberfläche, während sie von den Wänden der Zelle etwa 25 bis 30 cm entfernt sind. Dadurch fließt der Strom in der Hauptsache vom Boden zu den Elektroden und erzeugt hier die meiste Wärme, während die Wärmewicklung an den Wänden nur gering ist und der Kryolith infolgedessen erstarrt. Man erreicht damit eine wesentlich längere Lebensdauer der Zellenauskleidung.

Der an den Anoden entwickelte Sauerstoff oxydiert die Elektrodenkohle zu Kohlenmonoxyd, das an der Luft weiter zu Kohlendioxyd verbrennt:



Man rechnet je Kilogramm Aluminium mit einem Verbrauch von etwa 0,6 kg Elektrodenkohle.

Das flüssige Aluminium wird periodisch aus dem Bad entnommen und zu Barren vergossen. Dieses als *Hüttenaluminium* bezeichnete Produkt wird in gasbeheizten Tiegelöfen mit reinigenden Zusätzen umgeschmolzen und auf einen Reinheitsgrad bis 99,8% Aluminium gebracht. *Reinstaluminium* mit einem Aluminiumgehalt bis zu 99,995% Aluminium, das vor allem für elektrotechnische Zwecke benötigt wird, erhält man durch elektrolytische Reinigung des Rohaluminiums. In einem Bad von geschmolzenen Fluoriden schaltet man das Rohaluminium als Anode; das Reinstaluminium scheidet sich an der Kathode ab.

### 3. Eigenschaften und Verwendung von Reinaluminium.

**Versuch 25:** Aus einem Stück Blech aus Reinaluminium von 0,2 bis 0,4 mm Stärke schneiden wir uns zwei 5 mm breite und 8 cm lange Streifen. Auf beiden werden, gleich weit von den Enden entfernt, je zwei dünne Striche im Abstand von 5 cm eingeritzt. Den einen Streifen spannen wir mit einem Ende in einen Schraubstock, erfassen das andere Ende mit einer Flachzange und dehnen den Streifen, bis er zerreißt. Wir fügen die beiden Teile wieder aneinander und messen den Abstand der Ritzmarken aus, der etwa 5,5 cm beträgt. Ein Vergleich der Biegsamkeit der beiden Streifen zeigt, daß der zerrissene viel steifer ist. Schon mit freiem Auge, noch besser mit einer starken Lupe

werden. Die Anoden sind in einem Abstand von 10 cm angeordnet (Abb. 39).

Während des Betriebes wird eine Anzahl von Zellen hintereinandergeschaltet, so daß an jeder Zelle eine Spannung von 5 bis 7 Volt liegt. Die Stromstärke beträgt, je nach der Größe der Zelle, bis zu 30000 A.

Eine wichtige Vereinfachung des Betriebes wurde durch die Entwicklung der *Söderberg-Elektrode* erzielt. Bei dieser Elektrode wird der Strom durch eine um die Elektrode gelegte verschiebbare Manschette aus Eisen-

oder einem schwach vergrößernden Mikroskop (Auflicht, Vergrößerung 40- bis 70fach) können wir die an der Oberfläche sichtbare Veränderung des zerrissenen Streifens feststellen.

Aluminium ist nach dem Magnesium das leichteste Gebrauchsmetall. Seine Dichte beträgt in gegossenem Zustand  $2,70 \text{ g/cm}^3$ , gewalzt  $2,73 \text{ g/cm}^3$ . Der Schmelzpunkt liegt bei  $659^\circ \text{C}$ , der Siedepunkt bei  $2270^\circ \text{C}$ . Durch Ziehen wird, wie wir im Versuch 25 erkannt haben, die Biegsamkeit stark verringert. Die Zerreißfestigkeit des gegossenen Metalls beträgt etwa  $12 \text{ kg/mm}^2$ , die des gewalzten oder gezogenen Materials etwa  $20 \text{ kg/mm}^2$ . Aluminium hat einen spezifischen elektrischen Widerstand von  $0,024 \frac{\Omega \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$ ; seine elektrische Leitfähigkeit beträgt  $41,7 \frac{\text{m}}{\Omega \text{mm}^2}$ , die des Kupfers  $59 \frac{\text{m}}{\Omega \text{mm}^2}$ . Die spezifische Wärme von  $0,214 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ \text{C}}$  übertrifft die der meisten anderen Gebrauchsmetalle um rund das Doppelte.

Die guten elektrischen Eigenschaften in Verbindung mit der geringen Wichte begnstigen die Verwendung des Aluminiums in der Elektrotechnik. Dem Forscherkollektiv Dr. Sundhoff, Dr. Fritzsche, G. Khler und O. Fritzsche, das 1952 mit dem Deutschen Nationalpreis I. Klasse ausgezeichnet wurde, gelang es, mit dem *Isopertonlack*<sup>1)</sup> eine wärmebeständige Aluminiumisolierung zu schaffen. Die dadurch ermöglichte Verwendung von Aluminiumwicklungen schränkte den Kupferverbrauch und das Gewicht der Elektromotoren wesentlich ein. Da eine Aluminiumleitung bei gleicher Länge und annähernd gleicher Festigkeit zwar den 1,7fachen Querschnitt, aber nur das halbe Gewicht einer Kupferleitung gleichen Widerstandes hat, wird das Aluminium auch für die Herstellung von Freileitungen immer wichtiger<sup>2)</sup>. Die in der Sowjetunion entstehenden 400 000 V Gleichstrom-berlandleitungen werden ebenfalls aus Aluminium angefertigt.

Aluminium kann außerordentlich dünn ausgewalzt werden; es wird deshalb zur Herstellung von Folien verwendet, die das früher verwendete Stanniol (dünn ausgewalztes Zinn) vollwertig ersetzen. Aluminium ist beständig gegenüber verschiedenen Chemikalien und wird deshalb in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie zur Herstellung von Gefäßen und Apparaten verwendet. Bei  $530^\circ \text{C}$  wird Aluminium so spröde, daß es sich zu einem außerordentlich feinen Pulver vermahlen läßt. Die auf diesem Wege hergestellte Aluminiumbronze ist ein wichtiges Anstrichmaterial.

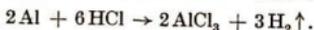
Obleich das Aluminium ein verhältnismäßig unedles Metall ist, wird es bei normaler Temperatur nicht durch Wasser zersetzt. Es bildet an seiner Oberfläche eine sehr dichte, aber durchsichtige und biegsame Oxydschicht, die das darunterliegende Metall vor einem weiteren Angriff durch Sauerstoff schtzt. Entsprechend seinem amphoteren Verhalten löst sich Aluminium sowohl in starken Säuren (außer kalter Salpetersäure) als auch in starken Laugen unter Bildung von Wasserstoff.

**Versuch 26:** Wir schneiden aus einem dünnen Blech von Reinaluminium drei Streifen von 1 cm Breite und 4 cm Länge.

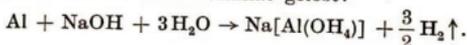
1) Siehe Lehrbuch der Physik, 8. Schuljahr, Ausgabe 1953 S. 20, 127.

2) Siehe Lehrbuch der Physik, 8. Schuljahr, Ausgabe 1953 S. 79, 80, 139.

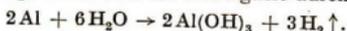
a) Auf dem ersten Streifen kratzen wir in der Mitte eine Fläche von etwa  $1 \text{ cm}^2$  blank, so daß die silbern schimmernde Farbe des reinen Metalls zu sehen ist. Dann geben wir den Streifen in ein Reagenzglas, das 5 cm hoch mit einem Gemisch aus zwei Teilen konzentrierter Salzsäure und drei Teilen Wasser gefüllt ist. An der blanken Stelle entwickelt sich sofort, am gesamten Streifen nach etwa zwei Minuten lebhaft Wasserstoff. Das Aluminium löst sich in der Säure:



b) Der zweite Streifen wird in ein Reagenzglas mit 20%iger Natronlauge gelegt. Nach kurzer Zeit entwickelt sich plötzlich lebhaft Wasserstoff, das Aluminium wird als Natriumaluminat gelöst:



c) Der dritte Streifen wird beiderseitig blankgeschabt und mit einer Quecksilber-2-chloridlösung ( $\text{HgCl}_2$ ) eingerieben. An der Oberfläche bildet sich eine spiegelnde Schicht von Aluminiumamalgam. Wir tauchen den amalgamierten Aluminiumstreifen in ein Reagenzglas mit destilliertem Wasser und beobachten bereits in der Kälte, besonders stark beim Erhitzen, lebhaft Wasserstoffentwicklung, wobei sich die Flüssigkeit durch das Aluminiumhydroxyd trübt:



Wir gießen die Flüssigkeit ab und legen den Streifen auf ein Uhrglas. Nach etwa 15 min ist es mit schneeweißen Ausblühungen von Aluminiumoxydhydrat überzogen, die bis 15 mm hoch werden. Ein Streifen von 2 mm Stärke ist nach zwei Tagen vollständig zerstört.

Zum Schutz gegen Zerstörungen wird die Oberfläche des Aluminiums *veredelt*. Die natürliche Oxydschicht des Aluminiums hat eine Dicke von 0,05 bis 0,2  $\mu$ . Sie wird durch Oberflächenveredlung bis auf etwa 20  $\mu$  verstärkt. Das geschieht nach dem *Eloxalverfahren*. Wir zeigen das Eloxalverfahren in dem folgenden Versuch:

**Versuch 27:** Aus etwa 1 mm starkem Blech von Reinaluminium schneiden wir einen Streifen von der Größe 2 cm mal 12 cm. Der Streifen wird gemäß Abb. 40a gebogen und durch kurzes Eintauchen in 60°C heiße, 10%ige Natronlauge, Abspülen mit Wasser und Nachspülen mit verdünnter Salpetersäure entfettet. 5 cm und 6 cm vom unteren Rand ritzen wir Tauchmarken ein und schalten das Blech in eine Elektrolyseschaltung, wie sie Abb. 40b zeigt.

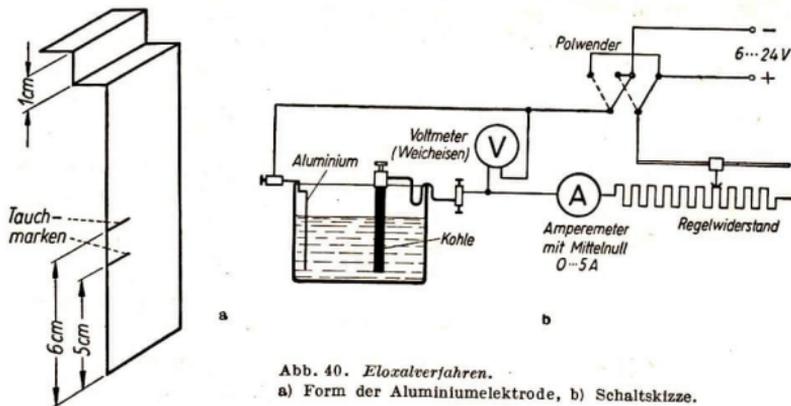


Abb. 40. Eloxalverfahren.

a) Form der Aluminiumelektrode, b) Schaltschizze.

Der Elektrolyt ist Oxalsäure (Äthandisäure), (5,5 g krist. Oxalsäure in 100 cm<sup>3</sup> Lösung) oder verdünnte Schwefelsäure (1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt). Der Aluminiumstreifen wird bis zur oberen Tauchmarke in den Elektrolyten eingehängt und als Kathode geschaltet. Wir regulieren die Stromstärke auf 0,5 bis 1 A. Aus der abgelesenen Spannung und der Stromstärke errechnen wir einen verhältnismäßig kleinen Widerstand. Nun heben wir den Blechstreifen um einen Zentimeter und polen um, so daß das Aluminium zur Anode wird. Die Stromstärke sinkt auf einen sehr kleinen Wert, die Spannung an der Zelle steigt. Die Badspannung muß auf etwa 14 bis 16 Volt erhöht werden, damit ein merklicher Strom fließt.

Nach ungefähr 10 min Versuchsdauer wird das Aluminium, ohne den Strom zu unterbrechen, aus dem Bad herausgezogen und mit destilliertem Wasser abgespült. Äußerlich ist keine Veränderung zu sehen.

Wir trocknen das Blech mit Filtrierpapier, lösen den Zuleitungsdraht von der Kohlenkathode und tasten mit seinem Ende das Blech ab. Am Ampere-meter beobachten wir, daß der Teil des Bleches, der nicht ins Bad eingetaucht war, und der 1 cm breite Streifen, der als Kathode wirksam war, guten Kontakt geben. Kommen wir aber mit dem Tastdraht auf den 5 cm breiten Teil, der als Anode gewirkt hat, so hört jede Stromleitung auf, da das Metall mit einer durchsichtigen isolierenden Schicht von Aluminiumoxyd überzogen ist. Erst nachdem wir an einer Stelle mit einem harten Gegenstand die Oxydschicht entfernt haben, fließt wieder Strom.

Wir gießen nun auf den Blechstreifen eine Lösung von einer Messerspitze alizarinsulfonsaurem Natrium (Alizarin S) in 10 cm<sup>3</sup> Wasser, so daß die gesamte Fläche bedeckt ist, und erwärmen über kleiner Flamme, bis die Farblösung zu dampfen beginnt. Nach Abspülen mit destilliertem Wasser stellen wir fest, daß nur der breite „eloxierte“ Teil angefärbt ist. Die Kratzstelle ist blank geblieben. Wir überzeugen uns von der Abriebfestigkeit der Anfärbung, indem wir die Stelle mit einem Lappen reiben.

Mit dem Eloxalverfahren (elektrische Oxydation des Aluminiums) können bis zu 20  $\mu$  starke Oxydschichten hergestellt werden. Die Schichten haben die Härte des Korunds, sind chemisch außerordentlich widerstandsfähig, lassen sich in verschiedenen Farben anfärben und haften fest auf der Metallunterlage. Sie entstehen in bestimmten Elektrolytlösungen, in denen sich das Aluminium mit dem an der Anode entstehenden Sauerstoff zu unlöslichem Aluminiumoxyd verbindet.

Ein großer Teil der aus Aluminium hergestellten Gegenstände, zum Beispiel Teile von Motorfahrzeugen, Armaturen, Beschläge, Rohrleitungen und andere Bauteile, werden eloxiert.

**4. Aluminiumlegierungen.** Wird das Aluminium mit verschiedenen anderen Metallen legiert, so entstehen Stoffe mit neuen Eigenschaften. Je nach ihrer Verarbeitung werden die Aluminiumlegierungen in *Knet-* und *Gußlegierungen* eingeteilt. Knetlegierungen kann man walzen, ziehen, pressen und schmieden. Es gibt Legierungen, die durch Warmbehandlung vergütet werden können, das heißt in ihrer Festigkeit und ihren Härteeigenschaften weitgehend verbessert werden. Gußlegierungen werden durch Gießen in ihre endgültige Form gebracht. Auch sie können zum Teil gehärtet werden. Die Legierungszusätze sind meist Kupfer, Silicium, Mangan, Magnesium und Zink.

Die wichtigste Aluminiumlegierung ist das von dem Deutschen A. Wilm im Jahre 1907 entdeckte *Duraluminium* oder *Dural*. Es enthält an Legierungsbestandteilen 2,5 bis 5,5% Kupfer, 0,2 bis 1% Silicium, 0,5 bis 2% Magnesium und bis 1,2% Mangan. Es gibt auch kupferfreie und nickelhaltige Duraltypen. Bauteile aus Dural können leicht mechanisch bearbeitet werden, wenn sie zuvor

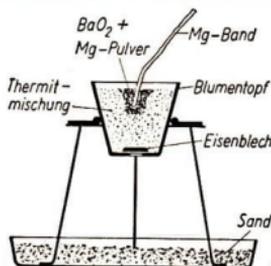


Abb. 41. *Abbrechen von Thermit* (Versuch 29).

auf 350 bis 360°C erhitzt werden. Die fertigen Werkstücke werden auf 515°C erhitzt, in kaltem Wasser abgeschreckt und mehrere Tage bei normaler Temperatur gelagert. Dadurch erzielt man besonders hohe Festigkeiten (bis 58 kg/mm<sup>2</sup>) und Härten.

Das *Hydrionalium* mit etwa 7% Magnesium, 0,3% Silicium und 0,3% Mangan ist eine korrosions-

beständige Knetlegierung. Legierungen mit höchstens 1% Silicium, 1 bis 2% Magnesium und weniger als 1% Antimon sind besonders widerstandsfähig gegen Seewasser. Aus hochsiliciumhaltigen (13 bis 22% Silicium) Aluminiumlegierungen werden Kolben für Verbrennungsmotoren hergestellt.

Unter den Gußlegierungen sind vor allem das *Silumin*, mit 10 bis 13% Silicium, und eine Legierung zu nennen, die etwa 6% Kupfer sowie 2% Silicium enthält und die beide im *Spritzgußverfahren* verarbeitet werden können. Bei diesem Verfahren wird das flüssige Metall unter Druck durch eine Düse in eine eiserne Form gespritzt. Das Verfahren eignet sich vor allem für die Produktion von Massenartikeln, wie Gehäusedeckeln und Kleinteilen, die in der Elektroindustrie in großen Mengen benötigt werden.

Aluminiumlegierungen, die Kupfer enthalten, dürfen nicht mit Lebensmitteln in Be-



Abb. 42 a) Ansetzen der Form

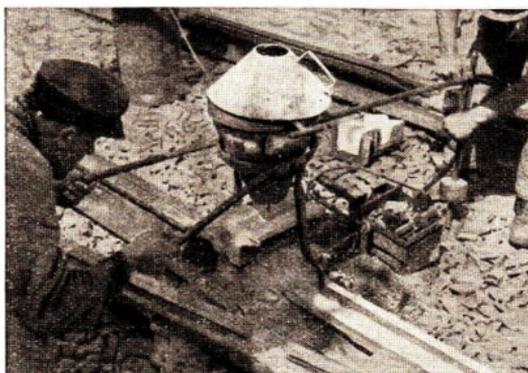


Abb. 42 b) Ansetzen des Tiegels

Abb. 42. *Reparatur einer Straßenbahnschiene durch Thermit-Schweißung.*

rührung kommen. Kupferhaltiges Aluminium wird leicht angegriffen und wirkt wegen seines Kupfergehaltes schon in geringen Mengen stark giftig.

Wir zeigen durch einen Versuch, daß kupferhaltiges Aluminium leicht angegriffen wird. Der Versuch zeigt gleichzeitig ein einfaches Verfahren, mit dem man die Anwesenheit von Kupfer im Aluminium feststellen kann.

**Versuch 28:** Je ein Blechstreifen aus Dural und aus Reinaluminium oder aus einer kupferfreien Aluminiumlegierung wird mit 20%iger Natronlauge betupft, die man 10 min einwirken läßt und dann abspült. Die kupferhaltige Legierung hat sich an der betupften Stelle durch Kupfer-2-oxyd schwarz gefärbt. Die Schwärzung löst sich in 30%iger Salpetersäure, im Gegensatz zu der Braunfärbung, die bei hohen Siliciumgehalten (über 4% Si) auftritt und in 30%iger Salpetersäure unlöslich ist.

**5. Die Aluminothermie.** Metallisches Aluminium hat eine große Bindungstendenz zu Sauerstoff. Bei der Oxydation des Aluminiums werden je Mol Aluminiumoxyd 380 kcal frei. Da die Bindungstendenz der meisten anderen Metalle zu Sauerstoff weit geringer ist, kann man mit Hilfe von Aluminium die Oxyde dieser Metalle reduzieren. Die bei der Oxydation des Aluminiums frei werdende Wärme reicht aus, selbst schwereschmelzbare Metalle bei der Reduktion zu schmelzen und dadurch im reinen Zustand zu gewinnen. Dieses Verfahren bezeichnet man als „Aluminothermie“.

**Versuch 29:** Wir vermischen 42 g trockenen, feingepulverten Hammerschlag mit 15 g Aluminiumgrieß und füllen das Gemisch in einen kleinen Blumentopf (etwa 6 cm Höhe), dessen Bodenöffnung wir durch ein etwa 1 mm starkes Eisenblech von innen abgedeckt haben.

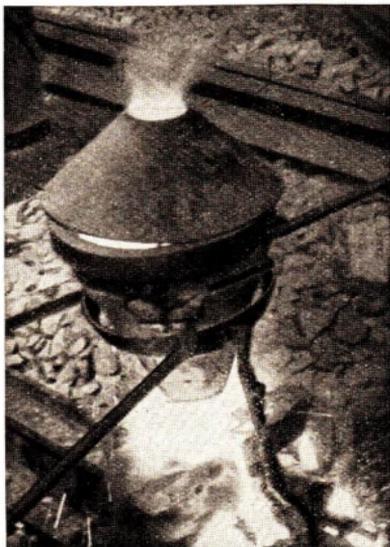


Abb. 42 c) Abstich



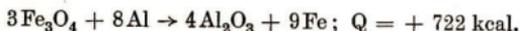
Abb. 42 d) Abschlagen der Gußgrate

Mit einem engen Reagenzglas stoßen wir in Richtung der Längsachse des Topfs eine Vertiefung, die wir mit einer Mischung von 2,5 g trockenem Bariumperoxyd und 3,5 g Magnesiumpulver ausfüllen. Diese Zündmischung wird durch Schütteln der beiden Pulver in einem verschlossenen trockenen Reagenzglas (nicht durch Verreiben in der Reibschale!) hergestellt.

In die Zündmischung wird ein etwa 12 cm langes Magnesiumband gesteckt. Den gefüllten Tiegel setzen wir in ein großes Tondreieck auf einen Dreifuß, den wir auf eine größere, mit Sand gefüllte Kiste stellen (Abb. 41). Man entzündet das Magnesiumband mit einem Streichholz und entfernt sich schnell einige Meter von der Anordnung. (**Vorsicht!** Versuch im Freien durchführen und darauf achten, daß die Schüler weit genug von der Versuchsanordnung entfernt sind!)

Die Mischung brennt mit grellem Licht ab. Durch die Öffnung im Boden des Blumentopfes fließt ein dünner Strahl Eisen in den Sand. Nach dem Erkalten prüfen wir das Eisen mit einem Magneten. Die im Tiegel verbliebene Schlacke von geschmolzenem Aluminiumoxyd ist so hart, daß wir damit Glas ritzen können.

Die Reduktion des Eisen-2,3-oxys, die wir im Versuch 29 durchgeführt haben, verläuft nach der Gleichung



Das Eisen ist bei der hohen Temperatur von über 2000°C dünnflüssig.

Der Versuch 29 zeigt das Grundsätzliche der *Thermitschweißung*, die zum Beispiel zum Verbinden zweier Straßenbahnschienen oder zur Reparatur von Schienenbrüchen verwendet wird (Abb. 42a bis d). Um die Bruchstelle wird eine Schamotteform gelegt und der mit dem Thermitgemisch gefüllte Schmelztiegel darübergestellt. Beim Abbrennen der Mischung fließt das flüssige Eisen in die Schweißfuge, erhitzt das umliegende Material und verschweißt mit ihm.

Nach dem im Versuch 29 geschilderten Verfahren werden außer dem Eisen andere schwerschmelzbare Metalle aus ihren Oxyden industriell hergestellt, vor allem dann, wenn sie als Legierungsmetalle für Aluminium-Legierungen und bestimmte Stahlsorten verwendet werden sollen und deshalb kohlenstofffrei sein müssen. Das Verfahren wird zur Herstellung der Elemente Titan, Vanadium, Chrom, Mangan und Silicium angewandt.

Aus dem bei aluminothermischen Verfahren entstehenden Aluminiumoxyd fertigt man Schleifscheiben an.

### III. KAPITEL

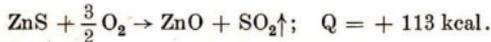
## Zink und Blei

### § 15 Die Herstellung und Verwendung des Zinks und seiner Verbindungen

1. **Zinkerze.** Zink ist ein unedles Metall. Es kommt daher in der Natur nur in Verbindungen vor, meist zusammen mit Blei-, Eisen-, Mangan- und Kupfererzen. Die wichtigsten Zinkerze sind die *Zinkblende* (Zinksulfid,  $\text{ZnS}$ ) und der *Zinkspat*, der auch *edler Galmei* genannt wird (Zinkcarbonat,  $\text{ZnCO}_3$ ). Die bedeutendsten europäischen Fundstätten für Zinkerze befinden sich in der Volksrepublik Polen, in Jugoslawien, Italien, Österreich und Deutschland. In der Deutschen Demokratischen Republik werden vor allem Zinkerze aus dem Erzgebirge und aus dem Harz verarbeitet.

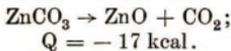
2. **Die Vorbereitung der Zinkerze zur Verhüttung.** Zur industriellen Gewinnung des metallischen Zinks werden die Zinkblende und der Zinkspat in das Oxyd übergeführt. Dies geschieht bei der Zinkblende durch Rösten, beim Zinkspat durch Brennen.

Der Röstprozeß verläuft exotherm.



Die Reaktion setzt bei etwa  $500^\circ \text{C}$  ein. Durch zusätzlichen Brennstoff wird die Temperatur auf ungefähr  $1000^\circ \text{C}$  gehalten, da das bei niedrigeren Temperaturen entstehende Zinksulfat bei dieser Temperatur zerlegt wird.

Zinkspat wird bei einer Temperatur von  $700$  bis  $900^\circ \text{C}$  in Schachtofen oder Drehrohröfen [9; §§ 22, 26] gebrannt:



3. **Gewinnung des Zinks.** Das metallische Zink wird nach den folgenden Verfahren hergestellt:

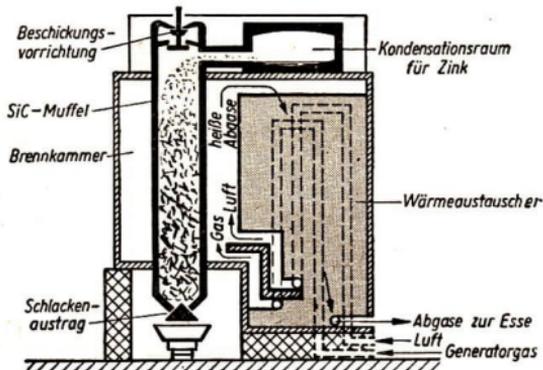


Abb. 43. Schema eines Muffelofens zur Herstellung von Zink.

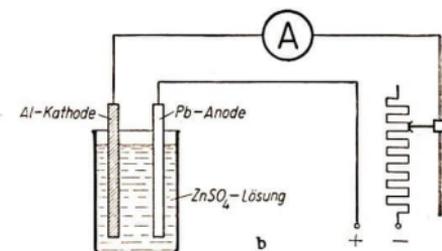
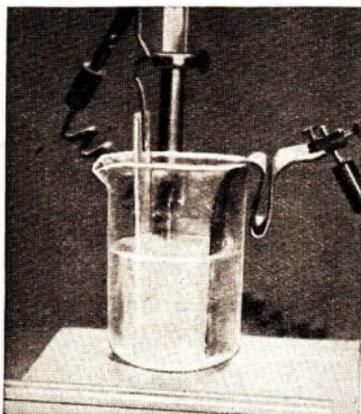


Abb. 44. Elektrolyse einer Lösung von Zinksulfat.

a) Versuchsaufbau, b) Schaltskizze.

a) Reduktion von Zinkoxyd mit Kohlenstoff oder Kohlenmonoxyd in der Hitze („trockene“ Verfahren).

b) Elektrolyse einer reinen, mit Schwefelsäure angesäuerten Zinksulfatlösung bei Verwendung unlöslicher Anoden („nasse“ Verfahren).

a) *Gewinnung des Zinks nach dem trockenen Verfahren:* Bei dem modernsten trockenen Verfahren wird das Zinkoxyd kontinuierlich in stehenden *Muffeln* (Abb. 43) durch Kohlenstoff reduziert. Dabei entsteht das Metall, das bereits bei 906° C siedet, im dampfförmigen Zustand.

Die Muffel besteht aus einem etwa 14 m hohen Schacht aus Siliciumcarbid (Carborund [9; § 23]), dessen untere zwei Drittel beheizt werden. Das Röstgut wird mit Kohle und Teer als Bindemittel zu Briquets gepreßt und anschließend so hoch erhitzt, daß formbeständige, aber gasdurchlässige Preßlinge entstehen.

In dem nichtbeheizten oberen Muffelteil kühlen sich die im Reduktionsprozeß entstehenden Gase ab. Dabei kondensiert zuerst das Blei (Siedepunkt 1740° C), so daß das Zink verhältnismäßig rein anfällt.

Das Verfahren wurde im zweiten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts in der nord-amerikanischen Zinkhütte New Jersey entwickelt und heißt deshalb „*New-Jersey-Verfahren*“.

Das nach dem New-Jersey-Verfahren hergestellte Hüttenzink besitzt einen Reinheitsgrad von etwa 97%. Durch mehrfaches Umdestillieren werden die hauptsächlichsten Verunreinigungen Arsen, Cadmium, Blei, Kupfer und Eisen entfernt. Dabei entsteht das reine Zink (*Feinzink*) mit einem Gehalt bis zu 99,999% Zink.

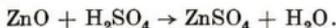
b) *Gewinnung des Zinks nach dem nassen Verfahren:* Ein großer Teil des industriell verwendeten Zinks wird gegenwärtig elektrolytisch hergestellt.

Wir veranschaulichen das Verfahren durch den folgenden Versuch:

**Versuch 30:** 25 g kristallisiertes Zinksulfat werden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit einer Spatelspitze Zinkoxyd aufgekocht und in ein Becherglas (150 cm<sup>3</sup>) filtriert. Wir elektrolysieren mit einer Kathode aus Aluminiumblech (Versuch 27) und einer Anode aus Bleiblech. Die Stromstärke wird so geregelt, daß durch je 10 cm<sup>2</sup> der Kathodenfläche, die der Anode zugewandt ist, ein Strom von etwa 1 A fließt. Nach 20 min wird die Kathode aus dem Elektro-

lyten gezogen, mit Wasser ab gespült und getrocknet. Mit Hilfe einer starken Rasierklinge können wir den Zinküberzug leicht ablösen (Abb. 44a und b).

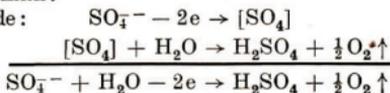
Bei der industriellen Durchführung der Elektrolyse (Abb. 45) werden zunächst die zinkoxydhaltigen Röstprodukte mit Schwefelsäure ausgelaugt, wobei sich das Zink als Zinksulfat löst:



Aus der Lösung wird zunächst das Eisen entfernt, indem man es mit Braunstein oxydiert und durch Zugabe von Zink-2-oxyd ausfällt. Die weiteren fremden metallischen Beimengungen, vor allem Kupfer, Arsen, Magnesium und Calcium werden durch Hydrolyse und Zugabe von Zinkstaub gefällt. Die reine Sulfatlauge wird zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit unlöslichen Anoden aus Blei mit 1% Silbergehalt und Aluminiumkathoden elektrolysiert.

Durch die Elektrolyse entsteht an der Bleianode Schwefelsäure und an der Aluminiumkathode das Zink:

Vorgang an der Anode:



Vorgang an der Kathode:



Wenn der Zinküberzug auf den Kathoden eine bestimmte Dicke erreicht hat, wird er abgelöst und in elektrischen Öfen umgeschmolzen. Man erhält ein Feinzink von 99,999%.

Der Energieverbrauch bei der Zinkerstellung ist sehr hoch. Je Tonne Metall werden 4000 bis 4500 kWh benötigt (beim Röstverfahren 2 bis 2,5 t Kohle).

**4. Eigenschaften und Verwendung des Zinks.** Metallisches Zink glänzt bläulichweiß. Es schmilzt bei 419° C und verdampft unter normalem Luftdruck bei 906° C Zinkdampf verbrennt an der Luft mit blauweißer, heller Flamme. Läßt man geschmolzenes Zink langsam erstarren, so bildet es große Kristalle.

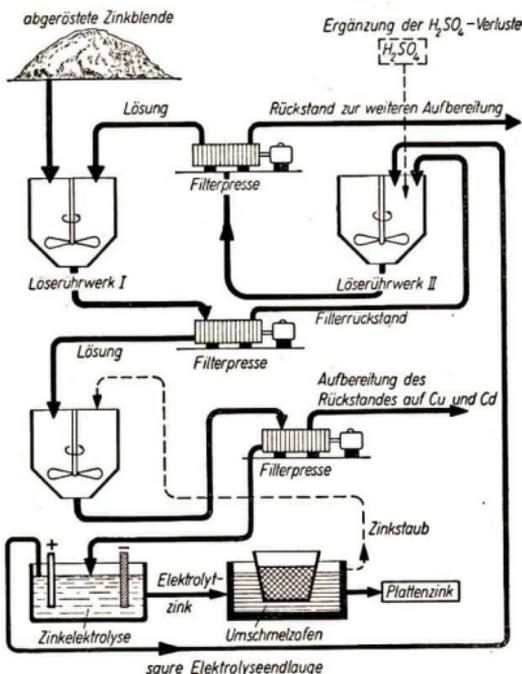


Abb. 45. Schematische Darstellung der Zinkgewinnung aus nassem Wege.

Diese grobkristalline Form des Zinks beobachtet man sehr gut an der frischen Bruchstelle eines Zinkstabes. Gewalztes Zink hat die Dichte von  $7,19 \text{ g/cm}^3$ . Bei normaler Temperatur ist das Metall sehr spröde; zwischen  $100$  und  $150^\circ \text{C}$  ist es gut walzbar. Oberhalb  $200^\circ \text{C}$  wird es wieder spröde, so daß es zu staubfeinem Pulver zerrieben werden kann.

Zink überzieht sich an der Luft mit einer dünnen, aber dichten Schicht von Zinkoxyd oder -carbonat, die das unedle Metall vor weiterem Angriff durch den Sauerstoff der Luft schützt.

Es wird deshalb als Korrosionsschutz für Eisen [§ 18] verwendet. Der Überzug aus dem unedlen Metall Zink schützt das edlere Grundmetall Eisen. Man sagt: *Das Eisen wird verzinkt*. Wir zeigen den Vorgang des Verzinkens in einem Versuch:

**Versuch 31:** In einem Porzellantiegel (hohe Form) schmelzen wir Zink. Ein  $1 \text{ cm}$  breiter,  $10 \text{ cm}$  langer und  $1 \text{ mm}$  starker Streifen Eisenblech wird durch Abreiben mit Sandpapier oberflächlich gereinigt und durch kurzes Eintauchen in Salzsäure (2 Rt konzentrierte Salzsäure, 1 Rt Wasser) gebeizt. Danach tauchen wir den Eisenblechstreifen kurze Zeit in das geschmolzene Zink. Das Zink bleibt als dünner, filmartiger Überzug auf dem Eisenblech haften und zeigt nach dem Erkalten die charakteristische, eisblumenartige Oberflächenstruktur dieses Metalls.

Zink wird außerdem als Guß- und Legierungsmetall (*Messing, Rotguß, Neusilber* u. a.) benötigt. In der Bauindustrie wurde das Metall früher vor allem zur Herstellung von Dachrinnen verwendet. Gegenwärtig sind an seine Stelle Leichtmetalle, Kunststoffe oder Glas getreten.

### 5. Die wichtigsten Zinkverbindungen.

**Versuch 32:** Wir halten einen Flocken Zinkwolle mit einer Tiegelzange in die heißeste Zone einer Bunsenflamme. Das Metall verbrennt mit heller, bläulicher Flamme. Das entstandene Zinkoxyd ist in der Hitze gelb und wird nach dem Erkalten schneeweiß.

Beim Verbrennen des Zinks entsteht Zinkoxyd ( $\text{ZnO}$ ). Es ist ein lockeres, weißes Pulver, das bei höheren Temperaturen zitronengelb gefärbt ist. Unter dem Namen „Zinkweiß“ wird es als lichtechte und schwefelwasserstoffbeständige Anstrichfarbe verwendet. Zinkoxyd ist in Wasser sehr schwer löslich und setzt sich deshalb mit Wasser nicht zu Zinkhydroxyd um.

Zinkhydroxyd ( $\text{Zn(OH}_2\text{)}$ ) erhält man als schleimigen, weißen Niederschlag aus Zinksalzlösungen, in die man eine Lauge bis zur schwach alkalischen Reaktion gegeben hat. Wir zeigen diesen Vorgang in einem Versuch:

**Versuch 33:** In ein Reagenzglas geben wir zu einer Zinksulfatlösung tropfenweise verdünnte Natronlauge oder Ammoniakwasser. Es fällt ein weißer, schleimiger Niederschlag von Zinkhydroxyd aus, der sich bei Zusatz von überschüssiger Lauge wieder auflöst.

Das Zinkhydroxyd ist wie das Aluminiumhydroxyd amphoter [§ 11]. Es bildet mit Alkalien Zinkate und mit Säuren Zinksalze.

Von den Zinksalzen haben das Chlorid, das Sulfat und das Sulfid praktische Bedeutung. Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) erhält man durch Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in Salzsäure. Es wird zum Imprägnieren von Hölzern, besonders von Telegrafmasten und Holzschwellen benutzt. Außerdem wird eine mit Ammoniumchlorid versetzte Zinkchloridlösung als *Lötlösung* verwendet. Infolge Hydrolyse reagiert die Lösung sauer, so daß Metalloxyde gelöst werden, die das zu

lötende Metall und den LötKolben verunreinigen. Dadurch kann das *Lötzinn* am blanken Metall haften. Zinkchlorid ist stark hygroskopisch und wird deshalb im Laboratorium als wasserentziehendes Mittel verwendet.

Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) kristallisiert wie das Magnesium- und das Eisensulfat mit sieben Molekülen Kristallwasser. Es ist in Wasser leicht löslich und wird außer in der Galvanotechnik zur Herstellung von *Lithopone*, einem weißen Farbpulver, verwendet. Dieses ist ein Gemisch von Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ) und Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ). Es entsteht durch doppelte Umsetzung aus Zinksulfat- und Bariumsulfidlösung:



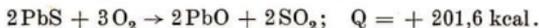
Kristallines Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ), das geringe Spuren von Schwermetallen, vor allem von Kupfer und Wismut enthält, phosphoresziert im kristallisierten Zustand. Es wird deshalb zur Herstellung von Leuchtfarben benutzt.

## § 16 Das Blei und seine wichtigsten Verbindungen

**1. Die industrielle Gewinnung des Bleis aus seinen Erzen.** Das für die industrielle Gewinnung des Bleis wichtigste Erz ist der *Bleiglanz* (Bleisulfid;  $\text{PbS}$ ) [10; § 22]. Er kristallisiert in grauschwarzen, metallisch glänzenden Würfeln und wird in Deutschland im Harz, im Erzgebirge, im Rheinland und im Schwarzwald gefunden. Meist ist er silberhaltig und kommt gemeinsam mit Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ), Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und anderen sulfidischen Erzen vor. Ergiebige Bleivorkommen besitzen in Europa die Sowjetunion, Jugoslawien, Spanien, die Volksrepublik Polen, Österreich und Italien.

Blei wird industriell überwiegend auf trockenem Wege gewonnen, da die meisten Bleiverbindungen sehr schwer löslich sind.

**2. Das Röstreduktionsverfahren.** Das wichtigste Verfahren zur Bleigewinnung ist das *Röstreduktionsverfahren*. Es eignet sich für alle, besonders auch für unreine Bleierze. Das Abrösten des Bleiglanzes verläuft exotherm. Deshalb verläuft der Prozeß, einmal eingeleitet; ohne weitere Zufuhr von Wärme.



Das Abrösten von Bleisulfid ist industriell schwierig durchzuführen. Das Erz bildet verhältnismäßig leicht Sulfat und mit anderen Sulfiden niedrigschmelzende Gemische. Dazu kommt, daß sowohl metallisches Blei als auch Bleioxyd und -sulfid bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen stark verdampfen. Es muß also ein hoher Temperaturanstieg während des Prozesses vermieden werden. Das geschieht dadurch, daß man den gesinterten Erzen bereits alle Zuschläge für den nachfolgenden Schmelzprozeß, wie Quarz, Kalkstein und Eisenoxyd, beimischt, die den prozentualen Schwefel- und Bleigehalt verringern.

Der bei der Röstarbeit bei Temperaturen von 750 bis 850° C entstandene Sinter wird mit 9 bis 12% seines Gewichts an Koks im Bleischachtofen verschmolzen.

Der Bleischachtofen besitzt einen verhältnismäßig hohen Schacht, dessen Höhe über den Winddüsen etwa 4 bis 6 m beträgt, damit nicht zu viel Blei verdampft. Die Schmelzzone ist von einem eisernen Mantel umgeben, der von Kühlwasser durchflossen wird.

Die Reduktion erfolgt zwischen 1100 bis 1400° C durch Kohlenmonoxyd:



Das bei der Röstarbeit entstandene Bleisilicat wird durch das Calciumoxyd oder Eisenoxyd des Zuschlags in Bleioxyd übergeführt:



Das im Röstgut enthaltene Bleisulfat wird entweder durch das Kohlenmonoxyd zu Bleisulfid reduziert, durch Calciumoxyd in Bleioxyd und Calciumsulfat zerlegt oder durch Siliciumdioxid in Bleisilicat übergeführt. Das Bleisulfid wird durch zugegebenes oder im Schacht gebildetes Eisen zu Blei reduziert.

Das Schwefeldioxyd, das im Schacht hochsteigt, reagiert mit feinverteiltem Blei und bildet neben Bleioxyd Bleisulfid:



Daraus folgt, daß der im Röstgut enthaltene Schwefel weitgehend in der Beschickung bleibt. Neben der Blei- und Schlackenphase entsteht noch eine Schmelzphase der Schwermetallsulfide (der sogenannte „Stein“), die ebenfalls Blei enthält. Dadurch wird die Leistung des Ofens herabgesetzt. Es ist also notwendig, das Bleisulfid möglichst vollständig abzurösten.

Man sagt: *Das Sulfid wird totgeröstet.*

Nur wenn die Beschickung höheren Kupfergehalt aufweist, wird das Erz nicht totgeröstet. Im Schachtofen bilden sich in diesem Fall zwei metallische Phasen, das *Roh- oder Werkblei* und der Bleistein, ein Gemisch aus Sulfiden von Kupfer, Eisen, Blei u. a. Dieser *Bleikupferstein* wird auf Kupfer verarbeitet [§ 19 (2)].

**3. Eigenschaften und Verwendung des Bleis.** Reines, metallisches Blei zeigt einen graublauen Glanz. Durch den Sauerstoff der Luft oxydiert das Blei oberflächlich und überzieht sich mit einer dünnen Schutzschicht von Bleioxyd. Das reine Metall hat eine Dichte von 11,34 g/cm<sup>3</sup> und schmilzt bei 327° C. Es ist außerordentlich weich und dehnbar. Im Vergleich zu anderen Metallen ist es ein schlechter Elektrizitäts- und Wärmeleiter.

Obwohl Blei zu den unedlen Metallen gehört, wird es von nichtoxydierenden Säuren kaum angegriffen. Auf dem Metall entsteht durch Salzbildung mit diesen Säuren eine dichte Schutzschicht. Man verwendet deshalb Blei oder verbleites Eisen in der chemischen Industrie zur Herstellung von Rohren und Gefäßen für Schwefel-, Salz- und Flußsäure. In Salpetersäure löst sich Blei leicht auf, ebenso in sauerstoffhaltiger Essigsäure. Lösliche Bleiverbindungen und Bleidämpfe sind stark giftig. Deshalb sind für Betriebe, die mit der Verarbeitung von Blei und Bleiverbindungen zu tun haben, besondere Schutzmaßnahmen gesetzlich vorgeschrieben.

Der größte Teil des industriell erzeugten reinen Bleis (*Weichblei*) wird zu Legierungen verarbeitet. So bestehen die in der graphischen Industrie benötigten Druckplatten aus *Harblei*, einer Legierung aus 70 bis 90% Blei, Antimon und etwas Zinn. Legierungen aus Blei und Zinn werden als *Lötzinn* und als *Lagermetall* verwendet. Eine Bleilegierung mit geringem Natrium-, Calcium- und Lithiumgehalt heißt „*Bahnmetall*“. Diese Legierung besitzt Eigenschaften, auf Grund deren sie für die Herstellung von Achslagern besonders geeignet ist.

**4. Die Verbindungen des Bleis.** Das Blei kann in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auftreten. Die Verbindungen des Blei-2-ions sind beständiger als die des Blei-4-ions.

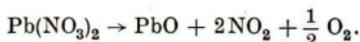
a) *Blei-2-verbindungen.*

Bleioxyd (PbO) kann in einer gelben und in einer roten Modifikation erhalten werden. Die rote Form ist bei gewöhnlichen Temperaturen stabil. Die gelbe

Form entsteht bei längerem Erhitzen des geschmolzenen Bleis unter Luftzutritt. Dieser Vorgang wird industriell zur Trennung von Silber und Blei benutzt (§ 21 (2)). Bleioxyd wird von Salpeter- und Essigsäure leicht aufgelöst und kann deshalb zur Herstellung von Blei-2-Verbindungen verwendet werden.

Das gelbe Bleioxyd, das auch „*Bleiglätte*“ genannt wird, dient zur Herstellung von stark lichtbrechenden Bleigläsern sowie von Bleiglasuren.

Blei-2-nitrat ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) erhält man bei der Auflösung von Blei oder Bleioxyd in heißer, verdünnter Salpetersäure. Das weiße Salz zerfällt in der Hitze in Bleioxyd, Stickstoffdioxid und Sauerstoff:



Aus der Lösung des Blei-2-nitrats werden durch Zusatz entsprechender Ionen die schwerlöslichen Bleisalze gefällt.

Basisches Bleicarbonat  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  wird nach verschiedenen Verfahren als *Bleiweiß* hergestellt. Es dient wie das Bleichromat ( $\text{PbCrO}_4$ ), das *Chromgelb*, zur Herstellung farbechter Ölanstriche.

Die Bleifarben sind gegen Schwefelwasserstoff empfindlich, da dieser mit sämtlichen Bleiverbindungen das schwarze, außerordentlich schwer lösliche Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) bildet. In der analytischen Chemie wird die Bildung von schwarzem Bleisulfid zum Nachweis von Schwefelwasserstoff verwendet, indem ein mit Bleiacetat getränktes Filtrierpapier in die zu untersuchende Lösung getaucht oder in das zu prüfende Gas gebracht wird. Dieser Nachweis ist sehr empfindlich.

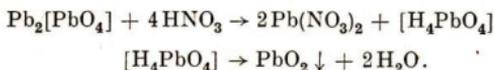
#### b) *Blei-4-Verbindungen*

Erhitzt man das gelbe Blei-2-oxyd längere Zeit unter Zutritt von Sauerstoff, so entsteht eine leuchtend rote Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , die *Mennige*. In dieser Verbindung ist zwei- und vierwertiges Blei enthalten. Wir führen als Nachweis den folgenden Versuch aus.

**Versuch 34:** Eine Spatelspitze Mennige wird in einem Reagenzglas mit etwa 10 cm<sup>3</sup> halbkonzentrierter Salpetersäure übergossen. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Wir filtrieren und weisen in dem farblosen Filtrat mit Chlorid-, Sulfat-, Chromat- oder Sulfidionen Blei-2-Ionen durch den entstehenden Niederschlag nach.

Der braune Rückstand im Filter wird mit destilliertem Wasser gewaschen und nach Durchstoßen des Filterpapiers mit wenig Wasser in ein Reagenzglas gespült. Setzen wir nun konzentrierte Salzsäure hinzu, so entwickelt sich Chlor. Gleichzeitig entsteht eine schwach gelbliche Lösung, aus der nach Verdünnen mit Wasser und Abkühlen kristallisiertes Blei-2-chlorid ausfällt.

Aus Versuch 34 ist zu ersehen, daß in der Mennige sowohl das uns in seinen Reaktionen bekannte zweiwertige Blei als auch eine auf Chlorwasserstoff oxydierend wirkende Bleiverbindung vorhanden sein muß. In dieser letztgenannten Verbindung ist das Blei vierwertig. Mit Salpetersäure wird aus der Mennige das zweiwertige Blei herausgelöst:



In den Versuchen 35, 36 und 37 zeigen wir die verschiedene Löslichkeit der Bleisalze.

**Versuch 35:** Wir versetzen eine Lösung von Blei-2-nitrat im Reagenzglas mit etwa der gleichen Menge 2-n-Salzsäure. Es fällt Blei-2-chlorid in weißen, glänzenden Kristallen aus. Wir filtrieren den Niederschlag von der Lösung ab, waschen mit etwa 20 cm<sup>3</sup> möglichst kaltem Wasser nach und übergießen darauf das im Filter zurückgebliebene Blei-2-chlorid mit etwa 10 cm<sup>3</sup> siedendem destilliertem Wasser. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Erkalten Blei-2-chlorid wieder aus, das in siedendem Wasser dreimal so gut löslich ist wie bei 25° C.

**Versuch 36:** Die erkaltete Lösung von Blei-2-chlorid aus Versuch 35 wird abfiltriert. Etwa 2 cm<sup>3</sup> verdünnen wir mit 8 cm<sup>3</sup> Wasser und fügen einige Tropfen einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu. Durch den gleichionigen Zusatz [10; § 31] wird die Löslichkeit des Blei-2-chlorids herabgesetzt und es fällt kristallisiertes Blei-2-chlorid aus.

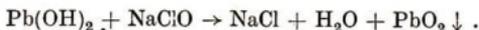
**Versuch 37:** Den Rest der Blei-2-chloridlösung aus Versuch 35 versetzen wir mit einigen Tropfen einer Kaliumsulfatlösung. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Bleisulfat. Dieser wird wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen. Danach übergießt man ihn im Filter mehrere Male mit etwa 10 cm<sup>3</sup> siedendem destilliertem Wasser. Es entsteht eine gesättigte Lösung von Blei-2-sulfat. Versetzt man diese mit etwa 5 cm<sup>3</sup> einer Kaliumchromatlösung, so bildet sich nach einigem Stehen eine gelbe Trübung von Bleichromat.

Aus dem Versuch 37 erkennen wir: Bleisulfat ist in Wasser sehr schwer löslich. Ein Liter Wasser löst bei Zimmertemperatur etwa 40 mg des Sulfats. Noch schwerer löslich ist das Bleichromat (PbCrO<sub>4</sub>), von dem sich nur etwa 0,01 mg in einem Liter Wasser löst.

Wir haben in § 7 kennengeföhrt, daß die Erhöhung der positiven Wertigkeit eines Metalls gleichbedeutend mit einer Oxydation ist. Durch geeignete Oxydationsmittel muß es also möglich sein, Pb<sup>++</sup>- in Pb<sup>++++</sup>-Verbindungen überzuführen.

**Versuch 38:** In einem Reagenzglas werden 3 cm<sup>3</sup> einer kalt gesättigten Blei-2-nitratlösung mit dem gleichen Volumen einer 4-n-Natronlauge versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Bleihydroxyd Pb(OH)<sub>2</sub>. Wir fügen einige Tropfen Brom hinzu, schütteln durch und kochen auf. Nach kurzer Zeit ist das weiße Bleihydroxyd zu dunkelbraunem Bleidioxyd oxydiert worden, das sich beim Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure in dunkel glänzenden Schuppen absetzt.

Wir erkennen: Blei-2-hydroxyd wird durch Brom zu Blei-4-oxyd oxydiert. Die gleiche Wirkung haben starke Oxydationsmittel, wie Hypochlorite und Hypobromite, zum Beispiel



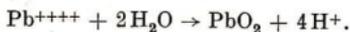
Auch auf elektrolytischem Wege können Blei-2-Salze zu Blei-4-Salzen oxydiert werden. Wir führen diese Oxydation in dem folgenden Versuch durch.

**Versuch 39:** Eine mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzte Blei-2-nitratlösung wird in ein U-Rohr gefüllt und mit zwei Bleiblechelektroden elektrolysiert. Während sich an der Kathode grau glänzende sehr kleine Bleikristalle abscheiden, überzieht sich die Anode mit einem dunkelbraunen Überzug von Bleidioxyd. Verbindet man nach Abschalten der Stromquelle die Elektroden mit einem Voltmeter, so zeigt dieses eine Spannung von etwa 1,8 Volt an. Die mit Bleidioxyd überzogene Elektrode ist der positive Pol.

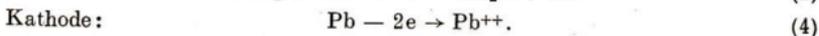
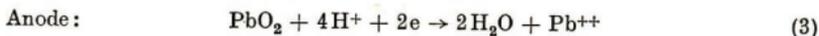
Aus dem Versuch ergibt sich: Werden Blei-2-ionen zu Blei-4-ionen oxydiert, so ist dazu Energie notwendig. Umgekehrt können Blei-4-ionen unter Abgabe von Energie in Blei-2-ionen übergehen. In Versuch 39 wurden an der Kathode Blei-2-ionen entladen:



An der Anode wurden Blei-2-ionen zu Blei-4-ionen oxydiert und als Blei-4-oxyd niedergeschlagen



Dabei entsteht freie Säure. Verbindet man die Bleikathode mit der Blei-4-oxyd-Anode, so werden an dieser Blei-2-ionen unter Aufnahme negativer Elementarladungen zurückgebildet, während an der Kathode Blei unter Bildung von Blei-2-ionen gelöst wird:



Die Gleichungen (1) und (2) kennzeichnen den als „Laden“ bezeichneten Vorgang in einem Bleiakkumulator; die Gleichungen (3) und (4) kennzeichnen die chemischen Vorgänge des „Entladens“, also der Stromabgabe.

## IV. KAPITEL

### Elektrochemie der Metalle

#### § 17 Das Verhalten von Metallen in Salzlösungen anderer Metalle

Die Metalle zeigen gegenüber Sauerstoff unterschiedliche Bindungstendenzen. Sie können nach diesem Gesichtspunkt in eine Reihe geordnet werden, in der jeweils das weiter links stehende Element eine größere Bindungstendenz zum Sauerstoff aufweist als die folgenden<sup>1)</sup>:

K, Na, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Pb, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Dabei bezeichnen wir von zwei Metallen dasjenige als „*edler*“ gegenüber einem anderen, das gegenüber Sauerstoff die geringere Bindungstendenz zeigt. Wir wollen nun diese Erscheinungen auf Reaktionen zwischen Metallen und Salzlösungen anderer Metalle ausdehnen und durch Versuche und Überlegungen erweitern.

**Versuch 40:** Wir bereiten uns durch Auflösen von 17 g kristallisiertem Kupfer-2-chlorid in 50 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser und Auffüllen auf 100 cm<sup>3</sup> eine annähernd 1-molare Lösung von Kupfer-2-chlorid. 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösung füllen wir in ein Reagenzglas und tauchen einen 1 cm breiten, abgeschmirgelten Streifen aus Eisenblech hinein. Er überzieht sich mit einem festhaftenden roten Überzug von metallischem Kupfer.

Aus dem Versuch ergibt sich, daß aus der wäßrigen Lösung von Kupfer-2-chlorid metallisches Kupfer abgeschieden wird, das heißt, das zweifach positiv geladene Kupferion ist zu ungeladenem Kupfer reduziert worden.

Die analoge Reaktion vollzieht sich, wenn Kupfer-2-oxyd zu metallischem Kupfer reduziert wird. Auch bei dieser Reduktion geht das doppelt positiv geladene Kupferion in das Kupferatom über.

Zwischen der Reduktion des Kupferoxyds und der Ausfällung des Kupfers aus der Lösung eines Kupfersalzes besteht demnach kein prinzipieller Unterschied, da es sich beide Male um Kupfer-2-ionen handelt.

Wir wissen, daß die Entladung positiver Ionen mit einer Energieabgabe verbunden ist. Da es sich um Ladungsänderungen handelt, die durch elektrochemische Vorgänge hervorgerufen wurden, muß es möglich sein, die frei werdende Energie auf elektrischem Weg nachzuweisen.

Diesem Zweck dient der folgende Versuch mit Kupfer-2-chlorid und Eisen beziehungsweise Kupfer-2-chlorid und Zink.

<sup>1)</sup> Vgl. Lehrbuch der Chemie für die Grundschule. Siebentes Schuljahr 1953, §§ 20, 21 und 22.

**Versuch 41:** Wir füllen drei 150-ml-Bechergläser (hohe Form) zu etwa zwei Dritteln mit 1-molarer Kupfer-2-chloridlösung und stellen in jedes einen zu einer Wendel gebogenen 1 mm dicken Kupferdraht hinein, der fast an der Wand des Becherglases anliegt. Jedes der drei Bechergläser wird auf die Bodenplatte eines Stativs gestellt.

In das *erste* und *zweite* Glas hängen wir je eine 10 bis 12 cm lange und 2 cm weite Glasröhre. Sie ist am eintauchenden Ende durch einen fest gerollten, 2 cm hohen und mit 1-n-Salzsäure getränkten Stopfen aus Filterpapier verschlossen. In die *erste* Glasröhre wird 1-molare Zink-2-chloridlösung bis auf gleiche Höhe mit der Kupferchloridlösung eingefüllt. Die *zweite* Röhre enthält 1-molare Eisen-2-chloridlösung. In die Zinkchloridlösung wird ein 1 cm breiter Streifen aus Zinkblech, in die Eisenchloridlösung ein 1 cm breiter Streifen aus blankem Eisenblech eingehängt.

In das *dritte* Becherglas wird ein ebenfalls unten mit einem Filterpapierstopfen verschlossenes Glasrohr (Abb. 46) eingeführt, das mit 1-n-Salzsäure gefüllt wird. Das Glasrohr wird oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der eine seitliche Kerbe enthält.

In das verschlossene Ende eines dünnen Glasrohres, das in die eine Bohrung des Gummistopfens paßt, wird ein Platindraht von etwa 3 bis 4 cm Länge eingeschmolzen. Der längere, nach außen stehende Teil des Drahts wird zu einer engen Wendel (um eine Stricknadel) aufgewickelt und mit *Platinmohr*<sup>1)</sup>, das heißt mit fein verteiltem Platin überzogen. Die so behandelte Wendel wird mit destilliertem Wasser abgespült; sie darf nicht mehr berührt werden.

Das dünne Glasrohr wird nun etwa 3 cm hoch mit Quecksilber gefüllt. In das Quecksilber taucht ein Kupferdraht ein, so daß eine elektrisch leitende Verbindung Kupferdraht-Quecksilber-Platindraht entsteht. Das so vorbereitete dünne Glasröhrchen wird durch die eine Bohrung des Gummistopfens gesteckt, so daß die Platinwendel und das Reagenzglas in die 1-n-Salzsäure des weiten Glasrohres tauchen.

Durch die zweite Bohrung steckt man ein mit einem Wasserstoffentwickler verbundenes Gaseinleitungsrohr und leitet im langsamen Strom Wasserstoff durch die Salzsäurelösung hindurch (etwa eine Blase je Sekunde).

Wir verbinden nun für kurze Zeit ein Voltmeter mit hohem Innenwiderstand (Endausschlag etwa 1,5 oder 3 V) mit dem Kupfer- und dem Zinkpol des *ersten* Becherglases. Wir stellen fest: Kupfer ist der positive, Zink der negative Pol. Die Spannung beträgt etwa 1 V. Darauf wird die Zusammenstellung Kupfer-Eisen des *zweiten* Becherglases geprüft: Das Kupfer ist der positive, das Eisen der negative Pol. Die Spannung beträgt etwa 0,7 V. Schließlich untersuchen wir die Anordnung Kupfer-Platin und Wasserstoffpumpung und stellen fest: Kupfer ist der positive, die Platin-Wasserstoff-Elektrode der negative Pol; die Spannung beträgt etwa 0,3-V.

Bei jedem der Einzelversuche folgern wir aus dem Zeigerausschlag des Instruments, daß Strom fließt. Ein elektrischer Strom kann nur fließen, wenn eine

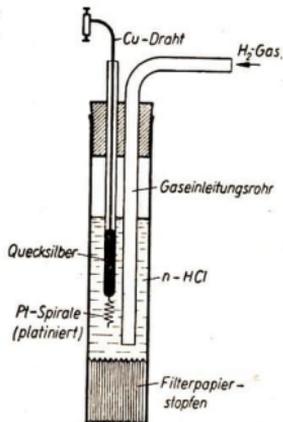


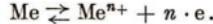
Abb. 46. Normalwasserstoffelektrode (Versuch 41).

<sup>1)</sup> Den Überzug von Platinmohr stellen wir her, indem wir die Spirale in eine kleine Kristallierschale mit konzentrierter Salzsäure tauchen, mit dem positiven Pol einer 4-V-Akkumulatorenbatterie verbinden und als negativen Pol ein Platindrahtstückchen in die Salzsäure einführen. Wir lassen die Elektrolyse der Salzsäure etwa 2 min (nicht länger) laufen, wobei sich eine geringe Menge der Platinwendel mit Chlor verbindet. Daraufhin wird umgepolt und die Platinwendel als Kathode geschaltet.

Spannungsdifferenz vorhanden ist. Es muß also zwischen den beiden Polen jeder Versuchsanordnung eine elektrische Spannungsdifferenz vorhanden sein.

Der Versuch ergibt, daß die Metalle und auch das Element Wasserstoff positiv geladene Ionen in eine Lösung abgeben. Dadurch erhält die Lösung eine positive, das Metall selbst eine gleich große negative Ladung.

Die Entladung der Ionen am Metall ist davon abhängig, wie groß die Konzentration der gleichen Ionen in der Lösung ist. Je stärker die Konzentration ist, desto größer ist die Anzahl der Metallionen, die sich am Metall unter Entladung als Metallatome abscheiden. An jeder Metalloberfläche bildet sich in einer Lösung, die die Ionen des betreffenden Metalls enthält, ein Gleichgewichtszustand aus:



Dabei bezeichnen Me ein ungeladenes Metallatom und  $n$  die elektrochemische Wertigkeit des Metallions.

Die Spannungsdifferenz wird mit Hilfe der Versuchsanordnung 41 gemessen. Die Anordnung Metall-Lösung-Metall nennt man *galvanische Kette* (Abb. 47). Mit dieser Kette werden die Spannungen zwischen den Metallen und Lösungen festgestellt. Als Nullpunkt für diese Messungen hat man willkürlich die Spannung des Wasserstoffs gegen eine an Wasserstoffionen 1-normale Lösung festgesetzt. Eine in eine solche Lösung eintauchende, von Wasserstoffgas bei Normaldruck umspülte Platinelektrode nennt man eine „Normalwasserstoffelektrode“.

Taucht man ein Metall in eine Lösung, die Ionen des gleichen Metalls enthält, so kann das Metall eine größere oder kleinere Lösungstension als der Wasserstoff besitzen. Sein elektrisches Verhalten ist dann gegenüber der „Normalwasserstoffelektrode“ negativ oder positiv.

**Taucht ein Metall in eine an seinen Ionen 1-molare Lösung ein, so hat die Spannung zwischen dieser Anordnung und der Normalwasserstoffelektrode einen bestimmten Wert, den man als das „Normalpotential“ bezeichnet.**

Die Metalle können nach der Größe ihres Normalpotentials in eine Reihenfolge gebracht werden. Diese Reihe nennt man die *elektrolytische Spannungsreihe der Metalle* (Tabelle 6).

Das Normalpotential wird im allgemeinen für die Temperatur von 25° C angegeben.

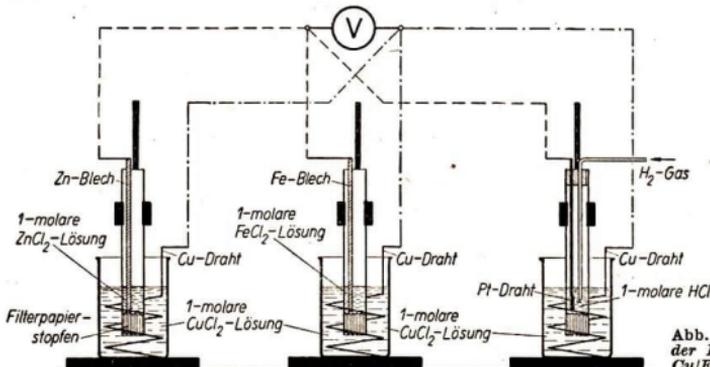


Abb. 47. Aufbau der Ketten Cu/Zn, Cu/Fe und Cu/H<sub>2</sub>.

Tabelle 6  
Elektrolytische Spannungsreihe der Metalle (Normalpotentiale)

Metall	Normalpotential	Metall	Normalpotential
K/K <sup>+</sup>	- 2,92 V	Sn/Sn <sup>++</sup>	- 0,14 V
Ca/Ca <sup>++</sup>	- 2,76 V	Pb/Pb <sup>++</sup>	- 0,13 V
Na/Na <sup>+</sup>	- 2,71 V	H/H <sup>+</sup>	+ 0,00 V
Mg/Mg <sup>++</sup>	- 2,40 V	As/As <sup>+++</sup>	+ 0,30 V
Al/Al <sup>+++</sup>	- 1,69 V	Cu/Cu <sup>++</sup>	+ 0,35 V
Zn/Zn <sup>++</sup>	- 0,76 V	2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup>	+ 0,798 V
Fe/Fe <sup>++</sup>	- 0,44 V	Ag/Ag <sup>+</sup>	+ 0,799 V
Ni/Ni <sup>++</sup>	- 0,23 V	Au/Au <sup>+++</sup>	+ 1,42 V

Diese Reihe stimmt, bis auf wenige Ausnahmen, mit der auf S. 86 angegebenen Reihe überein. Wir erkennen: Je stärker elektrisch positiv ein Element ist, um so „edler“ verhält es sich.

In verdünnten Säuren lösen sich nur diejenigen Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf, deren Spannung gegen die Normalwasserstoffelektrode negativ ist, deren Lösungstension also größer ist als die des Wasserstoffs. Metalle mit positiver Spannung gegen Wasserstoff lösen sich in verdünnten Säuren nur bei Energiezufuhr auf. Das geschieht zum Beispiel mit Hilfe elektrischer Energie bei der Elektrolyse. Das aufzulösende Metall wird dabei als Anode in die saure Lösung geschaltet.

Wir führen dazu folgenden Versuch aus:

**Versuch 42:** In einem mit etwa 2-n-Salzsäure gefülltem U-Rohr verbindet man einen Kupferstab mit dem positiven und einen Kohlestab mit dem negativen Pol einer 4-V-Stromquelle. Am Kupferstab sieht man blaue Schlieren von Kupferionen herabsinken, während am Kohlestab Wasserstoffentwicklung feststellbar ist.

An den Elektroden vollziehen sich die folgenden Reaktionen:

Anode:  $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{++}$

Kathode:  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$

Eine zweite Möglichkeit, edle Metalle in Säuren zu lösen, besteht darin, den entstehenden Wasserstoff durch genügend starke Oxydationsmittel, zum Beispiel Salpetersäure und Nitrate, zu oxydieren. Wir zeigen diesen Vorgang mit dem folgenden Versuch:

**Versuch 43:** Ein blankes Kupferblech taucht in halbkonzentrierte Salzsäure. Das Kupfer löst sich nicht. Geben wir nun etwas Kaliumnitrat hinzu, so wird die Lösung blau gefärbt, und braunes Stickstoffdioxid entweicht. Dampft man einen Teil der Lösung bis zur Trockne ein und erhitzt den blaugrünen Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure, so entweicht Chlorwasserstoffgas, das man mittels eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabs durch die Bildung von Ammoniumchloridnebeln nachweist.

Wir erkennen: Gibt man zu einer Säure, in der sich ein edles Metall befindet, Nitrationen, so wird das Metall gelöst. Die aus Nitrationen und vorhandenen

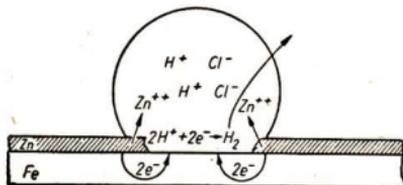


Abb. 48. Lokalelementbildung an einem beschädigten Zinküberzug auf Eisen (Versuch 44).

Wasserstoffionen entstandene Salpetersäure oxydiert das metallische Kupfer zu Kupfer-2-Ionen. Als Reduktionsprodukt entsteht aus der Salpetersäure Stickoxyd.

In Gegenwart geeigneter Oxydationsmittel lösen selbst schwache Säuren, wie Kohlensäure und Essigsäure, Kupfer. Hierauf beruht die Bildung von Patina (Edelrost) auf Kupferdächern und die von Grünspan, wenn Essigsäure auf Kupfer einwirkt. Meist ist der Sauerstoff der Luft das Oxydationsmittel.

### § 18 Lokalelementbildung, elektrolytische Korrosion und Korrosionsschutz

Die unterschiedliche Lösungstension der Metalle ist besonders wichtig für deren Verwendung. Wir wissen, daß von zwei Metallen dasjenige mit dem stärker negativen Normalpotential positive Ionen in die Lösung abgibt [§ 17].

**Versuch 44:** Ein etwa 1 cm breiter und 4 cm langer blanker Eisenblechstreifen wird durch Eintauchen in geschmolzenes Zink zur Hälfte verzinkt. Nach dem Erkalten wird der Streifen mit Leitungswasser gut abgespült und mit Filtrierpapier getrocknet. Wir legen ihn auf eine Glasplatte und bringen auf die Stelle, an der der Zinküberzug beginnt, einen Tropfen 2-n-Salzsäure, der sowohl den Zinkbelag als auch das unverzinkte Eisen benetzt (Abb. 48). Nach kurzer Zeit treten am Eisen Gasblasen auf. Wir lassen die Säure etwa 30 min einwirken und spülen mit Leitungswasser ab. Der Zinkbelag ist durch den Salzsäuretropfen weitgehend aufgelöst worden.

In der im Versuch 44 geschilderten Anordnung gehen vom Zink als dem Metall mit dem stärker negativen Normalpotential positiv geladene Zink-2-Ionen in Lösung. Für jedes in Lösung gegangene Zink-2-Ion verbleiben im Metall zwei negative elektrische Elementarladungen, die zum Eisen abwandern und dort zwei Wasserstoffionen entladen. Es fließt demnach ein elektrischer Strom vom Zink zum Eisen.

Wir nennen zwei elektrisch leitend verbundene Metalle, die in eine Lösung tauchen, ein „Lokalelement“. In einem Lokalelement geht immer das unedlere Metall in Form positiver Ionen in Lösung, während die Ionen des edleren in der Lösung befindlichen Stoffes entladen werden. Die Erscheinung, daß von mehreren miteinander verbundenen Metallen unedlere infolge Lokalelementbildung aufgelöst werden, bezeichnet man als „elektrolytische Korrosion“.

Die Korrosion ist zum Beispiel die Ursache dafür, daß Lötstellen an Metallteilen stets besonders gefährdet sind. Lötet man einen an einer Stelle durchgerosteten Eisentopf mit Weichlot, einer Blei-Zinn-Legierung, so wird nach kurzer Zeit rings um die Lötstelle das Eisen wieder durchlöchert werden, da es in dem entstandenen Lokalelement als das unedlere Metall eine größere Lösungstension besitzt.

Besonders wirkt sich die Korrosion infolge Lokalelementbildung bei mechanischen Verbindungen von Aluminium und Magnesium mit anderen Metallen aus. Sie gehören beide zu den unedlen Gebrauchsmetallen und werden durch Oxydation gegen Korrosion geschützt [§ 14 (3)].

Korrosionsgefährdete Gegenstände werden durch Schutzschichten auf der Oberfläche der betreffenden Metalle gegen Korrosionsschäden unempfindlich gemacht. Die einfachste Schutzschicht erzeugt man durch Einölen oder Ein fetten der betreffenden Gegenstände. In vielen Fällen wird der Korrosionsschutz durch Lackieren und Streichen mit korrosionsbeständigen Lacken und Farben erzeugt.

Wir wollen noch das Verhalten von verzinktem und verzinnem Eisen bei Korrosionsvorgängen betrachten. Viele Haushaltgegenstände (Kannen, Eimer, Wannen usw.) sind aus verzinktem Eisenblech hergestellt. Neben der verhältnismäßig guten Beständigkeit des Zinks gegenüber den Einwirkungen der Luft und der Feuchtigkeit ist ein weiterer Vorteil, daß im Falle einer mechanischen Verletzung des Zinküberzugs korrodierende Lösungen nicht das Eisen, sondern zuerst das unedlere Zink angreifen. Im Gegensatz dazu wird beim verzinnem Eisenblech, dem Weißblech, bei der geringsten Verletzung des Zinnüberzugs das unedlere Eisen zuerst angegriffen. Andererseits ist bei unverletzter Schutzschicht das Zinn als verhältnismäßig edles Metall ein guter Korrosionsschutz.

## V. KAPITEL

### Kupfer und Silber

#### § 19 Vorkommen, Gewinnung und Verwendung des Kupfers

**1. Kupfererze.** Kupfer kommt in der Natur sehr selten gediegen vor. Die wichtigsten Kupfererze sind Sulfide; die oxydischen Kupfererze sind ebenso wie das gediegene Kupfer Verwitterungsprodukte der sulfidischen Erze. Das bedeutendste und häufigste Erz ist der *Kupferkies* oder *Chalkopyrit* ( $\text{CuFeS}_2$ ) mit einem Kupfergehalt von 34,5%. Kupferkies wird meist zusammen mit Pyrit und anderen sulfidischen Erzen [10; § 22] gefunden. Weitere Kupfererze sind der *Buntkupferkies* oder *Bornit* ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) mit einem Kupfergehalt von 63,3% und der *Kupferglanz* oder *Chalkosin* ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) mit 79,9% Kupfer.

Zu den oxydischen Kupfererzen gehören die basischen Carbonate *Malachit* ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) mit 57,5% Kupfer und *Azurit* ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) mit 55,3% Kupfer, der *Atakamit* ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$ ) mit 59,5% Kupfer und der *Chrysokoll* ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) mit 36,2% Kupfer.

Kupfererze sind weit verbreitet. Wichtige Lagerstätten sind die Vorkommen in der Sowjetunion (Ural, Transkaukasien, Kasachstan, Altai u. a.), ferner die Lager in Jugoslawien und in Spanien (Rio Tinto). In Deutschland werden Kupfererze im Gebiet zwischen Eisleben und Sangerhausen abgebaut.

Im Gegensatz zu dem rechnerisch ermittelten Kupfergehalt ist die Kupferkonzentration im Fördererz meist gering und überschreitet selten 2 bis 3%. Kupfererze mit 5 bis 10% Kupfer im Fördererz gelten als reich. Sulfidische Erze können verhältnismäßig leicht aufbereitet werden, meist durch Flotation [§ 2 (3)]. Dabei reichert man das Kupfer im Kupfererz auf 15 bis 28% an.

**2. Die Gewinnung des metallischen Kupfers.** Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen ist ein langwieriger Prozeß. Man unterscheidet zwei Gewinnungsverfahren: das weitaus am häufigsten durchgeführte *trockene Verfahren* mit anschließender elektrolytischer Reinigung des Rohkupfers und das vor allem für oxydische und für sulfidische Erze mit weniger als 2% Kupfer angewendete *nasse Verfahren*.

Bei dem *trockenen Verfahren* wird das Metall zunächst zu einer Verbindung aus Kupfer, Schwefel und Eisen mit 35 bis 50% Kupfer angereichert. Diese Verbindung wird *Kupferstein* genannt.

Der Stein wird meist in großen *Flammöfen* erschmolzen, die eine Herdbreite von 7 bis 8 m, eine Herdlänge von 35 bis 42 m und einen Tagesdurchsatz bis zu 1800 t Beschickung haben. Die Öfen werden mit Öl, Gas oder Kohlenstaub befeuert. Mit den etwa 1100 bis 1200° C heißen Abgasen werden Dampfkessel beheizt. Die Flamm-

öfen werden fortlaufend beschickt. Die Beschickung schwimmt auf der Schmelze und treibt nach dem vorderen Ende des Ofens. Dabei wird sie flüssig. Der schwerere Stein sinkt zur Herdsole ab und wird periodisch abgestochen.

Die Schlacke fließt kontinuierlich ab. Sie wird auf Baustoffe (Schlackensteine (Abb. 49), Schlackensand, Schlackensplit u. a.) verarbeitet. Aus hauptsächlich eisenhaltigen Rückständen gewinnt man im Mansfeld-Kombinat Wilhelm Pieck als einzigem Werk der Welt das Rhenium, ein Metall der 7. Nebengruppe des Periodensystems. Rhenium wird oft an Stelle von Platin verwendet.



Abb. 49. Die bei der Gewinnung des Kupfersteins entstehende glühende Schlacke wird zu Pfastersteinen vergossen.

Der Kupferstein wird in *Konvertiern* (Umwandlern) auf Kupfer verblasen. Die Konvertiersind birnen- oder trommelförmige Behälter (Abb. 50 und 51), die aus der uns bekannten Bessemerbirne [§ 4 (2)] entwickelt wurden. Die Luft wird — im Gegensatz zur Bessemerbirne — am Trommelmantel seitwärts eingeblasen. Der Stahlblechmantel des Konverters ist mit Magnesitsteinen ausgekleidet.

Der Verblaseprozeß vollzieht sich in zwei Stufen:

a) **Konzentrationsperiode:** In diesem Teil des Prozesses wird das Eisen-2-sulfid des Steines entfernt:

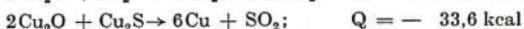
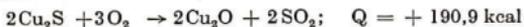


Das Schwefeldioxyd entweicht mit den Abgasen. Das Eisen-2-oxyd verschlackt mit der Kieselsäure des zugeschlagenen Quarzits:



Am Ende der ersten Stufe ist fast reines Kupfer-I-sulfid ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), der *Spurstein*, entstanden.

b) **Röstreaktion oder Gasblaseperiode:** Das Kupfer-I-sulfid wird zunächst teilweise zu Kupfer-I-oxyd oxydiert und dieses durch restliches Kupfer-I-sulfid zu Kupfer reduziert:



Die für die Röstreaktion benötigte Wärme wird in der Konzentrationsperiode geliefert und im Mauerwerk gespeichert. Das Eisen-2-sulfid ist der Brennstoff für den Verblaseprozeß. Deshalb muß bei der Herstellung des Kupfersteins besonders auf das Verhältnis zwischen Kupfer, Schwefel und Eisen geachtet werden. Das günstigste Verhältnis liegt bei 40% Kupfer, 32% Eisen und 28% Schwefel. Enthält der Stein zu viel Eisen-2-sulfid und zu wenig Kupfer, dann entsteht in der ersten Stufe zu viel Wärme; die Ausmauerung hält den Angriffen nicht stand. Ist der Stein zu kupferreich, dann entsteht nicht in genügendem Maße die für die zweite Stufe benötigte Wärme.

Die Schlacke mit 2 bis 4% Kupfer geht wieder in die Steinschmelze zurück. Das Schwefeldioxyd wird auf Schwefelsäure verarbeitet.

Das im Konverter gewonnene 98,5 bis 99,0%ige Kupfer (*Schwarzkupfer*) wird in einer Oxydationsschmelze *raffiniert*. Enthält dieses Kupfer keine Edelmetalle, so wird es ohne weitere Behandlung verarbeitet. Meist jedoch enthält es Gold und Silber und wird zur Gewinnung dieser Edelmetalle elektrolytisch *nachraffiniert*: Das feerraffinierte Kupfer schaltet man als Anode in eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung. Als Kathoden werden dünne Bleche aus Elektrolytkupfer verwendet. Bei einer Spannung von 0,15 bis 0,30 V lösen sich die Kupferanoden und die unedlen Verunreinigungen auf. Die Edelmetalle, insbesondere Silber, lösen sich nicht, sondern fallen als Anodenschlamm aus. Dieser enthält außerdem eine Reihe anderer, zum Teil seltener Stoffe und wird damit zu einem wertvollen Ausgangsprodukt für weitere chemische Produktionszweige. So wird aus dem Anodenschlamm Selen gewonnen, das zur Herstellung von Photozellen sowie

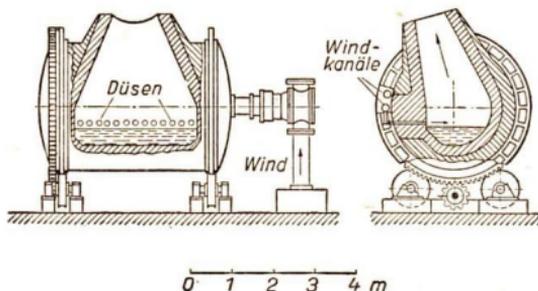


Abb. 50. Schematische Darstellung eines Kupferkonverters (Längs- und Querschnitt).

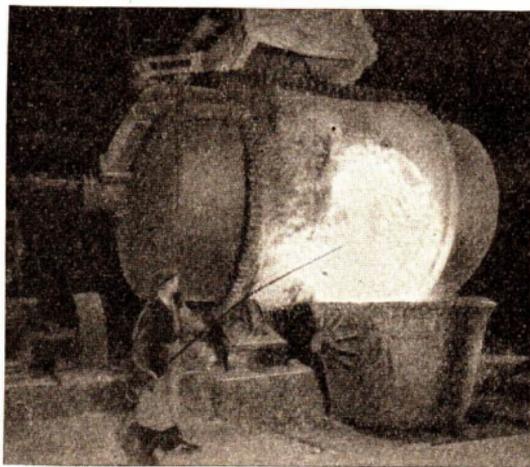


Abb. 51. Abstich eines Kupferkonverters.

Gleichrichtern für Wechselströme dient. An der Kathode wird praktisch nur Kupfer abgeschieden, so daß das Endprodukt, das „Elektrolytkupfer“, einen hohen Reinheitsgrad aufweist (99,95 bis 99,99% Cu). Die unedlen Verunreinigungen reichern sich im Elektrolyten an.

Die Kupferelektrolyse verbraucht je Tonne Elektrolytkupfer bei einer Badspannung von etwa 0,25 V und einer Stromdichte von 170 bis 250 A/m<sup>2</sup> Kathodenfläche etwa 230 bis 250 kWh.

Bei den nassen Verfahren werden die Kupfererze meist mit Schwefelsäure aufgeschlossen und aus den kupferhaltigen Laugen elektrolytisch auf Kupfer verarbeitet.

**3. Eigenschaften und Verwendung des Kupfers und seiner Legierungen.** Kupfer ist außer Gold das einzige Metall, das keinen weißen, sondern einen roten Glanz aufweist. Seine Dichte be-

trägt  $8,93 \text{ g/cm}^3$ . Es ist ziemlich weich (Härte 3 der Mohsschen Skala), sehr zäh und dehnbar. Das reine Metall schmilzt bei  $1083^\circ \text{C}$ , die Schmelze ist zähflüssig und läßt sich nur schwer in Formen vergießen. Nach Silber besitzt reines Kupfer die beste elektrische und Wärmeleitfähigkeit.

Aus reinem Kupfer werden Drähte für Leitungen und Spulen, Kontakte (z. B. Kollektoren und Schleifringe für Elektromotoren und Generatoren) sowie Kessel, Rohrleitungen und Behälter für Wasser und nichtoxydierende Säuren hergestellt. Kupfer ist der wichtigste Bestandteil bei der Herstellung von Bronzen, Tombak, Messing, Neusilber und verschiedenen Widerstandslegierungen.

*Bronzen* sind Kupferlegierungen mit 4 bis 30% Zinn. Die *Gußbronzen*, die in entsprechende Formen gegossen werden können, enthalten etwa 30% Zinn. Durch geringe Phosphorgehalte werden sowohl die Gießbarkeit als auch Härte und Festigkeit (im Gegensatz zur Wirkung des Phosphors im Eisen [§ 3 (2)]) gesteigert. Aus Gußbronzen werden hauptsächlich Lager für schwere Wellen hergestellt. Bronzen, die höchstens 10% Zinn enthalten, sind walzbar. Sie werden in der chemischen Industrie zum Beispiel zur Herstellung von Ventilen und Sieben benötigt. Einige Sonderbronzen enthalten anstatt des Zinns Aluminium, Nickel und andere Legierungsbestandteile. Wegen ihrer Verschleißfestigkeit verwendet man aluminiumhaltige Bronzen beispielsweise zur Herstellung von Münzen (50-Pfennig-Stücke).

Kupfer-Zink-Legierungen mit weniger als 28% Zink werden als *Tombak* bezeichnet. *Rotguß*, der für Maschinenteile verwendet wird, enthält 86% Kupfer, 10% Zinn und 4% Zink.

Kupfer-Zink-Legierungen mit mehr als 30% Zink bezeichnet man als *Messing*. Bis zu einem Zinkgehalt von 45% ist Messing gieß- und walzbar und kann auch kalt gepreßt, gezogen und geschmiedet werden. *Neusilber* enthält 60% Kupfer, 18% Zink und 22% Nickel und wird zur Herstellung von Schmuckwaren, medizinischen und Meßgeräten sowie als Widerstandsmetall benutzt. Aus *Konstantan* (60% Kupfer, 39% Nickel und 1% Mangan) sowie *Manganin* (82% Kupfer, 15% Mangan, 2,4% Nickel und 0,6% Eisen) fertigt man elektrische Widerstände mit weitgehend temperaturunabhängigen Widerstandswerten an.

## § 20 Die wichtigsten Verbindungen des Kupfers

Kupfer ist in seinen Verbindungen ein- und zweiwertig, wobei die Kupfer-2-Verbindungen stabiler sind. Kupfer-1-Verbindungen sind ausnahmslos in Wasser sehr schwer löslich. Gelöste Kupfer-2-Salze und mit Kristallwasser kristallisierende Kupfer-2-Verbindungen sind blau beziehungsweise blaugrün gefärbt.

**1. Kupfer-2-Verbindungen.** Die wichtigste Kupferverbindung ist das Kupfer-2-sulfat. Es ist kristallisiert als Kupfervitriol ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) bekannt und wird industriell durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und heißer Schwefelsäure auf Kupfer hergestellt. Wir zeigen das Prinzip der Gewinnung in dem folgenden Versuch:

**Versuch 45:** Ein Bausch Kupferwolle oder Kupferspäne, die in einem Glasrichter auf einem Glaswollebausch liegen, wird wiederholt mit heißer 2-n-Schwefelsäure übergossen. Die hindurchgelaufene Flüssigkeit erhitzt man immer wieder und übergießt damit das Kupfer. Wir wiederholen den Vorgang etwa zehnmal, bis die Lösung durch Kupfer-2-sulfat deutlich blau gefärbt ist.

Metallisches Kupfer wird durch Sauerstoff der Luft beziehungsweise durch die in 2-normaler Schwefelsäure bereits vorhandenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle zu Kupfer-2-ionen oxydiert.

In dem folgenden Versuch untersuchen wir kristallisiertes Kupfersulfat.

**Versuch 46:** Etwa 10 g kristallisiertes Kupfersulfat werden in einer Porzellanreibschale fein gepulvert und dann in einer Porzellankasserolle auf dem Asbestdrahtnetz unter Rühren mit einem Glasstab vorsichtig erhitzt. Das Kristallwasser verdampft; es bleibt ein weißes Pulver von wasserfreiem Kupfersulfat zurück. Nach dem Erkalten wird eine Spatelspitze des weißen Pulvers in einem Reagenzglas mit etwa 3 cm<sup>3</sup> Brennspiritus übergossen. Das Pulver färbt sich blau, da es mit dem im Spiritus enthaltenen Wasser kristallwasserhaltiges Kupfersulfat bildet.

Wasserfreies Kupfersulfat wird durch Erhitzen von kristallisiertem Kupfersulfat auf über 200° C hergestellt. Es ist stark hygroskopisch und wird wegen des Farbumschlags von Weiß in Blau bei der Rückbildung von wasserhaltigem Kupfersulfat als empfindlicher Feuchtigkeitsindikator verwendet. Kristallisiertes Kupfersulfat ist der wichtigste Ausgangsstoff für die Herstellung anderer Kupferverbindungen. Große Mengen von Kupfersulfatlösung werden zur Herstellung von *Kupfer-Kalk-Brühe* benötigt, einer Mischung von Kupfersulfatlösung und Kalkmilch; sie dient als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Andere wasserlösliche Kupfer-2-salze sind Kupfer-2-chlorid ( $\text{CuCl}_2$ ) und Kupfer-2-nitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Kupfer-2-hydroxyd ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) stellen wir in dem folgenden Versuch her.

**Versuch 47:** Wir versetzen eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat in der Kälte mit 1-n-Natronlauge. Es entsteht ein voluminöser, hellblauer Niederschlag von Kupfer-2-hydroxyd. Erhitzen wir die Lösung mit dem Niederschlag, so färbt er sich schwarz, es entsteht Kupfer-2-oxyd ( $\text{CuO}$ ).

Wir erkennen: Kupfer-2-hydroxyd geht beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in schwarzes Kupfer-2-oxyd ( $\text{CuO}$ ) über:



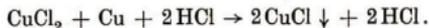
Dieses Oxyd läßt sich leicht zum metallischen Kupfer reduzieren. Daher wird es in der organischen Chemie als Oxydationsmittel benutzt.

Wirkt feuchte Luft auf Kupfer ein (z. B. auf Kupferdächer), so entsteht ein dichter hellgrüner Belag von basischem Kupfer-2-carbonat (*Patina*). *Grünspan* ist ein basisches Kupfer-2-acetat, das sich nur bei der Einwirkung von Essigsäure auf Kupfer bilden kann.

**2. Kupfer-1-verbindungen.** Die Kupfer-1-verbindungen entstehen bei der Reduktion von Kupfer-2-verbindungen.

**Versuch 48:** In ein Reagenzglas geben wir zwei Spatelspitzen kristallisiertes Kupfer-2-chlorid in 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure, setzen einige Kupferspäne hinzu und erhitzen so lange, bis die Lösung farblos geworden ist. Darauf gießen wir die Flüssigkeit in ein zu zwei Dritteln mit destilliertem Wasser gefülltes 150 cm<sup>3</sup>-Becherglas. Es entsteht ein weißer Niederschlag von Kupfer-1-chlorid.

Aus dem Versuch erkennen wir: In stark salzsaurer Lösung bildet sich aus Kupfer, Kupfer-2-ionen und Chlorionen eine Verbindung des einwertigen Kupfers, die beim Verdünnen zerfällt und Kupfer-1-chlorid abscheidet.



Kupfer-1-chlorid ist in überschüssigem Ammoniak löslich. Diese Lösung absorbiert Kohlenmonoxyd. Sie wird deshalb in der Industrie benutzt, um aus dem für die Ammoniaksynthese bestimmten Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch die Reste an Kohlenmonoxyd zu entfernen [10; § 16 (5d)].

Kupfer-1-oxyd, ein rotbraunes Pulver, wird in der Industrie zum Färben von Gläsern und als Zusatz zu Hartlötmitteln verwendet.

## § 21 Die Gewinnung und Verwendung des Silbers

**1. Silbervorkommen.** Das Silber ist eines der wenigen Metalle, das in der Natur gediegen vorkommt. Das wichtigste Silbererz ist der *Silberglanz* oder *Argentit* ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Lager mit reinen Silbererzen sind verhältnismäßig selten. Mehr als die Hälfte der Weltproduktion an Silber stammt aus silberhaltigen Schwermetallerzen, vor allem Bleiglanz, Kupfer-, Nickel- und Zinkerzen. Die Silbergehalte schwanken zwischen 100 g bis zu einigen Kilogramm je Tonne Erz. In der Deutschen Demokratischen Republik ist der Mansfelder Kupferschiefer mit etwa 150 g Silber je Tonne Erz der bedeutendste Silberrohstoff.

**2. Anreicherung des Silbers bei metallurgischen Prozessen.** Zur Gewinnung des Silbers aus dem silberhaltigen Rohblei, einem der wichtigsten silberhaltigen Rohprodukte, wird das Rohblei zunächst „*vorgereinigt*“. Dabei werden Kupfer, Arsen, Antimon und Zink abgeschieden. In die silberhaltige Bleischmelze wird bei 420 bis 450° C Zink eingerührt. Es bildet sich eine Legierung [§ 3 (2)] zwischen dem Silber, dem Zink und dem Blei. Diese Legierung ist in Blei unlöslich. Kühlt man die Schmelze bis nahe an den Erstarrungspunkt des Bleis ab, so steigen die Kristalle der Legierung nach oben; sie werden abgeschöpft. Das Zink wird in Retorten abdestilliert. Es bleibt eine kleine Menge „*Reichblei*“ mit einem Silbergehalt von etwa 50% übrig. In kleinen Flammöfen wird das Reichblei mit Luft verblasen. Bei 900 bis 1100° C wird das Blei oxydiert. Die entstehende Bleiglätte [§ 16 (4)] wird ständig entfernt. Gegen Ende des Prozesses zerreißt die dünne Oxydschicht und läßt die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers, den „*Silberblick*“, erkennen. Das „*Blicksilber*“ enthält meist noch Gold und Platin.

Bei der Silbergewinnung aus dem *Kupferstein* sammelt sich das Silber im Rohkupfer und geht bei der elektrolytischen Raffination in den Anodenschlamm [§ 19 (2)], der bis zu 30% Silber enthalten kann. Hieraus wird das Edelmetall mit Hilfe verschiedener Verfahren gewonnen.

**3. Die Gewinnung von Feinsilber.** Das Blicksilber wird zu Anodenplatten gegossen, die zur weiteren Reinigung, vor allem zur Abtrennung der anderen Edelmetalle in silbernitrat-haltigen, schwach salpetersauren Elektrolyten, elektrolysiert werden. Als Kathoden dienen, analog der Kupferraffination [§ 19 (2)], Bleche aus Feinsilber. Man umhüllt die Silberanoden mit feinmaschigen Baum-

wollsäckchen, in denen sich während der Elektrolyse die anderen Edelmetalle als Schlamm ansammeln, während nur das Silber an der Kathode abgeschieden wird. Aus dem Schlamm werden Gold und andere Edelmetalle gewonnen. Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von etwa 2 bis 2,5 V durchgeführt. Das *Elektrolytsilber* hat eine Reinheit von mindestens 99,99%.

**4. Eigenschaften und Verwendung des Silbers und seiner Legierungen.** Reines Silber hat eine Dichte von  $10,6 \text{ g/cm}^3$  und zeigt lebhaften Glanz. Es ist sehr gut dehn- und walzbar. 1 g Silber kann zu einem Draht von 2 km Länge aus-gezogen werden; Silberfolien kann man bis zu einer Stärke von nur 0,003 mm herstellen, so daß sie das Licht mit blaugrüner Farbe hindurchscheinen lassen. Der Schmelzpunkt des reinen Silbers liegt bei  $960,5^\circ \text{C}$ . Bei Luftzutritt nimmt das Metall Sauerstoff auf, wodurch der Schmelzpunkt auf  $955^\circ \text{C}$  erniedrigt wird. Der Sauerstoff wird beim Erstarren der Schmelze explosionsartig ab-gegeben, das Silber „*spratzt*“. Deshalb ist es schwierig, reines Silber einwand-frei zu vergießen. Zur Herstellung von Schmuckgegenständen und Münzen ver-wendet man daher meist Silber-Kupferlegierungen. Der Feinsilbergehalt einer Legierung wird auf dem Silbergegenstand durch eine Prägemarkte angegeben. Ein Silbergegenstand mit dem Stempel 800 besteht zu  $800/1000$  aus Feinsilber.

Silber mit hohem Reinheitsgrad wird in der Industrie zur Herstellung von Abdampfschalen für Salzsäure und andere metallangreifende Verbindungen (außer Salpeter- und Schwefelsäure) benutzt. Wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit (Silber hat mit dem geringen spez. Widerstand von  $1,6 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}$  von allen Metallen die höchste elektrische Leitfähigkeit) werden Schaltkontakte aus Feinsilber hergestellt. Große Silbermengen werden als Spiegelbelag benötigt. Legierungen aus etwa 50% Silber, 35% Kupfer und 15% Zink werden als „*Schlag-lot*“ zum Hartlöten verwendet. Große Mengen Silber verbraucht auch die Film-industrie [§ 22 (2)].

**5. Die wichtigsten Verbindungen des Silbers.** Silber ist in seinen Verbindungen meist einwertig. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallsalzen reagieren die wenigen in Wasser löslichen Silbersalze neutral.

Das wichtigste Silbersalz ist das Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ). Es bildet sich, wenn Silber in Salpetersäure gelöst wird:



Da Gold in Salpetersäure unlöslich ist, kann durch Salpetersäure Silber von Gold getrennt werden (*Scheidewasser*).

Silbernitrat löst sich in Wasser sehr gut auf. Bei  $20^\circ \text{C}$  werden 215 g Silber-nitrat in 100 g Wasser gelöst. Kristallisiertes Silbernitrat wird in der Medizin infolge seiner ätzenden Wirkung zur Entfernung von Wucherungen und Warzen angewandt (*Höllenstein*). 0,1-n-Silbernitratlösung benutzt man in der analytischen Chemie als Maßlösung zur Bestimmung des Chlorid-Gehalts in Lösungen, da das Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ) in Wasser sehr schwer löslich ist (*Argentometrie*).

## § 22 Die chemischen Grundlagen der Photographie

**1. Die chemischen Wirkungen des Lichtes.** Licht ist eine Form der Energie. Wir haben bei der Synthese des Chlorwasserstoffs festgestellt [10; § 2 (2)], daß diese Reaktion durch Licht von bestimmter Farbe ausgelöst wird. Das Licht

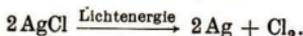
ist um so energiereicher, je mehr sich seine Farbe vom roten Teil des Spektrums entfernt und sich dem ultravioletten Bereich nähert. Die durch das Licht hervorgerufenen chemischen Vorgänge heißen *photochemische Vorgänge*.

Im folgenden wollen wir uns mit einem Teilgebiet der photochemischen Reaktionen beschäftigen, mit der *Photographie*. Wir werden dabei besonders die chemischen Vorgänge untersuchen und beginnen mit dem folgenden Versuch:

**Versuch 49:** In etwa 50 cm<sup>3</sup> einer 0,1-n-Silbernitratlösung stellen wir durch Zusatz von Kaliumchloridlösung einen Niederschlag von Silberchlorid her. Wir filtrieren den Niederschlag in zwei Filter ab, wobei wir den Zutritt von direktem Tageslicht vermeiden. Beide Niederschläge werden mit heißem destilliertem Wasser nachgewaschen und anschließend durch Waschen mit Methanol und Äther wasserfrei gemacht.

Wenn die Niederschläge trocken sind, bedecken wir den einen Trichter mit einer dunkelroten Glasplatte, stellen beide Trichter nebeneinander und brennen über ihnen ein 20 cm langes Magnesiumband ab. Der Silberchloridniederschlag im unbedeckten Trichter färbt sich grau, außerdem ist ein leichter Chlorgeruch zu bemerken. Der Niederschlag im bedeckten Trichter ist kaum verfärbt.

Der Versuch, bei dem wir an Stelle des Silberchlorids auch ein anderes Silberhalogenid (außer Silberfluorid) bei gleicher Wirkung verwenden können, ergibt: Silberhalogenide werden durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht zersetzt, zum Beispiel



Die erzeugte Silbermenge hängt von der Lichtmenge ab. Sie ist meist so gering, daß sie nur mit Hilfe besonderer analytischer Methoden nachgewiesen werden kann. Deshalb wird in der photographischen Praxis die Belichtung lichtempfindlicher Stoffe nur zur Erzeugung von Kristallisationskernen benutzt. Die bleibende Veränderung wird erst nach der Belichtung durch chemische Prozesse herbeigeführt. Diese chemischen Prozesse wollen wir nun kennenlernen.

**2. Die chemischen Grundlagen des Photographierens.** In einem Photoapparat wird der zu photographierende Gegenstand durch das Objektiv auf dem Film abgebildet. Dieser trägt auf einer Zelluloidunterlage die lichtempfindliche Schicht, die aus feinst zerteiltem Silberbromid in Gelatine besteht. Zum Schutz gegen störende Reflexionen ist die Rückseite des Filmes mit einer nichtreflektierenden, gefärbten „*Rückschicht*“ belegt (Abb. 52).

Durch die *Belichtung* wird eine geringe Menge der vom Licht getroffenen Silberbromidteilchen zu Silber und Brom zersetzt. Diese Zersetzung ist so gering, daß sich ein belichteter Film äußerlich nicht von einem unbelichteten unterscheidet. Die Zahl der vom Licht getroffenen Silberbromidteilchen ist um so größer, je heller der aufgenommene Gegenstand war und je energiereichere Anteile das von ihm ausgehende Licht enthielt.

Durch den nun folgenden Prozeß, der sogenannten Entwicklung, wird das auf dem Film vorhandene, aber für uns noch unsichtbare (latente) Bild sichtbar.

Bestimmte, meist organische, schwach alkalische Reduktionsmittel („*Entwickler*“) reduzieren das Silberbromid zu metallischem Silber. Die Reduktion setzt vor allem dort ein, wo durch die



Abb. 52. Querschnitt durch einen photographischen Film.

Belichtung bereits Silberteilehen gebildet worden sind, so daß die vom Licht getroffenen Stellen im Verlauf des Entwicklungsvorganges am meisten durch abgeschiedenes Silber geschwärzt werden. An unbelichteten Stellen setzt die Silberabscheidung erst nach langer Entwicklungsdauer ein.

Der entwickelte Film wird durch Spülen mit reinem Wasser von Entwicklerresten befreit und dann „fixiert“, das heißt so bearbeitet, daß die nicht belichteten Stellen unempfindlich gegen das Tageslicht werden. Dabei wird im „Fixierbad“ mit Hilfe von Natriumthiosulfat das noch nicht belichtete Silberbromid gelöst. Das Thiosulfat greift dabei aber das durch den Entwicklungsvorgang gebildete Silber nicht an. Nach dem Fixieren und Abspülen mit Wasser ist auf dem Film ein Bild sichtbar, auf dem die hellsten Stellen des abgebildeten Gegenstandes am dunkelsten sind und umgekehrt. Wir nennen dieses Bild ein „Negativ“.

Aus dem Negativ erhalten wir das „Positiv“, das die Helligkeitsverhältnisse des fotografierten Gegenstandes wiedergibt, wenn wir eine „Kopie“ anfertigen. Dazu wird das Negativ in einem Kopierrahmen auf ein lichtempfindliches Papier gelegt und belichtet. Dann wird das belichtete Papier entwickelt und fixiert.

# Organische Chemie, Teil I

## I. KAPITEL

### Einführung

#### § 1 Der Begriff der organischen Chemie

In der Reihe der chemischen Elemente nimmt der Kohlenstoff insofern eine Sonderstellung ein, als er in einer besonders großen Zahl von Verbindungen vorkommt. Wir kennen gegenwärtig rund eine halbe Million Verbindungen, die Kohlenstoff enthalten; demgegenüber stehen etwa 60000 kohlenstofffreie Verbindungen.

Die Kohlenstoffverbindungen sind in der Natur weit verbreitet; wir finden sie in allen Organismen. Nahrungsmittel und viele Produkte unserer Industrie sind oder enthalten Kohlenstoffverbindungen, so zum Beispiel: Brot, Fleisch, Fett, Wolle, Leinen, Leder, Brennstoffe, Papier, die meisten Medikamente und Farbstoffe.

Verbindungen, die Kohlenstoff enthalten, nennt man *organische Verbindungen*. Die organischen Verbindungen werden in einem speziellen Teil der Chemie behandelt, in der *organischen Chemie*.

Alle Verbindungen, die keinen Kohlenstoff enthalten, heißen *anorganische Verbindungen*; sie werden in der *anorganischen Chemie* behandelt. Auch der elementare Kohlenstoff und die Kohlenstoffverbindungen, die in ihren Zusammensetzungen und Eigenschaften den anorganischen Verbindungen verwandt sind, wie zum Beispiel Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Kohlensäure, Carbonate und Carbide, werden zur anorganischen Chemie gerechnet.

Die Bezeichnung „organisch“ im Zusammenhang mit der Chemie wurde gegen Ende des 18. Jahrhunderts eingeführt. Man nahm an, daß die organischen Verbindungen nur in lebenden Organismen durch die Einwirkung einer übernatürlichen „vis vitalis“ (Lebenskraft) entstehen und deshalb nicht von den Menschen auf künstlichem Weg aus anorganischen Verbindungen hergestellt werden können.

Diese irrige Annahme hinderte lange Zeit den Fortschritt in der Entwicklung der organischen Chemie.

Erst als es im Jahre 1824 dem deutschen Chemiker Friedrich Wöhler (Abb. 1) gelang, die Äthandisäure (Oxalsäure) und 1828 das Kohlensäurediamid (Harnstoff) aus anorganischen Verbindungen herzustellen, war die Irrlehre von der „vis vitalis“ grundsätzlich widerlegt und der Weg zur modernen organischen Chemie frei. Gleichzeitig zeigte Wöhler mit diesen Synthesen, daß für anorganische und organische Verbindungen die gleichen chemischen Gesetzmäßigkeiten gelten. In den nächsten Jahren wurden noch mehrere solcher Synthesen durchgeführt. So stellte 1854 der französische Chemiker A. Berthelot synthetische

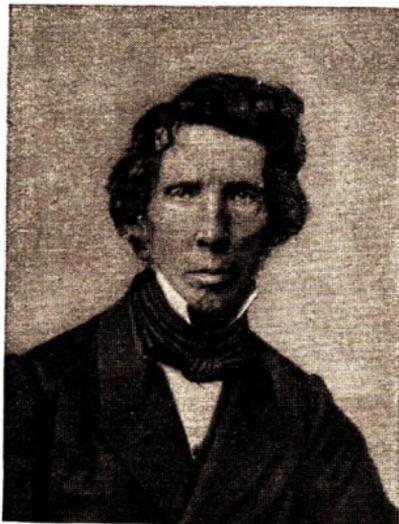


Abb. 1. Friedrich Wöhler.

Fette her, wenige Jahre später der russische Gelehrte A. M. Butlerow synthetische Zuckerarten. Die Wissenschaft hat bewiesen, daß es grundsätzlich möglich ist, alle organischen Stoffe aus anorganischen herzustellen.

Trotzdem hat man die Trennung der Chemie in einen anorganischen und einen organischen Zweig beibehalten. Die Gründe dafür sind weitgehend äußerer Art. Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und außer diesem Element im allgemeinen nur noch wenige Elemente, und zwar hauptsächlich Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Ferner sind die meisten Kohlenstoffverbindungen wasserunlöslich. Die wasserlöslichen sind im allgemeinen keine Elektrolyte. Organische Verbindungen sind meist unbeständig bei Temperaturerhöhung. Ferner ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung organischer Stoffe im allgemeinen gering. Im

Gegensatz zu den mit sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit ablaufenden Ionenreaktionen in der anorganischen Chemie sind die Reaktionen in der organischen Chemie Zeitreaktionen. Trotz dieser Unterschiede zwischen den Verbindungen der anorganischen und den Verbindungen der organischen Chemie muß man beachten, daß beide Gebiete Teile ein und derselben Wissenschaft sind und daß sie ein Ganzes bilden.

#### Zusammenfassung:

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Außer dem Element Kohlenstoff sind am Aufbau dieser Verbindungen nur wenig Elemente beteiligt (in der Hauptsache Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff). Die Verbindungen der organischen Chemie unterscheiden sich durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten meist von den anorganischen Verbindungen.

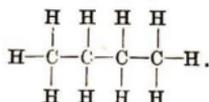
## § 2 Einteilung der organischen Chemie

Die Atome des Elements Kohlenstoff können sich miteinander zu Ketten und Ringen in den verschiedensten Formen verbinden. Diese Tatsache wird bei der Systematisierung der Kohlenstoffverbindungen ausgewertet.

Alle Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome kettenförmig miteinander verbunden sind, nennt man aliphatische<sup>1)</sup> Verbindungen.

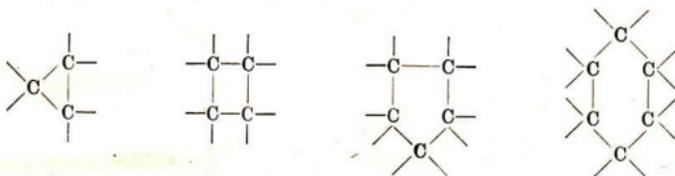
<sup>1)</sup> Der Name „aliphatisch“ ist von dem griechischen Wort „aleiphar“ (Fette) abgeleitet. Die Fette gehören zu den aliphatischen Verbindungen.

Zu den aliphatischen Verbindungen gehört zum Beispiel das Butan  $C_4H_{10}$ . Die vier Kohlenstoffatome sind kettenförmig miteinander verbunden. Die „Strukturformel“ des Butans lautet:



Alle Verbindungen, die Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung enthalten, werden als cyclische Verbindungen bezeichnet.

Je nach der Anzahl der Atome im Ring spricht man von 3-, 4-, 5- oder allgemein von n-Ringen, zum Beispiel:



Bei dieser schematischen Darstellung müssen wir beachten, daß diese „Strukturbilder“ ebenso wie die noch oft zu erwähnenden „Strukturformeln“ stark vereinfachte Abbildungen der in der Wirklichkeit räumlichen Anordnung der Atome sind. Sie dienen nur dazu, bestimmte Zusammenhänge vereinfacht darzustellen.

Im Gegensatz zu den cyclischen Verbindungen nennt man die kettenförmigen (aliphatischen) Verbindungen auch „acyclisch“.

An der Ringbildung können außer Kohlenstoff auch noch andere Elemente beteiligt sein, vor allem Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff. Baut sich ein Ring-system nur aus Kohlenstoffatomen auf, so wird es *isocyclisch* genannt; enthält der Ring noch andere Elemente, so bezeichnet man ihn als *heterocyclisch*<sup>1)</sup>.

#### Zusammenfassung:

Man unterscheidet zwei Hauptgruppen von organischen Verbindungen:

1. acyclische (kettenförmige),
2. cyclische (ringförmige).

Die cyclischen Verbindungen teilt man weiter ein in

- a) isocyclische und
- b) heterocyclische Verbindungen.

<sup>1)</sup> isos (griech.) bedeutet „gleich“, heteros (griech.) bedeutet „verschieden“.

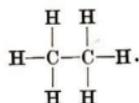
## II. KAPITEL

# Kohlenwasserstoffverbindungen – Erdöl

### § 3 Die Alkane

**1. Name.** Als erste Gruppe von Verbindungen aus dem Gebiet der organischen Chemie behandeln wir die *Alkane*. Das sind Stoffe, die nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind („*Kohlenwasserstoffe*“), wobei zwischen den Kohlenstoffatomen nur einfache Bindungen bestehen. [Über andere Arten der Bindung vgl. z. B. § 5 (1)]. Man nennt die Alkane auch *gesättigte Kohlenwasserstoffe* oder *Grenzkohlenwasserstoffe*, weil die restlichen, nicht an der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung beteiligten Wertigkeiten sämtlich mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Die Kohlenstoffatome sind in den Molekülen der Alkane kettenförmig angeordnet; die Alkane gehören also zu den acyclischen oder aliphatischen Verbindungen [§ 2].

Als Beispiel eines Alkans führen wir das Äthan  $C_2H_6$  an:



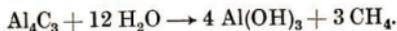
Man nennt die Alkane auch *Paraffine* (parum affinis bedeutet „wenig verwandt“), weil man annahm, daß sie sehr reaktionsträge Stoffe seien. Diese Ansicht hat sich als falsch erwiesen; der Name wird aber trotzdem gegenwärtig noch gebraucht.

Der Grenzkohlenwasserstoff mit der einfachsten Zusammensetzung besteht aus einem Kohlenstoffatom, dessen vier Wertigkeiten je ein Wasserstoffatom binden. Diese Verbindung hat also die chemische Zusammensetzung  $CH_4$ ; sie wird Methan genannt. Alle höhermolekularen Alkane können von dieser Verbindung abgeleitet werden.

Wir beginnen das Studium der Alkane mit der Behandlung des Methans.

#### 2. Das Methan.

a) *Darstellung im Laboratorium.* Methan wird im Laboratorium meist aus Aluminiumcarbid und Wasser hergestellt:

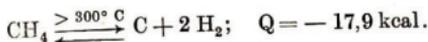


**Versuch 1:** Ein Rundkolben (500 cm<sup>3</sup>) wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrungen ein Gasableitungsrohr und ein Trichterrohr führen. Das Trichterrohr reicht fast bis auf den Boden des Kolbens. Der Kolben wird mit 10 g Aluminiumcarbid und etwas kaltem Wasser gefüllt und vorsichtig erwärmt. Nach kurzer Zeit entwickelt sich ein

Gas, das Methan (aus 10 g Aluminiumcarbid erhalten wir etwa 4 l Methan). Es wird in mehreren Standzylindern pneumatisch aufgefangen.

b) *Zusammensetzung und Eigenschaften.* Aus Versuch 1 haben wir erkannt, daß Methan ein farbloses Gas ist. In reinem Zustand ist es geruchlos<sup>1)</sup>. Das Literaturgewicht beträgt im Normzustand 0,7168 g. Methan ist in Wasser kaum löslich.

Wegen seiner großen Bildungswärme [9; § 13 (3)] ist das Gas bei Zimmertemperatur sehr beständig. Erst bei Temperaturen über 300° C beginnt es, sich in die Elemente zu zersetzen:



Bei sehr hohen Temperaturen, zum Beispiel in der Hitze des elektrischen Lichtbogens, ist das Gleichgewicht weitgehend zugunsten des Zerfalls in die Elemente verschoben. Auf dieser Erscheinung beruht die industrielle Gewinnung von Aktivruß [§ 3 (2e)] durch Zerlegung von Methan bei 1000 bis 1400° C.

Durch die folgenden Versuche, bei denen wir das im Versuch 1 hergestellte Gas verwenden, lernen wir weitere Eigenschaften des Methans kennen:

**Versuch 2:** Wir lassen Methan aus einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr ausströmen. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe wird das Gas entzündet.

Aus dem Versuch erkennen wir: Methan ist brennbar. Es verbrennt mit schwach leuchtender Flamme.

**Versuch 3:** Methan wird in einem Standzylinder mit dem gleichen Volumen Luft gemischt und entzündet. Das Gemisch brennt ruhig ab. Mischen wir aber Methan und Luft im Verhältnis 1 : 10, so erhalten wir ein Gasgemisch, das bei Entzündung explodiert.

Methan-Luft-Gemische mit 5 bis 15 Vol% Methan sind explosiv, ebenso ein Methan-Sauerstoff-Gemisch, bei dem auf einen Raumteil Methan zwei Raumteile Sauerstoff kommen (Versuch 4).

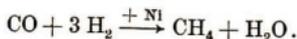
**Versuch 4:** In einem starkwandigen Glaszylinder mit plangeschliffenem Rand und höchstens 200 cm<sup>3</sup> Inhalt mischen wir 1 Raumteil Methan mit 2 Raumteilen Sauerstoff und entzünden das Gemisch, am besten aus einiger Entfernung mit einer Flamme am Ende eines langen Stabes (**Vorsicht**, Im Schulversuch keinesfalls mehr als 200 cm<sup>3</sup> des Gemisches zur Explosion bringen).

c) *Vorkommen.* Methan entsteht überall dort, wo Organismen unter Luftabschluß verfaulen (*Sumpfgas*). In sumpfigen Gewässern steigt es aus dem Schlamm in großen Blasen an die Wasseroberfläche. Bei der Abwässerklärung großer Städte (z. B. Berlin, Halle, Essen, Stuttgart) erhält man aus dem Schlamm ein *Klärgas*, das bis zu 75% Methan enthält. Dieses Methan wird dem Stadtgas beigemischt. Methan ist der Hauptbestandteil des Erdgases, das oft in unmittelbarer Nähe von Erdölgebieten [§ 7 (2)] dem Boden entströmt. In den Ländern mit ausgedehnten Erdölgebieten, zum Beispiel in der Sowjetunion, sind diese Gasemengen so groß, daß sie als Heiz-, Leucht- und Kraftgas industriell verwertet werden. Auch in den Kohlenflözen kommt Methan vor. Es ist in ihnen unter Druck gelöst und entweicht oft in die Stollen und Schächte der Bergwerke als

<sup>1)</sup> Der schwache Geruch des nach Versuch 1 hergestellten Methans ist auf den giftigen Phosphorwasserstoff zurückzuführen, der aus phosphorhaltigen Verunreinigungen des industriell hergestellten Aluminiumcarbids entsteht.

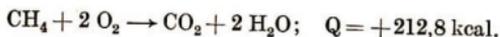
Grubengas. Bei unzureichender Belüftung der Bergwerke (Bewetterung) entstehen explosive Methan-Luft-Gemische (Versuche 3 und 4), die zum Beispiel durch einen elektrischen Funken gezündet werden können (schlagende Wetter). Gegen die Gefahren solcher Explosionen schützen sich die Bergleute durch besondere Vorsichtsmaßnahmen. Dazu gehören beispielsweise die Verwendung von Sicherheitslampen, deren Flamme nicht nach außen schlagen kann, elektrischen Anlagen, in denen keine Funken entstehen können, Alarmanlagen, die bei Anwesenheit explosiver Methan-Luft-Gemische meist durch einen lauten Hupenton warnen.

d) *Industrielle Herstellung.* In der Industrie wird Methan durch katalytische Reduktion von Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff (Wassergas) [9; § 14 (10)] bei 250 bis 260° C gewonnen (Methanisierung). Als Katalysator wird meist Nickel verwendet:



Methan ist ferner im Stadtgas [8; § 20 (5)], Kokereigas [8; § 21 (Tab. 11)] und Schwelgas [8; § 20 (7)] enthalten. Auch bei den Benzinsynthesen aus Kohle [§ 9] und der Aufarbeitung von Erdöl nach dem Crackverfahren [§ 7 (10)] entsteht Methan in großen Mengen.

e) *Industrielle Verwendung.* In der Industrie nutzt man die Tatsache aus, daß bei der Verbrennung von Methan verhältnismäßig große Energiemengen frei werden:



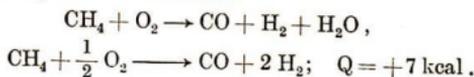
Man verwendet Methan häufig als Heizgas. Im Stadt-, Kokerei- und Schwelgas erhöht Methan den Heizwert.

Durch unvollständige katalytische Verbrennung wird aus Methan in größeren Mengen *Gasruß* hergestellt:



Spaltet man Methan durch die Hitze des elektrischen Lichtbogens und schreckt die Reaktionsgase sofort mit Wasser ab, so erhält man neben Ruß ein Gas, das außer Wasserstoff noch einen anderen Kohlenstoffwasserstoff (Äthin [§ 6 (2)]) enthält (*Oppauer Acetylenverfahren*). Den aus Methan gewonnenen Gasruß (*Aktivruß*) gebraucht man in großen Mengen als Füllstoff für Kautschuk.

Mit Sauerstoff reagiert Methan bei Anwesenheit von Katalysatoren schon bei 400° C. Dabei entstehen Wasserstoff, Kohlenmonoxyd und Wasser beziehungsweise Kohlenmonoxyd und Wasserstoff:



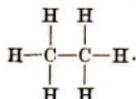
Die Reaktion ist deshalb bemerkenswert, weil unter den angegebenen Bedingungen weder der Wasserstoff noch das Kohlenmonoxyd mit dem Sauerstoff reagiert. Mit dieser unvollkommenen Methanverbrennung wird aus dem Methan ein Teil des für die Industrie wichtigen Wasserstoffs gewonnen.

#### Zusammenfassung:

Methan (CH<sub>4</sub>) kommt in der Natur als Sumpfgas, Grubengas und Erdgas vor. Es ist ferner im Stadtgas, Kokereigas und Schwelgas enthalten. Methan

wird als Heizgas und als chemischer Rohstoff verwendet. Es ist ein farbloses, geruchloses, sehr beständiges Gas, das mit Sauerstoff (Luft) ein explosives Gemisch ergibt.

**3. Das Äthan.** Ein weiterer, dem Methan sehr ähnlicher Grenzkohlenwasserstoff ist das Äthan. Ein Molekül dieser Verbindung besteht aus zwei miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen, deren restliche Wertigkeiten durch Wasserstoffatome abgesättigt sind. Äthan hat also die Strukturformel:



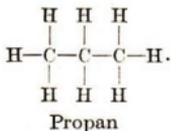
Im Laboratorium wird die Verbindung durch Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Natrium- oder Kaliumacetat, das heißt von Salzen der Äthansäure (Essigsäure) [§ 17 (6)], hergestellt. Bei der Elektrolyse entstehen an der Anode Äthan und Kohlendioxyd.

Das Kohlendioxyd wird aus dem Gasgemisch entfernt, indem man es durch Natronlauge oder über Natronkalk leitet.

Das gereinigte Äthan ist ein farb- und geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Es ist ein Bestandteil des Erdgases und kommt in einigen Industriegasen vor.

#### 4. Die Homologen des Methans.

a) *Homologe Reihe.* Den Übergang vom Methan ( $\text{CH}_4$ ) zum Äthan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) kann man sich formal so vorstellen, daß an die Stelle eines Wasserstoffatoms im Methan eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe tritt. Diesen Prozeß kann man fortsetzen und beim Äthan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ein Wasserstoffatom durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe ersetzen. Es entsteht der nächsthöhere Kohlenwasserstoff, das *Propan* ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), das folgende Strukturformel hat:



Wir werden noch oft Beispiele kennenlernen, bei denen in einer organischen Verbindung ein Wasserstoffatom durch eine Atomgruppe oder durch ein anderes Atom ersetzt wird. In diesen Fällen spricht man von einer *Substitution*. So entsteht aus dem Äthan das Propan, indem ein Wasserstoffatom durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppe substituiert wird.

Setzt man die Substitution von Wasserstoffatomen durch  $\text{CH}_3$ -Gruppen in gleicher Weise fort, so kommt man nacheinander zum Butan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), Pentan ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), Hexan ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) und so weiter.

Betrachten wir die erhaltenen Formeln



so stellen wir fest, daß diese Verbindungen eine Reihe bilden, deren aufeinanderfolgende Glieder sich jeweils um die Gruppe  $\text{CH}_2$  voneinander unterscheiden.

Durchläuft  $n$  alle ganzen Zahlen von 1 ab, so lautet das allgemeine Glied dieser Reihe



Eine solche Reihe chemisch ähnlicher Verbindungen, bei der immer die gleiche Differenz von einer  $CH_2$ -Gruppe zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern auftritt, wird als homologe Reihe bezeichnet; jedes folgende Glied der Reihe ist ein homologes der in der Reihe vorangehenden Verbindungen.

Die Aufstellung homologer Reihen vereinfacht die Übersicht über die zahlreichen Verbindungen der organischen Chemie und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich. Meist zeigen die Glieder einer homologen Reihe gleiche charakteristische chemische Eigenschaften.

Von den Alkanen wissen wir, daß sie verhältnismäßig leicht oxydiert werden können, und daß sie fast wasserunlöslich sind. Mit Halogenen, Salpetersäure und anderen Reagenzien bilden die Alkane Derivate (Abkömmlinge).

Als Derivate einer Verbindung bezeichnet man in der organischen Chemie alle Verbindungen, die durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome der Ausgangsverbindung entstanden sind oder als deren Substitutionsprodukte aufgefaßt werden können.

Die physikalischen Eigenschaften der Alkane, zum Beispiel Schmelzpunkte und Siedepunkte, ändern sich gesetzmäßig (Tab. 1). Je größer das Molekulargewicht ist, um so höher sind Schmelzpunkt und Siedepunkt. Eine Verlängerung der Kohlenstoffkette, das heißt, eine quantitative Veränderung, führt zu einer Änderung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften, das heißt zu qualitativen Veränderungen.

Tabelle 1  
Schmelzpunkt  $F_p$  und Siedepunkt  $K_p$  einiger Alkane

Formel	Name	$F_p$ °C	$K_p$ °C
$CH_4$	Methan	-184	-164
$C_2H_6$	Äthan	-172	- 88,5
$C_3H_8$	Propan	-189,9	- 44,5
$C_4H_{10}$	Butan	-135	+ 0,6
$C_5H_{12}$	Pentan	-129,2	+ 36,2
$C_6H_{14}$	Hexan	- 95	+ 68,7
$C_7H_{16}$	Heptan	- 90	+ 98,4
$C_8H_{18}$	Octan	- 56,5	+125,8
.	.	.	.
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan	+ 5,5	+ 253
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan	+ 10	+ 270
$C_{16}H_{34}$	Hexadecan	+ 18,1	+ 286,2

Die Anfangsglieder der Reihe bis zum Butan ( $C_4H_{10}$ ) sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, vom Pentan ( $C_5H_{12}$ ) ab sind sie flüssig und riechen petroleumartig, das Hexadecan ( $C_{16}H_{34}$ ) und die folgenden Homologen sind fest und geruchlos. Außerdem sind sämtliche Alkane spezifisch leichter als Wasser.

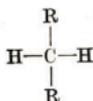
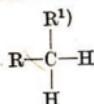


Abb. 2. Van 't Hoff.

b) *Konstitution der Alkane.* Die Alkane sind aliphatische Verbindungen [§ 2], in denen die freien Wertigkeiten der Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen besetzt sind. Die Strukturformeln, wie wir sie bereits beim Äthan [§ 3] und Propan [§ 3] kennengelernt haben, sind verhältnismäßig einfach. Wir müssen aber beachten, daß diese Darstellung in einer Ebene nicht der räumlichen Anordnung entspricht.

Bereits van 't Hoff (Abb. 2) konnte am Ende des vorigen Jahrhunderts beweisen, daß die vier Wertigkeiten des Kohlenstoffs gleich starken Bindungskräften entsprechen. Er zog diesen Schluß aus der Tatsache, daß er beim Ersatz irgendeines der vier Wasserstoffatome im Methanmolekül durch ein anderes Element oder eine Gruppe stets die gleiche Verbindung erhielt. Beim Ersatz eines zweiten Wasserstoffatoms müßte man bei ebener Anordnung der Atome im

Molekül, da in diesem Fall zwei verschiedene Stellungen der Substituenten zueinander möglich sind, auch zwei verschiedene Verbindungen erhalten können:



Da man aber niemals zwei verschiedene Disubstitutionsprodukte des Methans gefunden hatte, schloß van 't Hoff aus dieser Tatsache und der Gleichwertigkeit der vier Wasserstoffatome, daß die Wirkungsrichtungen der Bindungskräfte des Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, in dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom liegt (*Tetraedermode*ll). Die geradlinigen Verbindungen vom Schwerpunkt nach den Ecken des Tetraeders, die den Valenz-

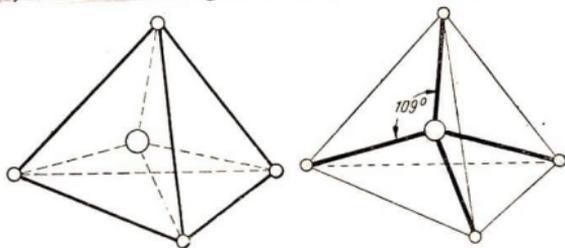


Abb. 3. Tetraedermodell des Methans.

<sup>1)</sup> Die Substituenten sind mit R bezeichnet worden.

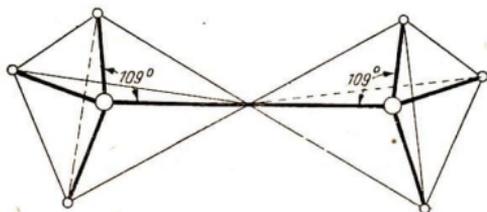


Abb. 4. Molekülmodell des Äthans.

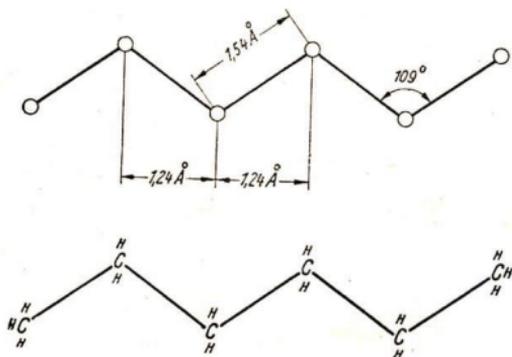


Abb. 5. Zickzackform der Alkanmoleküle.

1,3 Å wächst, so können die Kohlenstoffketten der Alkane nicht geradlinig sein. Sie bilden eine Zickzackform (Abb. 5).

#### Zusammenfassung:

Die Alkane (Grenzkohlenwasserstoffe, gesättigte Kohlenwasserstoffe, Paraffine) gehören zu den aliphatischen Verbindungen. Die Alkanmoleküle weisen einfache Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen auf. Die restlichen Wertigkeiten der Kohlenstoffatome sind mit Wasserstoff abgesättigt. Die Alkane bilden eine homologe Reihe, deren allgemeines Glied der Formel  $C_nH_{2n+2}$  entspricht.

### 5. Isomerie und Nomenklatur der Alkane.

a) *Isomerie.* Die beiden deutschen Chemiker Liebig und Wöhler entdeckten als erste am Beispiel der Verbindung HCNO (Cyansäure und Knallsäure), daß es Stoffe gibt, die trotz gleicher Summenformel in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend voneinander verschieden sind. Solche Verbindungen fand man auch in der Reihe der Alkane, und zwar vom Butan an aufwärts. Es gibt zwei in ihren physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit usw.) verschiedene Stoffe mit der Summenformel  $C_3H_{10}$ .

Beim Pentan wurden drei Verbindungen gefunden mit gleicher Summenformel, aber verschiedenen Eigenschaften.

richtungen entsprechen, bilden untereinander einen Winkel von  $109^\circ 28'$  (Abb. 3). Auch im Äthanmolekül (Abb. 4) muß der Valenzwinkel des Tetraeders von  $109^\circ 28'$  erhalten bleiben, da sonst Spannungen im Molekül auftreten würden.

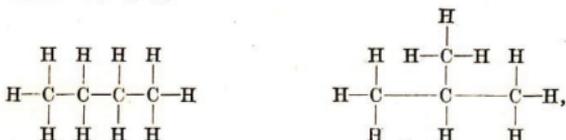
Durch röntgenographische Messungen wurde die Theorie van't Hoff's bestätigt. Man ermittelte den Abstand zwischen dem Atommittelpunkt eines Kohlenstoffatoms und dem eines benachbarten Wasserstoffatoms zu 1,25 Å. Dagegen beträgt der Abstand zwischen den Schwerpunkten der Kohlenstoffatome einer einfachen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung 1,54 Å. Berücksichtigt man ferner, daß die Länge eines Alkanmoleküls mit jeder neu hinzukommenden  $CH_2$ -Gruppe nur um 1,2 bis

Die Tatsache, daß es zu einer Summenformel mehrere Verbindungen mit verschiedenen Eigenschaften gibt, bezeichnet man als Isomerie.<sup>1)</sup>

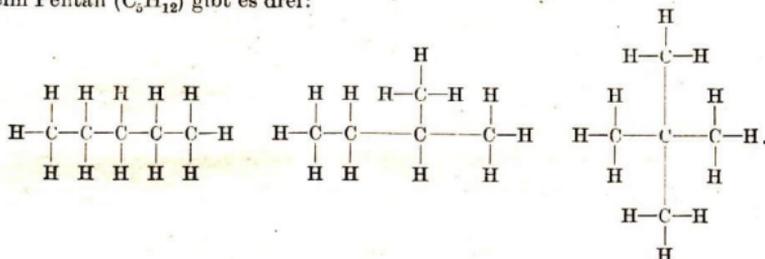
Die Verbindungen heißen „isomere Verbindungen“.

Die Ursache für die Isomerie besteht offenbar darin, daß sich die Strukturen der einzelnen summengleichen (isomeren) Verbindungen durch verschiedenartige Verknüpfung der Atome voneinander unterscheiden.

Beim Butan ( $C_4H_{10}$ ) bestehen nur zwei verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten der Kohlenstoffatome:



beim Pentan ( $C_5H_{12}$ ) gibt es drei:

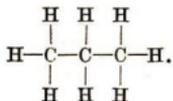


Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome wächst auch die Zahl der Isomeren. So wurde festgestellt, daß vom Decan ( $C_{10}H_{22}$ ) 75, vom Dodecan ( $C_{12}H_{26}$ ) 355 und vom Eikosan ( $C_{20}H_{42}$ ) insgesamt 366 319 Isomere rechnerisch möglich sind.

Wir erkennen: Eine organische Verbindung ist nur dann eindeutig bestimmt, wenn die Strukturformel angegeben ist. Da die ausführliche Schreibweise besonders bei höhermolekularen Verbindungen unübersichtlich und umständlich ist, gebraucht man sehr häufig die „abgekürzte Form“ der Strukturformel, zum Beispiel



anstatt



b) *Nomenklatur*. Die außergewöhnlich große Zahl an Verbindungen der organischen Chemie macht es notwendig, daß nach Möglichkeit die Zusammensetzung und Struktur eines Stoffes aus dem *Namen* erkannt wird. So tragen zum

<sup>1)</sup> isos (griech.) bedeutet gleich, meros (griech.) der Teil.

Beispiel alle Verbindungen aus der Reihe der Alkane die Endung -an, die an die Stammsilbe angehängt wird. Im Gegensatz zu den höheren Verbindungen besitzen die ersten vier Glieder der Alkanreihe Trivialnamen: Methan, Äthan, Propan, Butan. Dagegen sind bei der Benennung der Kohlenwasserstoffe von fünf Kohlenstoffatomen ab die Stammsilben griechische und lateinische Zahlwörter, die die Zahl der Kohlenstoffatome angeben: Pentan, Hexan, Heptan, Octan usw.

Diese Nomenklatur (Benennung) genügt jedoch nicht zur Kennzeichnung der Vielzahl an isomeren Verbindungen.

Bereits 1892 wurden auf dem internationalen Nomenklaturkongreß die Grundlagen für die gegenwärtig noch gültige *Genfer rationelle Nomenklatur* geschaffen<sup>1)</sup>.

Die Nomenklatur besagt in bezug auf die Alkane folgendes:

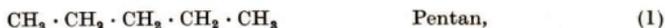
Die Bezeichnungen Butan, Pentan, Hexan, Heptan usw. bleiben den Verbindungen mit unverzweigter Kette vorbehalten.

Eine verzweigte Kette trägt als Grundnamen die Bezeichnung des längsten im Molekül enthaltenen unverzweigten Kohlenwasserstoffs; der Name der Substituenten [§ 2 (4)] wird vorangestellt, ihm geht die Ziffer des Kohlenstoffatoms voraus, an dem er ein Wasserstoffatom substituiert. Die Numerierung der Hauptkette beginnt an dem Ende, das einer Seitenkette am nächsten ist.

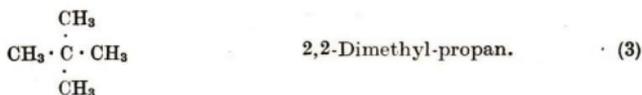
Als Seitenketten treten bei den Alkanen stets einwertige Kohlenwasserstoffreste (Radikale) auf ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$  usw.), die man als Alkyle bezeichnet. Man kann sie sich auch als Alkane vorstellen, denen ein Wasserstoffatom entzogen wurde. Die einzelnen Alkyle erhalten die Endung „-yl“ an die Stammsilbe (z. B. Methyl  $-\text{CH}_3$ , Äthyl  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ).

Die Bezeichnung eines verzweigten Kohlenwasserstoffs ergibt sich also wie folgt:

Man nennt zuerst die Nummer des Kohlenstoffatoms, von dem der Substituent (die Seitenkette) abzweigt, dann den Substituenten, also die Seitenkette und endlich den Grundkohlenwasserstoff. Gleiche Seitenketten können unter Angabe ihrer Anzahl zu einem Begriff zusammengefaßt werden (z. B. Dimethyl-, Trimethyl- usw.). Als Beispiel geben wir die Namen für die drei möglichen Isomeren des Pentans an:



(Die Seitenkette beginnt beim zweiten Kohlenstoffatom und besteht aus der Methylgruppe  $\text{CH}_3$ . Der längste im Molekül enthaltene unverzweigte Grenzkohlenwasserstoff ist das Butan.)



<sup>1)</sup> Wir werden im folgenden, bis auf wenige Ausnahmen (z. B. Namen der Farbstoffe), in denen die rationellen Benennungen zu besonders umfangreichen Wörtern führen, nur die Namengebung der rationellen Nomenklatur anwenden. In den Fällen, in denen außer diesen Namen noch Trivialnamen gebräuchlich sind (z. B. Acetylen als Trivialnamen für Äthin), setzen wir beim erstenmal den Trivialnamen in Klammern hinter den rationellen Namen.

(Die Seitenketten beginnen beide beim zweiten Kohlenstoffatom und bestehen aus Methylgruppen  $-\text{CH}_3$ . Der längste im Molekül enthaltene unverzweigte Grenzkohlenwasserstoff ist das Propan.)

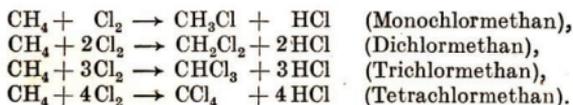
Gelegentlich finden wir auch noch ältere Bezeichnungen. Unverzweigte Kettenmoleküle werden als Normalverbindungen (*n*-Verbindungen), verzweigte als Isoverbindungen (*i*-Verbindungen) bezeichnet. In diesem Falle erhält die Verbindung ihren Namen nach der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül. Im Falle der Pentan-Isomeren wird Pentan als *n*-Pentan, das 2-Methylbutan dagegen als *i*-Pentan bezeichnet.

#### Zusammenfassung:

Unter Isomerie versteht man die Tatsache, daß Verbindungen mit gleicher Summenformel verschiedene Strukturen besitzen. Isomere Verbindungen haben verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften. Infolge der Isomerie gebraucht man in der organischen Chemie zur eindeutigen formelmäßigen Darstellung der Verbindungen meist die Strukturformeln. Die Verbindungen werden nach der Genfer rationalen Nomenklatur bezeichnet.

### § 4 Halogenderivate der Alkane

1. Allgemeines; Chlormethane. Unter bestimmten äußeren Bedingungen reagieren die Alkane mit Halogenen, wobei Wasserstoff gegen Halogen ausgetauscht wird. Dabei entsteht immer als Nebenprodukt der entsprechende Halogenwasserstoff. Die direkte Substitution, die nur mit Chlor und Brom, nicht mit Jod, ausgeführt werden kann, führt meist zu Gemengen von verschiedenen Halogenderivaten eines Kohlenwasserstoffs. So bildet zum Beispiel Methan mit Chlor unter Einfluß des Lichtes vier Derivate:



Das Monochlormethan wird in der chemischen Industrie zum Beispiel zur Herstellung von Methylcellulose benötigt. Die drei anderen Chlormethane sind Lösungsmittel. Von ihnen sind die beiden letztgenannten besonders wichtig.

Das Trichlormethan (*Chloroform*) ist eine wasserhelle Flüssigkeit (Dichte 1,4984 g/cm<sup>3</sup>), die bei +61,2° C siedet. Trichlormethan brennt nicht, löst sich in Wasser sehr wenig, ist aber ein sehr gutes Lösungsmittel für Harze und Fette. 1847 entdeckte der Edinburger Arzt Simpson die narkotisierende Wirkung des Trichlormethans; seit dieser Zeit wird es zur Narkose verwendet.

Industriell wird das Trichlormethan durch Einwirkung von Chlorkalk [10; §4(3)] auf Äthanol (Äthylalkohol) hergestellt. Chemisch besonders reines Trichlormethan zu Narkosezwecken wird in kleinen Mengen aus Chloral ( $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ ) unter Einwirkung von Alkalien erzeugt.

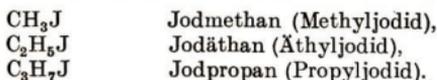
Das Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ), auch Tetrachlorkohlenstoff oder „Tetra“ genannt, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei +76° C siedet. Sie brennt nicht; ihre Dämpfe ersticken das Feuer. Tetrachlormethan ist in den Tetralöschern enthalten, wie sie sich zum Beispiel in den Kraftfahrzeugen befinden. Wir zeigen die feuerlöschende Wirkung in einem Versuch:

**Versuch 5:** In eine Eisenschale gießen wir einige cm<sup>3</sup> Benzin und entzünden es. Der Versuch, die Flamme mit Wasser zu löschen, mißlingt. Nun gießen wir aus einem Reagenzglas etwa 5 cm<sup>3</sup> Tetrachlormethan in die Flamme. Sie erlischt sofort<sup>1)</sup>.

Tetrachlormethan ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Lacke, und Wachse. Es hat gegenüber anderen (feuergefährlichen) Lösungsmitteln, wie Benzin oder Äthoxyäthan (Äther), den Vorteil, daß es nicht brennt. Es ist ein ausgezeichnetes Reinigungs- beziehungsweise Fleckenentfernungsmittel für Industrie (chemische Wäschereien) und Haushalt. Im Laboratorium wird es oft als Lösungsmittel für Jod, Brom und Fette angewandt.

## 2. Die Jodalkane.

a) *Monojodalkane (Alkyljodide)*. In den Jodalkanen ist ein Wasserstoffatom des entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffs durch Jod ersetzt, zum Beispiel



Diese Jodalkane sind für die Strukturuntersuchungen der Alkane wichtig. Läßt man auf ein Jodalkan metallisches Natrium einwirken, so entsteht Natriumjodid. Gleichzeitig vereinigen sich die Alkyle zu einem neuen, höhermolekularen Grenzkohlenwasserstoff (*Wurtzsche Synthese*), zum Beispiel



oder



Man kann also mit Hilfe der Wurtzschen Synthese Kohlenwasserstoffketten aufbauen.

b) Aus der Reihe der Jodalkane ist das *Trijodmethan*  $\text{CHJ}_3$ , in der Pharmazie auch *Jodoform* genannt, besonders wichtig. Es ist ein gelber, fester Stoff. In der Wundbehandlung wird es als Antiseptikum benutzt, weil es bei Berührung mit Wundsekreten Eiterungen von Wunden verhindert. Trijodmethan ist durch seinen charakteristischen Geruch und an der besonderen Form seiner Kristalle (sechseckige, strahlenförmige Sterne) zu erkennen.

## § 5 Alkene (Olefine)

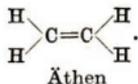
1. Die Doppelbindung. Von den homologen Reihen aliphatischer Kohlenwasserstoffe kennen wir die Reihe der Alkane mit dem allgemeinen Glied  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , wobei der kleinste Wert für die ganzen Zahlen  $n$  die 1 ist. Wir behandeln nun eine weitere homologe Reihe aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die

<sup>1)</sup> Der Versuch darf im geschlossenen Raum nicht mit zu großen Mengen durchgeführt werden, da sich beim Feuerlöschen mit „Tetra“ das giftige Phosgen bilden kann.

Reihe der Alkene. Sie werden auch *Olefine* (Ölbildner) genannt, weil ihre Halogen-derivate ölige Beschaffenheit haben. Das allgemeine Glied der Alkenreihe ist  $C_nH_{2n}$ , wobei die ganze Zahl  $n$  mindestens 2 sein muß. Die Alkene sind wasserstoffärmer als die Alkane. Durch Anlagerung von Wasserstoff (*Hydrierung*) werden die Alkene in Alkane übergeführt. Weil die Alkene Wasserstoff (und andere Elemente) aufnehmen, nennt man sie *ungesättigte Verbindungen*.

Aus dem besonderen Verhalten der Alkene, durch Hydrierung in Alkane überzugehen, folgt, daß auch in den Alkenen der Kohlenstoff vierwertig sein muß. Dann aber ist die Struktur der Alkene nur durch die Annahme einer *Doppelbindung* zwischen zwei Kohlenstoffatomen zu erklären.

Die Doppelbindung wird in der Strukturformel durch einen Doppelstrich gekennzeichnet, zum Beispiel

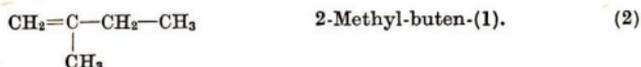


Wir müssen aber beachten, daß die bildliche Darstellung der Doppelbindung nur ein Modell ist, das bestimmte chemische Eigenschaften kennzeichnet.

Ebenso wie durch den „Valenzstrich“ in den Strukturbildern [§ 2], werden auch bei dem „Doppelstrich“ einer Doppelbindung nur bestimmte Zusammenhänge vereinfacht angedeutet.

Nach der Genfer Nomenklatur erhalten Kohlenwasserstoffe, die eine Doppelbindung im Molekül besitzen, die Endung „en“. Bei der Bildung des Namens geht man von der Stammsilbe des entsprechenden Alkans aus und hängt die Endung „en“ an. Die Verbindung  $C_2H_4$  heißt demnach Äthen, die Verbindung  $C_3H_6$  Propen usw.

Die Lage der Doppelbindung im Molekül wird durch die Nummer des Kohlenstoffatoms angegeben, von dem die Doppelbindung ausgeht. Diese Nummer wird in Klammern hinter den Namen gesetzt, zum Beispiel



Von den Alkenen leiten sich einwertige Radikale ab, die den Namen des Alkens mit der Endung „-yl“ erhalten, zum Beispiel



Für das Äthenyl-Radikal  $CH_2=CH-$  wird besonders in der Industrie häufig die ältere Bezeichnung *Vinyl* gebraucht.

Man könnte zunächst annehmen, daß die Doppelbindung ( $-C=C-$ ) die beiden benachbarten Kohlenstoffatome besonders fest aneinanderbindet. Durch Versuche wurde jedoch festgestellt, daß die Alkene durch die Doppelbindung besonders reaktionsfähig werden. Diese Tatsache wird verständlich, wenn wir uns erinnern, daß die Bindungskräfte eines Kohlenstoffatoms gerichtet sind, und zwar nach den Ecken eines Tetraeders, dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom bildet [§ 3(4)]. Eine Doppelbindung kann nur dann entstehen, wenn die Richtung einer Bindungskraft geändert wird. Man bezeichnet diese Änderung

als *Deformation der Bindung*. Wir veranschaulichen diese Deformation durch folgende stark schematisierte Skizze:

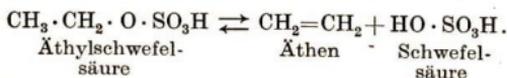
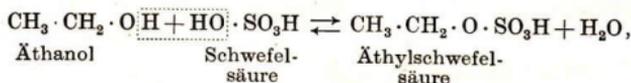


Die so entstehende Deformation der Bindung ruft im Molekül eine starke Spannung hervor. Ohne weiter auf die energetischen Verhältnisse bei Doppelbindungen einzugehen, erkennen wir bereits aus dieser Tatsache, daß die Doppelbindung in den Alkenen wenig stabil ist und leicht aufgerichtet werden kann. Dieses Verhalten ist die Ursache der großen Reaktionsfähigkeit der Alkene, die sich zum Beispiel mit einer Reihe von Elementen durch *Addition* verbinden.

Ein chemischer Vorgang wird als *Addition* bezeichnet, wenn aus zwei Ausgangsstoffen ein neuer Stoff gebildet wird, ohne daß dabei Nebenprodukte entstehen.

Bei den Alkenen ist die Addition mit einer „Aufrichtung“ der Doppelbindung verbunden.

**2. Äthen (Äthylen).** Das Äthen ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) ist ein farbloses Gas mit einem eigenartigen, etwas süßlichen Geruch. Es brennt mit leuchtender, schwach rußender Flamme. Äthen wird durch Erhitzen eines Gemischs von Äthanol und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Die dabei als Zwischenprodukt entstehende Äthylschwefelsäure zerfällt beim Erhitzen in Äthen und Schwefelsäure:



**Versuch 6:** In einen Rundkolben (1000 cm<sup>3</sup>) geben wir etwas trockenen Sand, gießen dann 30 cm<sup>3</sup> Äthanol dazu und lassen unter beständiger Kühlung mit fließendem Wasser vorsichtig (!) 90 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure zufließen. Dann verschließen wir den Kolben durch einen doppelt durchbohrten Stopfen, in dessen Bohrungen Tropftrichter und Gasableitungsrohr stecken (Abb. 6). Wir erwärmen den Kolben vorsichtig und fangen das entweichende Gas pneumatisch in

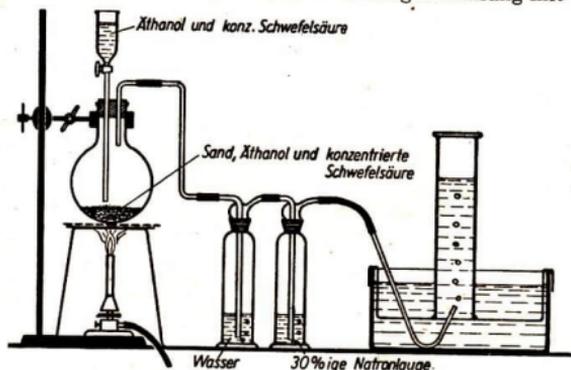
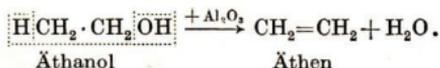


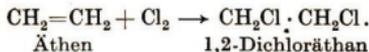
Abb. 6. Äthendarstellung aus Äthanol

mehreren Zylindern auf. Durch den Tropftrichter lassen wir langsam ein Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Äthanol und 30 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure zufließen; dadurch erreichen wir eine gleichmäßige Gasentwicklung. Das entwickelte Äthen ist hauptsächlich durch Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd verunreinigt. Zur Reinigung leiten wir das Gas durch zwei Waschflaschen, von denen die erste mit Wasser, die zweite mit starker (30%iger) Natronlauge gefüllt ist.

Industriell wird Äthen hergestellt, indem man Äthanoldämpfe über erhitztes Aluminiumoxyd als Katalysator leitet. Dabei wird aus dem Äthanol Wasser abgespalten:



Mit der ungesättigten Verbindung Äthen können Additionsreaktionen durchgeführt werden. Es verbindet sich mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators (Nickel) zu Äthan. Gasförmiges Chlor wird, im Gegensatz zum Äthan, schon im Dunkeln ohne Katalysatoren langsam addiert, flüssiges Chlor jedoch rasch. Es entsteht 1,2-Dichlor-äthan:



Mit Brom verbindet sich Äthen zu 1,2-Dibromäthan:

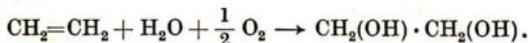


Wir zeigen diese Addition in einem Versuch:

**Versuch 7:** In einen mit Äthen gefüllten Zylinder geben wir etwas Bromwasser, verschließen ihn sofort und schütteln kräftig um, bis die braune Farbe des Broms verschwindet. Das Halogen wird durch die Addition an das Äthen gebunden.

Die für diesen Versuch charakteristische Entfärbung ist ein einfacher Nachweis für Mehrfachbindungen. Ebenso sind auch die Reaktionen zwischen ungesättigten Verbindungen und Oxydationsmitteln kennzeichnend für Mehrfachbindungen.

Schwach alkalische Kaliumpermanganatlösung zum Beispiel richtet die Doppelbindung im Äthen auf, wobei als erstes Oxydationsprodukt Äthandiol (Glykol) entsteht:



Den Nachweis der Doppelbindung durch Kaliumpermanganatlösung, die durch Zusatz von Natriumcarbonat schwach basisch reagiert, nennt man *Baeyersche Probe*<sup>1)</sup>; die schwach alkalische Lösung heißt *Baeyers Reagenz*. Wir führen die Baeyersche Probe in dem folgenden Versuch durch:

**Versuch 8:** Eine 10%ige Natriumcarbonatlösung wird mit etwas Kaliumpermanganatlösung gemischt. Einige cm<sup>3</sup> dieser violetten Lösung (Baeyers Reagenz) geben wir in einen mit Äthen gefüllten Zylinder (Versuch 6). Wir verschließen den Zylinder sofort mit einer Glasplatte und schütteln kräftig. Die violette Farbe verschwindet und braunes Mangan-4-oxydhydrat flockt aus.

<sup>1)</sup> Adolf von Baeyer (1835 bis 1917) war ein deutscher Hochschulprofessor, der sich in seinen Forschungen besonders mit Problemen der organischen Chemie befaßte.

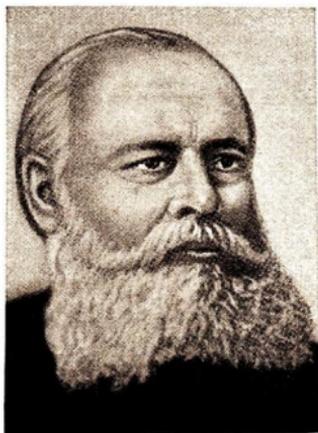


Abb. 7. W. W. Markownikow.

Mit Luft, und in noch stärkerem Maße mit Sauerstoff, bildet Äthen explosive Gemenge. In dem folgenden Versuch zeigen wir die Explosionsfähigkeit des Äthen-Sauerstoff-Gemisches.

**Versuch 9:** Wir füllen einen höchstens 100 cm<sup>3</sup> fassenden starkwandigen Glaszylinder zu drei Vierteln mit Sauerstoff und zu einem Viertel mit Äthen. Dann verschließen wir ihn mit einer (geschliffenen) Glasplatte und mischen die Gase durch mehrmaliges Drehen des Zylinders. Wir umwickeln ihn nun mit einem nassen Handtuch, ziehen die Glasplatte weg und entzünden sofort das Gas. Es erfolgt eine heftige Explosion. (Vorsicht! Der Versuch darf nur hinter einer Schutzscheibe und keinesfalls unter Beleuchtungskörpern durchgeführt werden!)

In der chemischen Industrie wird Äthen als Ausgangsstoff zur Herstellung verschiedener Produkte, wie 1, 2-Dichloräthan, 1, 2-Dibromäthan oder Äthan verwendet. Unter bestimmten Bedingungen vereinigen sich viele Äthenmoleküle zu großen (Makro-)Molekülen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>.

Die Vereinigung vieler Moleküle zu einem großen (Makro-)Molekül ohne Entstehung von Nebenprodukten bezeichnet man als Polymerisation.

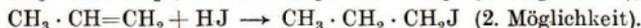
Bei der Polymerisation des Äthens wird die Doppelbindung aufgerichtet:



Es entstehen Verbindungen, die zu den Kunststoffen gehören; sie heißen Polythene. Die Polymerisation des Äthens zu viskosen Ölen, die als Schmieröle verwendet werden, gelingt verhältnismäßig leicht. Feste Polythene erhält man jedoch nur bei einem ungewöhnlich hohen Druck (1500 at). Diese als *Lupolen* oder *Alkathen* bezeichneten Kunststoffe sind wasserfest und widerstandsfähig gegen organische Lösungsmittel. Sie werden zu verschiedenen Zwecken verwendet, unter anderem auch als Isoliermaterial in der Elektrotechnik.

**3. Eigenschaften der Alkene.** Wir wissen, daß die Alkene eine homologe Reihe bilden [§ 5 (1)]. Daher sind die Reaktionen, die wir beim Äthen kennengelernt haben, für alle Glieder dieser Reihe charakteristisch. Das gilt besonders für das Polymerisations- und Additionsvermögen. Alle Alkene addieren Halogene, und zwar leichter als Wasserstoff, ferner Halogenwasserstoffe und andere Säuren (Schwefelsäure). Die Addition von Brom (Versuch 7) dient bei allen Alkenen zum Nachweis der Doppelbindung.

Wird Halogenwasserstoff an Alkene angelagert, so gibt es formal mehrere Möglichkeiten, wie wir an dem Beispiel der Anlagerung von Jodwasserstoff an Propen zeigen:



Der russische Chemiker Markownikow<sup>1)</sup> (Abb. 7) hat diese Reaktionen erforscht und dabei folgende Regel festgestellt:

Bei einer Addition von Säuren an ein Alken (mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen) lagert sich der Säurerest meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom an (Markownikow-Regel).

Die angeführte Reaktion verläuft also in der Hauptsache nach der ersten Möglichkeit (es entsteht 2-Jod-Propan). Die Alkene gleichen in einigen Eigenschaften den Alkanen. Die Siedepunkte der einander entsprechenden Verbindungen sind nur wenig verschieden, und zwar liegen die Siedepunkte der Alkene etwas niedriger als die der Alkane. Ebenso wie bei den Alkanen sind die niedrigsten Glieder der Alkenreihe Gase, vom Penten ( $C_5H_{10}$ ) ab sind die Alkene Flüssigkeiten, und die höheren Glieder vom Hexadecen ( $C_{16}H_{32}$ ) ab sind fest. Alle Alkene sind nahezu wasserunlöslich.

4. Äthenderivate. Das wichtigste Äthenderivat ist das Chloräthen ( $CH_2=CHCl$ ), das auch Vinylchlorid genannt wird. Es wird industriell aus Äthin (Acetylen) hergestellt [§ 6 (4)]. Chloräthen kann wie alle ungesättigten Verbindungen unter Aufrichtung der Doppelbindung bei geeigneten Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Katalysatoren) polymerisieren. Dabei entsteht die für die Kunststoffindustrie wichtige Verbindung *Polyvinylchlorid*. Es ist der Ausgangsstoff für *Igelit*, *Vinidur* und die *PeCe-Faser*. Diese Stoffe zeichnen sich durch große chemische Widerstandsfähigkeit aus.

Ein weiteres Äthenderivat ist das 1,1,2-Trichloräthen ( $CCl_2=CHCl$ ), auch Trichloräthylen oder „Tri“ genannt, eine leichtflüchtige, eigentümlich riechende Flüssigkeit, die als Fettlösungsmittel benutzt wird. Trichloräthen ist nicht brennbar.

#### Zusammenfassung:

Die Alkene bilden eine homologe Reihe mit der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$ . Sie enthalten eine Doppelbindung im Molekül und sind deshalb sehr reaktionsfähig. Halogene, Säuren und andere Stoffe werden addiert, wobei die Doppelbindung aufrichtet wird.

## § 6 Alkine (Acetylene)

1. Aufbau und Nomenklatur. Eine weitere homologe Reihe acyclischer Kohlenwasserstoffe wird von den Alkinen gebildet. Das allgemeine Glied dieser Reihe hat die Formel  $C_nH_{2n-2}$ ; wobei  $n$  eine ganze Zahl (mindestens 2) ist. Die Alkine sind noch wasserstoffärmer als die Alkene. Aus ähnlichen Überlegungen, wie wir sie bei den Alkenen für die Doppelbindung angestellt haben [§ 5 (1)], schließen wir bei den Alkinen auf eine Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Die Alkine sind deshalb sehr reaktionsfähige Verbindungen.

Nach der Genfer Nomenklatur benennt man die Alkine, indem man an die Stammsilben der Alkane die Endung „in“ anhängt. Hinter den Namen wird

<sup>1)</sup> W. W. Markownikow (1839 bis 1904) führte wichtige Untersuchungen über die Erdöle durch. Er stellte Regeln über den Verlauf bestimmter organisch-chemischer Reaktionen auf.

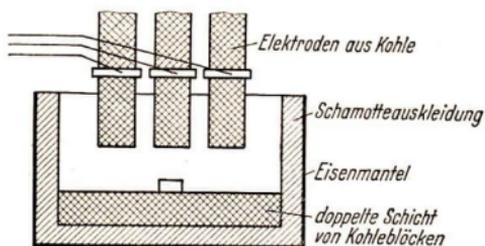


Abb. 8. Schema eines Dreiphasen-Carbidofens.

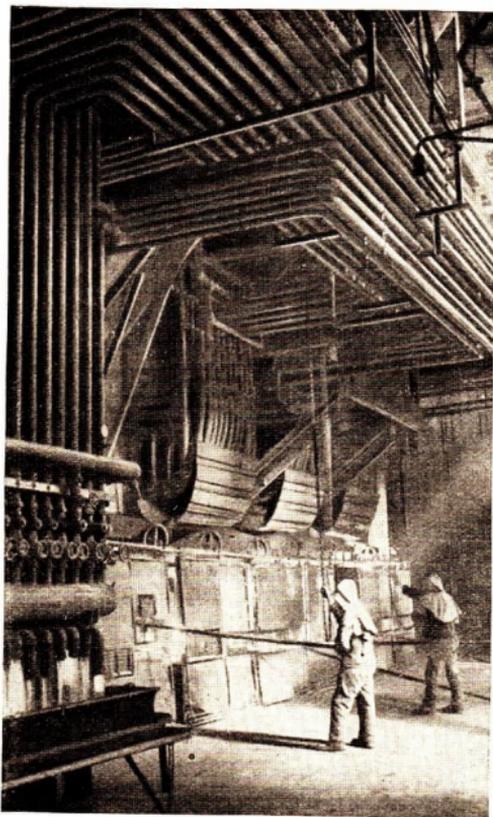
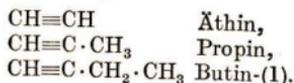


Abb. 9. Heribühne eines Carbidofens.  
Durch die Rohrleitungen fließt Kühlwasser, mit dem die obere Ofendecke gekühlt wird. (Diese ist in Abb. 8 nicht dargestellt worden.)

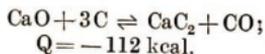
die Nummer des Kohlenstoffatoms in Klammern hinzugefügt, von dem die dreifache Bindung ausgeht, zum Beispiel:



Der wichtigste Vertreter der Alkine ist das Äthin ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ), auch *Acetylen* genannt.

## 2. Gewinnung von Äthin.

Das am häufigsten verwendete Ausgangsmaterial für die industrielle Gewinnung von Äthin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ist Calciumcarbid ( $\text{CaC}_2$ ). Diese Verbindung wird aus Calciumoxyd (Brantkalk) [9; § 22] und Koks oder Anthracit im Lichtbogenofen hergestellt.

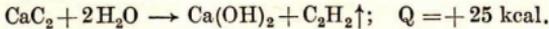


Für diesen endothermen Prozeß notwendige hohe Reaktionstemperatur entsteht dabei durch den elektrischen Lichtbogen und durch die Widerstandserhitzung im geschmolzenen Material.

Der Carbidofen besteht aus einem mit Schamotte ausgekleideten Eisenmantel. Der Boden ist mit Kohleblöcken ausgelegt, die den Gegenpol zu den drei stromführenden eingehängten Kohlelektroden bilden (Abb. 8). Der Ofen ist so konstruiert, daß in seiner Mitte ein örtlich begrenzter Schmelzherd entsteht, der die Ofenwände nicht gefährdet. Man baut gegenwärtig Dreiphasenöfen (Abb. 9 und 10) mit einer Leistung von 27 000 kW, die einen konti-

nuerlichen Betrieb gestatten. (Für die Herstellung von 1 kg Calciumcarbid, aus dem etwa 300 l Äthin entwickelt werden, benötigt man rund 3 kWh.)

Wirkt Wasser auf Calciumcarbid ein, so entweicht Äthin ( $C_2H_2$ ):



Da das industriell hergestellte Calciumcarbid durch Kohlenstoff (graue Farbe des Carbids), Calciumsulfid und Calciumphosphid verunreinigt ist, treten im Äthin Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff auf (kenntlich am Geruch).

Wir entwickeln in einem Versuch Äthin aus Calciumcarbid und Wasser.

**Versuch 10:** Einen Kolben (500 cm<sup>3</sup>) füllen wir etwa 1 cm hoch mit stückigem Calciumcarbid und verschließen ihn mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen Bohrungen ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr führen. Zur Reinigung des Äthins von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff verbinden wir das Gasableitungsrohr durch einen Gummischlauch mit zwei hintereinandergeschalteten Waschflaschen. Die erste Waschflasche enthält verdünnte Natronlauge, die zweite verdünnte Schwefelsäure und Kaliumdichromatlösung. Den Tropftrichter füllen wir mit 25%iger Kochsalzlösung, die wir so zufließen lassen, daß ein gleichmäßiger Gasstrom entsteht. Nach negativem Ausfall der Knallgasprobe (Vorsicht!) füllen wir mehrere Standzylinder pneumatisch mit Äthin. Da Äthin wasserlöslich ist, fangen wir das Gas über einer gesättigten Kochsalzlösung auf, in der es sich nicht löst (Abb. 11).

Industriell wird Äthin aus Calciumcarbid nach zwei Verfahren hergestellt. Bei dem einen Verfahren wird mit Wasserüberschuß gearbeitet (*Naßgasverfahren*), bei dem anderen gibt man nur so viel Wasser zu, wie gerade zur Äthinentwicklung benötigt wird (*Trockenverfahren*). Das beim Trockenverfahren stehende Calciumhydroxyd wird als Düngemittel und als Löschkalk für Mörtel verwendet.

Gegenwärtig wird die Äthinergewinnung aus Hydrierungsabgasen, Erdgas oder Methan nach dem Oppauer Verfahren [§ 3 (2e)] immer wichtiger.

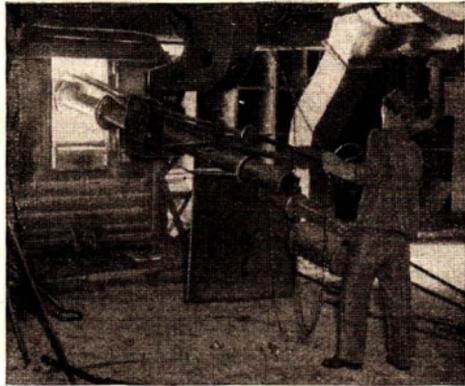


Abb. 10. Ausschweißen eines Carbidofens zum Abtich.

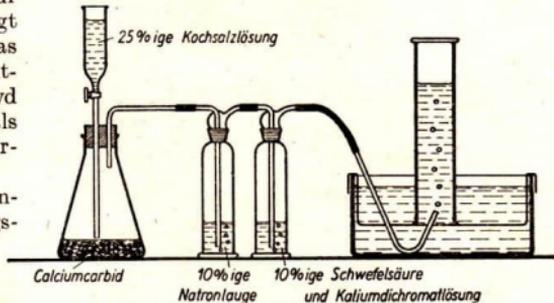


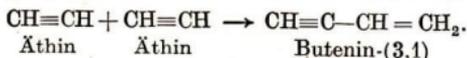
Abb. 11. Äthingewinnung aus Calciumcarbid.

**3. Eigenschaften des Äthins.** Äthin ist ein farbloses Gas, das in reinem Zustand ätherisch riecht. Es besitzt narkotisierende Wirkung und wird in reiner Form als *Narcylen* zur Narkose verwendet. Äthin ist merklich in Wasser und sehr gut in Propanon (Aceton) löslich. Es brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Bei gewöhnlichem Druck ist Äthin beständig; es zerfällt aber bereits bei einem Überdruck von einer Atmosphäre. Für den Transport löst man Äthin in Propanon, das von Holzkohle und Kieselgur aufgesaugt wird. Bei diesen Bedingungen ist es möglich, das Gas unter 12 at in Stahlflaschen zu pressen (*Dissousgas*).

Äthin-Luft-Gemische sind hochexplosiv, wie folgender Versuch zeigt.

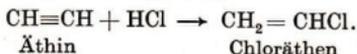
**Versuch 11:** Anordnung und Durchführung analog Versuch 9, jedoch dürfen höchstens 40 cm<sup>3</sup> Äthin und 100 cm<sup>3</sup> Luft gemengt werden. (Der Versuch darf keinesfalls mit reinem Sauerstoff durchgeführt werden. Große Explosionswirkung!)

Auch Äthin polymerisiert. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen treten zwei, drei und mehr Moleküle Äthin zu neuen Verbindungen zusammen. So entsteht zum Beispiel aus zwei Molekülen Äthin Butenin-(3,1) (Vinylacetylen), ein wichtiges Ausgangsmaterial für kautschukähnliche Stoffe:



**4. Additionsvermögen von Äthin.** Infolge der Dreifachbindung ist Äthin besonders reaktionsfähig und besitzt ein großes Additionsvermögen, hauptsächlich für Halogene und Säuren. Dabei entstehen bei stöchiometrisch genauen Mengen Stoffe mit einer Doppelbindung, die wichtige Zwischenprodukte für die Kunststoffindustrie sind.

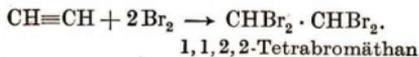
Die Forschungen auf dem Gebiet der Äthinverbindungen haben große Bedeutung für die Herstellung von Kunststoffen. Man bezeichnet diesen Zweig der organischen Chemie als „*Acetylenchemie*“. So wird aus Äthin und Chlorwasserstoff Chloräthen (Vinylchlorid) gebildet, einer der wichtigsten Ausgangsstoffe für Kunststoffsynthesen [§ 5 (4)]:



Besondere Verdienste auf dem Gebiet der Acetylenchemie hat der deutsche Chemiker Reppe, dessen Forschungen die modernen Kunststoffsynthesen wesentlich beeinflußt haben.

Ebenso wie beim Äthen (Versuch 7) können wir beim Äthin Brom addieren:

**Versuch 12:** Bromaddition analog Versuch 7. Brom ergibt mit Äthin 1,1,2,2-Tetrabromäthan:



Wir prüfen nun Äthin mit Baeyers Reagenz:

**Versuch 13:** Umsetzung mit Baeyers Reagenz (analog Versuch 8).

Es entsteht Mangan-4-oxydhydrat.

Aus den Versuchen 12 und 13 erkennen wir, daß Äthin eine Mehrfachbindung besitzt.

5. Die industrielle Verwendung des Äthins. Äthin wird in der chemischen Großindustrie vielseitig verwendet. Es besitzt große Bedeutung als Ausgangsmaterial für viele Halb- und Fertigfabrikate, wie Säuren, Alkanole (Alkohole), Arzneimittel, Farbstoffe, Textilfasern, Lösungsmittel, synthetischen Kautschuk (Abb. 12) und für andere hochpolymere Kunststoffe.

Ebenfalls wichtig ist die Verwendung von Äthin beim *Autogenschweißen*. Verbrennt man Äthin mit Sauerstoff in Spezialbrennern, so erreicht man Temperaturen bis 3000° C.

Äthin wird gelegentlich noch zu Beleuchtungszwecken benutzt, da es bei Verwendung besonderer Brenner mit helleuchtender, nichtrußender Flamme brennt.

#### Zusammenfassung:

Äthin ist ein farbloses Gas, das mit leuchtender Flamme brennt. Es wird hauptsächlich aus Calciumcarbid und Wasser hergestellt. Im Äthin sind die beiden Kohlenstoffatome untereinander dreifach gebunden ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ). Es ist daher stark ungesättigt, sehr reaktionsfähig und besitzt ein großes Additionsvermögen. In der Industrie wird Äthin in erster Linie als Syntheserohstoff verwendet. Man gebraucht es ferner zum autogenen Schweißen und zu Beleuchtungszwecken.

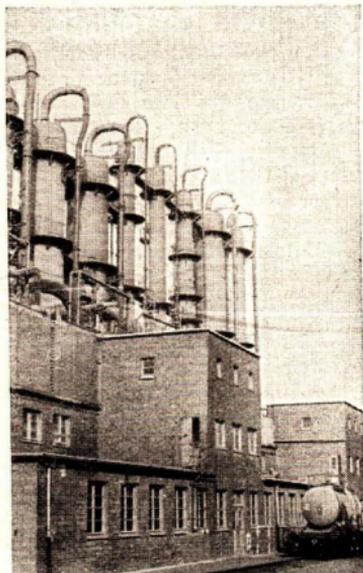


Abb. 12. Destillationsanlage im Produktionsgang der Herstellung von künstlichem Kautschuk in den volkseigenen Buna-Werken.

## § 7 Erdöl

1. Zusammensetzung. Die in der Natur vorkommenden Kohlenwasserstoffe werden unter dem Namen *Bitumen* zusammengefaßt. Das Bitumen kann gasförmig, flüssig oder fest sein; nach seinem Aggregatzustand wird es *Erdgas* (gasförmig), *Erdöl* (flüssig) und *Asphalt* oder *Erdwachs* (fest) genannt. Erdöl ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe. Meist sind Alkane die Hauptbestandteile, daneben treten in bestimmten Erdölen in großen Mengen gesättigte cyclische Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{C}_2\text{H}_{2n}$ , sogenannte *Naphthene*, auf. Sie werden auch als *Cycloalkane* bezeichnet und stehen in bezug auf ihre Eigenschaften zwischen den Alkanen und den aromatischen Verbindungen. Die letzteren (Benzol und Benzolderivate) werden im Erdöl meist nur in sehr kleinen Mengen gefunden. Angaben über die Zusammensetzung des Erdöls an einem bestimmten Fundort besitzen nur geringen Wert, da auch am gleichen Fundort die Zusammensetzung stark schwankt. Allen Erdölen ist der niedrige Gehalt an Alkenen gemeinsam.

**2. Erdölvorkommen.** Die größten Vorkommen an Erdöl des sozialistischen Lagers liegen in der Sowjetunion, in Rumänien und in der Volksrepublik China, die des kapitalistischen Lagers in den USA, in Venezuela, Mexiko, im Irak, in Saudi-Arabien, Iran und Indonesien. Das wichtigste Erdölvorkommen der Sowjetunion liegt im Gebiet von Baku. Weitere Reviere befinden sich im Wolga-Ural-Bezirk („zweites Baku“), bei Grosny, Maikop, im Westen der Ukrainischen SSR, auf Sachalin und Kamtschatka. Wichtig sind auch die südosteuropäischen Vorkommen in Rumänien und Ungarn. Die weniger ergiebigen Vorkommen in Deutschland befinden sich im Norddeutschen Tiefland (Emsland-, Hannoversches, Hamburger und Holsteinisches Revier), hinzu kommen noch die von Bruchsal-Weingarten (Baden). Erwähnt seien auch noch das kleine französische Revier bei Pechelbronn (Elsaß) sowie die österreichischen Lager bei Zistersdorf in der Nähe von Wien.

**3. Die Entstehung des Erdöls.** Über die Entstehung des Erdöls gibt es verschiedene Theorien.

Nach den Forschungen der deutschen Geologen Karl Engler (1842 bis 1925) und Hans von Höfer (1843 bis 1924) ist das Erdöl aus Faulschlamm (Sapropél)<sup>1)</sup> oder anderen organischen Stoffen entstanden. Durch Einwirkung anaerober Bakterien sowie unter dem Einfluß höherer Temperaturen und Drucke entstanden aus den tierischen oder pflanzlichen Fetten Kohlenwasserstoffe. Engler führte zum Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie Versuche aus. So erhitzte er zum Beispiel Fischtran längere Zeit unter Druck und erhielt dabei ein Produkt, das stark dem Erdöl ähnelte. Die Theorie von Engler und Höfer wird auch dadurch gestützt, daß man im Erdöl zuckerähnliche Stoffe vorfand, ferner Abkömmlinge des Pflanzenfarbstoffes Chlorophyll und solche des Häms, der Grundverbindung des roten Blutfarbstoffes.

Nach Engler und Höfer durchlief die Ölbildung folgende Stufen:

- Pflanzen- und Tierreste
- Faulschlamm (Sapropél)
- Urbitumen
- Erdöl (und Erdgas).

**4. Erdölproduktion.** Durch die ständig wachsende Verwendung bestimmter

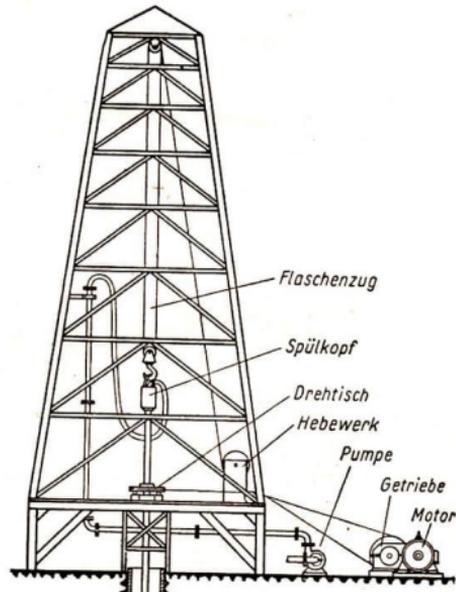


Abb. 13. Schema eines Rotary-Bohrturms.

<sup>1)</sup> Sapropél (griechisch *saprós* – faulend, *pelós* – Schlamm) oder Faulschlamm ist die Anhäufung abgestorbener Kleinlebewesen (Wassertiere und -pflanzen) auf dem Grunde stehender Gewässer. Diese Massen sind fett- und eiweißreich und zersetzen sich unter Luftabschluß.

Destillationsprodukte des Erdöls als Antriebsmittel für Diesel- und Ottomotoren stieg die Erdölförderung der Welt stark an. 1870 betrug die Weltförderung eine Million Tonnen, 1900 bereits 21 Millionen Tonnen. 1929 war sie auf 210 Millionen Tonnen gestiegen. Allein in der UdSSR stieg die Produktion zwischen 1913 und 1955 von 9 Millionen auf 71 Millionen Tonnen. Hinsichtlich der Erdölvorräte nimmt die UdSSR eine bedeutende Stellung unter den Ländern der Erde ein. Im Vergleich zur Weltproduktion ist die deutsche Erdölförderung, die 1955 rund 3 Millionen Tonnen betrug, gering. Sie deckt den deutschen Bedarf an Treibstoffen nur zu einem geringen Teil. Der größte Teil des Bedarfs wird daher durch Treibstoffe gedeckt, die nach verschiedenen Verfahren aus Kohlen gewonnen werden [§ 9].

**5. Erdölgewinnung.** Mit besonderen geophysikalischen Methoden wird vor Beginn der Bohrung die mögliche Lage des Erdöls ermittelt. So werden zum Beispiel durch Sprengungen Erschütterungswellen in der Erdrinde erzeugt, wobei aus Besonderheiten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf Erdöllager geschlossen werden kann.

Ist die ungefähre Lage des Erdöls bestimmt, dann beginnen die Bohrungen. 20 bis 45 m hohe Bohrtürme (Abb. 13 und 14), meist aus Stahl, tragen die Bohrausrüstung. Am häufigsten wird nach dem *Rotary-Bohrverfahren* gebohrt. Ein

rotierendes Rohrgestänge mit der Bohrvorrichtung am unteren Ende arbeitet sich in den Boden ein. Der anfallende Bohrschutt wird durch Druckwasser aus den Stahlrohren herausgespült.

In der UdSSR sind neue Verfahren zur Gewinnung von Erdöl entwickelt worden. Beim Bohrverfahren nach der Methode des sowjetischen Ingenieurs Kapeljuschnikow treibt eine Wasserturbine am unteren Ende des feststehenden Rohrgestänges den Bohrer an. Das Druckwasser strömt nach Verlassen der Turbine außerhalb des Rohrgestänges nach oben und entfernt gleichzeitig den Bohrschutt.

Die Bohrlöcher werden mit Eisenrohren ausgekleidet, deren Durchmesser mit wachsender Tiefe abnehmen. Die Bohrungen erreichen zum Teil eine Tiefe über 1000 m. Tiefer als 1500 m wird aber wegen der hohen Kosten selten gebohrt; die tiefste Bohrung erreichte etwa 6 km.

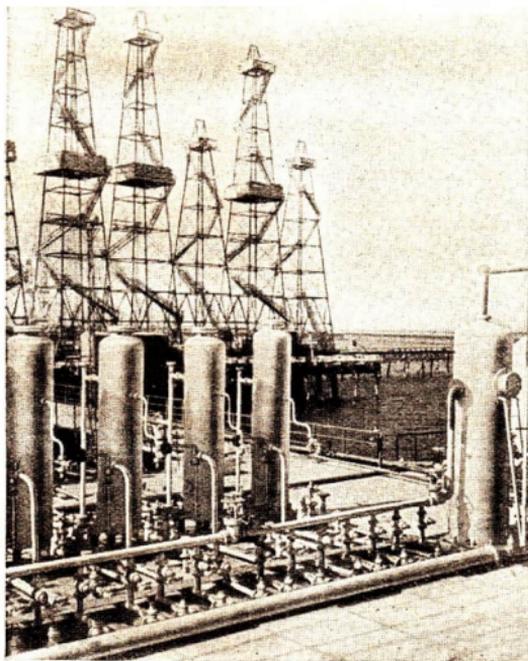


Abb. 14. Bohrtürme im Kaspischen Meer. In den Anlagen im Vordergrund des Bildes wird das Erdöl vordestilliert.

Zuweilen steht das Öllager unter einem hohen Gasdruck; beim Anbohren wird in diesen Fällen das Öl in einem mächtigen Strahl als „Ölspringer“ herausgedrückt, meist zusammen mit Salzwasser und Erdgas. In anderen Fällen muß das Öl nach oben gepumpt werden.

Eine einzelne Bohrung erfaßt das Öl in einem Umkreis von 10 bis 300 m, je nachdem, ob es sich um ein hochviskoses (zähflüssiges) oder wenigviskoses (dünnflüssiges) Öl handelt. Die Lebensdauer der einzelnen Sonden (Bohrungen) ist sehr unterschiedlich. Die Ergiebigkeit einer stark eruptiven Quelle läßt nach hohen Anfangsmengen meist rasch nach; die Quelle ist manchmal bereits nach Monaten erschöpft. Quellen mit geringer, aber gleichmäßiger Ergiebigkeit, liefern bis zu 15 Jahre lang Öl. Der Transport des Rohöls vom Gewinnungsort, dem Ölfeld, zur Raffinerie oder zum Seehafen erfolgt meist durch kilometerlange eiserne Rohrleitungen (Baku–Batum 900 km).

Die Rohöle besitzen eine Dichte von 0,8 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup>. Sie sehen grünbraun bis schwarz aus und sind zäh- oder dünnflüssig.

**6. Die Aufarbeitung des Erdöls.** Die einzelnen Bestandteile des Erdöls, die Kohlenwasserstoffe, unterscheiden sich physikalisch vor allem durch verschiedene Siedepunkte. Diese Tatsache nutzt man zur Trennung der Bestandteile durch fraktionierte Destillation aus, bei der die Destillate bestimmter Temperaturbereiche getrennt aufgefangen werden.

Am leichtesten flüchtig sind die gasförmigen Alkane (Methan, Äthan, Propan, Butan). Zur Vermeidung von Gasverlusten während des Öltransports werden sie unmittelbar auf dem Bohrfeld abgetrennt. Man verwendet sie entweder zur Energieerzeugung für den Bohrbetrieb oder als chemische Rohstoffe.

Die weitere Destillation des Erdöls wurde früher in Destillationsblasen durchgeführt, in denen das Rohöl nach und nach immer höher erhitzt wurde. Die innerhalb bestimmter Temperaturbereiche gebildeten Dämpfe wurden kondensiert und durch wiederholte Destillation weiter zerlegt. Gegenwärtig wendet man die *Röhrendestillation* an.

Das Erdöl durchfließt dabei in einem *Röhrenofen* (Abb. 15) ein System von Eisenröhren, die durch Flammgase im Gegenstrom erhitzt werden. Das unter 30 at

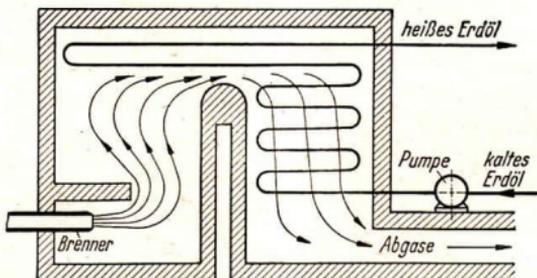


Abb. 15. Schematische Darstellung eines Röhrenofens.

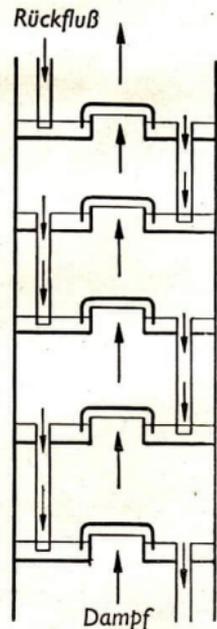


Abb. 16. Schematische Darstellung der Glockenböden eines Fraktionierturms.

Druck stehende und auf etwa  $300^{\circ}\text{C}$  aufgeheizte Öl wird in einem *Fraktionierturm* auf normalen Druck entspannt. Dieser Fraktionierturm ist ein senkrecht stehendes zylindrisches Rohr, dessen Inneres durch zahlreiche waagerechte Böden, meist „Glockenböden“ (Abb. 16), unterteilt ist. Dadurch durchströmt der aufsteigende Dampf öfters den nach unten fließenden Rücklauf. Bereits nach kurzer Zeit enthält jeder Boden eine bestimmte Fraktion; die leichter flüchtigen Anteile (niedriger Siedepunkt) sammeln sich am oberen und die schwerflüchtigen (hoher Siedepunkt) am unteren Ende des Turmes. Jede Fraktion kann einzeln abgezogen werden (Abb. 17).

Der Rückstand von der ersten Destillation wird nochmals erhitzt und unter möglichst hohem Vakuum<sup>1)</sup> weiter zerlegt. Als fester Rückstand bleibt dann *Erdölpech* (*Petroleumpech*, *Kunstasphalt*) zurück.

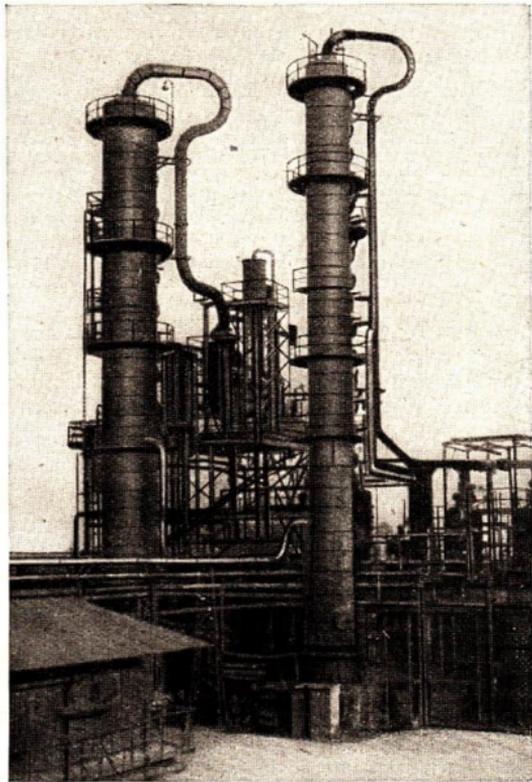


Abb. 17. Destillationsanlage für Rohöl.

### 7. Die Destillationsprodukte.

Unter den Destillationsprodukten unterscheidet man a) die Benzinfraktion und b) die höhersiedenden Fraktionen.

a) *Benzinfraktion*: Die niedrigsiedenden Anteile (bis zu einem Siedepunkt von  $150^{\circ}\text{C}$ ) enthalten in der Hauptsache die Alkane Pentan bis Nonan ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$  bis  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ), das *Benzin*. Zu dieser Benzinfraktion gehören folgende Kohlenwasserstoffgemische:

1. *Petroläther* (Siedepunkt  $40$  bis  $70^{\circ}\text{C}$ ). Er wird als Lösungsmittel für Fette, Harze und Kautschuk verwendet.

<sup>1)</sup> Wir wissen, daß der Siedepunkt eines Stoffes um so tiefer liegt, je niedriger der Druck ist. Für viele organische Verbindungen, die temperaturempfindlich sind, ist deshalb die Vakuumdestillation die einzige Möglichkeit, eine Destillation ohne chemische Zersetzung durchzuführen.

2. *Leichtbenzin* (Siedepunkt 60 bis 110°C). Es wird hauptsächlich als Kraftstoff für Ottomotoren gebraucht, ferner zur Heizung, Beleuchtung und als Lösungsmittel für Fette (Knochenextraktion, chemische Wäschereien).

Wir erkennen die Löslichkeit der Fette in Benzin mittels eines Versuches:

**Versuch 14:** Eine Messerspitze festes Fett wird in einem Reagenzglas mit Benzin geschüttelt. Das Fett löst sich. Ein Tropfen dieser Lösung hinterläßt auf Papier nach dem Verdunsten des Benzins einen Fettfleck, den wir wieder mit Benzin entfernen. Ebenso können wir mit Benzin Fettflecke aus Textilien entfernen. (Vorsicht beim Arbeiten mit Benzin! Benzin ist feuergefährlich und Benzindampf-Luft-Gemische sind explosibel!).

**Versuch 15:** Wir nähern eine kleine Flamme (z. B. einen brennenden Holzspan) einer Schale, in der sich etwas Benzin befindet. Bereits 1 bis 2 cm von der Flamme entfernt entzündet sich das Benzin. Wir gießen Wasser auf die Flamme: Das Benzin brennt weiter.

Aus dem Versuch erkennen wir: Benzin ist nicht in Wasser löslich. Es ist spezifisch leichter als Wasser und breitet sich daher — auch brennend — auf dem Wasser aus. Brände von Benzin, Petroleum und ähnlichen Stoffen dürfen nicht mit Wasser bekämpft werden. Man benutzt Tetra- oder Trockenlöscher (Versuch 5).

3. *Schwerbenzin, Lackbenzin, Ligroin*. Die Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte zwischen 100 bis 180°C liegen, werden vor allem als Motorentreibstoff, ferner als Lösungsmittel, zur Beleuchtung und zur Lackherstellung verwendet. Früher benutzte man als Treibstoff vorzugsweise Benzine mit einem Maximalsiedepunkt von etwa 150°C, gegenwärtig verwendet man Benzine, deren höchst-siedender Bestandteil einen Siedepunkt von 200°C besitzt. Die höhersiedenden, wasserstoffärmeren Anteile des Benzins sind bei höherer Kompression besonders „klopfest“.

Unter „Klopfen“ des Motors versteht man die vorzeitige, unregelmäßige Entzündung des Benzin-Luft-Gemisches durch die Kompressionswärme. Da Vergasermotoren mit höherer Kompression eine bessere Energieausbeute liefern, werden immer höhere Ansprüche an die Klopfestigkeit der Motorenbenzine gestellt.

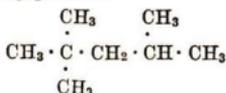
Wertmaßstab für die Klopfestigkeit eines Benzins ist seine „Oktanzahl“. Die Zahl besagt, daß die Klopfestigkeit des Benzins der Klopfestigkeit eines Isooctan<sup>1)</sup>-Heptan-Gemisches entspricht, dessen Volumenprozentatz an Isooctan gleich der Octanzahl des Benzins ist. Ein Treibstoff mit der Octanzahl 90 weist also dieselbe Klopfestigkeit auf, wie ein Gemisch von 90 Volumenprozenten Isooctan und 10 Volumenprozenten Heptan.

Die Klopfestigkeit der Benzine wird durch Zugabe von Methanol, Äthanol, Benzol und anderen Stoffen wesentlich erhöht. Die beste Antiklopf-Wirkung erzielen bestimmte metallorganische Verbindungen, wie zum Beispiel das giftige Bleitetraäthyl  $Pb(C_2H_5)_4$ .

b) Bei den höhersiedenden Fraktionen unterscheidet man:

1. *Brennpetroleum* (Siedepunkt 150 bis 300°C). Es wird als Motorenkraftstoff und zu Beleuchtungszwecken verwendet. Sorgfältig gereinigtes Leuchtpetroleum darf keine niedrigsiedenden Anteile enthalten.

<sup>1)</sup> Isooctan ist 2,2,4-Trimethylpentan:



**Versuch 16:** Wir gießen etwas reines Petroleum in eine flache Eisenschale. Mit einer kleinen Flamme, die wir durch Anschließen eines Lötrohrs an einen Gasschlauch erhalten, berühren wir für einen Augenblick die Oberfläche des Petroleum. Das Petroleum brennt nicht. (Schale und Petroleum müssen hinreichend kalt sein, da sich bei etwa 40°C entzündliche Dämpfe bilden!)

2. *Gasöl* (Siedepunkt 300 bis 350°C). Gasöl wird als Treibstoff für Dieselmotoren (*Dieselloil*), als Heizöl für Schiffsdampfkessel und zur Erzeugung von Ölgas, das heißt von Gasen aus verdampftem Öl verwendet.

Die Fraktionen mit einem höheren Siedepunkt als 350°C dienen als hitzebeständige, chemisch sehr widerstandsfähige Mineralöle zum Schmieren von Maschinenteilen. Je nach der Viscosität unterscheidet man die dünnflüssigen *Spindelöle* (z. B. Nähmaschinenöle), die höherviscosen gewöhnlichen *Maschinenöle* (Transmissionsöle) und die bei gewöhnlicher Temperatur sehr zähflüssigen *Zylinderöle*. Weitere Anwendung finden diese Öle als Transformatoren- und Schalteröle und gelegentlich auch als Heizöl. *Vaseline* ist ein salbenartiges Gemisch von öligen und festen Alkanen. Es wird aus halbfesten Erdölrückständen ohne Destillation durch Entfärbung und Filtration hergestellt. In der Industrie gebraucht man dieses Produkt als Schmiermittel, es muß mittels Schmierbüchsen („Staufferbüchsen“) in die Maschinenlager gepreßt werden. In den Apotheken wird gereinigte Vaseline als Salbengrundlage verwendet.

8. **Erdwachs (Ozokerit).** Erdwachs ist ein Gemisch von hochmolekularen, stark verzweigten Alkanen ( $C_{30}H_{62}$  bis  $C_{50}H_{102}$ ). Das *Rohwachs* ist eine meist harte, braun bis braunschwarz gefärbte Masse, die zwischen 55 und 85°C schmilzt. Die wichtigsten Fundstätten liegen in der Sowjetunion, wo Ozokerit bergmännisch abgebaut wird. Weitere Ozokeritlager befinden sich im Iran und in den USA; in Deutschland werden kleine Mengen bei Halle/Saale gefunden.

Das Rohprodukt wird durch Schmelzen über heißem Wasser von der Gangart befreit. Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure erhält man ein weißes bis gelbliches Erdwachs, das *Ceresin*. Es dient, da es fest auf Holz haftet, als Zusatzmittel zum „Bohnerwachs“, ferner zur Herstellung von Kerzen und Schuhcreme. Es wird auch zum *Verschneiden*<sup>1)</sup> des teuren Bienenwachses benutzt.

9. **Asphalt.** Asphalt ist im wesentlichen ein Gemenge von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Der natürliche Asphalt, auch Erdpech oder Bergpech genannt, findet sich in großen Lagern in den USA, auf Trinidad und Kuba, in Venezuela und in Albanien. Der 60 ha große und 60 m tiefe Asphaltsee auf Trinidad enthält eine feste, langsam fließende Masse, die aus über 40% Bitumen, ferner emulgiertem Wasser und Asche besteht. Als Asphaltstein bezeichnet man einen bituminösen Kalkstein, der 10 bis 20% Asphalt enthält; er kommt in Deutschland (bei Hannover), in der Schweiz und Italien (auf Sizilien) vor. Er wird gepulvert zum Straßenbau verwendet.

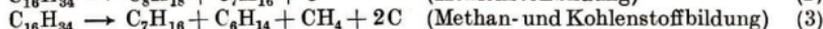
Asphalt verwendet man zum Isolieren feuchter Grundmauern, als Rostschutzmittel, als Lackrohstoff, zur Auskleidung von Säuretürmen und anderen großen Reaktionsräumen in der chemischen Industrie. Vermischt mit Kies, Sand, Asphaltstein und feinem Schotter verwendet man Asphalt zum Straßen-

<sup>1)</sup> Unter Verschneiden eines hochwertigen Stoffes versteht man die Zumischung einer geringeren Qualität (Sorte), um eine größere Menge zu gewinnen, die zu dem beabsichtigten Verwendungszweck qualitativ ausreichend ist.

bau. Asphalt wird mit den Beimengungen erhitzt und in Form eines dicken Breis aufgegossen (*Gußasphalt*), heiß eingewalzt (*Walzasphalt*) oder auf einer trockenen Betonunterlage warm festgestampft (*Stampfasphalt*). *Kunstasphalte* sind Rückstände der Erdölaufarbeitung; sie sind den Naturprodukten ähnlich.

**10. Crackdestillation.** Die Benzinausbeute bei der Destillation des Erdöls deckt nicht annähernd den gewaltigen Benzinbedarf der modernen Wirtschaft. Dagegen entstehen bei der Aufarbeitung des Erdöls höhersiedende Kohlenwasserstoffe, die als Schmieröl ungeeignet sind und auch anderweitig nicht restlos verwertet werden können. Durch Versuche stellte man fest, daß bei hohen Temperaturen und bei geeigneten Drücken diese höhersiedenden Kohlenwasserstoffe in niedrigersiedende, also auch Benzine, zerfallen. Dabei werden die langen Molekülketten in kleinere Moleküle „aufgesprengt“; man nennt deshalb den Vorgang „*Crackvorgang*“ (to crack [engl.] bedeutet sprengen, zerbrechen).

Bei der industriellen Durchführung der Crackdestillation werden die Öle unter einem Druck bis zu 70 at auf 450°C erhitzt und plötzlich entspannt. Dabei entsteht auf Grund der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten ein uneinheitliches Endprodukt, selbst dann, wenn die Crackung mittels Katalysatoren (z. B. Aluminiumchlorid) gelenkt wird. Neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen von der erwünschten Molekülgröße entstehen immer ungesättigte (Alkene) und cyclische Verbindungen, gasförmige Alkane (hauptsächlich Methan) und Kohlenstoff. Für die Spaltung des Hexadecans ergeben sich zum Beispiel folgende Reaktionsmöglichkeiten:



Dabei zeigen die Gleichungen (1) bis (3) nur drei von der großen Zahl der Möglichkeiten. Sämtliche Prozesse verlaufen gleichzeitig. Beim Crackprozeß sind also Ölverluste durch Gas- und Kohlenstoffbildung unvermeidlich.

Diese Nachteile des Crackprozesses werden bei der Druckhydrierung der Schweröle, die später besprochen wird [§ 9 (5)], weitgehend vermieden.

#### Zusammenfassung:

Erdöl ist ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe (Alkane, Naphthene, wenig Alkene und aromatische Verbindungen).

Das Rohöl wird in Ölraffinerien destilliert und in Benzin, Brennpetroleum, Heizöl, Dieselöl, Schmieröl und Pech zerlegt. Im Interesse einer erhöhten Benzinausbeute werden höhersiedende Ölfractionen durch Hitzespaltung (Crackdestillation) zerlegt.

### § 8 Entstehung und Zusammensetzung der Kohle

**1. Die Entstehung der Kohle.** Die Erdgeschichte weist zwei Hauptperioden auf, in denen die Kohlen entstanden sind, im Karbon (vor etwa 310 bis 240 Millionen Jahren) und im Tertiär (vor etwa 60 bis 0,6 Millionen Jahren). Aus der üppigen Vegetation dieser Formationen wurden die heutigen Kohlenlager gebildet, im Karbon aus dem „*Steinkohlenwald*“<sup>1)</sup> mit seinen riesigen Bärlappgewächsen,

<sup>1)</sup> Vgl. auch Lehrbuch der Biologie, 8. Schuljahr 1953, S. 39, und Lehrheft der Erdkunde für das 11. Schuljahr 1954, S. 11 bis 14.

seinen Baumfarnen und Baumschachtelhalmen und im Tertiär aus dem „*Braunkohlenwald*“, der im wesentlichen aus Zypressen, Palmen und Mammutbäumen bestand. Durch *Inkohlung* [8; § 19 (2)] entstanden aus diesen Wäldern Steinkohle und Braunkohle.

Die Kohlenarten unterscheiden sich hauptsächlich voneinander durch den verschiedenen Gehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. In der Tabelle 2 sind diese Werte für Holz, Torf und einige Kohlenarten angegeben. Die Tabelle gibt gleichzeitig einen Überblick über den Grad der Inkohlung.

Tabelle 2<sup>1)</sup>

	Holz	Torf	Braunkohle	Steinkohle	Anthrazit
Kohlenstoff	50 %	58 %	68 %	83 %	90 % u. höher
Sauerstoff	44 %	35 %	25 %	10 %	2,5 %
Wasserstoff	6 %	6 %	5,5 %	5 %	2,5 %

Außer den Kohlen pflanzlichen Ursprungs, den sogenannten „*Humuskohlen*“, entstanden Kohlen auch aus tierischen Resten, die „*Faulschlamm*“ oder „*Sapropelkohlen*“. Bei der Umwandlung der sehr fett- und eiweißreichen tierischen Stoffe wurde vor allem Kohlendioxyd abgespalten, der Wasserstoffgehalt dagegen kaum verringert. Diesen Vorgang nennt man *Bitumierung*, das entstandene Gemisch von Kohlenwasserstoff, Wachsen und Harzen bezeichnet man im engeren Sinne als Bitumen [§ 7 (1)]. Die Kohlen, an deren Entstehung Faulschlamm beteiligt war, nennt man *bituminöse Kohlen*. Der Bitumengehalt der Steinkohle ist meist gering, die deutschen Braunkohlen dagegen weisen bis zu 30 % Bitumen auf.

Die Kohlen sind noch nicht im einzelnen erforschte Gemische von Verbindungen, in denen Kohlenstoff als Baustein überwiegt. Neben Sauerstoff und Wasserstoff sind noch Stickstoff, Schwefel und mineralische Stoffe enthalten, welche bei der Verbrennung als *Asche* oder *Schlacke* zurückbleiben.

Wir behandeln nun die wirtschaftlich wichtigsten Kohlenarten.

## 2. Kohlenarten.

a) Die *Steinkohlen* sind die wertvollsten Kohlen. Sie zeigen ein hartes, dichtes Gefüge. Ihre Dichte beträgt 1,2 bis 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Ihr Heizwert<sup>2)</sup> beträgt 6000 bis 8500 kcal/kg.

Man unterscheidet vier Hauptarten der Steinkohlen: *Magerkohlen*, *Fettkohlen*, *Gaskohlen* und *Gasflammkohlen*, ohne daß scharfe Grenzen zwischen den Sorten, zu denen auch der Anthrazit gehört, gezogen werden können.

Anthrazit und Magerkohlen enthalten nur geringe Mengen an flüchtigen Bestandteilen und geben kurze, schwach leuchtende Flammen. Die Magerkohlen sind ein ausgezeichnetes Heizmaterial. Die Fettkohlen enthalten 18 bis 33 % flüchtige Verbindungen und brennen mit langen, leuchtenden Flammen. Sie bilden bei der trockenen Destillation einen dichten, festen Koks und große Mengen an Teer.

<sup>1)</sup> Es handelt sich um Mittelwerte, die auf den wasser- und aschefreien Stoff bezogen sind.

<sup>2)</sup> Unter dem Heizwert (in kcal/kg oder kcal/m<sup>3</sup>) versteht man diejenige Wärmemenge in kcal, die abgegeben wird, wenn 1 kg fester Stoff oder 1 m<sup>3</sup> Gas vollständig zu Kohlendioxyd und Wasserdampf verbrennt.

Ähnliche Eigenschaften besitzen die Gaskohlen und die Gasflammkohlen. Diese Sorten eignen sich daher sehr gut für die Stadtgasgewinnung und für die Koksherstellung.

b) Die *Braunkohlen* [8; § 19 (4)] haben meist ein erdiges bis bröckliges, mitunter auch ein holziges Gefüge. In diesem Falle nennt man sie „*Lignit*“. Die in Deutschland geförderten Braunkohlen enthalten verhältnismäßig viel Wasser (40 bis 60%) und Asche, so daß der Heizwert oft nur 2000 bis 2500 kcal/kg beträgt und weite Transporte unwirtschaftlich sind. Wegen ihres Bitumengehaltes verbrennen die Braunkohlen leicht und mit rußender Flamme. Sie werden häufig in unmittelbarer Nähe der Grube in Großkraftwerken verfeuert oder in den Brikettfabriken brikettiert. Gegenwärtig werden in der Deutschen Demokratischen Republik Braunkohlen in größerem Umfang auch zur Herstellung von Koks für metallurgische Zwecke verwendet [11 I; § 2]. Braunkohlen sind auch ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie [§ 9].

c) Der *Torf* [8; § 19 (3)] zeigt noch deutlich das Pflanzengefüge. Er enthält 85 bis 90% Wasser. Getrocknet ist er ein gutes Brennmaterial mit einem Heizwert von 3000 bis 5000 kcal/kg. Große Mengen werden in mehreren Kraftwerken besonders im westlichen Teil der Sowjetunion als Heizmaterial verwendet. Auf Torffeuerung basierende Elektrizitätswerke gibt es auch in Nordwestdeutschland. Als *Stichtorf*<sup>1)</sup> stellt er in manchen Gegenden ein wichtiges Hausbrandmaterial dar. Er wird auch als stark saugfähiges Streumittel (Torfmull), zur Herstellung von Aktivkohle, als Packmaterial und zur Schall- und Wärmeisolierung gebraucht.

**3. Die Kohlenlagerstätten.** Kohlenlager gibt es in verschiedenen Tiefen in allen Erdteilen. Die Kohlenvorräte der Welt werden auf mehr als 4 Billionen Tonnen geschätzt. Die wichtigsten Kohlenlager sind die in der Sowjetunion, in den USA, in

Deutschland und England. Neuere Forschungen weisen auf beträchtliche Kohlenlager in der Volksrepublik China hin. Auch in der Antarktis vermutet man große Kohlenvorkommen. Die wichtigsten deutschen Steinkohlenvorkommen befinden sich im Ruhrgebiet, bei Aachen, im Saargebiet und im Zwickau-Ölsnitzer Revier. Deutschlands Braunkohlenlager in der Niederlausitz, in den mitteldeutschen Revieren (Bitterfeld, Halle, Merseburg, Böhlen, Espen-



Abb. 18. Eimerkettentiefbagger bei der Abraumförderung.

<sup>1)</sup> Stichtorf ist Torf, der mit dem Spaten in den Torfmooren „gestochen“ wird.

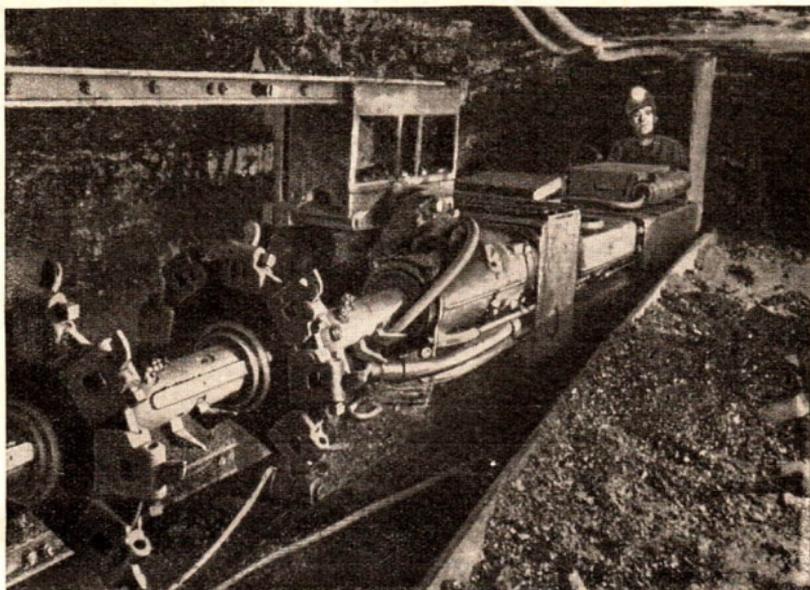


Abb. 19. Sowjetische Kohlenkombi.

Die abgebildete Kombi wird zum Streckenvortrieb benutzt. Durch die Abbaustange (links im Vordergrund) mit ihren aufgesetzten Meißeln und Zerkleinerungsscheiben wird die Kohle, die vom Flöz abgeschnitten wurde, zerkleinert. Das Abschneiden der Kohle erfolgt durch eine mit Meißeln besetzte Schrämkette, die senkrecht zur Abbaustange an deren vorderem Ende angebracht ist (nicht abgebildet). Automatisch betriebene Eimer laden die zerkleinerte Kohle auf das Fördergurband (rechts).

hain, Zeitz u. a.), im Gebiet von Helmstedt-Aschersleben und an anderen Stellen haben sehr große Bedeutung. Deutschland ist das wichtigste Braunkohlenförderland der Erde.

Die deutschen Braunkohlen werden meist im Tagebau gewonnen.

*Abraumbagger* (Abb. 18) legen die Kohlenflöze frei. Große *Förderbrücken* mit einer Leistung bis 3400 m<sup>3</sup> Erde in der Stunde und *Abraumzüge* füllen mit dem Abraum die Stellen der Grube, an denen die Kohle bereits abgebaut ist. *Hoch- und Tiefbagger*, die oft in mehreren Lagen übereinander arbeiten, fördern die Braunkohle. Ein moderner Braunkohlentagebau ist weitgehend mechanisiert; beim Kohlentransport von der Grube bis zum Eisenbahnwagen brauchen die Arbeiter nur Maschinen zu bedienen.

Die in großen Tiefen vorkommende Steinkohle kann nur im Untertagebetrieb [8; § 19 (5)] abgebaut werden.

Von dem senkrecht niedergebrachten *Schacht* werden in verschiedenen Tiefen, auf verschiedenen *Sohlen* — wie der Bergmann sagt — waagerechte Strecken, auch *Querschläge* genannt, zum Kohlenflöz vorgetrieben. Durch die Sohlen wird das Bergwerk in Stockwerke eingeteilt. Außer den Förderschächten für den Kohlentransport gibt es *Wetterschächte* zur Belüftung (Wetterführung).

Kohle wird entweder mit dem *Preßlufthammer* oder mit der *Schrämmaschine* abgebaut. Eine wesentliche Hilfe für unseren Steinkohlenbergbau in der Deutschen Demokratischen Republik sind die aus der Sowjetunion gelieferten *Kohlenkombines* (Abb. 19). Sie schrämen, zerkleinern und laden die Kohle in einem Arbeitsgang.

Auch der Transport der Kohle ist mechanisiert (vom Abbauort mit Schüttel- und Pendelrutschen zum *Förderwagen* [Hund], weiter mit dem *Förderkorb* zur *Aufbereitung*).

In den über Tage gelegenen großen *Aufbereitungsanlagen* wird die Kohle gewaschen, vom tauben Gestein getrennt, gesiebt und nach verschiedenen Größen (Stückkohle, Nußkohle, Feinkohle, Kohlengruß und Staubkohle) sortiert.

**4. Verwertung der Kohle.** Die Hauptmenge der Kohle dient zur Energiegewinnung in der Industrie, in Kraftwerken, bei der Eisenbahn, der Schifffahrt und im Haushalt. Zur Energiegewinnung wird die Kohle gegenwärtig noch größtenteils verfeuert. Die Güte eines Brennstoffs wird im wesentlichen durch den Heizwert bestimmt. In Tabelle 3 werden die Heizwerte verschiedener Brennstoffe angegeben (bezogen auf wasserfreies Material):

Tabelle 3

Brennstoff	Heizwert kcal/kg
Holz	4500
Torf	3000 bis 5000
Braunkohle	4000 bis 7000
Steinkohle	6000 bis 8500
Anthrazit	8500
Braunkohlenbriketts	5000

Der Heizwert von Braunkohle und Torf sinkt mit steigendem Wassergehalt beträchtlich, zum Beispiel beträgt er bei Rohbraunkohle mit 50% Wasser nur etwa 2100 kcal/kg. Die Braunkohle wird deshalb brikettiert.

Die gemahlene Braunkohle wird getrocknet (bis auf 15% Wassergehalt) und in Pressen mit einem Druck von 1000 bis 1500 at ohne Zusatz von Bindemitteln zu *Preßkohlen* oder *Briketts* zusammengepreßt [8; § 19 (4)].

Die festen Brennstoffe werden meist in stückiger Form verfeuert.

Trotz technischer Vervollkommnung der Heizungsanlagen wird der Heizwert der Kohle bei diesem Verfahren wegen prinzipieller Mängel, wie Schlackenbildung, schwerer Entzündbarkeit, benötigtem Luftüberschuß und ähnlichem nur verhältnismäßig wenig ausgenutzt. Der Kohlenstaubfeuerung, bei der die Kohle rasch und vollständig verbrennt, kommt deshalb eine große Bedeutung zu. Bei der Weiterentwicklung der Kohlenstaublokomotive haben unsere Wissenschaftler und Techniker große Erfolge erzielt. Die 1954 im RAW Meiningen gebaute Lokomotive ist mit einem Spezialbunkerwagen ausgerüstet, der ein Fassungsvermögen von 65 t Braunkohlenstaub hat. Mit einer Bunkerfüllung kann die Lokomotive 4000 km zurücklegen.

Am rationellsten arbeitet man mit der *Gasfeuerung*. Die Gase sind leicht entzündbar, verbrennen aschefrei und erzeugen eine hohe Temperatur. So kann man zum Beispiel mit Gas, das aus Braunkohlen gewonnen wurde, 36% mehr Wärme erzeugen als mit der entsprechenden Menge Braunkohlenbriketts. Außerdem ist es möglich, die Flamme für metallurgische Zwecke oxydierend oder reduzierend brennen zu lassen. Auf Grund dieser Vorteile verdrängt die Verwendung

von Heizgasen aus Kohle mehr und mehr die Verfeuerung stückiger Brennstoffe. Nach einem Energieprogramm, das unsere Regierung entwickelte, ist es vorgesehen, in großen Gebieten der Deutschen Demokratischen Republik die Brennstoffversorgung weitgehendst von festen Brennstoffen auf Gas umzustellen, das aus Braunkohlen gewonnen wird. Im Bornaer und Senftenberger Braunkohlenrevier ist der Bau mehrerer Kombinate geplant, zu denen auch große Kokereien und Gaswerke gehören. Die Versorgung der Industrie und der Bevölkerung mit Gas erfolgt dann über Ferngasleitungen.

Für die weitgehende Umwandlung der Kohle in gasförmige oder flüssige Brennstoffe wurden verschiedene Verfahren entwickelt (§ 9). Die Kohle wird *veredelt*. Dabei entstehen neben hochwertigen Brenn- und Treibstoffen bei einigen Kohlenveredlungsprozessen als Nebenprodukte wichtige Rohstoffe für die chemische Industrie, die sonst bei der Verbrennung der Kohlen verlorengehen.

#### Zusammenfassung:

**Kohlen sind meist aus Pflanzen durch Inkohlung entstanden. Sie besitzen je nach ihrem Alter verschiedene Eigenschaften und Heizwerte. Die Gewinnungsart wird durch die Tiefenlage (Tief- und Tagebau) bestimmt. Große Mengen an Kohle werden zur Energiegewinnung verbrannt. Gegenwärtig wandelt man nach Möglichkeit die Kohlen durch Veredlungsverfahren in gasförmige und flüssige Brennstoffe und Motortreibstoffe um, wobei wertvolle Nebenprodukte gewonnen werden.**

## § 9 Technische Gewinnung von Brenn- und Treibstoffen aus der Kohle

**1. Vergasung und Entgasung.** Immer mehr wird die unmittelbare Verbrennung der Kohle zur Erzeugung von Energie durch die wirtschaftlich wesentlich bessere *Vergasung* beziehungsweise *Entgasung* der Kohle verdrängt. Durch Entgasung werden zum Beispiel aus den Steinkohlen Kokerei- oder Stadtgas, ferner Koks und viele wertvolle Nebenprodukte gewonnen. Im Gegensatz zur Entgasung wird bei der Vergasung, abgesehen von den Asche- und Schlackerückständen, die Kohle vollständig in brennbare Gase verwandelt; es bleiben weder Koks noch Nebenprodukte zurück.

**2. Die Vergasung der Steinkohle.** Wir behandeln zunächst die Vergasung der Kohle, die in der Großtechnik in der Hauptsache mit Hilfe von drei verschiedenen Verfahren durchgeführt wird:

- a) Luftgas-(Generatorgas-)Erzeugung,
- b) Wassergas-Erzeugung,
- c) Mischgas-(Kraftgas-)Erzeugung.

Die einzelnen Verfahren zeigen eine unterschiedliche Wärmebilanz (exotherm oder endotherm) und liefern Heizgase verschiedener Zusammensetzung.

a) *Die Erzeugung von Luftgas (Generatorgas).* In besonderen Apparaten, den *Generatoren*, wird durch unvollständige Verbrennung von Kohlen (oder Koks) ein Heizgas erzeugt, das im wesentlichen aus Kohlenmonoxyd und Stickstoff besteht [9; § 14 (9)]. Durch den verhältnismäßig hohen Gehalt an unbrennbaren Gasen (rund 67% Stickstoff und einige Prozent Kohlendioxyd) besitzt Generatorgas nur einen niedrigen Heizwert (800 bis 900 kcal/m<sup>3</sup>).

b) *Die Erzeugung von Wassergas.* Wassergas ist ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd. Es entsteht durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühenden Kohlenstoff [9; § 14 (10)]. Bei Temperaturen von über 1000°C erhält man ein Gas, dessen Zusammensetzung etwa 50% Wasserstoff und 50% Kohlenmonoxyd beträgt und das einen Heizwert von 2810 kcal/m<sup>3</sup> besitzt.

Die kontinuierliche Wassergaserzeugung wird in *Winkler-Generatoren* durchgeführt [9; § 15 (1), Abb. 37].

c) *Die Erzeugung von Mischgas, Kraftgas.* Energiereiche Gase werden auch dann erhalten, wenn man dem Gasgenerator gleichzeitig Luft- und Wasserdampf zuführt. Man erhält so ein Gemisch von Generator- und Wassergas, das *Mischgas*, mit einem Heizwert von 1200 bis 1300 kcal/m<sup>3</sup>. Im Generator laufen dabei folgende Reaktionen gleichzeitig ab:



Die Zusammensetzung des Mischgases wird dadurch geregelt, daß man Wasserdampf- und Luftzufuhr ständig überwacht und gegebenenfalls ändert. Durch Abstimmung der Wasserdampf- und Luftzufuhr wird der Gesamtprozeß reguliert.

**3. Die trockene Destillation (Entgasung) der Kohle.** Wird Kohle unter Luftabschluß so stark erhitzt, daß die flüchtigen Bestandteile entweichen, so bezeichnet man den Vorgang als *trockene Destillation* oder *Entgasung* der Kohle.

a) *Die Entgasung der Steinkohle.* Die Entgasung der Steinkohlen gehört zu den ältesten großtechnischen chemischen Prozessen; sie dient zwei verschiedenen Zwecken:

1. der Herstellung von Koks,
2. der Gewinnung von Heiz- beziehungsweise Stadtgas.

Ursprünglich unterschieden sich Gaswerk und Kokerei scharf voneinander. So gewann man früher in der „Kokerei“ den Steinkohlenkoks unter Verzicht auf Nebenprodukte in offenen Bienenkorbböfen. Im Laufe der etwa 140jährigen Entwicklung haben sich die Verfahren so stark genähert, daß heute kaum noch prinzipielle Unterschiede zwischen Gaswerk und Kokerei bestehen. Im Gaswerk und in der Kokerei werden die Steinkohlen unter Luftabschluß erhitzt und die entweichenden flüchtigen Bestandteile aufgefangen; als Rückstand erhält man Koks. In der Kokerei ist das anfallende Gas Nebenprodukt. Es wird gereinigt und in erster Linie zu Heizzwecken verwendet. Der Überschuß dient der Gasfernversorgung und wird durch Fernleitungen den Städten und großen Industriebetrieben zugeleitet. Im Gaswerk ist der Koks Nebenprodukt und wird zum Teil im Generator zu Wasser- oder Mischgas umgesetzt, das die Energie zur Kohlenentgasung liefert und auch dem Stadtgas zur Erhöhung der Gasmenge zugesetzt wird.

Die *Kokerei* ist der wichtigste Betrieb zur Veredlung der Kohle. Die bedeutende Entwicklung dieses Industriezweiges ist auf den ständig steigenden Bedarf, vor allem in der Eisenindustrie (II I; § 2), zurückzuführen. Dementsprechend stand auch der Großindustrie mehr Gas als Energiequelle zur Verfügung. Die zu Beleuchtungszwecken verwendeten Gasmengen sind im Vergleich

zu der Verwendung als Heiz- und Industriegas gering. Man spricht deshalb heute besser von Steinkohlengas statt vom Leuchtgas und unterscheidet *Stadtgas* und *Kokereigas*.

b) *Der Entgasungsprozeß.* Die bei der trockenen Destillation anfallenden Produkte entstehen durch thermische Zersetzung. Sie sind also nicht unmittelbar in der Kohle enthalten. Die Entgasung beginnt bei 300°C. Sie verläuft aber erst bei Temperaturen von 1200 bis 1300°C vollständig. Je höher und je länger erhitzt wird, um so besser ist die Gasausbeute. Am Anfang der Entgasung, das heißt bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, fallen in der Hauptsache Alkane an, also gesättigte kettenförmige Kohlenwasserstoffe. Bei Temperaturen über 1000°C gehen die Alkane in Ringverbindungen über; zum Teil werden sie auch in andere einfache Kohlenwasserstoffe gespalten. In den Destillationsprodukten befinden sich deshalb neben einem Großteil Methan größere Mengen von aromatischen (cyclischen) Verbindungen. Die Hauptmenge des gebildeten Gases besteht aus Wasserstoff, Methan [§ 3] und Kohlenmonoxyd.

Die prozentuale Zusammensetzung des gereinigten Steinkohlengases schwankt sehr stark, die Durchschnittswerte nähern sich folgenden Zahlen:

Wasserstoff	50 Vol%
Methan	33 Vol%
Kohlenmonoxyd	8 Vol%
Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe	3 Vol%
Stickstoff	3 Vol%
Sonstige Gase	3 Vol%.

c) *Die Gewinnung des Rohgases.* Die trockene Destillation der Steinkohle wurde jahrzehntlang in waagerechten Schamottezyclindern, den „Retorten“, durchgeführt, von denen mehrere in einem gemeinsamen Ofen durch Gasfeuerung beheizt wurden. Solche Anlagen trifft man gelegentlich heute noch an. Später benutzte man stehende Retorten, die eine größere Ausbeute an Gas und einen festeren Koks ergaben.

Seit 1910 verwendet man zur Gaserzeugung meist die großräumigen *Kammeröfen* (Abb. 25), wie sie in den Koke-reien üblich sind. Jede der großen Horizontal-kammern hat etwa 12m Länge, 4 m Höhe und 0,45 m Breite. Eine Kammer faßt etwa 13 t Kohle.

Die vertikalen und horizontalen Kammern werden durch *Heizzüge* beheizt, die zwischen den Kammern verlaufen. Die Heizung erfolgt mit Generator- oder Mischgas.

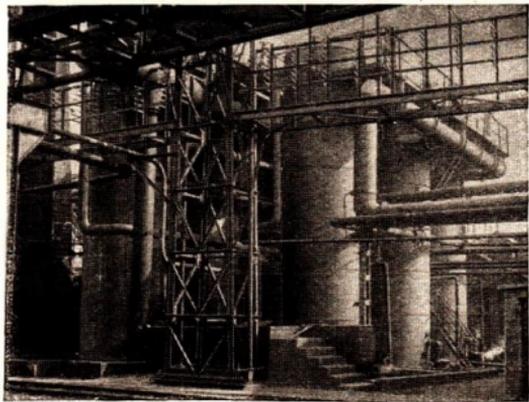


Abb. 20. Rohgaskühler in der Kokerei „Karl Marx“, Zwickau.

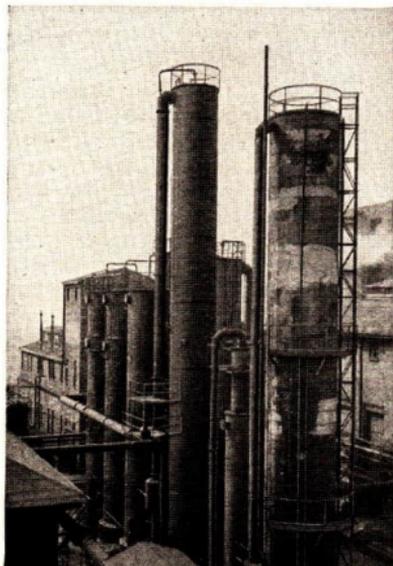


Abb. 21. Benzol- und Naphthalinwäscher (von links nach rechts) in der Kokerrei „Karl Marx“, Zwickau.

20°C verdichten sich die Teerdämpfe und der Wasserdampf fast vollständig; das Kondenswasser löst einen Teil des Ammoniaks („Gaswasser“).

Der Rest des Teeres wird im *Teerscheider* entfernt. In einer dreifachen Siebglöcke, die zum Teil in Wasser eintaucht, durchströmt das Gas feine gegeneinander versetzte Schlitze. Durch Aufprall an den Wänden der Glocke wird der Teernebel niedergeschlagen.

Hinter dem Teerscheider, manchmal auch schon hinter dem Kühler, befindet sich ein *Gassauger*, der das Rohgas mit kleinem Unterdruck ansaugt und durch die anschließenden Apparaturen drückt.

In der *Naphthalinwäsche* (Abb. 21) wird das Naphthalin entfernt, das sonst als fester Stoff die Rohrleitungen verstopfen würde. Man wäscht das Naphthalin mit Teerölen (Kp 250 bis 300°C) aus, die dann zur *Teergrube* fließen.

In der nun folgenden *Ammoniakwäsche* werden die Reste des Ammoniaks aus dem Gas herausgewaschen. Die modernen *Standardwäscher* bestehen aus einem liegenden Zylinder, der durch senkrechte Wände in mehrere Abteilungen gegliedert wird; seine untere Hälfte ist mit Wasser gefüllt. Auf einer waagerechten Achse sind parallel zu ihr Holzhorde angebracht, die durch die Umdrehungen der Achse ständig durch das Wasser gezogen werden. Das Gas durchstreicht diese nassen Horden und gibt dabei das Ammoniak ab.

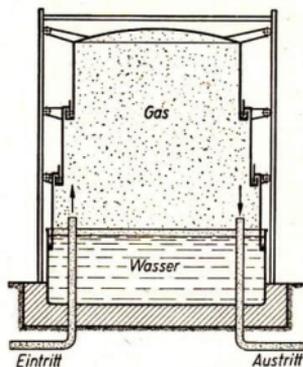


Abb. 22. Schematische Darstellung eines Glockengasbehälters.

Schwefel- und Cyanwasserstoff werden in der *Trockenreinigung* entfernt. Der im Rohgas enthaltene Schwefelwasserstoff ist ein wichtiger Rohstoff zur Schwefelgewinnung. Die Verfahren hierfür sind uns bereits von der Behandlung des Schwefelwasserstoffs bekannt [10; § 26 (6)].

Die anschließende *Benzolwäsche* entzieht dem Gas durch Waschen mit Mittelöl oder Adsorption mittels Aktivkohle das Benzol, das großen Wert als Treibstoff und Rohstoff für die chemische Industrie besitzt.

Das gereinigte Gas gelangt durch einen Gasmesser in große Vorratsbehälter, die fälschlich „*Gasometer*“ genannt werden.

Diese Gasbehälter (Abb. 22) bestehen aus Eisenblechlocken, die in wassergefüllten Behältern aus Beton oder Eisen schwimmen. Damit diese Wasserbehälter möglichst niedrig gehalten werden können, stellt man die Glocken aus mehreren, teleskopartig zusammenschiebbaren Ringen her, die gasdicht miteinander verbunden sind. Die wasserlosen *Scheiben-Gasbehälter* (Abb. 23) nehmen bis zu 600 000 m<sup>3</sup> Gas auf. Diese Behälter bestehen aus einem riesigen Zylinder, in dem sich eine am Rande mit Teer abgedichtete Scheibe entsprechend der Gasmenge aufwärts oder abwärts bewegt.

Aus dem „*Gasometer*“ strömt das Gas über *Druckregler* in das Rohrleitungsnetz ein.

Die trockene Destillation von 100 kg guter Gaskohle liefert etwa 25 kg Gas, das sind etwa 30 m<sup>3</sup>, 60 kg Koks, 5 kg Teer, 6 kg Gaswasser, 1 kg Rohbenzol, etwa 1 kg Ammoniak und Cyanverbindungen.

Diese Zahlen sind nur Näherungswerte, da die Ausbeute an Gas, Koks und den Nebenprodukten stark von der Kohlsorte, dem Ofensystem, der Temperatur und anderen Faktoren abhängig ist.

e) *Die Gewinnung des Kokeses*. Der Koks wird in den Kokereien in den *Koks-batterien* (Abb. 24 und 25),

einer Reihe nebeneinander angeordneter Kammeröfen, gewonnen. Die Beheizung erfolgt von *Heizkammern* aus, die zwischen den Verkokungskammern liegen. Mit den abziehenden heißen Verbrennungsgasen wird entweder in Luftherhitzern (Regeneratoren) die Verbrennungsluft vorgewärmt oder es werden Kesselanlagen zur Dampferzeugung beheizt. Beim Bau der Koksöfen wird heute an Stelle von Schamotte Silicamaterial

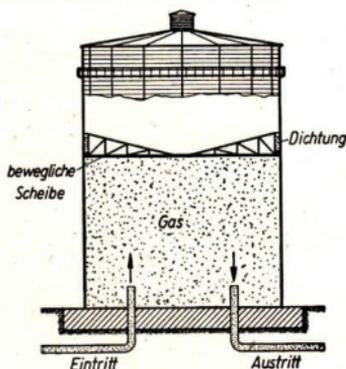


Abb. 23. Schematische Darstellung eines Scheibengasbehälters.

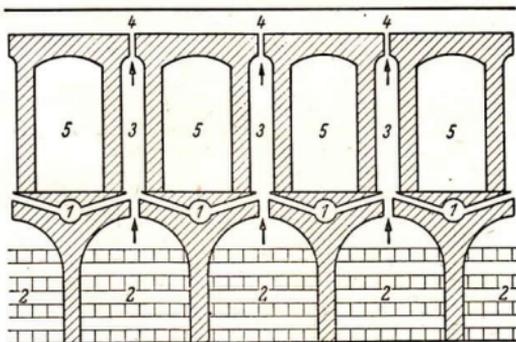


Abb. 24. Koks-batterie in schematischer Darstellung.

Die Verkokungskammern (5) werden von Heizkammern aus (3) indirekt beheizt. Die Heizgase treten direkt (1) in die Heizkammern ein; die Verbrennungsluft wird in Regenerativkammern (2), die von den Verbrennungsgasen erhitzt werden, vorgewärmt. Die Verbrennungsgase werden durch eine Sammelleitung (4) abgezogen.

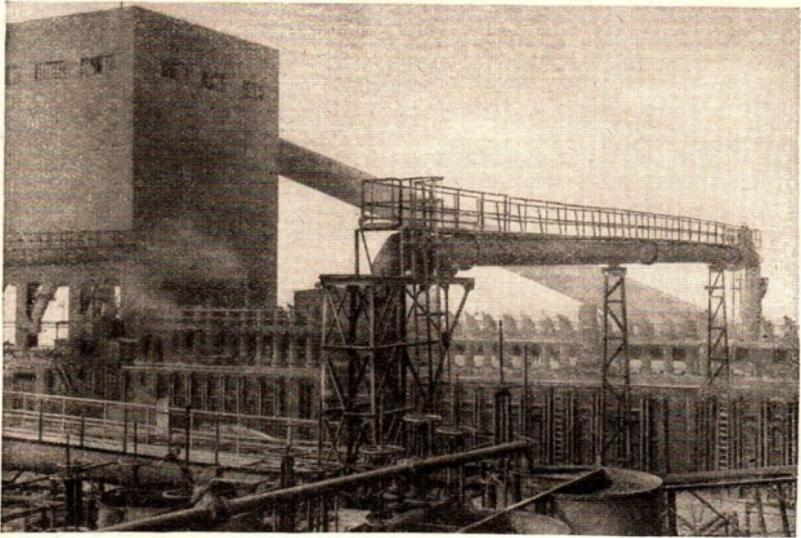


Abb. 25. Koksbatte in der Kokerei „Karl Marx“, Zwickau.

Vom Kohlenturm aus (links oben) gelangt die Kohle über die Füllwagen in die Koksbatte (Mitte). Das entstehende Kokerel-Rohgas wird durch die Rohrleitung in den Gaskühler (im Vordergrund) abgezogen.

verwendet, das eine bessere Wärmeleitfähigkeit und größere Hitzebeständigkeit besitzt.

In modernen Kokereianlagen ist der Arbeitsablauf weitgehend mechanisiert. *Füllwagen* beschicken die Kammern von oben, die eingefüllte Kohle wird

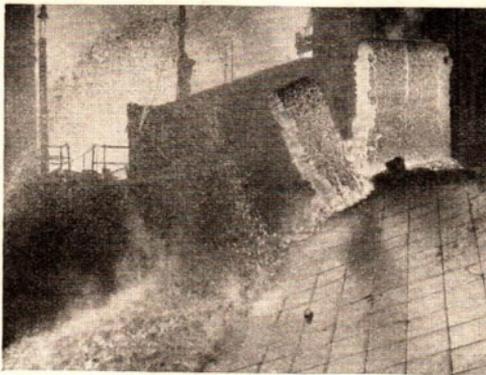


Abb. 26. Ausstoßen und Ablöschen des Kokes.

maschinell planiert und die Türen werden maschinell eingesetzt und geschlossen.

Am Ende der Verkokung, nach 10 bis 24 Stunden, wird der glühende *Kokskuchen* mit einer *Ausdruckmaschine* aus der Kammer gepreßt (Abb. 26) und fällt meist in *Löschwagen*, in denen er unter dem *Lösch*turm mit einer bestimmten Wassermenge abgelöscht wird. Das nichtverdampfte Löschwasser fließt in eine *Kläranlage*, in der sich der mitgeführte Kohlenstaub absetzt, und wird



Abb. 27. Professor Dr.-Ing. Erich Rammler.



Abb. 28. Dr.-Ing. Georg Bilkenroth.

dann wieder auf den Löschturm gepumpt. Nach dem Ablöschen transportiert ein Förderband den Koks in den Bunker der Sortieranlage.

Ein hüttenfähiger Koks besitzt eine einheitliche Stückgröße, ist hart, fest, hellgrau und glänzend [11 I; § 2 (2)]. Der Heizwert beträgt 7800 bis 9000 kcal, ist also größer als der vieler Steinkohlen.

Koks ist ein wichtiger Rohstoff in der Großindustrie. Er wird hauptsächlich von der Eisenindustrie als Hochofenkoks und Gießereikoks verbraucht. Auch für die Benzinsynthese nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren und die Erzeugung von Calciumcarbid wird Koks benötigt, ebenso für den Betrieb von Gasgeneratoren und Zentralheizungen.

f) Die Erzeugung von Braunkohlenhochtemperaturkoks (abgekürzt: Braunkohlen-HT-Koks). Das wissenschaftlich-technische Problem, Koks für metallurgische Zwecke aus Braunkohlen herzustellen, lösten die beiden deutschen Wissenschaftler und Träger des Deutschen Nationalpreises I. Klasse, Prof. Dr.-Ing. Erich Rammler und Dr.-Ing. Georg Bilkenroth (Abb. 27 und 28). Seit dem Jahre 1952 wird in der ersten Braunkohlenkokerie der Welt, der Großkokerie Lauchhammer, die 24 Ofenblöcke mit je vier Öfen

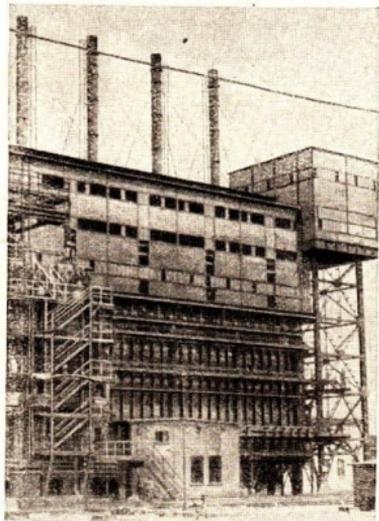


Abb. 29. Ofenblock in der Großkokerie Lauchhammer.

zu sechs Kammern hat (Abb. 29), Braunkohlen-HT-Koks erzeugt. Man geht von Feinstkornbriketts aus, die aus der auf einen Wassergehalt von 12% getrockneten und unter 1 mm zerkleinerten Braunkohle ohne Bindemittelzusatz gepreßt werden. Sie haben für die nachfolgende Entgasung die notwendige hohe Festigkeit. Diese Spezialbriketts gelangen, nachdem sie in Vortrocknern langsam auf 2 bis 3% Wassergehalt getrocknet worden sind, in die darunterliegenden Vertikalkammeröfen (Abb. 30). Die Kammern werden von Heizzügen aus stufenweise beheizt. Die Temperatur steigt nach unten zu an, so daß die Briketts zunächst bei 600 bis 700°C entschwelt und anschließend bei etwa 1000 bis 1100°C verkockt werden. Das Brikett schrumpft dabei um 50% seines Volumens und verliert 55% seines Gewichtes. Das Braunkohlenkoksstück

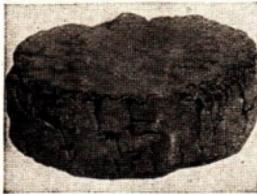


Abb. 31. Braunkohlen-HT-Koks.

seine Stückigkeit behält, wird er trocken im Kokskühler gekühlt. Er wird dann in der Absieberei nach der Stückgröße sortiert. Die zu 75% anfallende Sorte über 30 mm ist vorzugsweise für die Verwendung in Niederschachtöfen und zum Verschneiden des Gießereikokes bestimmt. Der Anteil von 10 bis 30 mm dient zur Produktion von Calciumcarbid oder zur Gaserzeugung im Drehrostgenerator; Koksgrus unter 10 mm ist für das Krupp-Renn-Verfahren [11 I; § 2 (8)] oder zum Sintern der Eisenerze geeignet. Braunkohlen-HT-Koks ersetzt bereits gegenwärtig in einigen wichtigen Zweigen der Metallurgie und der chemischen Industrie den Steinkohlenkoks.

#### Zusammenfassung:

Unter der trockenen Destillation der Steinkohle versteht man deren Zersetzung durch Erhitzen unter Luftabschluß bei 1200 bis 1300°C. Hauptprodukte dieses Verfahrens sind Gas und Koks. Die Weiterverwendung des Gases als Stadt- und Heizgas erfordert eine Reinigung des Rohgases. Dabei gewinnt man wertvolle Nebenprodukte: Teer, Benzol, Schwefel- und Cyanverbindungen, Ammoniak und Naphthalin. Bei der Entgasung von Spezialbraunkohlenbriketts, die bei 1000 bis 1100°C erfolgt, erhält man vor allem Braunkohlen-HT-Koks.

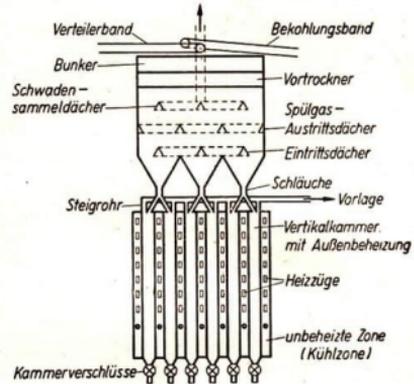


Abb. 30. Schematische Darstellung eines Koksens zur Gewinnung von Braunkohlen-HT-Koks.

(Abb. 31) ist also ein Schrumpferverband, das Steinkohlenkoksstück hingegen ein Schmelzverband.

Das Rohgas zieht durch Steigrohre aus den Kammern ab und wird zur Gewinnung der in ihm enthaltenen Kohlenwertstoffe [§ 9 (4c)] weiterverarbeitet. Der Koks rutscht in die unbeheizte Zone und kühlt dort ab. Besonders entwickelte Kammerverschlüsse ermöglichen es, während des Betriebes etwa alle drei bis vier Stunden bis zu 1,5 t Koks mit einer Temperatur von 800°C abzuziehen. Damit der Braunkohlen-HT-Koks

#### 4. Die Schwelung der Braunkohle und Steinkohle.

a) *Allgemeines.* Früher gewann man Treibstoffe, Heiz- und Schmieröle fast ausschließlich aus dem Erdöl. Der Treibstoff Benzol wurde als Nebenprodukt in den Gaswerken und Kokereien bei der Gasreinigung [§ 9 (3d)] gewonnen. Aber auf diese Weise konnte der große Bedarf an Treibstoffen nicht gedeckt werden. So ging man dazu über, verschiedene Verfahren zur Gewinnung von Treibstoffen aus Kohle zu entwickeln.

Eines dieser Verfahren ist die trockene Destillation der häufig bitumenreichen Braunkohle. Durch Konstruktion geeigneter Apparate gelang es, den als „Schwelung“ bezeichneten Prozeß zu einem großtechnischen Verfahren zu entwickeln und damit Treibstoffe und andere wichtige Verbindungen zu gewinnen.

Beim Erhitzen auf 600° C geben die Braunkohlen große Mengen an flüchtigen Bestandteilen ab. Dabei entsteht als Haupterzeugnis der *Braunkohlenteer*, als Nebenprodukt *Schwelgas*, der Rückstand heißt *Grudekoks*.

b) *Die Durchführung der Schwelung.* Die Schwelung (auch *Verschwelung* genannt) erfolgt in verschiedenen Schwelofensystemen, von denen wir den *Kosag-Geißen-Schwelofen* und die *Spülgaschwelung nach Lurgi* behandeln wollen.

Der *Kosag-Geißen-Schwelofen*, von dem 14 Einheiten im VEB Kombinat Gölzau betrieben werden, arbeitet nach dem Heizflächenverfahren. Er besteht im wesentlichen aus der inneren drehbaren Säule aus wellenförmigen Heizringen und dem äußeren, feststehenden Mantel aus Leitringen mit schrägen Rutschflächen. Seine Gesamthöhe beträgt etwa 3 m (Abb. 32).

Die auf etwa 12 bis 14% Wassergehalt vorgetrocknete Braunkohle gelangt oben in den Ofen und wandert langsam zwischen der sich drehenden Heizringsäule und den Rutschflächen der feststehenden äußeren Leitringe abwärts. Die Heizringsäule wird in ihrem Inneren durch Gas beheizt; die heißen Abgase durchströmen danach die äußeren Leitringe, die hohl sind.

Im oberen Teil des Ofens wird die Kohle weitgehend getrocknet und allmählich bis auf etwa 500° C erhitzt. Dabei entwickeln sich Schwelgas und Teerdämpfe, die durch Schlitze im Leitringmantel in die Gassammelleitung gelangen. Aus dieser Leitung tritt dann das Gemisch aus Wasserdampf, Schwelgas und Teerdämpfen in die Kondensationsanlage ein, in der die Teerdämpfe verflüssigt werden. Der vollständig teerfreie Schwelkoks wird unten im Ofen ausgetragen und in einer besonderen Anlage gekühlt. Jeder Ofen hat einen Tagesdurchsatz von etwa 75 t Braunkohle mit einem Wassergehalt von 12 bis 14%.

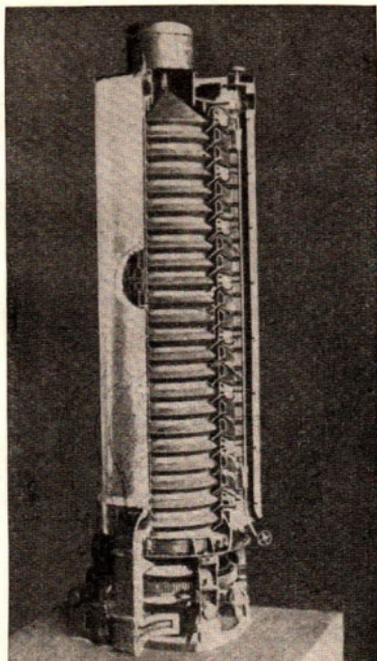


Abb. 32. Modell eines Kosag-Geißen-Schwelofens. Ein Teil des äußeren Leitringmantels ist entfernt. Die Kohle gleitet zwischen der sich drehenden, von innen beheizten Heizringsäule und dem feststehenden Leitringmantel nach unten. Die Schwelgase treten durch Schlitze in dem Leitringmantel in die Gassammelleitung ein.

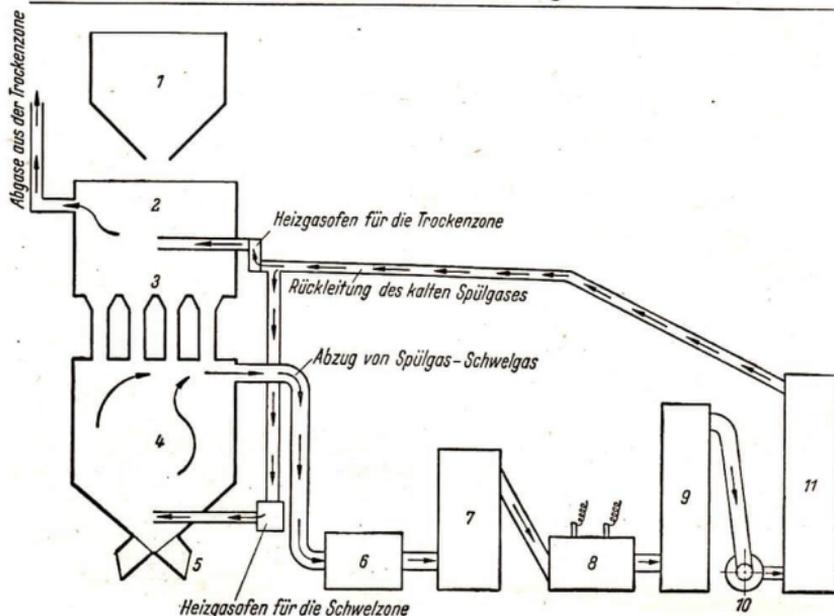


Abb. 33. Schematische Darstellung der Spülgasschwelung nach Lurgi.

Durch eine Beschiebungsvorrichtung (1) gelangt die Kohle in den Bunker (2), durchläuft dann einen Trockenschacht (3), in dem sie weitgehend entwässert wird, und wird schließlich im Schwelofen (4) verschwelt. Dabei wird sie von heißen Spülgasen entteert. Das aus dem Ofen austretende Gemisch von Spülgas und Schwelgasen durchläuft einen Staubabscheider (6), einen Vorkühler (7), einen Elektrofilter (8) sowie einen Röhrenkühler (9) und wird dann durch ein Gasgebläse (10) in die Waschanlage zur Benzingewinnung (11) gedrückt. Ein Teil der Gase wird als Spülgas wieder dem Schwelofen zugeführt. Der Schwelkoks wird bei (5) abgezogen.

Bei der Spülgasschwelung nach Lurgi (Abb. 33) ist dem eigentlichen Schwelofen ein besonderer *Trockenschacht* vorgeschaltet, in dem die Braunkohlen weitgehend entwässert werden. Der Wasserdampf wird nach außen abgeleitet und belastet daher nicht die dem Schwelofen angeschlossene Kondensation. Das Besondere des Verfahrens besteht darin, daß nun die Braunkohle in der tiefer gelegenen Schwelzone von 500 bis 600°C heißen Gasen umspült und dadurch entteert wird. Die mit den Entgasungsprodukten der Kohle beladenen Spülgase werden in Elektrofiltern entstaubt und in speziellen Anlagen gekühlt, wobei sich der Braunkohlenteer abscheidet. Benzin wäscht man mit besonderen Ölen aus.

Die gereinigten Spülgase werden auf 500 bis 600°C angeheizt und wieder dem Schwelofen zugeführt.

Die Endprodukte der Schwelung sind: 1. Paraffinteer (Braunkohlenteer), 2. Mittelöl, 3. Leichtöl, 4. Schwelgas und 5. Braunkohlens (Grudekoks).

c) Die Aufarbeitung der Schwelprodukte. Der Paraffinteer (Braunkohlenteer) wird in besonderen Apparaten durch Vorkühlung des Schwelgases abgeschieden. Manchmal wäscht man das Gas, das vom Schwelofen kommt, mit Teer in einer Waschkolonnen aus.

Nach der Teerabscheidung wird das Gas weiter mit Wasser gekühlt, wodurch das Mittelöl kondensiert, das durch Natronlauge und Schwefelsäure gereinigt

und anschließend destilliert wird. Das Destillat wird fast restlos als Dieselöl verwendet. Das *Leichtöl* wird auf Benzin verarbeitet.

Der *Braunkohlenschwelter* wird entweder durch katalytische Hydrierung in Benzin umgewandelt oder durch fraktionierte Destillation zerlegt (Abb. 34). Dabei werden Benzin, Dieselöl, Heizöl, Paraffin und als Rückstand geringe Mengen Pech, außerdem als Nebenprodukte Schmieröle und Schmierfette gewonnen.

*Grudekoks* ist der Rückstand der Schwelung; er wird am unteren Ende des Schwelofens abgezogen. Mit 6000 bis 7000 kcal/kg Heizwert stellt er einen hochwertigen Brennstoff dar. Er ist feinkörnig und enthält vom Löschen her etwa 15 bis 25% Wasser. Wegen seiner geringen Korngröße benötigt er besondere „Grudeöfen“ ohne Rost, in denen er durch Glimmen ohne Flammen- und Rauchentwicklung verbrennt.

d) *Die Schwelung der Steinkohle.*

Durch die Schwelung von Steinkohlen bei 450 bis 600° C werden vor allem Treibstoffe gewonnen; alle anderen Verbindungen (Schwelgas, Schwelkoks) sind Nebenprodukte. Zum Schwelen verwendet man nur Steinkohlen mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Der Steinkohlenschwelkoks ist leicht entzündlich und wird im Haushalt als Brennmaterial verwendet.

Der Steinkohlenschwelkoks darf nicht mit dem Steinkohlenkoks verwechselt werden, der bei der Entgasung der Steinkohle bei 1200 bis 1300° C gewonnen wird.

Der bei der Schwelung entstehende *Tieftemperaturteer* wird auch als *Urteer* oder *Primärteer* bezeichnet, weil er das Erstprodukt der Steinkohlenentgasung darstellt. Man kann ihn durch Erhitzen auf 1200 bis 1300° C (in glühenden Eisenröhren) in einen Teer umwandeln, der dem gewöhnlichen Steinkohlenteer der Kokereien und Gaswerke sehr ähnlich ist.

#### Zusammenfassung:

Unter Schwelung (Verschelung) versteht man die Entgasung der Kohle bei Temperaturen von höchstens 600° C. Hauptsächlich wird die bitumenreiche Braunkohle, selten Steinkohle oder Torf, verschwelt. Man erhält dabei Paraffin, Schmieröl, Heizöl, Dieselöl, Benzin und Schwelgas. Als Rückstand fällt feinkörniger Grudekoks beziehungsweise Steinkohlenschwelkoks an.

### 5. Die Hochdruckhydrierung der Kohle

a) *Allgemeines.* Die bisher behandelten Kohlenveredelungsverfahren haben den Nachteil, daß nur ein Teil der Kohle in Treibstoffe und andere hochwertige

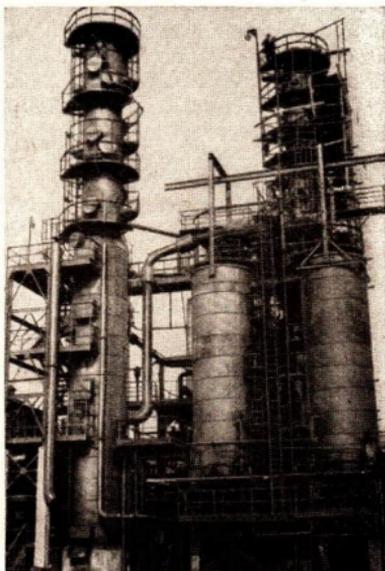


Abb. 34. Teerdestillationsanlage.

Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird, da die zur vollständigen Hydrierung benötigte Wasserstoffmenge nicht im Ausgangsmaterial enthalten ist.

Der deutsche Chemiker Bergius führte 1912 eine Art Hochdruckerackung unter Wasserstoffzusatz durch, der die Koksbildung erheblich verringerte. Eine vollständige Umwandlung von Kohle in Benzin mittels Katalysatoren erschien wenig aussichtsreich, weil der stets in der Kohle enthaltene Schwefel die Kontaktstoffe rasch unwirksam machte. Es war ein entscheidender Schritt vorwärts, als es deutschen Chemikern 1924 gelang, schwefelfeste Katalysatoren zu finden. Es handelt sich um Molybdän- und Wolframverbindungen.

b) *Die Wasserstoffgewinnung.* Der für die großtechnische Kohlenhydrierung in großen Mengen benötigte Wasserstoff wird durch Konvertierung des industriell hergestellten Wassergases gewonnen [9; § 15 (2)].

c) *Die Hochdruckhydrierung.* Als Ausgangsstoffe für dieses Verfahren werden jüngere Steinkohlen, Braunkohlen, Kohlenextrakte, Torf, Pech, Hoch- und Tieftemperaturteer, höhersiedende Erdölfraktionen sowie Erdölrückstände verwendet. Die Hydrierung (Abb. 35) wird in zwei Phasen durchgeführt, in der

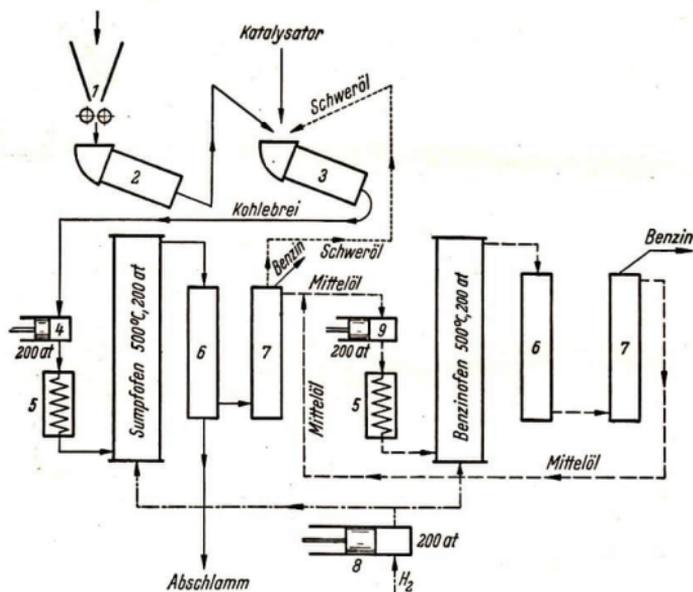


Abb. 35. Hochdruckhydrierung der Kohle in schematischer Darstellung.

Die Kohle wird gemahlen (1), vorgetrocknet (2) und mit dem Katalysator unter Zusatz von Schweröl aus der Sumpphase zu einem Brei angerieben (3). Eine Druckpumpe (4) befördert den Kohlebrei über einen Vorheizkörper (5) in den Sumpfofen. Gleichzeitig wird Wasserstoff zugeführt, der durch einen Gaskompressor (8) auf 200 at komprimiert wurde. Das Sumpphasengemisch gelangt durch einen Abscheider (6) in eine Destillationsanlage (7), aus der das Schweröl zum Anreiben des Kohlebreis und Benzin abgezogen werden.

Das Mittelöl wird durch eine zweite Pumpe (9) über einen weiteren Vorheizkörper (5) (Mitte des Schemas) in den Benzinofen gedrückt, dem ebenfalls komprimierter Wasserstoff zugeführt wird. Die Hydrierungsprodukte durchlaufen einen zweiten Abscheider (6) (rechter Teil des Schemas) und werden durch Destillation (7) in Mittelöl und Benzin getrennt. Das Mittelöl wird der Gasphase wieder zugeführt.

flüssigen Phase (*Sumpffphase*) und in der *Gasphase*. Die Aufteilung in zwei Phasen ist notwendig, weil die in der Sumpffphase anfallenden höhersiedenden Öle Kontaktgifte sind und die Katalysatoren bald unwirksam machen.

Die Kohle wird getrocknet, fein gemahlen und mit hochsiedendem Öl (Schweröl), das in der Sumpffphase des Prozesses anfällt, zu einem dicken Brei verrieben. Gleichzeitig setzt man den Katalysator zu. Unter 200 bis 300 at Druck wird dieser Brei in den *Reaktionsofen* (Abb. 36) gepreßt. In dem etwa 18 m hohen röhrenförmigen Ofen von 1,5 m Durchmesser wird die Kohle bei 500°C gespalten; die Spaltprodukte werden durch zugeführten Wasserstoff zu Schweröl, Mittelöl, Benzin und geringen Gasmengen hydriert. Der Prozeß wird so gelenkt, daß nicht mehr Schweröl anfällt, als man zum Anreiben neuer Kohlen benötigt.

In dem folgenden *Abscheider* wird das Sumpffphasengemisch getrennt. Die Aschebestandteile und nichtumgesetzte Kohle, vermischt mit sehr schweren Ölen, werden als Abschamm abgezogen. Die Dämpfe der Hydrierungsprodukte, die aus dem oberen Teil des Ofens abziehen, trennt man durch Kondensation in flüssige und gasförmige Stoffe. Durch anschließende fraktionierte Destillation werden die flüssigen Stoffe in Benzin, Mittelöl und Schweröl zerlegt, das zum Anreiben der Kohle in den Prozeß zurückgeführt wird.

Das Mittelöl wird durch Erhitzen verdampft und mit weiterem Wasserstoff bei 500°C und ungefähr 200 at Druck in einem zweiten Reaktionsofen, in dem die Kontaktstoffe fest angebracht sind, in Benzin umgewandelt (*Gasphase*). Nach dem Verlassen des Reaktionsofens werden die Gase gekühlt; die Kondensationsprodukte werden fraktioniert destilliert. Dabei entstehen kleinere Mengen von Mittelöl, die wieder in die Gasphase zurückgeführt werden.

Die als Nebenprodukte in beiden Phasen anfallenden Gase Methan, Äthan, Propan und Butan werden in Druckflaschen als „*Treibgas*“ abgefüllt oder zur Gewinnung von Wasserstoff und Äthin benutzt. Ein großer Teil wird als „*Ferngas*“ entlegenen Verbrauchern zugeführt.

Die Herstellung von 1 t Benzin erfordert 4 bis 5 t Kohle. Ein großer Teiler der Kohle wird für die Erzeugung von Wasserstoff und Energie benötigt.

Nach dem gleichen Prinzip wie die Steinkohle werden auch die anderen Ausgangsstoffe hydriert. Bei der Hydrierung von Braunkohle erhält man aber wasserstoffreichere Produkte als bei Verwendung von Steinkohle.

Die Kohlenhydrierung unterscheidet sich außerdem von der Teer- und Ölhydrierung dadurch, daß im Sumpfofen bei Anwendung von Kohle Asche und andere Reste zurückbleiben, aus denen mitgeführtes Öl durch Zentrifugieren und Schwelen zurückgewonnen werden muß. In dem Schwelrückstand be-



Abb. 36. Teilansicht einer Hydrieranlage.

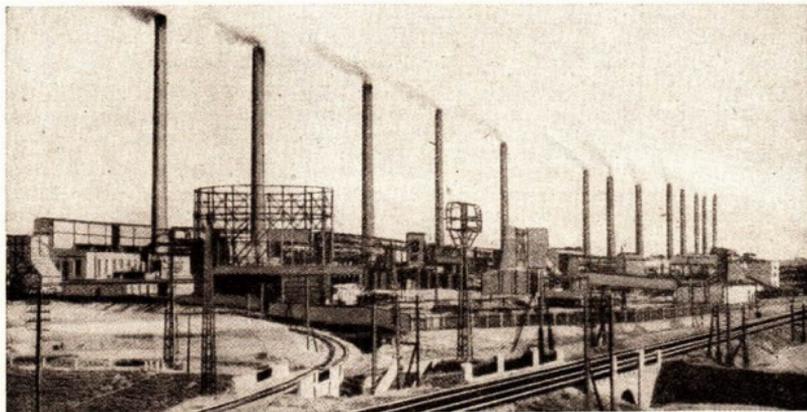


Abb. 37. Teilansicht der volkseigenen Leunawerke „Walter Ulbricht“. In diesen Werken befindet sich Deutschlands größte Hydrieranlage. Es werden überwiegend Braunkohlen aus den in der Nähe gelegenen Gruben in flüssige Treibstoffe umgewandelt.

findet sich auch der Katalysator, der dem Kohlebrei zugesetzt wurde. Dagegen verläuft die Teer- und Ölhhydrierung ohne Bildung von Ascherückständen.

In Deutschland gewinnt man in mehreren Werken Benzin nach dem Hochdruckhydrierungsverfahren. Für die Deutsche Demokratische Republik besitzt die Großanlage in den Leunawerken „Walter Ulbricht“ (Abb. 37) besondere Bedeutung.

#### Zusammenfassung:

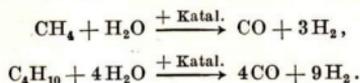
Bei der Hochdruckhydrierung werden Kohle, Torf, Pech, Teer, Kohlenextrakte und höhersiedende Erdölfraktionen in Benzin umgewandelt. Man spaltet die höhermolekularen Verbindungen unter gleichzeitiger Wasserstoffanlagerung mit Hilfe schwefelfester Katalysatoren bei etwa 500° C unter einem Druck von mindestens 200 at in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe auf. Der Prozeß wird in zwei Stufen (Sumpffphase und Gasphase) durchgeführt.

### 6. Die Synthese nach Fischer-Tropsch und Fischer-Pichler.

a) *Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch.* In dem Verfahren, das im Jahre 1925 in Mühlheim/Ruhr von Franz Fischer und Hans Tropsch entwickelt wurde (Abb. 38), wird ein Synthesegas von der Zusammensetzung  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  verwendet.

Aus Koks, Kohle oder Braunkohlenbriketts wird im Gasgenerator Wassergas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) hergestellt. Das Wassergas wird teilweise konvertiert und das Kohlendioxyd ausgewaschen. Dadurch erreicht man, daß im Synthesegas Kohlenmonoxyd und Wasserstoff im Volumenverhältnis 1 : 2 enthalten sind.

Wichtig ist auch die Herstellung von Synthesegas aus gasförmigen Alkanen [§ 3 (4)], die als Nebenprodukte bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallen; der Prozeß verläuft zum Beispiel nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Man erhitzt das Gemisch von gasförmigen Alkanen mit Wasserdampf auf 800°C. Bei Anwesenheit von Nickelkatalysatoren wird es zu Kohlenmonoxyd und Wasserstoff umgesetzt.

Das Synthesegas muß sorgfältig von Schwefelverbindungen gereinigt werden, die die Kontaktstoffe (meist Kobalt und Zusätze) schnell unwirksam machen.

Nach der Reinigung gelangt das Synthesegas in den *Kontaktofen* (Abb. 39). Bei einer Temperatur von 190 bis 195°C und normalem Druck entstehen hauptsächlich Kettenkohlenwasserstoffe mittlerer Länge (Alkane und Alkene), zum Beispiel

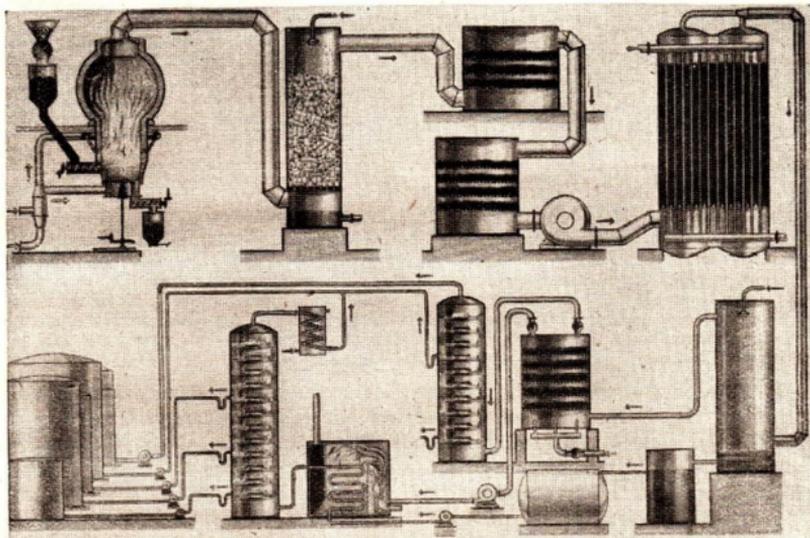
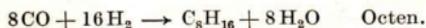
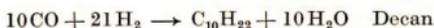
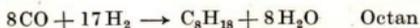


Abb. 38. Schematische Darstellung der Fischer-Tropsch-Synthese.

Im Generator (links oben) wird Wassergas hergestellt, dann gereinigt und in einem Waschturm durch Alkalisalzlauge entschwefelt. Ein Aktivkohleabsorber und ein Feinreiniger dienen der Gasfeinreinigung. Das Gas wird konvertiert (nicht dargestellt) und über ein Fördergehäuse dem Kontaktofen zugeführt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in einem Kondensationssturm durch Wasser gekühlt, das Kondensat gelangt über einen Ölscheider in einen Ölsammelbehälter. Die abgekühlten, noch gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden fast vollständig in einem Aktivkohleabsorber festgehalten, in einem zweiten Arbeitsgang zur Regenerierung der Aktivkohle durch Wasserdampf ausgetrieben und in einer Rektifizierkolonne in verschiedene Fraktionen getrennt, die Sammelbehältern zugeführt werden. Die abgeschiedenen Öle werden vom Sammelbehälter in einen Röhrenheizkörper geleitet, verdampft und in einer Rektifizierkolonne fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen werden in Behältern gesammelt. Die gasförmig entweichenden Benzinanteile kondensiert man in einem Wasserbehälter und führt sie dem Sammelbehälter zu.

Mit steigender Temperatur bildet sich vorwiegend Methan. Da die Reaktion stark exotherm verläuft, müssen fortwährend große Wärmemengen abgeleitet werden, damit die Temperatur annähernd konstant gehalten wird.

Man lagert deshalb die Katalysatoren auf wassergekühlten Röhren. Durch entsprechenden Überdruck paßt man den Siedepunkt des Kühlwassers der gewünschten Reaktionstemperatur an.

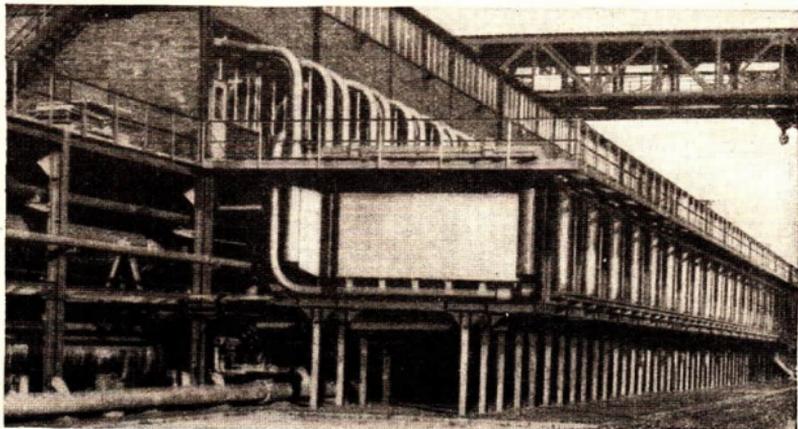


Abb. 39. Fischer-Tropsch-Ofenbatterie.

Nach der Reaktion wird das aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf bestehende Gemisch in Luft- und Wasserkühlern kondensiert. Dadurch werden die höhersiedenden Öle und die Hauptmenge des Wassers abgeschieden. Die Schwerbenzine werden in Ölwäschern gewonnen, während das noch enthaltene Benzin mittels Aktivkohle dem Restgas entzogen wird. Die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe werden durch fraktionierte Destillation in Paraffin, Schmieröl, Dieselöl, Petroleum und Benzin zerlegt. Das nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellte Benzin enthält ziemlich viel Alkene; dadurch besitzt es eine hohe Klopfestigkeit.

b) *Mitteldrucksynthese nach Fischer-Pichler* (Paraffinsynthese). Dieses Verfahren geht gleichfalls von einem Gemisch von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff (1 : 2) aus und benötigt Temperaturen von etwa 200° C. Die Umsetzung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen erfolgte ursprünglich an Kobalt-, gegenwärtig an billigeren Eisenkatalysatoren. Im Gegensatz zum Fischer-Tropsch-Verfahren, das mit Normaldruck arbeitet, verläuft die Synthese hierbei unter 5 bis 20 at Druck. Bei der Mitteldrucksynthese erhält man hauptsächlich ein Paraffin, „Fischer-Gatsch“ genannt, das bei Zimmertemperatur fest ist.

Das synthetische Paraffin besteht vorwiegend aus unverzweigten Kohlenwasserstoffen und stellt ein vorzügliches Ausgangsmaterial für viele organisch-chemische Synthesen dar, zum Beispiel für die Fettsäuresynthese. Neben Paraffin liefert die Mitteldrucksynthese auch Dieselöl, Benzin und Gasöl.

#### Zusammenfassung:

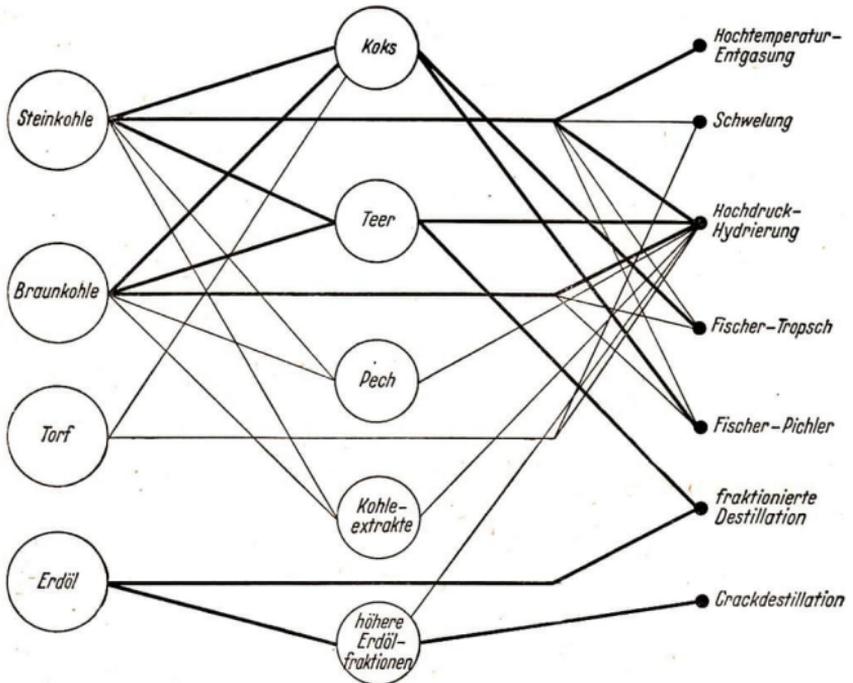
Bei den Verfahren nach Fischer-Tropsch und Fischer-Pichler wird aus Kohle oder Koks ein modifiziertes Wassergas ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) erzeugt, das bei etwa 200° C katalytisch zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird. Bei Normaldruck entstehen vorwiegend Treibstoffe, bei 5 bis 20 at Druck bildet sich hauptsächlich Paraffin (Fischer-Gatsch).

In den folgenden Tabellen geben wir eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur technischen Gewinnung von Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 4  
Verfahren zur technischen Gewinnung von Kohlenwasserstoffen

Verfahren	Ausgangsstoffe	Haupterzeugnisse	Nebenprodukte	Besonderheiten
Hochtemperatur-Entgasung	Steinkohlen	Steinkohlengas Steinkohlenskoks (Hüttenkoks)	Steinkohlenteer, Benzol, Ammoniak, Naphthalin, Schwefel	t: 1200 bis 1300° C
Schwelung	Vorwiegend Braunkohle, seltener Steinkohle, Torf	Benzin Dieselöl Paraffin	Schwelgas Grudekoks Schwefel	t: 600° C Stufenweise Abkühlung der Schwelrohrgase
Hochdruckhydrierung	Braunkohlen, Steinkohlen, Torf, Pech, Teer, Kohlenextrakte, höhersiedende Erdölfraktionen	Benzin	Treibgas Fertgas Schwefel	2 Stufen: Sumpffphase und Gasphase t: 500° C Druck: 200 at und höher schwefelfeste Katalysatoren: W- und Mo-Verbindungen
Fischer-Tropsch	Kohle Koks	Benzin Dieselöl	Alkene Paraffine Schwefel	Synthesegas CO + 2H <sub>2</sub> Normaldrucksynthese t: 190° C Katalysatoren: Co, Ni
Fischer-Fischer	Kohle Koks	Paraffin	Benzin Dieselöl Alkene Schwefel	Synthesegas CO + 2H <sub>2</sub> Mitteldrucksynthese 5 bis 20 at t: 200° C Katalysatoren: Fe, Co
Fraktionierte Destillation	Erdöl	Benzin, Petroleum, Dieselöl, Schmieröl	Pech (Kunstasphalt)	2 Stufen: Normaldruckdestillation bis Kp 300° C, Vakuumdestillation bei Kp über 300° C
Crack-Verfahren	höhersiedende Erdölfraktionen	Benzin	Gasförmige Alkane, Alkene	t: bis 450° C, Druck bis 70 at, Katalysator: AlCl <sub>3</sub>

Tabelle 5  
 Rohstoffe für die Verfahren zur technischen Gewinnung  
 von Kohlenwasserstoffen



In der Tabelle 5 sind auf der linken Seite die in der Natur vorkommenden Rohstoffe aufgeführt, in der Mitte wichtige Zwischenprodukte, die selbst wieder Ausgangsstoffe für großtechnische Verfahren darstellen. Rechts sind die Verfahren angegeben.

### III. KAPITEL

## Alkanole (Alkohole)

### § 10 Einführung; Elementaranalyse des Äthanol

**1. Einführung.** Mit der Reihe der Alkanole (Alkohole) lernen wir Verbindungen kennen, in denen außer den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten ist. Bevor wir jedoch die Struktur dieser Verbindungen behandeln und die Frage beantworten, an welcher Stelle des Moleküls das Sauerstoffatom gebunden ist, wollen wir die Methode kennenlernen, nach der Strukturuntersuchungen in der organischen Chemie durchgeführt werden, das heißt, wir behandeln auch Verfahren der qualitativen und quantitativen Analyse organischer Verbindungen.

**2. Die Analyse organischer Verbindungen.** Das Ziel der Analyse organischer Verbindungen besteht darin, die Elemente nachzuweisen, die in einer Verbindung enthalten sind. Man bezeichnet deshalb diese Analysen als *Elementaranalysen*.

Wir wissen, daß organische Stoffe außer dem Element Kohlenstoff nur wenige andere Elemente, meist Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Weniger oft kommen Halogene, Schwefel und Phosphor in diesen Verbindungen vor, während andere Elemente kaum auftreten. Die meisten organischen Stoffe sind wasserunlöslich, und die wasserlöslichen sind im allgemeinen keine Elektrolyte [§ 1]. Die Analyse organischer Verbindungen kann deshalb nicht wie in der analytischen anorganischen Chemie mit Hilfe von Ionenreaktionen durchgeführt werden. Man muß zur Untersuchung organischer Stoffe andere Untersuchungsmethoden benutzen.

Damit die einzelnen Bestandteile einer organischen Verbindung bestimmt werden können, zerstört man die Verbindung durch Erhitzen in Gegenwart von Oxydationsmitteln, meist Kupfer-2-oxyd. Dabei wird Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Beide Elemente werden im Verlauf der Analyse nebeneinander bestimmt. Stickstoff entweicht meist elementar. Er wird, wie die restlichen Elemente, durch spezielle Methoden nachgewiesen. Dabei ist für jedes Element eine besondere Bestimmung erforderlich.

Will man eine chemische Verbindung analysieren, so stellt man zunächst fest, welche Elemente in dem Stoff enthalten sind; man führt eine *qualitative Elementaranalyse* durch.

**3. Qualitative Elementaranalyse.** Zur Durchführung der qualitativen Elementaranalyse mischt man die trockene Verbindung mit Kupfer-2-oxyd und

erhitzt sie. Sind Kohlenstoff und Wasserstoff vorhanden, so entstehen Kohlendioxyd und Wasser. Wir beobachten dies im folgenden Versuch:

**Versuch 17:** Etwa 0,25 g wasserfreie Äthandisäure (Oxalsäure) wird mit 2,5 g Kupfer-2-oxyd gemischt. Wir füllen dieses Gemisch in ein trockenes Reagenzglas und erhitzen es über kleiner Flamme. An den kalten Stellen des Reagenzglases schlagen sich Wassertröpfchen nieder. Mit einem Tropfen Bariumhydroxydlösung an einem Glasstab weisen wir Kohlendioxyd durch die eintretende Trübung des Tropfens nach.

Der Nachweis von Stickstoff in einer organischen Verbindung wird nach der *Methode von Lassaigne* durchgeführt. Wir lernen diese Methode bei der Behandlung der Eiweißstoffe kennen.

Schwefel kann man nachweisen, indem man den organischen Stoff (z. B. Haare) mit 10%iger Natronlauge kocht und Bleiacetatlösung zugibt. Bei Anwesenheit von Schwefel entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag von Blei-2-sulfid.

Halogene weist man mit der *Beilsteinprobe* nach, die wir in dem folgenden Versuch kennenlernen.

**Versuch 18:** Ein Kupferdrahtnetz wird so lange geglüht, bis keine Flammenfärbung mehr auftritt. Dann geben wir etwas von der zu untersuchenden Verbindung (z. B. Globol) auf das ausgeglühte Drahtnetz und erhitzen dieses in einer nicht leuchtenden Flamme. Das in der Verbindung enthaltene Halogen bildet mit dem Kupfer eine leichtflüchtige Verbindung, welche die Flamme grün bis blaugrün färbt. Jod liefert eine reine Grünfärbung; Chlor und Brom färben die Flamme blaugrün.

Enthält eine organische Verbindung noch andere Elemente, so zerstört man die Verbindung durch Einwirkung starker Oxydationsmittel (z. B. rauchende Salpetersäure). Dabei werden die Elemente in anorganische Verbindungen übergeführt (z. B. Phosphor in Phosphorsäure) und durch die spezifischen Reaktionen der anorganischen Chemie nachgewiesen.

Hat man festgestellt, welche Elemente in der organischen Verbindung enthalten sind, so geht man dazu über, die Gewichtsverhältnisse der Elemente festzustellen. Man führt die *quantitative Elementaranalyse* aus.

**4. Quantitative Elementaranalyse.** Die quantitative Elementaranalyse im engeren Sinne ist die mengenmäßige Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes einer organischen Verbindung. Das Verfahren wurde durch Justus von Liebig [§ 11] zu einer wichtigen Forschungsmethode entwickelt.

Das Prinzip dieser Analyse besteht in folgendem: Eine genau gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung wird im Luft- oder Sauerstoffstrom durch Kupfer-2-oxyd beziehungsweise Blei-2-chromat oxydiert; die Oxydationsprodukte Kohlendioxyd und Wasser werden absorbiert und gewogen. Absorptionsmittel für Wasser ist Calciumchlorid, für Kohlendioxyd Natriumhydroxyd.

Enthält die zu untersuchende Verbindung außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch andere Elemente, so entstehen bei der chemischen Zersetzung auch gasförmige Verbindungen dieser Elemente. Diese Verbindungen werden ebenso wie Kohlendioxyd und Wasser absorbiert und führen zu falschen Ergebnissen. Man vermeidet diese Fehler, indem man in das Verbrennungsrohr bestimmte

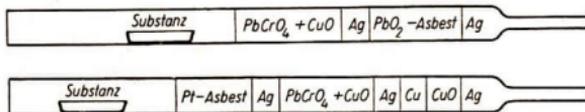


Abb. 40. Universalfüllungen.

Stoffe einfüllt, die die störenden gasförmigen Verbindungen festhalten. Früher benötigte man für verschiedene Analysen verschiedene Füllungen; gegenwärtig benutzt man „Universalfüllungen“, so daß die Verbrennung beliebig zusammengesetzter organischer Verbindungen nacheinander mit der gleichen Rohrfüllung durchgeführt werden kann.

Abbildung 40 zeigt zwei für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff gebräuchliche Universalfüllungen.

Durch das Kupfer der Füllung werden Stickoxyde zu Stickstoff reduziert, der weder vom Calciumchlorid noch vom Natriumhydroxyd gebunden wird. Blei-2-chromat bindet den Schwefel als Blei-2-sulfat, Silberwolle den Schwefel als Silber-sulfid und die Halogene als Silberhalogenide.

Je nach der Menge des zu analysierenden Stoffes unterscheidet man drei Verfahren:

- a) **Makroverfahren:** Einwaage 0,2 bis 0,3 g,
- b) **Halbmikroverfahren** (Zentigramm-Verfahren): Einwaage 0,02 bis 0,03 g,
- c) **Mikroverfahren** (Mikroelementaranalyse): Einwaage 0,002 bis 0,005 g.

Die Mikroelementaranalyse wird besonders dann angewandt, wenn nur wenige Milligramm des zu untersuchenden Stoffes zur Verfügung stehen, zum Beispiel für Untersuchungen in der physiologischen Chemie. Die Entwicklung der quantitativen Mikroanalyse war das Lebenswerk des österreichischen Forschers Fritz Pregl<sup>1)</sup>, dem für diese Arbeiten 1923 der Nobelpreis verliehen wurde.

**5. Durchführung einer Elementaranalyse.** Eine Elementaranalyse mit einer genau abgewogenen Menge einer organischen Verbindung wird nach folgendem Prinzip durchgeführt (Abb. 41a und b).

Der für die Analyse benötigte Sauerstoff wird am besten einem *Gasometer* entnommen, an den sich eine *Trockenapparatur* anschließt, die einen Blasenähler zur Kontrolle des Gasstromes enthält. Die Trockenapparatur enthält Calciumchlorid zur Trocknung des Sauerstoffs und außerdem noch Natronasbest<sup>2)</sup>, damit Kohlendioxyd, das eventuell im Sauerstoff enthalten ist, entfernt wird. An die Trockenapparatur schließt sich das *Verbrennungsrohr* an, das entweder mit einer *Universalfüllung* oder mit besonderen *Absorbentien* beschickt ist. Mit dem Ansatz des Verbrennungsrohres sind die Absorptionsröhrchen verbunden, die mit trockenem Calciumchlorid beziehungsweise mit Natronasbest gefüllt sind. Damit aus dem Verbrennungsrohr die letzten Spuren von Feuchtigkeit und brennbaren Stoffen entfernt werden, erhitzt man es vor Beginn der Analyse und leitet gleichzeitig einen trockenen Gasstrom hindurch. Dann werden die genau gewogenen Absorptionsröhrchen angeschlossen und das Schiffchen mit dem zu untersuchenden Stoff in das Verbrennungsrohr eingeschoben. Nun erhitzt man den Rohrteil, der die Universalfüllung enthält, zum dunklen Glühen. Dann erst heizt man den Teil des Verbrennungsrohres, in dem sich das Schiffchen mit dem zu verbrennenden Stoff befindet, sehr vorsichtig an. Erst nachdem die letzten Reste der Probe ver-

<sup>1)</sup> Fritz Pregl (1869 bis 1930) war Universitätsprofessor in Graz.

<sup>2)</sup> Natronasbest ist ein Gemisch von Natriumhydroxyd und Asbest.

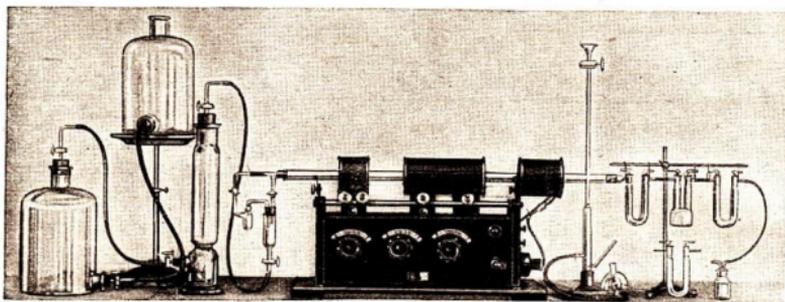


Abb. 41 a. Elementaranalysenapparatur für das Halbmikroverfahren.

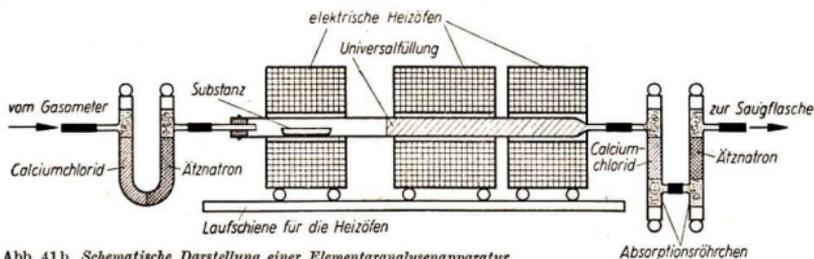


Abb. 41 b. Schematische Darstellung einer Elementaranalysenapparatur.

dampft oder vergast sind, erhitzt man auch diesen Teil des Rohres zum Glühen. Dann läßt man noch einige Minuten Luft durch die Apparatur strömen, worauf man die Analyse abbricht und die Absorptionsröhrchen wägt.

**6. Auswertung einer Elementaranalyse von Äthanol.** Wir werten nun eine quantitative Analyse von Äthanol aus, das heißt wir bestimmen den *prozentualen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff*.

a) Es wurden beispielsweise 0,0382 g der Verbindung eingewogen und in der Apparatur verbrannt. Die Wägung der Absorptionsröhrchen ergab folgende Gewichtszunahme, die dem Gewicht der entstandenen Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd und Wasser entspricht:

Kohlendioxyd	0,0729 g,
Wasser	0,0448 g.

Aus der Proportion

$$\text{CO}_2 : \text{C} = 44 : 12 = 0,0729 : x$$

berechnen wir den Anteil des Kohlenstoffs in der Probe zu 0,0198 g. Das entspricht einem Kohlenstoffgehalt des Äthanol von 52%. Analog berechnen wir den Wasserstoffgehalt

$$\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = 18 : 2 = 0,0448 : y, \quad y \approx 0,0050.$$

Also enthält Äthanol 13% Wasserstoff.

Die Summe aus Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ergibt 65%. Also muß das Äthanolmolekül noch ein oder auch mehrere andere Elemente enthalten.

Untersuchungen haben gezeigt, daß im Äthanol außer Kohlenstoff und Wasserstoff nur noch Sauerstoff enthalten ist. Den Sauerstoffgehalt berechnet man, indem man die Prozentzahlen der nachgewiesenen Elemente addiert und die Summe von 100 abzieht. Die Differenz ergibt den prozentualen Gehalt an Sauerstoff. Für Äthanol erhält man den Wert zu  $100 - (52 + 13) = 35\%$  Sauerstoff. (Im allgemeinen werden bei der quantitativen Elementaranalyse keine direkten Sauerstoffbestimmungen durchgeführt).

b) Aus den prozentualen Anteilen an Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff berechnen wir nun das Verhältnis, in dem die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome zueinander stehen. Dazu werden die errechneten Prozentzahlen durch das Atomgewicht der entsprechenden Elemente geteilt:

$$C \triangleq \frac{52}{12}, \quad H \triangleq \frac{13}{1}, \quad O \triangleq \frac{35}{16}.$$

Man erhält folgende (abgerundete) Werte:

$$C \triangleq 4,33 \quad H \triangleq 13 \quad O \triangleq 2,18.$$

Eine Division dieser Zahlen durch die niedrigste (2,18) ergibt ein Verhältnis von rund

$$C : H : O = 2 : 6 : 1.$$

Äthanol hat also die chemische Zusammensetzung  $C_2H_6O$  oder ein Vielfaches davon, denn auch Verbindungen mit den Formeln  $(C_2H_6O)_x$  weisen das gleiche Atomverhältnis auf. Eine Verbindung mit der Bruttoformel  $(C_2H_6O)_x$  muß ein Molekulargewicht von 46,1 oder ein ganzzahliges Vielfaches dieses Wertes aufweisen. Welcher Wert nun der tatsächlichen Formel des Äthanol entspricht, ergibt erst die *Molekulargewichtsbestimmung*.

c) Da Äthanol leicht verdampft, kann man das Molekulargewicht nach der Methode von Viktor Meyer bestimmen [9; § 7]. Als Heizflüssigkeit benutzt man Wasser, dessen Siedepunkt höher liegt als der des zu untersuchenden Äthanol (Kp + 78,3°C).

Bei der Durchführung einer Messung wurden 0,049 g Äthanol verdampft. Der Dampf verdrängt  $V = 24,8 \text{ cm}^3$  Luft. Die Temperatur des Absperrwassers beträgt  $t = 17^\circ\text{C}$ , der Luftdruck  $b = 750$  Torr. Die Höhe der Wassersäule im Meßrohr wird mit  $h = 16,3$  cm gemessen. Das Luftvolumen  $V$  steht im Meßrohr unter einem Druck von  $p$  Torr. Es ist  $p = b - h$ . Dem Druck der Wassersäule von 163 mm entspricht ein Druck von  $(163 : 13,6)^1$  Torr  $\approx 12$  Torr. Also gilt

$$p = 750 - 12 = 738 \text{ Torr},$$

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot 273}{p_0 T} = \frac{24,8 \cdot 738 \cdot 273}{760 \cdot 290} \approx 22,7 \text{ cm}^3.$$

Der Äthanol Dampf nimmt also im Normzustand einen Raum von 22,7 cm<sup>3</sup> ein. Das Gewicht eines Mols Äthanol beträgt dann

$$\frac{0,049 \cdot 22400}{22,7} \approx 48,4 \text{ g}.$$

<sup>1)</sup> 13,6 ist die Wichte von Quecksilber.

Das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung deckt sich (innerhalb der Fehlergrenzen) gut mit dem theoretischen Wert 46,1, dem die Summenformel  $C_2H_6O$  entspricht. Das Äthanol besitzt demnach die Summenformel  $C_2H_6O$ .

### § 11 Justus von Liebig

Justus von Liebig wurde am 12. Mai 1803 in Darmstadt geboren.

Sein Vater, Johann Georg Liebig, betrieb dort ein Geschäft mit Farben und Drogen. Schon als Kind interessierte sich Liebig für die Chemie. Im Arbeitsraum seines Vaters führte er seine ersten Experimente durch. Er las sehr viel und zeigte ein ungewöhnliches Experimentiergeschick.

Vom Jahre 1811 an besuchte Liebig das Darmstädter Gymnasium. Sechs Jahre später verließ er die Schule. Die Geringschätzung der Naturwissenschaften und die übermäßige Betonung der alten Sprachen konnten ihn nicht befriedigen. Er ging zunächst zu einem Apotheker in die Lehre. Bereits nach einem Jahr entließ ihn jedoch sein Lehrmeister wegen heimlich durchgeführter Experimente mit hochexplosivem Knallsilber.

Im Jahre 1820 schrieb sich Liebig an der Universität Bonn ein, um Chemie zu studieren. Dort beteiligte er sich an patriotischen Studentenbewegungen. Von den Polizeischergen des preußischen Junker-Staates verfolgt, flüchtete er 1822 nach Hessen.

Liebig war von den Möglichkeiten enttäuscht, die ihm das politisch und wirtschaftlich zurückgebliebene Deutschland bot. Deshalb wandte er sich noch im gleichen Jahre nach Paris. An der Sorbonne<sup>1)</sup> setzte er seine Studien fort. Hier in der Hauptstadt des wirtschaftlich stärker entwickelten Landes erlernte er die Methoden wissenschaftlicher Forschung bei den berühmtesten Naturwissen-

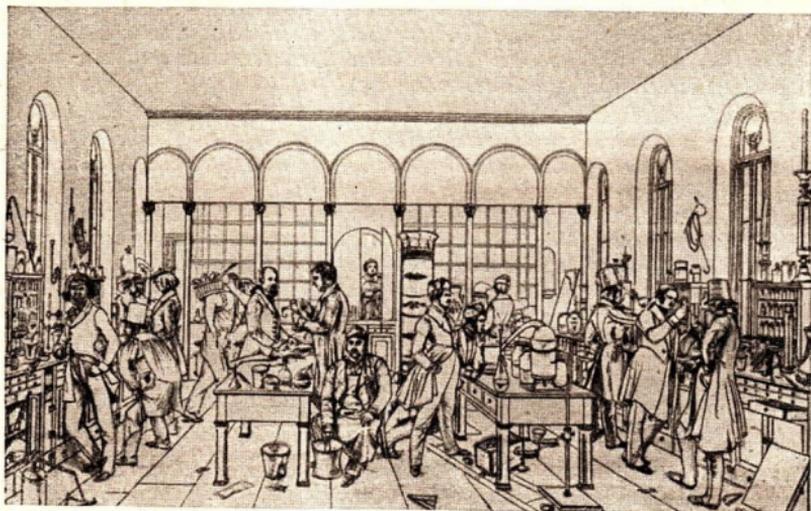


Abb. 42. Liebigs Laboratorium auf dem Seltersberg in Gießen.

<sup>1)</sup> Berühmte Universität, damals Hochburg der Naturwissenschaften.

schaftlern jener Zeit, bei Gay-Lussac, Thenard, Dulong, Cuvier und Laplace. 1823 wurde Liebig's erste wissenschaftliche Arbeit über die Knallsäure durch Gay-Lussac in der Akademie der Wissenschaften vorgetragen.

Nach Deutschland zurückgekehrt, erhielt Liebig 1824, erst 21 Jahre alt, einen Lehrstuhl für Chemie an der Universität Gießen. Hier richtete er ein *chemisches Laboratorium* ein (Abb. 42), das erste in Deutschland, in dem alle Studenten eine gründliche praktische Ausbildung erhielten. Dieses Laboratorium gewann bald durch Liebig's Vorbildlichen, für seine Zeit einzigartigen experimentellen Unterricht Weltruf. Viele bedeutende Chemiker sind aus Liebig's Laboratorium hervorgegangen. Das wohldurchdachte Ausbildungssystem ist im wesentlichen noch heute das gültige Vorbild aller Universitäten und Hochschulen der Welt.



Abb. 43. Justus von Liebig.

Liebig erkannte, daß ein Haupthindernis für die Entwicklung der organischen Chemie das *mangelhafte und langwierige Verfahren der Elementaranalyse organischer Verbindungen* war. Deshalb stellte er sich die Aufgabe, die für eine Analyse notwendige Arbeitszeit zu kürzen und zugleich möglichst genaue Ergebnisse sicherzustellen. Er entwickelte schließlich ein Verfahren, mit dem in wenigen Stunden genauere Analyseergebnisse erhalten wurden als vorher in wochenlanger Arbeit. Damit leistete Liebig einen wichtigen Beitrag für die Weiterentwicklung der organischen Chemie. Noch heute wird im Prinzip nach dieser Methode gearbeitet [§ 10].

Liebig mußte anfänglich unter recht primitiven Verhältnissen arbeiten. Trotzdem erforschte er in vielen Hunderten von Einzelarbeiten die *Zusammensetzung* und die *Struktur wichtiger organischer Verbindungen* (Äthoxyäthan, Äthanol). 1831 erschien von ihm eine bedeutende Arbeit über die für die Medizin so wichtigen Alkaloide (Chinin, Strychnin u. a.). Gemeinsam mit seinem Freund Wöhler entwickelte er in dieser Zeit die *Theorie von den organischen Radikalen*. Diese Theorie bildet eine wesentliche Grundlage für die Einheit von anorganischer und organischer Chemie.

Bei der Untersuchung der Alkanole entdeckte Liebig 1832 das Trichlormethan. Einige Jahre später erkannte der englische Arzt Simpson die betäubende Wirkung dieser Verbindung, die seitdem als Narkosemittel verwendet wird. Liebig fand auch das Trichloräthanal, das später (von Liebreich) als wirksames Schlafmittel verwendet wurde.

Im Anschluß an seine Untersuchungen über die Alkanole entdeckte Liebig das Methanal und das Äthanal. Dadurch gelang es ihm, ein Verfahren zur Herstellung von Silberspiegeln zu entwickeln, bei dem die Gesundheit der Arbeiter nicht mehr durch Quecksilberdämpfe gefährdet wird.

In seinen folgenden Arbeiten kam Liebig zu Ergebnissen, die zu einer Revolution in der Landwirtschaft führten. 1840 veröffentlichte er die grundlegende Arbeit: „*Die organische Chemie und ihre Anwendung auf die Agrikultur und Physiologie*“, später kurz „*Agrikulturchemie*“ genannt. Der Chemiker Liebig, der selbst nie Landwirt war, zeigte mit dieser Arbeit den Bauern, welche Nährstoffe man dem Boden zuführen muß, damit höhere Erträge erzielt werden können. Gestützt auf genaue Bodenuntersuchungen und Pflanzenanalysen entdeckte Liebig das *Gesetz vom Minimum*, welches besagt, daß der Ertrag der Felder in erster Linie abhängig ist von der Menge desjenigen mineralischen Nährstoffes, von dem am wenigsten im Boden enthalten ist. Hiervon ausgehend, forderte er die Minereraldüngung [10; §17]. Obwohl Liebig in seinen Arbeiten einige fehlerhafte Auffassungen vertrat<sup>1)</sup>, wurde durch ihn die Düngerlehre entscheidend weiterentwickelt. Er gab damit den Anstoß zum Aufbau einer bedeutenden Düngemittelindustrie. Heute ist die Landwirtschaft ohne Minereraldüngung nicht mehr denkbar.

Neben seinen Arbeiten über die Probleme der Pflanzenphysiologie führte Liebig auch zahlreiche Untersuchungen über organische Verbindungen des Tier- und Menschenkörpers durch. Dabei hat er als erster die große Bedeutung des Eiweißes für die Ernährung erkannt.

Die Arbeiten über die Pflanzen- und Tierphysiologie führten Liebig zur Entdeckung wichtiger Gesetzmäßigkeiten der organischen Welt; dadurch schlug er eine Brücke zwischen der Chemie und den Lebensvorgängen. Als erster hat er gezeigt, daß alles Geschehen in der belebten Natur auf einer Folge von chemischen Reaktionen beruht, also auf ebenso erforschbaren Gesetzen, wie sie in der unbelebten Natur gelten [§ 1].

Eingehend beschäftigte sich Liebig mit der Frage der *Popularisierung der Chemie*. Es gab Zeiten, in denen er sich hauptsächlich der Aufgabe widmete, die chemische Wissenschaft möglichst breiten Kreisen des Volkes näherzubringen. Die von ihm herausgegebenen „*Chemischen Briefe*“ waren nicht nur eine allgemeine Darstellung von Forschungsergebnissen aus der Chemie, sondern sie berichteten in einer meisterhaften, einfachen und schönen Sprache von den Forschungen Liebig's. Daher sind sie ein umfassendes geistiges Vermächtnis dieses großen Deutschen.

Liebig war Mitarbeiter einer der angesehensten Fachzeitschriften, die nach seinem Tode den Titel „*Liebig's Annalen der Chemie*“ erhielt. In seinem Streben nach Wahrheit war er ein scharfer Kritiker, der in seinen Artikeln mit rücksichtsloser Offenheit die Fehlschlüsse vieler Fachgenossen widerlegte und ungenaue und falsche Beobachtungen korrigierte.

Durch Liebig's 28 Jahre währende Tätigkeit in Gießen erlangte die kleine Universität Weltruhm. Der Staat aber hatte für das Schaffen dieses großen Deutschen kein Verständnis und unterstützte ihn nur ungenügend. Eine Berufung nach Wien (1840) lehnte Liebig ab. Er wollte nicht unter der Herrschaft des Metternich'schen Polizeistaates sein Recht der Lehr- und Forschungsfreiheit vollends verlieren. 1852 nahm er eine Berufung nach München an, wo er in den Jahren 1854 bis 1862 an der Richtigstellung einiger ursprünglich fehlerhaften Teile seiner „*Agrikulturchemie*“ arbeitete.

---

<sup>1)</sup> Er nahm zum Beispiel an, daß die mineralischen Nährstoffe unabhängig voneinander wirken, auch unterschätzte er die Bedeutung des Humus.

Am 8. April 1873 starb Justus von Liebig im Alter von 70 Jahren.

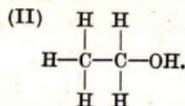
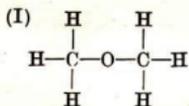
Justus von Liebig war einer der größten deutschen Naturwissenschaftler. Stets leidenschaftlich in seinem Streben nach Wahrheit, war er mutig bis zum Einsatz seines Lebens bei seinen oft gefährlichen Experimenten und kämpferisch im wissenschaftlichen Meinungsstreit. Seine Arbeiten stellten einen revolutionären Beitrag zur Entwicklung eines wissenschaftlichen Weltbildes im Kampf gegen veraltete Anschauungen dar. Es war charakteristisch für ihn, daß er viele seiner Arbeiten auf Grund der Bedürfnisse der Praxis in Angriff nahm. Liebig blieb nie bei nur theoretischen Erkenntnissen stehen, sondern suchte stets nach praktischer Anwendung.

Er besaß ein hohes Nationalbewußtsein und handelte stets in dem Gefühl, mit seiner Wissenschaft dem Volke zu dienen. Völkerfeindschaft und Chauvinismus waren ihm fremd. Zu Wissenschaftlern vieler Länder unterhielt er freundschaftliche Beziehungen.

Für die Entwicklung der Chemie war Liebig ein Wegbereiter, der auf vielen Gebieten Bahnbrechendes leistete. Wir sind stolz auf Justus von Liebig, dessen Werk weit über die Grenzen unseres Vaterlandes hinaus geachtet wird und das hohe Ansehen der deutschen Chemie begründete. In seiner Wahrhaftigkeit und Kühnheit, seiner grenzenlosen Hingabe zur Wissenschaft und seiner Liebe zum deutschen Volk ist er uns leuchtendes Vorbild.

## § 12 Die homologe Reihe der Alkanole (Alkohole)

1. Die Struktur der Alkanole. Im § 10 haben wir die Summenformel des Äthanols zu  $C_2H_6O$  ermittelt. Diese Formel besagt noch nichts über die Struktur dieser Verbindung. Auf Grund der bekannten Wertigkeiten von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff können wir folgende Strukturformeln aufstellen:



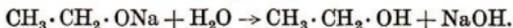
In Formel (I) sind alle Wasserstoffatome in bezug auf ihre Stellung gleichwertig, in Formel (II) nimmt ein Wasserstoffatom eine Sonderstellung ein.

Wir untersuchen nun das chemische Verhalten des Äthanols, um daraus Schlußfolgerungen auf die Struktur zu ziehen. Dazu führen wir folgenden Versuch aus:

**Versuch 19:** Ein kleines Stück sorgfältig entrindetes Natrium geben wir in ein Reagenzglas zu 2 bis 3 cm<sup>3</sup> Äthanol (absoluten Alkohol). Das Natrium löst sich unter Gasentwicklung auf. Wir fangen das entweichende Gas in einem zweiten Reagenzglas auf und stellen fest, daß es Wasserstoff ist.

Setzen wir nach und nach noch einige kleine Stücke Natrium zu, so scheidet sich weißes Natriumäthylat aus, dessen Formel die Chemiker als  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot ONa$  bestimmt haben.

Wir dampfen den Inhalt des Reagenzglases auf einem Wasserbad zur Trockne ein und erhalten das feste Natriumäthylat. Dieses zersetzt sich mit Wasser sofort zu Äthanol und Natriumhydroxyd:



Aus dem Versuch und der Formel des Natriumäthylats erkennen wir: Im Äthanolmolekül nimmt ein Wasserstoffatom eine Sonderstellung ein; es kann durch Natrium ersetzt werden:



Quantitative Versuche haben ergeben, daß nur ein Wasserstoffatom je Molekül Äthanol durch Natrium ersetzbar ist. Betrachten wir die Formeln (I) und (II), so erkennen wir, daß in der Anordnung (II) ein Wasserstoffatom eine besondere Stellung einnimmt. Es liegt also der Schluß nahe, daß diese Anordnung der Wirklichkeit entspricht. Hinzu kommt, daß durch zahlreiche Versuche, auch mit anderen Verbindungen, festgestellt wurde, daß das an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom eine Sonderstellung einnimmt. Damit ist die Annahme bewiesen, daß das Äthanol eine Hydroxylgruppe<sup>1)</sup> enthält. Strukturformel (II) entspricht der Wirklichkeit.

In Übereinstimmung damit stehen auch andere Reaktionen, bei denen die Hydroxylgruppe als Ganzes abgespalten und beispielsweise durch Halogen ersetzt wird. Wir führen auch dazu einen Versuch aus und stellen aus Äthanol Monobromäthan her.

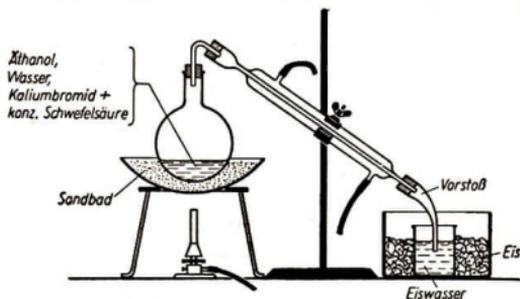


Abb. 44.  
Darstellung von Monobromäthan aus Äthanol und Kaliumbromid.

**Versuch 20:** In einen Rundkolben (500 cm<sup>3</sup>) gießen wir 30 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure, ferner unter Kühlung 30 cm<sup>3</sup> Äthanol und 30 cm<sup>3</sup> Wasser (Vorsicht!). Zum Schluß setzen wir noch 25 g Kaliumbromid hinzu. Der Kolben wird in ein Sandbad gestellt und mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen. Ein kurzes, gebogenes Glasrohr verbindet den Kolben mit einem abwärts geneigten Kühler, der am unteren Ende einen gebogenen Vorstoß trägt (Abb. 44). Ein mit Eiswasser gefülltes Becherglas dient als Vorlage. Wir achten darauf, daß der Vorstoß nur wenige Millimeter eintaucht, damit während des Versuches das Wasser nicht zurücksteigt.

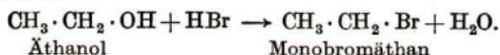
Nun wird der Rundkolben erwärmt. Es bildet sich Monobromäthan, das überdestilliert und im Eiswasser der Vorlage als farbloses Öl zu Boden sinkt. Die Abtrennung des Destillats vom Wasser erfolgt im Scheidetrichter.

Bei dem Versuch entstehen aus Kaliumbromid und Schwefelsäure zunächst Bromwasserstoff und Kaliumhydrogensulfat:

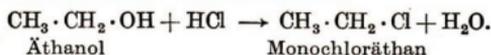


<sup>1)</sup> Die Hydroxylgruppen organischer Verbindungen zeigen andere Eigenschaften als die Hydroxylgruppen in der anorganischen Chemie.

Bromwasserstoff reagiert dann weiter mit Äthanol unter Bildung von Monobromäthan und Wasser:



In der gleichen Weise entsteht Monochloräthan:



Auch diese Versuche bestätigen, daß im Molekül des Äthanol eine Hydroxylgruppe vorhanden ist.

**2. Die funktionelle Gruppe.** Ebenso wie beim Äthanol kann man auch beim Methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  die Hydroxylgruppe nachweisen. Analoge Verbindungen leiten sich von den höheren Alkanen ab. Man bezeichnet diese Stoffe allgemein als *Alkanole*.

Jede Verbindung aus der homologen Reihe der Alkanole enthält eine Hydroxylgruppe, die weitgehend das chemische Verhalten dieser Stoffe bestimmt. Auch andere organische Verbindungen, zum Beispiel die organischen Säuren, enthalten kennzeichnende Gruppen im Molekül. Solche charakteristischen Gruppen bezeichnet man als *funktionelle Gruppen*.

Die Hydroxylgruppe ist die funktionelle Gruppe der Alkanole.

Die Hydroxylgruppe der Alkanole unterscheidet sich von der Hydroxylgruppe der Basen dadurch, daß sie nicht als Hydroxylium abgespalten wird. Deshalb fehlen den Alkanolen die Laugeneigenschaften (Rotfärbung von Phenolphthalein, elektrische Leitfähigkeit usw.).

**3. Nomenklatur der Alkanole.** Nach der Genfer Nomenklatur setzt sich der Name eines Alkanols aus dem Namen des Stammkohlenwasserstoffs und der Endung „ol“ zusammen:

$\text{CH}_4$	Methan	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	Methanol
$\text{C}_2\text{H}_6$	Äthan	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Äthanol
$\text{C}_3\text{H}_8$	Propan	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	Propanol
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Butan	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	Butanol usw.

Da die Isomeriemöglichkeiten bei den Alkanolen viel zahlreicher als bei den Alkanen sind, muß die Verzweigung der Kohlenstoffkette und auch die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül beachtet werden, die daher genau bezeichnet wird. Man gibt die Ziffer des Kohlenstoffatoms an, das die Hydroxylgruppe bindet, und setzt sie in Klammern hinter den Namen des Alkanols, zum Beispiel:

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	Propanol-(1)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	Propanol-(2)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2-Methyl-propanol-(2)

Sind zwei, drei oder mehrere Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, so wird die Anzahl der Hydroxylgruppen im Namen angegeben, und man bezeichnet diese Verbindungen als Alkandiole, Alkantriole usw.

Selbstverständlich wird auch die Stellung der Hydroxylgruppen durch Bezeichnung angegeben:

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Äthandiol-(1,2)
$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$	Propantriol-(1,2,3)
$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	Propandiol-(1,2).

Die ältere Nomenklatur verwendet die Bezeichnung *Alkohol*. Ihr geht der Name der in diesen Verbindungen enthaltenen Alkylgruppen voraus:

$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	Methylalkohol
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Äthylalkohol
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	Propylalkohol usw.

Die endständigen Kohlenstoffatome eines Kohlenwasserstoffs bezeichnet man als primäre Kohlenstoffatome, da sie nur an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden sind; analog nennt man Kohlenstoffatome, die an zwei Kohlenstoffatome gebunden sind, sekundäre, und Kohlenstoffatome, die an drei Kohlenstoffatome gebunden sind, tertiäre Kohlenstoffatome. Von dieser Regel ausgehend erhalten Alkanole, deren Hydroxylgruppe mit einem primären Kohlenstoffatom verknüpft ist, die Bezeichnung primäre Alkanole; ist die Hydroxylgruppe mit einem sekundären beziehungsweise tertiären Kohlenstoffatom verknüpft, so bezeichnet man diese Alkanole als sekundäre beziehungsweise tertiäre Alkanole. Wir führen einige Beispiele an:

primäres Alkanol:	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	Propanol-(1)
sekundäres Alkanol:	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	Propanol-(2)
tertiäres Alkanol:	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	2-Methylpropanol-(2).
	$\text{CH}_3$	

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß für die primären Alkanole die Gruppe  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , für die sekundären die Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-$  und für die tertiären die Gruppe  $-\underset{|}{\text{C}}(\text{OH})$  charakteristisch ist.

**4. Die homologe Reihe der Alkanole.** Die Alkanole bilden als Verbindungen mit der funktionellen Gruppe OH auch eine *homologe Reihe*. Das allgemeine Glied der Alkanole ist  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{OH}$ .

Wenn wir die Eigenschaften der einzelnen Glieder miteinander vergleichen, so dürfen wir nur gleichartige Alkanole zu einer Reihe zusammenstellen, zum Beispiel nur Verbindungen mit unverzweigter Kette und einer endständigen Hydroxylgruppe. Die niedrigen Glieder dieser Reihe ( $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  bis  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ ) sind leichtbewegliche Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch; sie sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die mittleren Glieder ( $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$  bis

$C_{11}H_{23} \cdot OH$ ) werden mit zunehmendem Molekulargewicht ölig; sie besitzen einen unangenehmen Geruch; ihre Wasserlöslichkeit nimmt mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome rasch ab. Vom Dodecanol ( $C_{12}H_{25} \cdot OH$ ) ab sind die Alkanole bei Zimmertemperatur fest, sie sind geruchlos und unlöslich in Wasser.

Der Einfluß des Kohlenwasserstoffrestes auf die Eigenschaften der Alkanole steigt mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome und überdeckt schließlich den Einfluß der Hydroxylgruppe. Die Alkanole werden dann in ihren Eigenschaften den Alkanen ähnlich. Auch die Struktur der Kette ist von Einfluß auf die Eigenschaften. Von verschiedenen Isomeren besitzt die Verbindung mit unverzweigter Kette den höchsten Siedepunkt.

In ihren chemischen Eigenschaften gleichen die Alkanole einander weitgehend. Bei allen Alkanolen kann der Wasserstoff der Hydroxylgruppe gegen Natrium ausgetauscht werden [§ 12 (1)]. Alle Alkanole setzen sich mit Säuren zu Estern um [§ 17 (3); § 18 (1)]. In wäßriger Lösung reagieren Alkanole neutral. Sie unterscheiden sich damit grundsätzlich von den anorganischen Hydroxylverbindungen.

#### Zusammenfassung:

Die Alkanole (Alkohole) sind aliphatische Hydroxylverbindungen. Je nach der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül teilt man sie in primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole ein. Das chemische Verhalten wird weitgehend durch die funktionelle Hydroxylgruppe bestimmt. Die Alkanole unterscheiden sich grundlegend von den anorganischen Hydroxylverbindungen (Basen).

### § 13 Beispiele für Alkanole

**1. Methanol (Methylalkohol, Holzgeist).** Methanol ( $CH_3 \cdot OH$ ) entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes. Im großtechnischen Verfahren wird es synthetisch aus Wassergas [9; § 14 (10)] mit erhöhtem Wasserstoffgehalt hergestellt:



Die Umsetzung vollzieht sich bei  $370^\circ C$  unter mindestens 200 at Druck in Gegenwart von Mischkatalysatoren.

Die industrielle *Methanolsynthese* aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff wurde erstmalig 1923 durchgeführt. Das gereinigte Synthesegas wird, wie beim Fischer-Tropsch-Verfahren (Benzinsynthese) [§ 9 (6)], über Mischkatalysatoren geleitet. Im Gegensatz zur Benzinsynthese sind diese Katalysatoren eisenfrei. Sie bestehen meist aus einem Gemisch von Zink-2-oxyd und Chrom-3-oxyd.

An diesem Beispiel erkennen wir besonders deutlich den Einfluß der Katalysatoren auf den Ablauf einer Synthese. Benzin- und Methanolsynthese haben die gleichen Ausgangsstoffe, aber während Mischkatalysatoren der Eisengruppe die Entstehung von Kohlenwasserstoffen begünstigen, entsteht bei Verwendung eisenfreier Katalysatoren überwiegend Methanol. Für die Methanolsynthese werden die gleichen Reaktionsöfen wie bei der Hochdruckhydrierung verwendet. Sie sind allerdings mit einem Kupferfutter versehen, da Stahl die Bildung von Alkanen begünstigt.

Ferner ist es wichtig, die Temperatur von  $370^\circ C$  konstant zu halten, da sonst in größeren Mengen Methan gebildet wird. Deshalb muß die große Reaktionswärme schnell abgeführt werden. Man bringt zu diesem Zweck den Kontaktstoff in enge

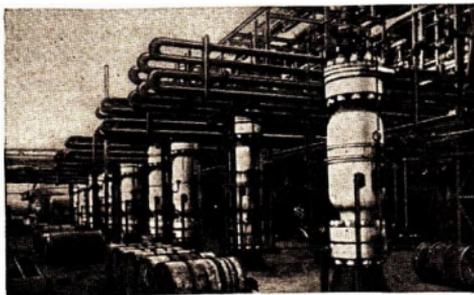


Abb. 45. Anlage zur Methanolgewinnung aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in den volkreisigen Leunawerken „Walter Ulbricht“.

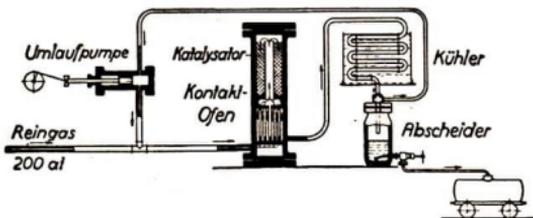


Abb. 46. Schematische Darstellung der Methanolsynthese aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff.

Röhren, die vom kalten Synthesegas im Gegenstrom umspült werden. Das Gas wird dabei vorgewärmt (Ausnutzung der Reaktionswärme!), wobei die Kontaktrohre gleichzeitig gekühlt werden.

Nachdem die Reaktionsgase den Kontakt-ofen verlassen haben, wird das gebildete Methanol durch Abkühlung kondensiert; die unverbrauchten Gase ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) kehren wieder in den Prozeß zurück (Abb. 45 und 46).

Methanol ist eine farblose Flüssigkeit, die bei  $+65^\circ\text{C}$  siedet und mit blaßblauer Flamme brennt. Sie löst sich in Wasser unter Erwärmung und Volumenverminderung.

Methanol ist ein Rohstoff der chemischen Industrie,

es wird auch Treibstoffen zugesetzt, zur Denaturierung von Brennspiritus und als Lösungsmittel für Lacke verwendet.

Methanol ist sehr giftig; kleinere Mengen bewirken Verdauungsstörungen, bereits nach dem Genuß von 8 bis 10 g treten Erblindung und Tod ein.

Es ist deshalb wichtig, daß im Trinkbranntwein, der Äthanol enthält, kein denaturiertes Äthanol für den menschlichen Genuß wird mit hohen Strafen belegt.

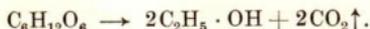
In dem folgenden Versuch weisen wir Methanol nach.

**Versuch 21:** Wir versetzen  $1\text{cm}^3$  Trinkbranntwein mit wenigen Tropfen Methanol. Von dieser Mischung geben wir fünf Tropfen in ein Reagenzglas, fügen  $5\text{cm}^3$  einprozentige Kaliumpermanganatlösung und vier Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu und schütteln 2 bis 3 min. Nach Zusatz von  $1\text{cm}^3$  gesättigter Äthandisäurelösung (Oxalsäure) und nochmals  $1\text{cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure wird die Lösung farblos. Zum Schluß geben wir noch  $5\text{cm}^3$  fuchsin-schweflige Säure<sup>1)</sup> (Schiffs Reagenz) hinzu. Nach wenigen Minuten

<sup>1)</sup> Wir stellen uns fuchsin-schweflige Säure her, indem wir  $0,5\text{g}$  des roten Farbstoffes Fuchsin in  $250\text{cm}^3$  heißem Wasser lösen, die Lösung kühlen und dann so lange Schwefeldioxyd einleiten, bis die Lösung farblos geworden ist. An Stelle des Schwefeldioxyds kann wäßrige schweflige Säure zugesetzt werden.

tritt bei Anwesenheit von Methanol eine intensiv rotviolette Färbung auf. (Bei geringen Mengen Methanol muß man etwa 15 min warten, bis sich eine schwache Färbung zeigt). Bei einem Parallelversuch mit reinem Trinkbranntwein bleibt die Färbung aus.

**2. Äthanol (Äthylalkohol, Alkohol, Weingeist, Spiritus).** Äthanol ( $C_2H_5 \cdot OH$ ) — im täglichen Sprachgebrauch als *Alkohol* bezeichnet — wird in der Hauptsache durch *Gärung* zuckerhaltiger Flüssigkeiten mittels Hefe gewonnen. Besonders gut ist *Glucose (Traubenzucker)*  $C_6H_{12}O_6$  für die Gärung geeignet. Dabei entstehen Äthanol und Kohlendioxyd. Die Endgleichung des sehr komplizierten Gärprozesses lautet:



Ferner entstehen kleinere Mengen von höheren Alkanolen, Säuren und anderen organischen Verbindungen.

Die alkoholische Gärung ist von dem eigentlichen Lebensprozeß der Hefe unabhängig, sie wird nur durch die in der Hefe enthaltenen Enzyme (auch Fermente genannt) katalytisch bewirkt.

Für die industrielle Gewinnung von Äthanol geht man von stärkehaltigen (manchmal auch von rohrzuckerhaltigen) Stoffen aus und führt zunächst die Stärke in vergärbaren Zucker über. Diese Zuckerlösungen werden mit Hefe versetzt. Bei etwa  $30^\circ C$  entstehen Äthanol und Kohlendioxyd.

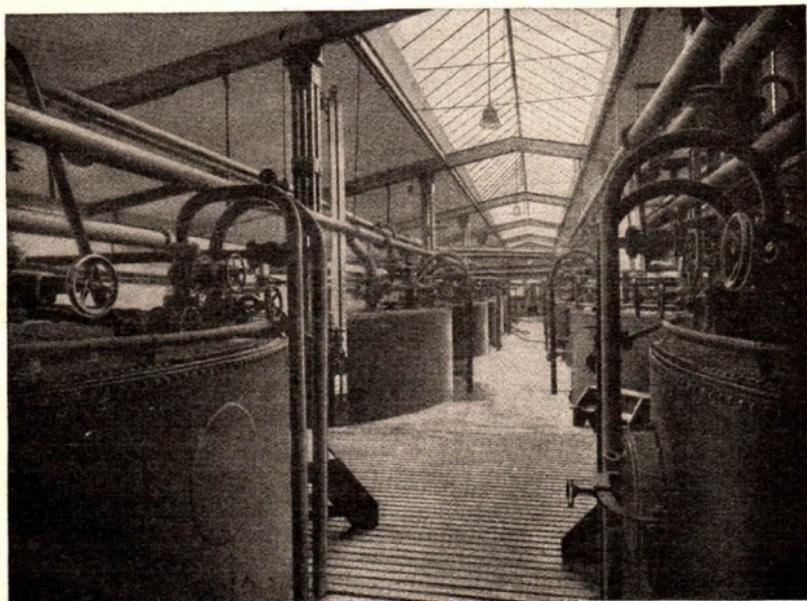


Abb. 47. Gärbecken für die Äthanolgewinnung.

Äthanol wird auch synthetisch hergestellt, wobei man vom Äthin [§ 6] ausgeht und katalytisch Wasser mit Hilfe von Quecksilbersalzen anlagert. Es entsteht Äthanal ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ ), das durch Wasserstoff, unter Verwendung von Nickel als Katalysator, zu Äthanol (*Carbidsprit*) reduziert wird.

Äthanol (*absoluter Alkohol*) ist eine wasserklare Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die mit schwach leuchtender Flamme brennt. Es besitzt einen Siedepunkt von  $+78,3^\circ\text{C}$ , bildet bei tiefen Temperaturen eine zähflüssige Masse und kristallisiert schließlich. Die Kristalle schmelzen bei  $-114^\circ\text{C}$ .

Äthanol ist hygroskopisch; es läßt sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen, wobei Volumenverminderung und Erwärmung zu beobachten sind. Die Volumenverminderung ist am größten, wenn sich das Volumen des Äthanols zu dem des Wassers wie 48 zu 52 verhält. Wir führen dazu folgenden Versuch aus.

**Versuch 22:** In einer langen Glasröhre werden 52 Raumteile Wasser vorsichtig mit 48 Raumteilen Äthanol überschichtet. Wir markieren die Höhe der Flüssigkeitssäule. Dann mischen wir die Flüssigkeiten. Nach dem Abkühlen ist eine Volumenverminderung von 4% eingetreten<sup>1)</sup>.

Ein großer Teil der Äthanolproduktion wird industriell als Lösungsmittel für Lacke, Farbstoffe, Duftstoffe, Kunststoffe, als Beimischung zu Motorentreibstoffen, als Brennspiritus in Haushaltungen und als Konservierungsmittel verwendet. Erhebliche Äthanolmengen werden in Form alkoholischer Getränke verbraucht.

Für viele Zwecke muß Äthanol völlig wasserfrei sein. Die Anwesenheit von Wasser im Äthanol kann durch verschiedene Versuche nachgewiesen werden; wir führen einige dieser Versuche aus.

**Versuch 23:** Zu etwa 5 cm<sup>3</sup> Äthanol geben wir in einem Reagenzglas eine Messerspitze entwässertes Kupfersulfat. In Gegenwart von Wasser färbt sich das weiße Kupfersulfat durch Wasseraufnahme beim Schütteln blaßblau.

**Versuch 24:** Zu einigen cm<sup>3</sup> Äthanol geben wir im Reagenzglas Calciumcarbid. Ist in dem Äthanol Wasser enthalten, so entweicht Äthin:



Die Gasentwicklung ist auch bei geringen Wassermengen deutlich sichtbar.

**Versuch 25:** Wir gießen in drei verschiedene Reagenzgläser Äthanol und Benzin, Äthanol und Benzol, ferner Äthanol, Benzin und Benzol.

Aus Versuch 25 erkennen wir: Bei wasserfreiem Äthanol bilden sich klare Lösungen. Enthält das Äthanol Wasser, so entstehen Trübungen, da sich Wasser mit Äthanol, nicht aber mit Benzin oder Benzol vermischt. (Die Mischbarkeit dieser Stoffe ist wichtig für die Verwendung von Äthanol als Treibstoff.)

**3. Höhere Alkanole.** Butanole (Butylalkohole)  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$  und Pentanole (Amylalkohole)  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$  sind Bestandteile des *Fuselöls*, das als Nebenprodukt bei der Spiritusdestillation anfällt. Auch bei der industriellen Synthese des Methanols bilden sich größere Mengen dieser Alkanole. Durch Umsetzung mit organischen Säuren gewinnt man aus ihnen wichtige Lösungsmittel und künstliche Aromen. Vergleicht man nacheinander den Geruch gleicher Mengen

<sup>1)</sup> Wenn kein reines Äthanol vorhanden ist, kann der Versuch mit Brennspiritus durchgeführt werden. Die Volumenverminderung beträgt dann weniger als 4%.

von Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol und Pentanol, so stellt man eine stetige Veränderung des Geruches der Alkanole fest, die mit dem Wachsen der Kohlenstoffzahl parallel geht. Auch in der Flammenfärbung sind Unterschiede festzustellen. Methanol brennt mit blaßblauer, Pentanol mit stark leuchtender Flamme. Die dazwischenliegenden Alkanole zeigen entsprechend der Zahl ihrer Kohlenstoffatome im Molekül eine verschieden stark leuchtende Flamme.

Noch höhermolekulare Verbindungen dieser Gruppe besitzen als Ausgangsmaterial für Neutralwaschmittel (zum Beispiel Fewa) wirtschaftliche Bedeutung. In der Hauptsache handelt es sich um die Alkanole  $C_{12}H_{25}OH$  (Dodecanol, *Laurylalkohol*) bis  $C_{18}H_{37}OH$  (Octadecanol, *Stearylalkohol*). Es sind weiße, geruchlose, paraffinartige Massen.

#### Zusammenfassung:

Das einfachste Alkanol ist das Methanol ( $CH_3OH$ ), das vorwiegend synthetisch aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff hergestellt wird. Es ist giftig und wird als Lösungs- und Denaturierungsmittel verwendet. Äthanol ( $C_2H_5OH$ ) gewinnt man entweder durch Gärung zuckerhaltiger Lösungen oder synthetisch aus Äthin. Aus Äthanol werden Genußmittel hergestellt; hochprozentiges Äthanol wird als Lösungsmittel, Treibstoff, chemischer Rohstoff und Konservierungsmittel verwendet. Mittlere Alkanole bilden die Fuselöle, die zu Lösungsmitteln und Aromen weiterverarbeitet werden. Die höheren Alkanole ( $C_{12}$  bis  $C_{18}$ ) sind ein wichtiges Ausgangsmaterial für Waschmittel.

## § 14 Alkandiole und Alkantriole

1. Alkandiole (Glykole). Aliphatische Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen im Molekül, gebunden an verschiedene Kohlenstoffatome<sup>1)</sup>, werden Alkandiole (*Glykole*, *zweiwertige Alkohole*) genannt. Es sind überwiegend sirupartige, farblose Flüssigkeiten; höhermolekulare Alkandiole liegen bei Zimmertemperatur als Kristalle vor. Manche besitzen einen süßlichen Geschmack.

Die Alkandiole lösen sich leicht in Wasser. Ihr Siedepunkt und ihre Dichte liegen wesentlich höher als bei Alkanolen mit gleicher Kohlenstoffzahl, zum Beispiel:

Formel:	$CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$
Name:	Äthandiol	Äthanol
Kp:	+ 197,9° C	+ 78,3° C
Dichte bei 0° C:	1,1127	0,806.

Die Alkandiole zeigen in ihrem chemischen Verhalten viel Ähnlichkeit mit den Alkanolen; sie bilden zum Beispiel Alkanolate und reagieren mit Halogenwasserstoff und anderen Säuren.

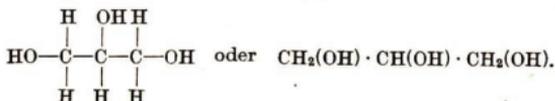
Das bekannteste Alkandiol ist das Äthandiol,  $CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$ , auch *Äthylenglykol* oder kurz *Glykol*<sup>2)</sup> genannt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von leicht öligem Beschaffenheit, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt. Äthandiol wird in einigen Fällen als Ersatz für Propantriol- (1,2,3) (Glycerin)

<sup>1)</sup> Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sind meist nicht beständig.

<sup>2)</sup> glykys (griechisch) = süß.

verwendet, zum Beispiel als Gefrierschutzmittel für Autokühler und Heizungsanlagen, die nicht regelmäßig in Betrieb sind (*Glysantin*).

**2. Alkantrirole.** Von den kettenförmigen Verbindungen mit drei Hydroxylgruppen im Molekül, gebunden an drei verschiedene Kohlenstoffatome, ist besonders das Propantriol-(1,2,3) (*Glycerin*)<sup>1)</sup> bekannt. Es besitzt die Formel



Propantriol-(1,2,3) ist eine wasserklare, ölige, süßschmeckende Flüssigkeit, die stark hygroskopisch ist und sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt. Es bildet Alkanolate und verbindet sich mit Säuren zu Estern [§ 18].

Die Fette und Öle des Tier- und Pflanzenreiches sind Verbindungen von Propantriol mit einbasischen Carbonsäuren. Industriell wird Propantriol fast ausschließlich durch Fettspaltung gewonnen. Auch bei der Äthanolgewinnung durch Gärung bildet sich immer eine kleine Menge Propantriol. Durch Zusatz von Natriumsulfit zur Gärlösung wird die Ausbeute beträchtlich gesteigert.

Propantriol-(1,2,3) wird vielseitig verwendet. Die Nahrungsmittelindustrie gebraucht es als konservierenden Zusatz; man benutzt es auch als hygroskopischen Bestandteil von Stempel- und Druckfarben. Propantriol wird als Appreturmittel in der Textilindustrie, zu Zahnpasten und in der Tabakindustrie verwendet. Auch in der kosmetischen Industrie findet es Anwendung. Es macht die Haut geschmeidig und wird deshalb den Hautcremen und Feinseifen zugesetzt. Es ist ein bekanntes Gefrierschutzmittel für Autokühler. Ferner wird es als Druckflüssigkeit für hydraulische Anlagen verwendet. Besonders wichtig ist die Verwendung zur Herstellung von Glycerylnitrat, „*Nitroglycerin*“, dem Explosivstoff des Dynamits.

#### Zusammenfassung:

Alkandiole und Alkantrirole sind meist farblose, süßschmeckende Flüssigkeiten, die ölige Beschaffenheit aufweisen. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe ist das Propantriol-(1,2,3) (*Glycerin*), eine vielseitig verwendete Flüssigkeit. Die Alkandiole und -trirole besitzen wie die Alkanole die Hydroxylgruppe als funktionelle Gruppe; aus diesem Grunde sind sie diesen Stoffen in ihrem chemischen Verhalten ähnlich. Größere Unterschiede bestehen in den physikalischen Eigenschaften (Dichte, Siedepunkt, Gefrierpunkt).

<sup>1)</sup> glykerós (griechisch) = süß.

## IV. KAPITEL

### Alkanale (Aldehyde), Alkanone (Ketone), Carbonsäuren

#### § 15 Alkanale (Aldehyde)

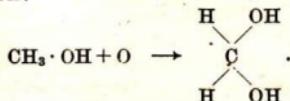
1. Darstellung von Alkanalen durch Dehydrierung (Oxydation) primärer Alkanole. In Gegenwart bestimmter Katalysatoren werden bei entsprechend hohen Temperaturen primäre Alkanole oxydiert. Dabei entstehen Verbindungen, die wasserstoffärmer als die Alkanole sind, die Alkanale (Aldehyde).

In dem folgenden Versuch führen wir Methanol mit Kupfer als Katalysator in Methanal, das entsprechende Alkanal, über.

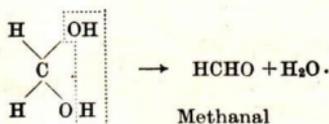
**Versuch 26:** Durchführung a: In einem Reagenzglas werden etwa 2 cm<sup>3</sup> Methanol zum Sieden erhitzt. Dadurch füllt sich der obere Teil des Glases mit Methanoldampf. Gleichzeitig erhitzen wir ein zu einer Walze zusammengerolltes Kupferdrahtnetz zum Glühen und halten es in den Methanoldampf. Die schwarze Kupferoxydschicht wird sofort zu blankem Kupfer reduziert. Das Methanol wird zu Methanal oxydiert, das wir an seinem eigentümlichen Geruch erkennen.

Durchführung b: Wir gießen in einen Erlenmeyerkolben (200 cm<sup>3</sup>) etwa 2 cm<sup>3</sup> Methanol und erwärmen mäßig. Dann erhitzen wir eine Spirale aus nicht zu dünnem Kupferdraht zum Glühen und tauchen sie in den Methanoldampf. Die Spirale glüht weiter; sie beschleunigt als Katalysator die exotherme Methanalbildung. (Vorsicht! Beim Einführen der glühenden Spirale in den Kolben entzünden sich Dämpfe mit puffendem Geräusch!)

Bei der Oxydation des Methanols zu Methanal (Versuch 26) wird zunächst das Kupfer-2-oxyd reduziert. Der dabei entstehende Sauerstoff oxydiert Methanol. Dabei müßte eine Verbindung mit zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom entstehen:



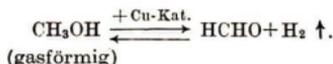
Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sind im allgemeinen nicht beständig, sie spalten ein Molekül Wasser ab und werden in die entsprechenden Alkanale umgewandelt:



Die Gleichung für den Oxydationsvorgang lautet also:



Ist Methanol gasförmig (Versuch 25), so wirkt das bei der Reduktion des Kupfer-2-oxys entstandene Kupfer als Katalysator. Methanol wird unmittelbar dehydriert<sup>1)</sup>:



In Gegenwart von Luftsauerstoff wird der Wasserstoff zu Wasser oxydiert, das Gleichgewicht also zugunsten der Methanalbildung verschoben. Obwohl bei der Dehydrierung Energie benötigt wird (endothermer Vorgang), verläuft der Vorgang insgesamt ohne weitere Wärmezufuhr, da bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser (exotherme Reaktion) genügend Wärme frei wird.

Die Überlegungen, die wir für die Oxydation von Methanol zu Methanal angestellt haben, gelten für alle primären Alkanole.

Alkanale sind Derivate der Alkane mit der funktionellen Gruppe  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ .

**2. Nomenklatur der Alkanale.** Die rationelle Bezeichnung der Alkanale erfolgt dadurch, daß an den Namen des Kohlenwasserstoffs, der dem Alkanal zugrunde liegt, das heißt der die gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen hat, die Endung „al“ angehängt wird.

Es entspricht

dem Methan $\text{CH}_4$	das Methanal $\text{H} \cdot \text{CHO}$
dem Äthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$	das Äthanal $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$
dem Propan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	das Propanal $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$
dem Butan $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	das Butanal $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ usw.

Nach der älteren Nomenklatur werden die Alkanale nach den organischen Säuren mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen benannt. An die Stamm-silbe des lateinischen Säurenamens wird die Bezeichnung „Aldehyd“<sup>2)</sup> angehängt, zum Beispiel Formaldehyd  $\text{HCHO}$ , Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$  usw. Diese Trivialnamen werden gegenwärtig noch oft gebraucht.

**3. Eigenschaften und Reaktionen der Alkanale.** Außer dem Methanal ( $\text{HCHO}$ ), das bei Zimmertemperatur gasförmig ist ( $K_p - 19^\circ \text{C}$ ) und an seinem stechenden Geruch erkannt wird, sind die Alkanale bis  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{CHO}$  flüssig und besitzen charakteristische Gerüche, die mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette mehr und mehr aromatisch und fruchtartig werden. Vom Hexadecanal,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CHO}$  (Palmitinaldehyd) ab sind die Alkanale fest.

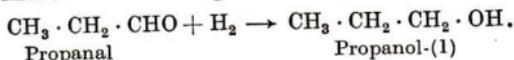
Das chemische Verhalten der Alkanale wird durch die funktionelle Gruppe

$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  bestimmt. Sie gehören, wie aus der Doppelbildung zwischen Kohlen-

<sup>1)</sup> Beachte: *Dehydrierung* ist Entzug von Wasserstoff; *Dehydratation* ist Entzug von Wasser!

<sup>2)</sup> Diese Bezeichnung wurde von „Alkohol dehydrogenatus“ (d. h. Alkohol, dem Wasserstoff entzogen wurde) abgeleitet.

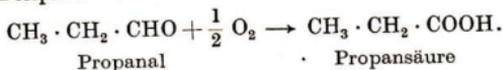
stoff und Sauerstoff folgt, zu den ungesättigten Verbindungen [§§ 5, 6], besitzen also Additionsvermögen. Durch Addition zum Beispiel von Wasserstoff werden Alkanale in primäre Alkanole übergeführt:



Werden Alkanale in Gegenwart von konzentrierten Alkalilösungen als Katalysator polymerisiert, so bilden sich gefärbte, amorphe, harzartige Massen, deren Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Wir stellen einen derartigen Stoff in dem folgenden Versuch her.

**Versuch 27:** In einem Reagenzglas erwärmen wir etwa 1 cm<sup>3</sup> Äthanal und 5 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge. Nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb bis braunrot. Dann scheidet sich eine rotgelbe bis dunkelbraune Masse durch „Verharzung“ ab.

Durch Oxydation werden die Alkanale in organische Säuren übergeführt [§ 17 (1)], zum Beispiel:



Infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit reduzieren die Alkanale ammoniakalische Silberlösung (Versuch 28) zu Silber, Fehlingsche Lösung (Versuch 29) zu Kupfer-1-oxyd und Nylanders Reagenz (Versuch 30) zu Wismut. Wir führen diese Reaktionen in den folgenden Versuchen aus.

**Versuch 28:** Eine 1%ige Silbernitratlösung versetzen wir vorsichtig mit so viel schwacher Ammoniaklösung, daß der zuerst ausfallende bräunliche Niederschlag sich gerade wieder löst. Zu dieser Silberlösung geben wir etwas 10%ige Natronlauge. Wenn eine leichte Trübung auftritt, so fügen wir Ammoniaklösung hinzu, bis die Lösung wieder klar wird. Zu diesem Gemisch geben wir etwa 1 cm<sup>3</sup> Methanallösung und erwärmen die Lösung gelinde. Nach kurzer Zeit scheidet sich kolloidales, beinahe schwarzes Silber aus. Erwärmt man die Lösung im Wasserbad, so entsteht meist ein Silberspiegel an der Gefäßwand. (Das Glas muß einwandfrei entfettet sein!)

Aus dem Versuch erkennt man: Die Silberionen in der ammoniakalischen Silberlösung werden durch Alkanal zu Silber reduziert.

**Versuch 29:** Wir mischen etwa 2 cm<sup>3</sup> Fehling I<sup>1)</sup> mit der gleichen Menge Fehling II. Dabei entsteht eine klare, tiefblaue Lösung. Nun fügen wir 1 cm<sup>3</sup> Methanallösung hinzu und erhitzen zum Sieden. Nach kurzer Zeit fällt ein ziegelroter Niederschlag aus.

Versuch 29 ergibt: Die Kupfer-2-ionen in der Kupfer-2-salzlösung werden durch Alkanale zu Kupfer-1-ionen reduziert, die Kupfer-1-oxyd bilden.

**Versuch 30:** Wir geben in ein Reagenzglas etwa 4 cm<sup>3</sup> Nylanders Reagenz, eine Lösung von 2% Wismutnitrat und 4% Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) in 10%iger Natronlauge, setzen 1 cm<sup>3</sup> Methanallösung zu und erwärmen. Die ursprünglich klare, farblose Lösung wird schwarz.

<sup>1)</sup> Die Lösung Fehling I stellen wir her, indem wir 7 g kristallisiertes Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) in 100 cm<sup>3</sup> Wasser lösen. Für das Reagenz Fehling II werden 37 g Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) und 10 g festes Natriumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. (Fehling I und II werden getrennt aufbewahrt.)

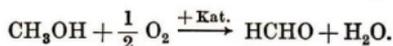
Aus Versuch 30 ergibt sich: Methanal reduziert die Wismutionen in Nylanders Reagenz zu Wismut.

Ein weiterer wichtiger Nachweis für Alkanale ist die Bildung einer rotviolettten Additionsverbindung nach Zugabe von farbloser fuchsinschwefliger Säure. Wir führen diesen Nachweis in dem folgenden Versuch.

**Versuch 31:** 5 cm<sup>3</sup> fuchsinschweflige Säure (*Schiffs Reagenz*) versetzen wir mit einem Tropfen Methanallösung. Es tritt eine rotviolette Färbung auf. Die Reaktion ist sehr empfindlich; schon Spuren von Alkanalen rufen (unter Umständen erst nach 10 und mehr min) Violettfärbung hervor.

Wir behandeln nun einige besonders wichtige Alkanale.

**4. Methanal (Formaldehyd).** Methanal (HCHO) erhält man, wenn man ein Gemisch von Methanoldämpfen und Luft über erhitztes Silber oder Kupfer als Katalysator leitet:



Die Reaktion ist insgesamt stark exotherm [§ 15 (1)]. Der Vorgang verläuft, wenn er einmal in Gang gebracht worden ist, ohne Energiezufuhr von außen.

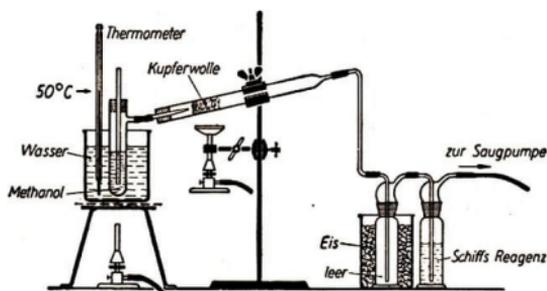


Abb. 48. Darstellung von Methanal aus Methanol.

ebenfalls mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung wir ein Glasrohr schieben, das bis nahezu auf den Boden des Reagenzglases reicht. Die Verjüngung des Supremaxrohres ist durch ein Glasrohr mit zwei hintereinandergeschalteten Gaswaschflaschen verbunden. Die erste der beiden Waschflaschen ist leer und in einem mit kaltem Wasser (noch besser Eis) gefüllten Becherglas. Die zweite Waschflasche enthält Schiffs Reagenz (fuchsinschweflige Säure) und ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. In dem Reagenzglas, das in ein Becherglas mit Wasser eintaucht, befinden sich etwa 20 cm<sup>3</sup> Methanol.

Wir erhitzen den Kupferkatalysator und saugen einen kräftigen Luftstrom durch die Apparatur, wobei wir das Wasserbad auf +50° C erwärmen. Wenn die Kupferwolle glüht, regulieren wir den Luftstrom so, daß der Katalysator auch nach Entfernung des Brenners weiterglüht. Die Bildung von Methanal zeigt sich bald in einer rotviolettten Färbung der fuchsinschwefligen Säure an.

Nach dem gleichen Prinzip wird das Methanal industriell hergestellt. Als Katalysatoren werden vor allem Kupfer und Silber verwendet. Da Methanal in

**Versuch 32:** Ein Verbrennungsrohr aus Supremaxglas (18 mm Durchmesser, 25 cm lang) enthält eine etwa 6 cm lange Schicht von Kupferwolle, die den Rohrquerschnitt vollständig ausfüllt (Abb. 48). Die große Öffnung des Rohres wird mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr geführt ist. Dieses Glasrohr reicht bis dicht an den Katalysator heran (Abstand etwa 1 cm) und ist mit dem Ansatzrohr eines Reagenzglases verbunden. Dieses Reagenzglas (28 mm Durchmesser) ist

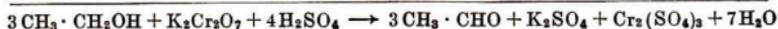
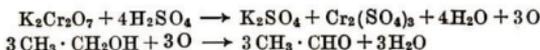
Wasser leicht löslich ist, leitet man das bei der Reaktion entstehende Dampf-gemisch in Wasser. Die 40%ige wäßrige Lösung von Methanal heißt *Formol* oder *Formalin*.

Aus den wäßrigen Lösungen scheidet sich bei längerem Stehen eine weiße, schwerlösliche Masse ab, die aus hochmolekularen Polymerisationsprodukten des Methanals (*Paraformaldehyd* oder *Polyoxymethylen*) besteht. Diese Stoffe werden durch Erhitzen wieder depolymerisiert, das heißt wieder in Methanal gespalten. Methanal wird vor allem in der Kunststoffindustrie verwendet. Mit dem Casein der Milch bildet es (ebenso wie mit Hühnereiweiß, Versuch 32) unlösliche Kondensationsprodukte (*Galalith*). Die Galalithe sind harte, weiße Massen, die man gut bearbeiten und färben kann. Besondere Bedeutung für Industrie und Haushalt besitzen die vielseitig verwendeten, auf Methanalbasis hergestellten Kunststoffe *Bakelit*, *Kaurit* und *Pollopas*.

Wegen seines starken Reaktionsvermögens mit Eiweißstoffen greift Methanal auch die zum Teil sehr widerstandsfähigen Bakterien an. Es ist ein starkes Protoplasmagift und wird deshalb als Antiseptikum, als Konservierungs- und Härtemittel für anatomische Präparate und zur Desinfektion von Räumen verwendet. Wir zeigen das Reaktionsvermögen mit Eiweißstoffen in dem folgenden Versuch.

**Versuch 33:** In ein Reagenzglas gießen wir etwa 5 cm<sup>3</sup> Formalin und setzen etwas Weißer aus einem Hühnerei zu. Das Eiweiß gerinnt.

**5. Äthanal (Acetaldehyd).** Äthanal (CH<sub>3</sub> · CHO) wird im Laboratorium durch Oxydation von Äthanol mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung hergestellt. Dieses Oxydationsmittel oxydiert Alkanole rasch, Alkanale (außer Methanal) aber langsam. Der gesamte Vorgang wird durch die folgenden Gleichungen gekennzeichnet:



Wir stellen nun Äthanal her.

**Versuch 34:** In einen Rundkolben (500 cm<sup>3</sup>) füllen wir eine Lösung von 50 g Kaliumdichromat in 150 cm<sup>3</sup> Wasser, verschließen ihn mit einem doppel-durchbohrten Stopfen und hängen ihn in ein Wasserbad. In die Bohrungen des Stopfens stecken wir einen Tropftrichter, dessen Rohr bis zum Boden des Rundkolbens reicht, und einen Vorstoß (Abb. 49). Wir verbinden den Vorstoß mit einem aufwärtssteigenden Liebigkühler, in

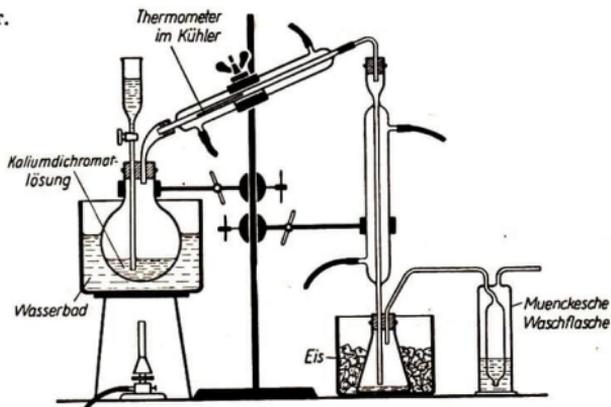
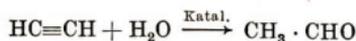


Abb. 49. Oxydation von Äthanol zu Äthanal.

den wir ein Thermometer einhängen. An diesen Kühler schließen wir einen zweiten, senkrechtstehenden an, der in einen Erlenmeyerkolben einmündet. Die Vorlage kühlen wir mit Eis. Nun erwärmen wir mittels Wasserbad den Kolben. (Vorsichtig erwärmen, da sonst infolge der zu heftigen Reaktion der Kolbeninhalt stark aufschäumt und die Flüssigkeit durch den Kühler nach oben gerissen wird!) Gleichzeitig lassen wir aus dem Tropftrichter langsam ein Gemisch von 35 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 60 cm<sup>3</sup> Äthanol zutropfen. (Diese Mischung muß mit größter Vorsicht unter Kühlung in einem Erlenmeyerkolben hergestellt werden, da sie sich rasch erwärmt und zu spritzen beginnt.) Die Temperatur im ersten Kühler (schrägstehend) muß zwischen 30 und 40° C liegen. (Keinesfalls darf die Temperatur unter den Siedepunkt des Äthanals, + 20,2° C, sinken!) Nach einiger Zeit sammelt sich im eisgekühlten Erlenmeyerkolben Äthanal an.

Industriell wird Äthanal aus Äthin durch katalytische Addition von Wasser gewonnen. Die Reaktion, die über Zwischenstufen erfolgt, ist insgesamt durch die Gleichung



charakterisiert. Als Katalysator dient meist Quecksilber-2-sulfat in schwefelsaurer Lösung. Die Ausbeute dieses Verfahrens betrug anfangs nur 5%. Sie wurde erhöht, als man erkannte, daß das gebildete Äthanal durch den Quecksilberkontakt zerstört wird, und man deshalb in geeigneten Apparaturen das Äthanal rasch mit dem Gasstrom von nicht umgesetztem Äthin aus der Lösung entfernte.

Wir stellen Äthanal, dem Prinzip der industriellen Äthanalgewinnung entsprechend, in dem folgenden Versuch her.

**Versuch 35:** Einen Erlenmeyerkolben (500 cm<sup>3</sup>) beschieken wir etwa 1 cm hoch mit Calciumcarbid und verschließen ihn mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in dessen Bohrungen ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr stecken (Abb. 50). An das Ableitungsrohr schließen wir zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen an, von denen die erste konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumdichromat, die zweite 50%ige Natronlauge enthält. Die zweite Waschflasche ist mittels eines Glasrohres mit einem Weithals-Erlenmeyerkolben verbunden, der auf einem Dreifuß

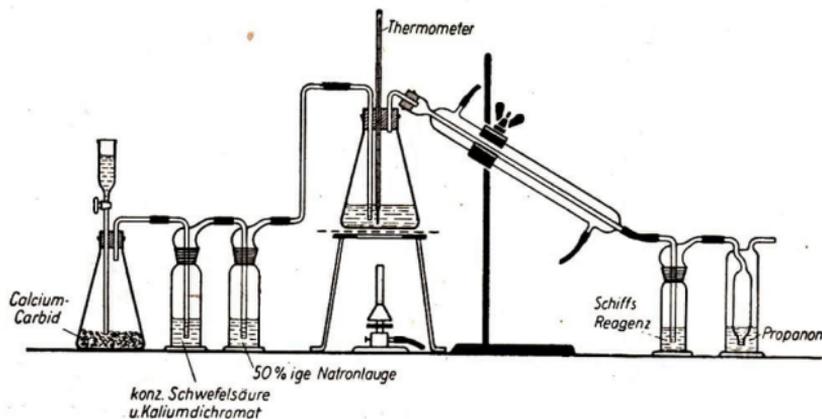


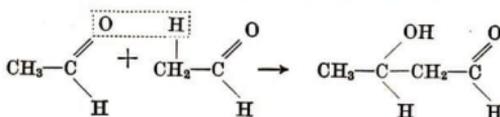
Abb. 50. Darstellung von Äthanal aus Äthin.

steht. In den Kolben geben wir 50 cm<sup>3</sup> Wasser, 30 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure, 0,5 g Quecksilber-2-oxyd und nach Abkühlung des Gemisches 0,3 g Mangan-4-oxyd. Durch den dreifach durchbohrten Stopfen dieses Kolbens führen wir ein Glasrohr (Zuleitung von Äthin) und ein Thermometer (bis 100° C) bis dicht über den Kolbenboden. In der dritten Bohrung befestigen wir ein Gasableitungsrohr, das mit einem abwärts-geneigten Kühler verbunden ist. Hierauf folgen eine Waschflasche mit Schiffs Reagenz und eine Muenckesche Waschflasche mit Propanon (Aceton). Das Propanon soll das nicht umgesetzte Äthin absorbieren.

Nun lassen wir, zur Entwicklung von Äthin, in dem ersten Kolben Kochsalzlösung auf das Calciumcarbid tropfen, so daß die Apparatur langsam von dem Gasstrom durchspült wird. Wenn alle Luft aus der Apparatur verdrängt ist (Knallgasprobe!), erwärmen wir den Kolben auf 75° C, höchstens 80° C. Diese Temperatur muß während der gesamten Versuchsdauer genau eingehalten werden. Nach einiger Zeit zeigt die Rotviolett-färbung von Schiffs Reagenz die Bildung von Äthanal an.

Reines Äthanal ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch, die bei +20,2° C siedet. Es polymerisiert, ähnlich dem Methanal, verhältnismäßig leicht. Besonders wichtig ist die Polymerisation unter der Einwirkung von verdünnten Alkalilösungen:

Zwei Moleküle Äthanal treten zu einer neuen Verbindung zusammen, wobei ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe (CH<sub>3</sub>—) des einen Äthanal-moleküls an das doppelt gebundene Sauerstoffatom des anderen Äthanal-moleküls tritt. Es entsteht eine Hydroxylgruppe, und die Doppelbindung wird „aufgerichtet“. Die frei gewordenen Valenzen der Kohlenstoffatome bilden eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen den beiden Molekülen:



Die neue Verbindung enthält die funktionelle Gruppe der Alkanale (—CHO) und die der Alkanole (—OH) oder, nach der älteren Nomenklatur, die funktionelle Gruppe der Aldehyde und die der Alkohole. Man nennt das Polymerisationsprodukt deshalb Aldol oder Hydroxyalkanal.

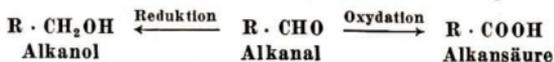
Polymerisieren zwei Äthanal-moleküle in der oben beschriebenen Weise, so erhält man 3-Hydroxybutanal (Aldol).

Äthanal und Aldol sind Zwischenprodukte der Synthese von künstlichem Kautschuk. Außerdem bilden sie das Ausgangsmaterial für verschiedene andere Synthesen.

Äthanal wird vor allem durch Oxydation in Äthansäure (Essigsäure) übergeführt. Es dient ferner zur Herstellung von Farbstoffen, Heilmitteln und zahlreichen anderen Produkten.

#### Zusammenfassung:

Alkanale sind Derivate der Kohlenwasserstoffe mit der funktionellen Gruppe —CHO. Sie sind sehr reaktionsfähig und polymerisieren. Durch Reduktion werden sie in primäre Alkanole, durch Oxydation in organische Säuren mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen umgewandelt:



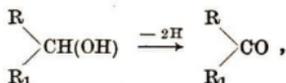
Die wichtigsten Alkanale sind Methanal (HCHO) und Äthanal (CH<sub>3</sub> · CHO). Methanal wird durch katalytische Oxydation von Methanol hergestellt und vor allem in der Kunststoffindustrie und als Desinfektionsmittel verwendet (Formalin).

Äthanal wird industriell durch katalytische Anlagerung von Wasser an Äthin gewonnen. Es liefert wichtige polymere Verbindungen, zum Beispiel Aldol. Äthanal dient auch zur Herstellung von Arzneimitteln und Farbstoffen.

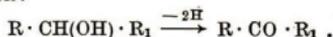
## § 16 Alkanone (Ketone)

**1. Darstellung der Alkanone.** Wir haben bereits kennengelernt, daß bei der Oxydation (Dehydrierung) den primären Alkanolen zwei Wasserstoffatome entzogen werden (§ 15 (1)).

Dasselbe gilt für die Oxydation der sekundären Alkanole. Dabei werden ebenfalls zwei Atome Wasserstoff entzogen, jedoch nach folgendem Schema:



oder anders geschrieben:



Bei dieser Reaktion bilden sich Verbindungen, die als Alkanone bezeichnet werden, sie enthalten die funktionelle Gruppe =CO (*Oxo-*, *Carbonyl-* oder *Keto-*gruppe). Auch bei der trockenen Destillation von Calciumsalzen der Monocarbonsäuren bilden sich Alkanone. Zum Beispiel erhält man aus dem Calciumsalz der Äthansäure (Calciumacetat) Propanon (CH<sub>3</sub> · CO · CH<sub>3</sub>).

**2. Eigenschaften.** Die niederen Alkanone sind leichtbewegliche, wasserlösliche Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch. Die mittleren Glieder dieser Stoffklasse sind ebenfalls flüchtig, aber unlöslich in Wasser und besitzen teils aromatische, teils unangenehme Gerüche. Die höheren Alkanone sind fest.

Die Alkanone sind im Gegensatz zu den Alkanalen beständig gegenüber Oxydationsmitteln, zum Beispiel Kaliumpermanganat.

Sie reduzieren weder ammoniakalische Silbersalzlösung und Fehlingsche Lösung, noch reagieren sie mit fuchsin-schwefliger Säure, wie wir in Reagenzglasversuchen nachweisen können<sup>1)</sup>.

**3. Nomenklatur.** Die rationelle Bezeichnung erfolgt durch die mit der Endung -on versehenen Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit gleicher Zahl der Kohlenstoffatome. Die Stellung der Oxogruppe =CO wird durch eine eingeklammerte Zahl hinter dem Namen angegeben:

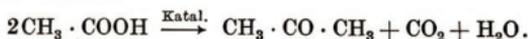
CH <sub>3</sub> · CO · CH <sub>3</sub>	Propanon (die Bezifferung der Oxogruppe kann hier wegfallen)
CH <sub>3</sub> · CO · CH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub>	Butanon-(2)
CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> · CO · CH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub>	Pentanon-(3)
CH <sub>3</sub> · CH <sub>2</sub> · CO · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> · CH <sub>3</sub>	Hexanon-(3)

<sup>1)</sup> Eine schwache Reduktion deutet auf Verunreinigungen im Alkanon, die reduzierend wirken.

Die ältere Bezeichnung *Ketone* leitet sich vom Trivialnamen des einfachsten Alkanons ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ), dem Aceton ab. Man benannte diese Verbindungen nach den Alkylgruppen, die an die Oxogruppe gebunden sind, beispielsweise Dimethylketon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

**4. Propanon (Aceton, Dimethylketon).** Das wichtigste Alkanon ist das Propanon ( $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ), eine wasserklare Flüssigkeit, die in reinem Zustand angenehm erfrischend riecht und sich leicht mit Wasser mischt. Es verdampft leicht ( $K_p + 56^\circ \text{C}$ ) und brennt mit heller Flamme. (Vorsicht beim Arbeiten mit Propanon!)

Von den verschiedenen industriellen Verfahren zur Gewinnung von Propanon wollen wir nur das für unsere Industrie wichtigste erwähnen, nach dem man Propanon erhält, indem man Äthansäuredämpfe über erhitzte Katalysatoren (z. B. Ceroxyd) bei  $400^\circ \text{C}$  leitet:



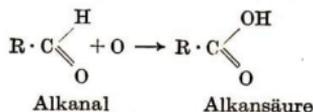
Propanon ist ein wichtiger Ausgangsstoff für chemische Synthesen; es dient in der Kunstseidenindustrie als Lösungsmittel für Acetylcellulose, es wird zur Herstellung von pharmazeutischen Präparaten (Chloroform, Jodoform, Sulfonal) und von rauchlosem Pulver sowie als Quellungsmittel für Celluloid in der Filmindustrie verwendet.

#### Zusammenfassung:

Durch Oxydation sekundärer Alkanole entstehen Alkanone, die die funktionelle Gruppe  $=\text{CO}$  (Oxogruppe) enthalten. Alkanone besitzen weder die Reduktions- noch die Polymerisationsfähigkeit der Alkanale. Der wichtigste Vertreter ist das Propanon, das industriell vielseitig verwendet wird.

## § 17 Organische Säuren (Carbonsäuren)

**1. Entstehung und Kennzeichen der Monocarbonsäuren.** Bereits bei der Behandlung der Alkanale haben wir die organischen Säuren als das Oxydationsprodukt der Alkanale erwähnt [§ 15 (3)]. Durch Oxydation wird die funktionelle Gruppe  $-\text{CHO}$  der Alkanale in die *Carboxylgruppe*  $-\text{COOH}$  übergeführt.

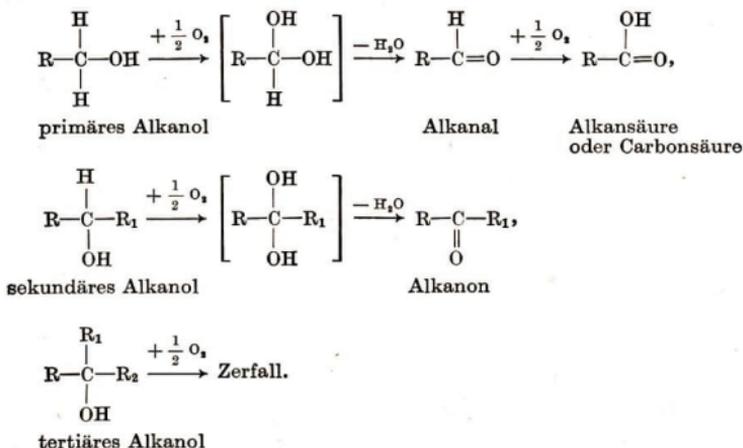


Wir führen dazu den folgenden Versuch aus.

**Versuch 36:** In ein Reagenzglas mit etwa  $2 \text{ cm}^3$  Äthanal tauchen wir mehrmals ein glühendes, zusammengerolltes Kupferdrahtnetz. Die schwarze Kupferoxydschicht wird zu blankem Kupfer reduziert. Die Flüssigkeit reagiert sauer.

Die *Alkansäuren* oder *Carbonsäuren* sind also die primären Oxydationsprodukte der Alkanale beziehungsweise die sekundären der Alkanole. Es lassen sich aber nur primäre Alkanole zu Carbonsäuren oxydieren. Man kann deshalb die Oxydation zu Carbonsäuren auch zum Nachweis primärer Alkanole verwenden.

Einen Überblick über die Oxydationsprodukte der primären, sekundären und tertiären Alkanole geben folgende schematische Reaktionsgleichungen:



**2. Nomenklatur.** Nach der rationellen Nomenklatur bezeichnet man die Carbonsäuren, indem man an den Namen des Kohlenwasserstoffs (mit gleicher Zahl der Kohlenstoffatome) die Endung „-säure“ anhängt<sup>1)</sup>, zum Beispiel:



Man kann auch die Endung „-carbonsäure“ an den Namen des Kohlenwasserstoffs anhängen, der entstehen würde, wenn man die Gruppe —COOH durch ein Wasserstoffatom ersetzt:



Die vielfach benutzten Trivialnamen (z. B. Essigsäure für Methancarbonsäure oder Äthansäure) leiten sich meist vom Vorkommen der betreffenden Säuren ab. Sie sind auch heute noch allgemein üblich. Die Monocarbonsäuren, in denen die Gruppe —COOH nur einmal vorkommt, werden unter der Bezeichnung *Fettsäuren* zusammengefaßt, da einige höhere Glieder dieser homologen Reihe aus den Fetten gewonnen werden können.

**3. Vorkommen und Eigenschaften.** Die Carbonsäuren sind häufig ein Bestandteil tierischer und pflanzlicher Ausscheidungen (z. B. im Schweiß), gebunden an verschiedene Stoffe sind die Monocarbonsäuren Bestandteile der Fette, Wachse und mancher ätherischer Öle.

<sup>1)</sup> Diese vereinfachte Nomenklaturregel gilt nur für Mono- und Dicarbonsäuren.

Tabelle 6  
Homologe Reihe der gesättigten Monocarbonsäuren (Alkansäuren)

Zahl der Kohlenstoffatome	Formel	Rationeller Name nach der Gemfer Nomenklatur	Ebenfalls gültige Bezeichnungen	Trivialname	Fp °C	Kp °C	Dichte <sup>2)</sup>
1	H · COOH	Methansäure	—	Ameisensäure	+ 8,4	100,5	1,220
2	CH <sub>3</sub> · COOH	Äthansäure	Methancarbonsäure	Essigsäure	+ 16,6	118,1	1,049
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · COOH	Propansäure	Äthancarbonsäure	Propionsäure	- 19,7	141,1	0,992
4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · COOH	Butansäure	Propancarbonsäure-(1)	Buttersäure	- 7,9	164	0,988
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> · COOH	Pentansäure	Butancarbonsäure-(1)	Valeriansäure	- 34,5	187	0,939
6	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> · COOH	Hexansäure	Pentancarbonsäure-(1)	Capronsäure	- 3,9	205	0,929
7	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> · COOH	Heptansäure	Hexancarbonsäure-(1)	Oenanthsäure	- 10	223,5	0,917
8	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> · COOH	Octansäure	Heptancarbonsäure-(1)	Caprylsäure	+ 16	237	0,910
9	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> · COOH	Nonansäure	Octancarbonsäure-(1)	Pelargonsäure	+ 12,5	258,5	0,905
10	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> · COOH	Decansäure	Nonancarbonsäure-(1)	Caprinsäure	+ 31,5	268	0,895 <sup>3)</sup> <sub>20</sub>
12	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> · COOH	Dodecansäure	Undecancarbonsäure-(1)	Laurinsäure	+ 44	295 <sup>1)</sup>	0,864 <sup>4)</sup>
14	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> · COOH	Tetradecansäure	Tridecancarbonsäure-(1)	Myristinsäure	+ 53,8	250	0,862 <sup>5)</sup>
16	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> · COOH	Hexadecansäure	Pentadecancarbonsäure-(1)	Palmitinsäure	+ 62,6	250,5	0,853 <sup>6)</sup>
18	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> · COOH	Octadecansäure	Heptadecancarbonsäure-(1)	Stearinsäure	+ 69,3	291	0,847 <sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Die Siedepunkte beziehen sich gewöhnlich auf Atmosphärendruck, von der Dodecansäure ab beziehen sie sich auf einen Druck von 100 Torr. Das heißt also, daß die Dodecansäure unter einem Druck von 100 Torr bei +22° C siedet.

<sup>2)</sup> Diese Werte wurden bei +20° C bestimmt und beziehen sich auf Wasser von +4° C. Bei den letzten fünf Zahlen gibt der obere Index die Meßtemperatur, der untere die Temperatur des Wassers an, auf das die Dichte bezogen ist.



Kohlenwasserstoffrest immer mehr Einfluß auf die Eigenschaften der Verbindungen gewinnt [§ 12 (4)].

#### 4. Allgemeine Herstellungsverfahren für Monocarbonsäuren.

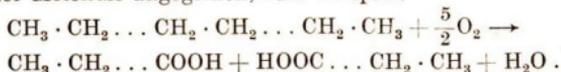
a) *Oxydation von Alkanalen und primären Alkanolen* [§ 15 (3)].

b) *Katalytische Oxydation von Alkanen.*

Als Ausgangsmaterial für diesen Prozeß wird „Fischer-Gatsch“ [§ 9 (6)] oder Braunkohlenparaffin verwendet.

Die Oxydation wird bei Temperaturen von 100 bis 120° C in hohen Zylindern aus Reinaluminium (Abb. 51) durchgeführt. Die bei diesen Temperaturen flüssigen Alkangemische werden mit Kontaktstoffen (Mangansalze) gut gemischt. Als Oxydationsmittel dient Luft, die durch poröse Düsen aus Keramikmassen in die flüssigen Alkane eingeblasen wird. Da die Reaktion exotherm verläuft, die Temperatur von 120° C aber nicht überschritten werden darf, müssen die Reaktionsgefäße mit Wasser gekühlt werden.

Bei dieser Oxydation werden die Alkane nicht an den endständigen Methylgruppen, sondern an anderen Kohlenstoffatomen der Kette unter gleichzeitiger Spaltung der Moleküle angegriffen, zum Beispiel:



Da in den Alkanen alle Kohlenstoffbindungen gleichwertig sind, kann die Kette an jedem beliebigen Kohlenstoffatom gespalten werden. Man erhält deshalb bei diesem Verfahren ein Gemisch verschiedener Carbonsäuren. Diese Gemische werden ausschließlich zur Fabrikation von Seifen und anderen Waschmitteln verbraucht.

c) *Die hydrolytische Spaltung von natürlichen Fetten.*

**5. Methansäure**  
(Ameisensäure, Acidum formicum). Die Methansäure (HCOOH) kommt in den Giftdrüsen der Ameisen (Ameisensäure) vor. Im Laboratorium wird Methan-

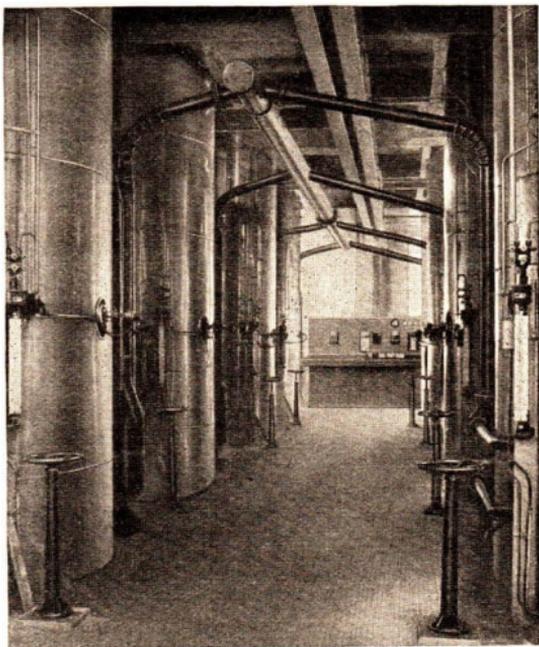
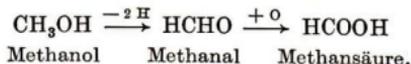
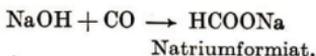


Abb. 51. Anlage zur Oxydation von Paraffinen zu Carbonsäuren.

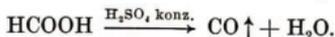
säure zum Beispiel aus Methanol durch Oxydation hergestellt. Dabei entsteht als Zwischenprodukt Methanal:



Industriell stellt man zunächst das Natriumsalz der Methansäure her, indem man bei einem Druck von 6 bis 8 at Kohlenmonoxyd (bzw. Generatorgas) auf Ätznatron bei 120 bis 150° C einwirken läßt:



Aus dem Natriumformiat wird die Methansäure durch Behandlung mit starker, aber nichtkonzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Methansäure in Kohlenmonoxyd und Wasser:



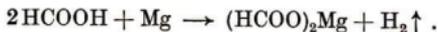
Diesen Vorgang zeigt folgender Versuch.

**Versuch 38:** Zu etwa 4 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure in einem Reagenzglas wird 1 cm<sup>3</sup> konzentrierte Methansäure gegeben (Vorsicht!) und auf 75° C erwärmt. Es setzt eine lebhaft Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas ist geruchlos und brennt mit blaßblauer Flamme. (Da Kohlenmonoxyd ein gefährliches Atemgift ist, dürfen keinesfalls mehr Chemikalien zur Darstellung verwendet werden als angegeben; das Gas muß sofort entzündet werden.)

Wasserfreie Methansäure ist eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Sie ätzt stark und erzeugt auf der Haut Blasen (Wirkung der Ameisensekrete). Treten an Stelle des Carboxylwasserstoffs Metallionen, so erhält man die Salze der Methansäure, die *Formiate*. Sie sind in Wasser löslich.

**Versuch 39:** Wir geben Magnesiumband in ein Reagenzglas mit 3 cm<sup>3</sup> 50%iger Methansäure.

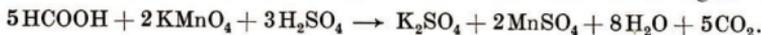
Aus dem Versuch erkennen wir: Magnesium bildet mit Methansäure lösliches Magnesiumformiat; dabei entsteht Wasserstoff:



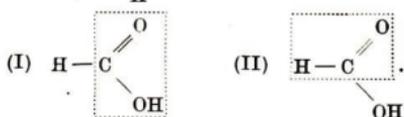
Die Methansäure wird im Gegensatz zu den höheren Homologen der Reihe leicht zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert. Sie ist deshalb ein Reduktionsmittel. Wir weisen diese Eigenschaft durch einen Versuch nach.

**Versuch 40:** In einem 250-cm<sup>3</sup>-Becherglas wird ein Gemisch von 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Methansäure und 40 cm<sup>3</sup> 25%iger Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Dann fügen wir 20 cm<sup>3</sup> Kaliumpermanganatlösung (etwa 3- bis 5%ig) hinzu. Es bildet sich unter Aufschäumen Kohlendioxyd (Nachweis durch Calciumhydroxyd- oder Bariumhydroxydlösung); die Kaliumpermanganatlösung entfärbt sich.

Wir stellen den Reaktionsablauf des Versuchs 40 in einer Gleichung dar:



Die Reduktionswirkung der Methansäure beruht darauf, daß sie auf Grund ihrer Struktur sowohl als Carbonsäure (Carboxylgruppe,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ , I), als auch als Alkanal (Gruppe  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ , II) reagieren kann:



In Analogie zu den Alkanalen reduziert Methansäure beispielsweise ammoniakalische Silbersalzlösung zu Silber. Wir führen dazu den folgenden Versuch aus.

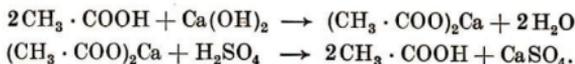
**Versuch 41:** Eine ammoniakalische Silbersalzlösung (siehe Versuch 28) wird mit Methansäure versetzt, durch Zugabe von Natronlauge schwach alkalisch gemacht und erwärmt. Es wird Silber abgeschieden, das die Lösung dunkel färbt.

Die Methansäure wird in größeren Mengen in der Textilveredlung (Färberei usw.) verwendet. In der Gerberei dient sie zum Entkalken des Leders. Ferner wird sie im Gärungsgewerbe wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften zur Desinfektion von Fässern angewandt.

**6. Äthansäure (Methancarbonsäure, Essigsäure, Acidum aceticum).** Die Äthansäure ( $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ) ist die wichtigste der niedrigmolekularen Monocarbonsäuren. Sie wird industriell nach verschiedenen Verfahren gewonnen, von denen wir das Holzessigverfahren, das Gärungsverfahren und die synthetische Herstellung aus Äthin behandeln wollen.

a) *Holzessigverfahren.*

Bei der trockenen Destillation von Holz entsteht neben Holzteer ein wäßriges Destillat, das etwa 10% Äthansäure, ferner Methanol und Propanol enthält. Man trennt die Säure nach verschiedenen Verfahren von den Begleitstoffen ab, zum Beispiel bindet man sie mit Calciumhydroxyd als Calciumsalz. Dieses Produkt — den *Graukalk* — setzt man mit Schwefelsäure um, es entsteht die Äthansäure, und Calciumsulfat fällt aus. Die Säure wird durch Vakuumdestillation abgetrennt:



b) *Gärungsverfahren.*

Verdünte Äthansäure, die zum Würzen der Speisen verwendet wird (*Speiseessig*), entsteht hauptsächlich durch biologische Oxydation von äthanolhaltigen Flüssigkeiten. Als Oxydationsmittel wird der Luftsauerstoff verwendet; als Katalysatoren wirken Fermente, die von „Essigbakterien“ erzeugt werden. Die dabei gebildete Äthansäure ist im günstigsten Fall 10%ig, da die Bakterien nur bis zu dieser Säurekonzentration lebensfähig sind. Die Speiseessiggewinnung nach dem Gärungsverfahren wird meist in besonderen Bottichen (Fringsbildnern) durchgeführt (Abb. 52 und 53).

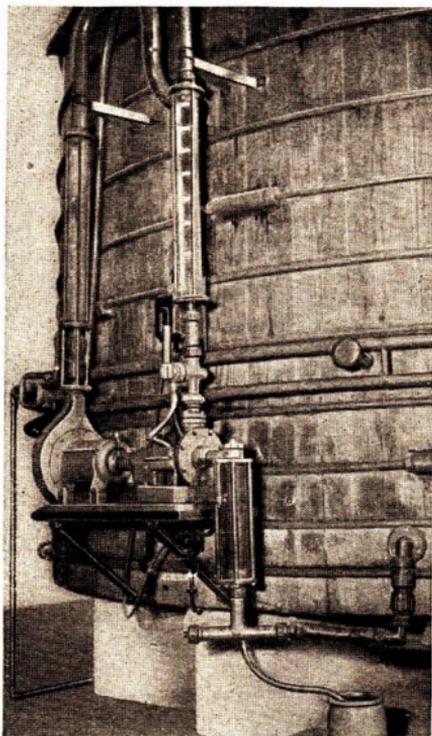


Abb. 52. Teilansicht eines Fringsbildners.

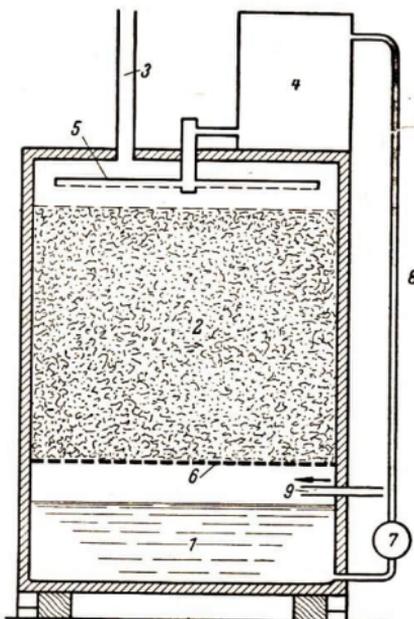
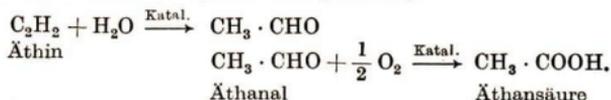


Abb. 53. Schematische Darstellung einer Anlage für die Speiseessiggewinnung (Fringsbildner). Auf einem Lattenrost (6) liegen Buchenholzspäne (2), die von einem Spritzrad (5) mit der Gärflüssigkeit (Maische) berieselt werden. Die Maische fließt durch die Buchenholzspäne in den Maischraum (1), von dem sie eine Pumpe (7) durch eine Stielleitung (8) über ein Zulaufgefäß (4) wieder dem Kreislauf zuführt. Zur Oxydation der äthanolhaltigen Maische fließt Luft im Gegenstrom zum Maischefluß durch die Buchenholzspäne [Eintritt der Luft bei (9), Abzug bei (3)].

### c) Äthansäuresynthese.

Der größte Teil der Äthansäure wird durch katalytische Anlagerung von Wasser an Äthin hergestellt. Es entsteht zunächst Äthanal [§ 15 (5)], das katalytisch zu Äthansäure oxydiert wird (Abb. 54):



Das Verfahren liefert eine 95- bis 97%ige Rohsäure, deren Konzentration durch Destillation (Rektifikation) auf 99% erhöht wird.

Reine Äthansäure ist eine farblose, stark ätzende Flüssigkeit, die bereits bei 16,6° C zu einer eisartigen Masse erstarrt; reine Äthansäure wird deswegen auch

oft als „*Eisessig*“ bezeichnet. Die Dämpfe der Äthansäure verbrennen mit wenig leuchtender, blaßblauer Flamme.

Äthansäure ist (im Gegensatz zu Methansäure) beständig gegen Oxydationsmittel, wie der folgende Versuch zeigt:

**Versuch 42:** In ein Reagenzglas geben wir etwa 0,5 cm<sup>3</sup> Äthansäure und fügen verdünnte (5%ige) Kaliumpermanganatlösung und verdünnte Schwefelsäure zu. Die violette Farbe bleibt.

Die Äthansäure ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Faserstoffen (Acetylcellulose) und für die Gewinnung von Farbstoffen und Arzneimitteln (Aspirin). Auch für den Textildruck und in der Färberei wird Äthansäure verwendet. Die 80%ige Säure wird unter der Bezeichnung *Essigessenz* verkauft. Sie wird nach starker Verdünnung (auf 3 bis 5%) zum Würzen der Speisen und als Konservierungsmittel verwendet. Dem gleichen Zweck dient der durch Gärung gewonnene *Essig*, der meist 5 bis 6% Äthansäure enthält.

Die Salze der Äthansäure heißen (nach der lateinischen Bezeichnung der Säure: *Acidum aceticum*) *Acetate*. Sie sind meist in Wasser gut löslich.

Eisen-, Chrom- und Aluminiumacetate gehen beim Kochen in unlösliche basische Salze über. Auf dieser Reaktion beruht die Fixierung von Metallverbindungen auf Textilfasern (*Faserbeize*) zur Erzeugung echter Färbungen. Aluminiumacetat benutzt man zum Imprägnieren von Geweben.

**Versuch 43:** Wir versetzen eine 10%ige Natriumacetatlösung mit einigen Tropfen einer Eisen-3-chloridlösung. Aus der tiefroten Flüssigkeit flockt beim Kochen ein brauner Niederschlag von basischem Eisen-3-acetat aus.

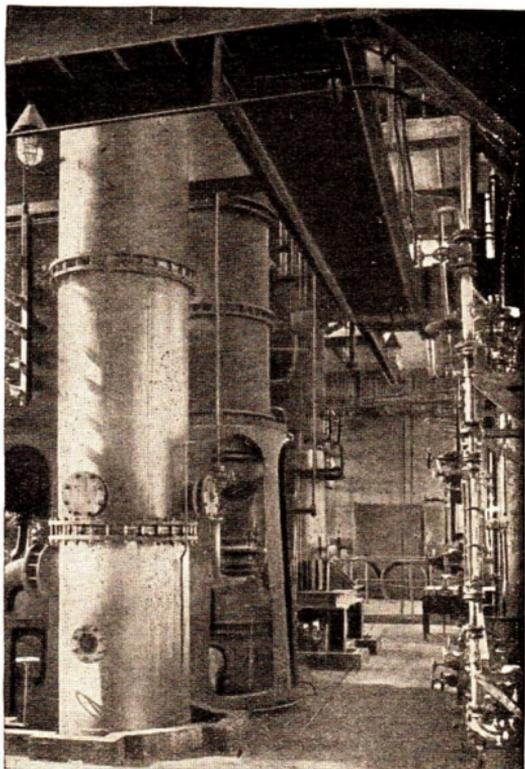


Abb. 54. Kontaklanlage für die katalytische Oxydation von Äthanal zu Äthansäure in den volkseigenen Bunawerken.

Aus Bleiacetat (*Bleizucker*),  $\text{Pb}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , und basischem Bleiacetat (*Bleieisig*),  $\text{Pb}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , wird die Mineralfarbe *Bleiweiß* hergestellt. Aluminiumacetat  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3\text{Al}$  findet als *essigsäure Tonerde* zur Behandlung von Entzündungen Verwendung. *Schweinfurter Grün* ist ein Kupferacetat-arsenit; die giftige Verbindung wird zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen angewendet. Der ebenfalls sehr giftige *Grünspan*, ein basisches Kupferacetat, bildet sich bei der Einwirkung von Äthansäure auf Kupfer in Gegenwart von Luftsauerstoff.

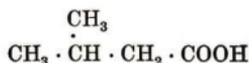
Wir stellen die Bildung von Grünspan in einem Versuch fest.

**Versuch 44:** Ein Kupferblech wird in konzentrierte Äthansäure gelegt. Nach einigen Tagen hat sich ein Überzug von Grünspan gebildet.

### 7. Die Homologen der Äthansäure.

Verbindungen der Butansäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  (*Buttersäure*) sind in der Butter sowie in einigen pflanzlichen und tierischen Ölen enthalten. Butansäure kommt vor allem im Schweiß und in ranziger Butter vor. Die ölige Flüssigkeit besitzt einen sehr unangenehmen Geruch. Butansäure wird durch Gärung stärke- und zuckerhaltiger Verbindungen gewonnen. Sie wird in der Gerberei zum Entkalken des Leders verwendet.

Die 3-Methyl-butansäure<sup>1)</sup>



oder Isovaleriansäure ist in größerer Menge in der Baldrianwurzel enthalten. Durch Wasserdampfdestillation wird sie extrahiert und bildet den Hauptbestandteil der *Baldrianantropfen*, denen sie den charakteristischen Geruch verleiht. Die Trivialbezeichnung *Valeriansäure* wird für alle Monocarbonsäuren mit fünf Kohlenstoffatomen gebraucht.

### Zusammenfassung:

Alkanmonocarbonsäuren (Fettsäuren) sind Carboxylderivate der Alkane. Sie entstehen durch Oxydation von Alkanalen und sind daher die zweiten Oxydationsprodukte der primären Alkanole. Sie bilden Salze und Ester. Das erste Glied der Reihe (Methansäure) zeigt ein etwas abweichendes chemisches Verhalten (Oxydation). Größere Bedeutung für die Industrie besitzen von den niedrigmolekularen Gliedern die Methansäure ( $\text{HCOOH}$ ) und die Äthansäure ( $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ). Methansäure wird auf dem Wege der Formiatsynthese, Äthansäure aus Äthin über Äthanal, durch die Holzdestillation und die Oxydation von Äthanol hergestellt.

### 8. Alkandisäuren, Dicarbonsäuren.

#### a) Zweibasische Säuren.

Neben den Monocarbonsäuren kennt man Alkanderivate mit mehreren Carboxylgruppen, unter denen die Dicarbonsäuren (mit zwei Carboxylgruppen an den Enden der Kohlenstoffkette) besonders wichtig sind. Sie sind feste Stoffe, die gut kristallisieren, und sind im allgemeinen stärkere Säuren als die entsprechenden einbasischen Säuren.

In Tabelle 7 sind die Formeln und sowohl die rationellen Bezeichnungen einiger Alkandisäuren als auch ihre Trivialnamen angegeben.

<sup>1)</sup> Die Numerierung geht von der COOH-Gruppe aus.

Tabelle 7  
Alkandisäuren

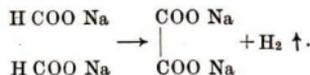
Anzahl der Kohlenstoffatome	Formel	Bezeichnung nach der Genfer Nomenklatur	Ebenfalls rationale Bezeichnung	Trivialname
2	HOOC · COOH	Äthandisäure	—	Oxalsäure
3	HOOC · CH <sub>2</sub> · COOH	Propandisäure	Methandicarbonsäure	Malonsäure
4	HOOC · (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · COOH	Butandisäure	Äthandicarbonsäure-(1,2)	Bernsteinsäure
5	HOOC · (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · COOH	Pentandisäure	Propandicarbonsäure-(1,3)	Glutarsäure
6	HOOC · (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> · COOH	Hexandisäure	Butandicarbonsäure-(1,4)	Adipinsäure
7	HOOC · (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> · COOH	Heptandisäure	Pentandicarbonsäure-(1,5)	Pimelinsäure
8	HOOC · (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> · COOH	Octandisäure	Hexandicarbonsäure-(1,6)	Korksäure

Wir besprechen nun einige der Dicarbonsäuren.

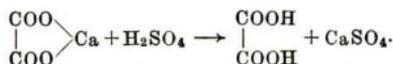
b) Äthandisäure (HOOC · COOH) (*Oxalsäure*).

Die Äthandisäure findet sich, meist als Salz, in vielen Pflanzen. Der Trivialname Oxalsäure ist von dem Vorkommen im Sauerklee (*Oxalis*) abgeleitet. Algen, Pilze und Flechten enthalten das unlösliche Calciumsalz der Äthandisäure. Auch im Rhabarber, Spinat und Sauerampfer findet man Salze dieser Säure.

Die Äthandisäure wird industriell aus Natriumformiat hergestellt, das aus Natriumhydroxyd und Kohlenmonoxyd gewonnen wird [§ 17 (5)]. Aus Natriumformiat mit einem Zusatz von Natriumhydroxyd entsteht bei 400° C das Natriumoxalat:



Das Natriumsalz wird in das schwerlösliche Calciumsalz übergeführt, das mit verdünnter Schwefelsäure zu Äthandisäure und schwerlöslichem Calciumsulfat umgesetzt wird:



Die Salze der Äthandisäure werden *Oxalate* genannt. Als zweibasische Säure bildet sie saure und neutrale Salze. Die neutralen Alkalioxalate sind in Wasser leicht, die Hydrogenoxalate ziemlich schwer löslich. Nahezu unlöslich sind die Oxalate der Erdalkali- und Schwermetalle.

Die Äthandisäure und ihre Salze werden für den Textildruck, in der Woll- und Seidenfärberei, zum Beseitigen von Rostflecken, zum Bleichen von Stroh, zur Herstellung von Farbstoffen und Dextrinen angewandt. Das Ammoniumoxalat ist ein Bestandteil der Sicherheitssprengstoffe, und das Kaliumeisen-2-oxalat wird als photographischer Entwickler verwendet.

c) *Homologe der Äthandisäure*. Aus der Propandisäure HOOC · CH<sub>2</sub> · COOH (*Malonsäure*) werden wichtige Schlafmittel und das Narkosemittel *Evipan* hergestellt. Die Butandisäure HOOC · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · COOH (*Bernsteinsäure*) kommt

im Bernstein, in unreifen Stachelbeeren und Weintrauben, im Rübensaft, in Rhabarberstielen und in Harzen vor. Die Butandisäure wird zur Erzeugung von Farbstoffen und Arzneimitteln verwendet.

Die Hexandisäure,  $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$  (*Adipinsäure*), ist ein wichtiger Rohstoff für die Herstellung von Nylon, einer vollsynthetischen Textilfaser mit ausgezeichneten Eigenschaften.

#### Zusammenfassung:

Alkandisäuren enthalten zwei Carboxylgruppen im Molekül an den Enden der Kohlenstoffkette. Sie sind feste Stoffe und stärkere Säuren als die Monocarbonsäuren. Der wichtigste Vertreter ist die Äthandisäure  $\text{HOOC} \cdot \text{COOH}$ . Einige Homologe dieser Säure besitzen Bedeutung als Ausgangsstoffe für industrielle Synthesen.

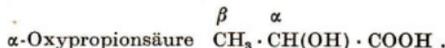
### 9. Hydroxysäuren (Oxysäuren).

a) *Allgemeines.* Die Hydroxysäuren sind dadurch charakterisiert, daß sie verschiedene funktionelle Gruppen ( $-\text{OH}$  und  $-\text{COOH}$ ) enthalten. Nach der rationalen Nomenklatur bezeichnet man diese Verbindungen als Hydroxy-Derivate der entsprechenden Säuren. Dem Namen der Carbonsäure wird das Wort Hydroxy-vorangestellt; die Stellung der Hydroxylgruppen im Molekül wird durch die Ziffer der Kohlenstoffatome angegeben, an die sie gebunden sind, wobei die Bezifferung vom Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe aus erfolgt.

Die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$  erhält demnach den Namen 2-Hydroxypropansäure.

Die ältere Bezeichnung dieser Verbindungen ist *Oxysäuren*. Man legt den Trivialnamen der Carbonsäure zugrunde und bezeichnet die Kohlenstoffatome der Kette mit dem Buchstaben des griechischen Alphabetes, wobei das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom mit  $\alpha$  gekennzeichnet wird.

Die 2-Hydroxy-propansäure heißt demnach auch



Die Hydroxysäuren können sowohl mit ihrer Carboxylgruppe als auch mit ihrer Hydroxylgruppe reagieren. Unter bestimmten Bedingungen reagiert die Carboxylgruppe mit der Hydroxylgruppe des gleichen Moleküls (*intramolekulare Veresterung*).

Im folgenden werden einige Hydroxysäuren behandelt.

b) 2-Hydroxypropansäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$  (*Milchsäure,  $\alpha$ -Oxypropionsäure*) entsteht durch bakterielle Zersetzung von Kohlenhydraten; sie kommt in vielen Nahrungsmitteln vor (z. B. in saurer Milch, Sauerkraut, Gurken, Käse u. a.). Sie ist auch in den Muskeln enthalten (Fleischmilchsäure).

Die 2-Hydroxypropansäure entsteht bei der natürlichen Säuerung von Gemüse (Kraut, Bohnen, Gurken) und Futtermitteln (Rübenblätter, Rübenschntzel). Sie hemmt schon in schwachen Konzentrationen Gärungsprozesse (auch Fäulnis!) und wirkt deshalb konservierend.

Die technisch reine 2-Hydroxy-propansäure ist eine sirupartige, farblose Flüssigkeit, die in der Gerberei zum Entkalken des Leders, in der Zahnheilkunde als Ätzmittel, in der Färberei und zur Herstellung von Limonaden und Essenzen verwendet wird.

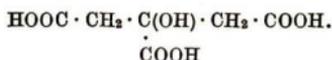
c) 2,3-Dihydroxybutandisäure  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$  (Weinsäure, Dioxysterbinsäure) ist in vielen Früchten enthalten. Den Trivialnamen *Weinsäure* erhielt sie nach ihrem Vorkommen in den Weintrauben. Ihr schwerlösliches Kaliumhydrogensalz  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOK}$  scheidet sich bei der Gärung und anschließenden Lagerung des Weines als harte Kruste von „rohem Weinstein“ an den Gefäßwänden ab. Aus diesem Salz wird die Säure hauptsächlich hergestellt.

Die Salze der 2,3-Dihydroxy-butandisäure heißen nach der lateinischen Bezeichnung dieser Säure (Acidum tartaricum) *Tartrate*. Von der zweibasischen

Säure existieren neutrale und Hydrogensalze. Neben dem Kaliumhydrogentartrat (*Weinstein*) ist noch das Kaliumnatriumtartrat (*Seignettesalz*)  $\text{KOO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COONa}$  von Bedeutung. Es ist ein Bestandteil der Fehlingschen Lösung II [§ 15 (3)].

Das Kaliumantimonyltartrat  $\text{KOO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO} \cdot \text{SbO}$  ruft heftigen Brechreiz hervor und wird deshalb auch *Brechweinstein* genannt. Man verwendet es zur Fixierung bestimmter Beizen in der Färberei und infolge seiner Giftigkeit zur Bekämpfung von Ameisen (in den „Freßlacken“).

d) Die 2-Hydroxypropan-tricarbonsäure-(1,2,3) oder *Citronensäure* hat die Formel



Sie gehört zu den verbreitetsten Pflanzensäuren und wird entweder aus dem Saft unreifer Zitronen oder durch Gärung von Zuckerlösungen mit Hilfe der Fermente bestimmter Schimmelpilze (z. B. *Citromyces*) gewonnen. Die wasserklaren Kristalle dieser dreibasischen Säure lösen sich leicht in Wasser. Die Säure wird beim textilen Buntdruck, zur Herstellung medizinischer Präparate, für die Säuerung von Speisen und als Zusatz zu Limonaden und Fruchtbonbons verwendet.

#### Zusammenfassung:

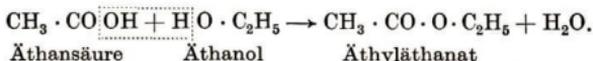
Hydroxysäuren sind gleichzeitig Alkanole und Carbonsäuren, denn sie enthalten die funktionellen Hydroxyl- und Carboxylgruppen. Es gibt ein- und mehrbasische Säuren dieser Gruppe, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten können. Wichtige Vertreter sind die 2-Hydroxypropan-säure (Milchsäure; entsteht durch Gärung), die 2,3-Dihydroxy-butandisäure (Weinsäure; wird aus Weinstein gewonnen) und die 2-Hydroxypropan-tricarbonsäure-(1,2,3) (*Citronensäure*).

## V. KAPITEL

# Ester und Alkoxyalkane (Äther)

### § 18 Ester

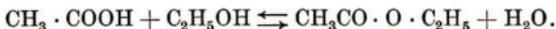
1. Die Esterbildung. Es wird nun die Einwirkung von Säuren auf Alkanole behandelt. Formal gleicht dieser Vorgang der in der anorganischen Chemie besprochenen Salzbildung aus Säuren und Laugen. Bei der Einwirkung von Säuren auf Alkanole entstehen neben Wasser Verbindungen, die formal mit den Salzen der anorganischen Chemie verglichen werden können. Diese Verbindungen heißen Ester. Zum Beispiel entstehen bei der Einwirkung von Äthansäure auf Äthanol Wasser und der Ester Äthyläthanat:



Bereits aus diesem Beispiel erkennen wir, daß zwischen der Esterbildung in der organischen Chemie und der Salzbildung aus Säure und Base in der anorganischen Chemie wesentliche Unterschiede bestehen. Bei der Esterbildung spaltet die Säure die Hydroxylgruppe<sup>1)</sup> und das Alkanol ein Wasserstoffatom ab; bei der Salzbildung bildet sich Wasser aus dem Hydroxyl der Base und dem Wasserstoff der Säure.

Ester- und Salzbildung unterscheiden sich auch noch dadurch voneinander, daß zur Bildung von Estern längere Zeit benötigt wird (*Zeitreaktion*), während die Salzbildung aus Säure und Lauge in unmeßbar kurzer Zeit vor sich geht. Basen und Säuren sind weitgehend in Ionen gespalten, dagegen ist von den Reaktionspartnern Alkanol und Säure nur die Säure dissoziiert, im Falle einer organischen Säure sogar nur sehr gering. Man spricht deshalb bei der Salzbildung von einer Ionenreaktion, im Gegensatz dazu bei der Esterbildung von einer Esterreaktion.

Die Esterbildung führt zu einem dynamischen Gleichgewicht:



Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, nimmt mit steigender Temperatur zu; die Reaktion verläuft also bei erhöhter Temperatur rascher als bei Zimmertemperatur. Beim Sieden von Alkanol mit Carbonsäure tritt die Esterbildung rascher ein. Durch Zusatz von starken Mineralsäuren (z. B.

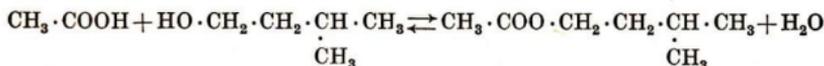
<sup>1)</sup> Eine Ausnahme bilden die sauerstofffreien Säuren (HCl, HBr, HI und andere), die nur Wasserstoff abspalten. In diesem Falle stammt die Hydroxylgruppe aus dem Alkanol.

Salzsäure oder Schwefelsäure) kann die Umsetzung katalytisch beschleunigt werden.

Wir führen dazu den folgenden Versuch aus.

**Versuch 45:** Eine Mischung von 2 cm<sup>3</sup> Äthansäure (Eisessig) und 2 cm<sup>3</sup> 3-Methyl-butanol-(1)<sup>1)</sup> wird mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator versetzt. Das Gemisch lassen wir in einem Reagenzglas (28 mm · 180 mm) mit aufgesetztem Rückflußkühler 20 min sieden. Nach dem Abkühlen wird die unverbrauchte Säure mit Natriumcarbonatlösung (Vorsicht!) neutralisiert. Wir stellen einen angenehmen Geruch nach Birnen fest, der durch den entstandenen Ester verursacht wird.

Aus Äthansäure und 3-Methyl-butanol-(1) entsteht nach längerem Sieden in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ein Ester, das 3-Methylbutyläthanat:



Äthansäure + 3-Methyl-butanol-(1)  $\rightleftharpoons$  3-Methylbutyläthanat + Wasser.  
(Essigsäure-isoamylester)

Nach dem Massenwirkungsgesetz [10; Kap. V] steigt die Ausbeute an Ester in dem Maße, wie das Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dies wird durch Zugabe von wasserentziehenden Mitteln (z. B. konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreies Zinkchlorid und andere) erreicht.

**2. Einteilung und Nomenklatur der Ester.** Man teilt die Ester nach der Säurekomponente in Ester anorganischer Säuren und in Ester von Carbonsäuren ein. Die letzteren untergliedern sich in

- Fruchtester* (auch Fruchtäther genannt): Ester aus niederen und mittleren Alkanolen mit mittleren und niederen Monocarbonsäuren;
- Fette*: Ester des Propantriols (Glycerins) mit mittleren und höheren Monocarbonsäuren (Fettsäuren);
- Wachse*: Ester höherer Alkanole mit höheren Monocarbonsäuren.

Die Namen der Ester aus anorganischen Säuren werden nach den Nomenklaturregeln für Salze gebildet, wobei man das Radikal an Stelle des Metalls nennt, zum Beispiel:

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	Äthylchlorid
CH <sub>3</sub> Br	Methylbromid
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dimethylsulfat
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · NO <sub>2</sub>	Äthylnitrit.

Reagiert von mehrbasischen Säuren nur eine Hydroxylgruppe, so werden die Ester nicht als Hydro-(gen-)Salze, sondern als Alkylsäuren bezeichnet. So heißt beispielsweise die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O · SO<sub>3</sub>H Äthylschwefelsäure und nicht etwa „Äthylhydrogensulfat“ oder „Monoäthylsulfat“.

Die Namen der Carbonsäureester werden gebildet, indem man zuerst das Radikal des Alkanols, dann die beteiligte Säure nennt, wobei an Stelle der Silbe „-säure“ die Endung „-at“ tritt, zum Beispiel:

<sup>1)</sup> 3-Methyl-butanol-(1) hat die Zusammensetzung CH<sub>3</sub> · CH(CH<sub>3</sub>) · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>OH und führt den Trivialnamen *Isoamylalkohol*.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$	Methyläthanat
$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Äthyläthanat
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Äthylpropanat.

Daneben findet man noch ältere Bezeichnungen, die aus dem Alkanolradikal und dem Trivialnamen der Säure unter Anhängung der Silben „-ester“ gebildet werden, zum Beispiel:

$\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$  Methylessigsäureester oder Essigsäuremethylester  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  Äthylessigsäureester oder Essigsäureäthylester.

**3. Eigenschaften der Ester.** Die Ester anorganischer Säuren kommen unter gewöhnlichen Bedingungen gasförmig (z. B. Äthylfluorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ), flüssig (z. B. Dimethylsulfat  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ) und fest (z. B. die Cellulosenitrate) vor. Carbonsäureester sind flüssig und fest. In Wasser sind einige Carbonsäureester schwer-, die meisten praktisch unlöslich. Manche besitzen einen fruchtartigen Geruch [Versuch 45].

Die Carbonsäureester sind neutrale Verbindungen, die durch Überschuß an Wasser allmählich in Alkanole und Carbonsäuren gespalten werden. Diese *Esterspaltung* (*Verseifung*) ist die „Umkehrung“ der Esterbildung; sie wird durch Basen (Hydroxylionen) oder durch Säuren (Wasserstoffionen) katalytisch beschleunigt.

Spaltet man einen Ester mit Hilfe von Alkalien, so verbindet sich die dabei entstandene Carbonsäure mit dem Metallion der Lauge zu einem Salz. Verwendet man genügende Mengen an Alkalien, so wird alle Säure gebunden; der Ester wird quantitativ zerlegt. Wir führen die Zerlegung in dem folgenden Versuch durch.

**Versuch 46a:** Etwa  $0,25 \text{ cm}^3$  des angenehm riechenden Äthyläthanats versetzen wir mit  $5 \text{ cm}^3$  10%iger Natronlauge und lassen das Gemisch einige Zeit sieden. Der Geruch des Esters ist nicht mehr festzustellen.

Aus dem Versuch erkennen wir: Der Ester ist verseift worden:



Äthyläthanat + Natronlauge  $\rightarrow$  Äthanol + Natriumacetat.

Beim Sieden ist Äthanol verdampft, die Lösung enthält also neben überschüssiger Natronlauge nur Natriumacetat. Wir setzen den Versuch fort und weisen den Säurerest der Äthansäure  $(\text{CH}_3\text{COO})^-$  nach.

**Versuch 46b:** Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert (Prüfung mit Lackmuspapier!) und erwärmt. Wir bemerken den Geruch der Äthansäure.

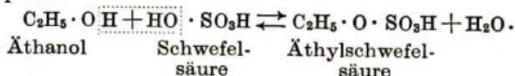
**Versuch 46c:** Soll Äthanol nachgewiesen werden, so verwenden wir größere Stoffmengen bei der Verseifung. Wir lassen das Gemisch in einem kleinen Kolben sieden, der mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die Bohrung schieben wir eine 30 bis 40 cm lange Glasröhre, die nur wenig in den Kolbenhals hineinragt. Beim Sieden verdampft zuerst Äthanol und kann am Rohrende entzündet werden.

#### 4. Ester anorganischer Säuren.

a) Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren sind die Halogenderivate der Alkane, die wir bereits besprochen haben [§ 4].

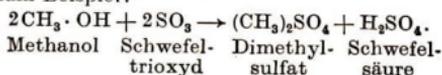
b) Die Schwefelsäure bildet als zweibasische Säure zwei Reihen von Estern.

1. Wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf Alkanole ein, so reagiert nur eine Hydroxylgruppe der Schwefelsäure mit dem Alkanol. Es entsteht Alkylschwefelsäure, zum Beispiel:



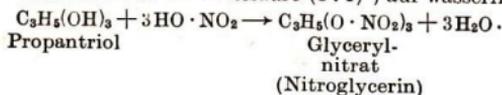
Die Reaktion ist *reversibel* (rückläufig). Das bei der Reaktion gebildete Wasser verseift einen Teil des Esters zu Äthanol und Schwefelsäure. Die Bildung von Alkylschwefelsäure verläuft daher niemals quantitativ.

2. Wirkt eine berechnete Menge Schwefeltrioxyd auf gekühlte Alkanole ein, so reagieren zwei Moleküle Schwefeltrioxyd mit den Hydroxylgruppen von zwei Alkanolmolekülen, zum Beispiel:



c) Von den Estern der Salpetersäure haben vor allem die Nitrate des Propantriols-(1,2,3) und des Äthandiol-(1,2) sowie die Cellulosenitrate große Bedeutung.

Glycerylnitrat, Propantrioltrinitrat („Nitroglycerin“)<sup>1)</sup> entsteht durch Einwirkung eines Gemisches von wasserfreier Salpetersäure (Dichte 1,50 bis 1,52 g/cm<sup>3</sup>) und konzentrierter Schwefelsäure (1 : 1)<sup>2)</sup> auf wasserfreies Propantriol:



Die konzentrierte Schwefelsäure bindet das bei der Veresterung entstehende Wasser. Dadurch wird das Gleichgewicht auf die Seite der Bildung von Glycerylnitrat verlagert.

Glycerylnitrat ist ein schwach gelbliches, wasserunlösliches und hochexplosibles Öl, das sehr giftig ist. Es erstarrt bei +13°C. Bei Stoß oder Schlag zerfällt es explosiv in gasförmige Produkte und wird deshalb als Sprengstoff verwendet, ebenso wie das Äthylendinitrat, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das gegenwärtig oft an Stelle von Nitroglycerin benutzt wird.

Transport und Anwendung der chemisch reinen Sprengstoffe sind meist sehr gefährlich, da diese Verbindungen besonders labil sind und oft bereits beim Schütteln oder durch leichten Stoß explodieren. Dem schwedischen Chemiker Alfred Nobel gelang es 1867, die Gefährlichkeit des Glycerylnitrats dadurch zu mindern, daß er den flüssigen Sprengstoff (das *Sprengöl*) in Kieselgur aufsaugen ließ. Dabei entsteht *Gurodynamit*. In der modernen Sprengtechnik wird das Sprengöl von Kolloidiumwolle aufgesaugt (*Sprenggelatine*). Die Sprenggelatine wird für den Transport mit anderen Stoffen, wie Holzmehl, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, gemengt. Diese *Gelatinedynamite* bieten größere Sicherheit bei der Anwendung als die Gurodynamite.

5. **Carbonsäureester.** a) *Fruchteter (Fruchtäther)*. Die Fruchteter entstehen durch Einwirkung von Alkanolen auf Monocarbonsäuren mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen. Ihr Geruch ist fruchtartig. Sie werden synthetisch hergestellt und dienen als Fruchtessenzen, zum Beispiel zur Limonadenherstellung und als Backaromen. *Äthylbutanat*, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> · COO · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, zum Beispiel riecht nach Bananen. 3-Methylbutylbutanat (*Isoamylbuttersäureester*), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub> · COO · C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>, bildet einen wichtigen Bestandteil für künstliche Ananas-, Bananen-, Erdbeer- und Himbeer-

<sup>1)</sup> Nitroglycerin ist ein Ester. Die Bezeichnung „Nitro-“ ist in diesem Falle irreführend. Nitroverbindungen enthalten die Gruppe NO<sub>2</sub>, deren Stickstoffatom unmittelbar an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

<sup>2)</sup> Dieses Gemisch wird als *Nitriersäure* oder *Mischsäure* bezeichnet.

essenzen. Äthylmethanat (Äthylameisensäureester),  $\text{HCOO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , wird als Rum-  
aroma verwendet.

Die Fruchtester werden auch als Lösungsmittel benutzt. So entsteht zum Bei-  
spiel der eigenartige, an Birnen erinnernde Geruch mancher Spezialleber und  
Nagellacke durch das als Lösungsmittel gebrauchte 3-Methyl-butyläthanat  
(Essigsäure-isoamylester),  $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ .

b) Die Fette sind Ester des Propantriols mit Fettsäuren.

c) Wachse bestehen aus Gemischen von Estern höherer einwertiger Carbonsäuren  
mit höheren Alkanolen; daneben enthalten sie freie Alkanole, Carbonsäuren und  
auch Kohlenwasserstoffe. Es sind geruchlose, weiß bis gelblich gefärbte Stoffe, die  
in Wasser unlöslich sind.

Bienenwachs enthält als Hauptbestandteil den Ester  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{31}\text{H}_{63}$  der  
Hexadecansäure (Palmitinsäure),  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ . Das an diese Säure gebundene  
Alkanol ist das Hentriakontanol (Myricyl- oder Melissylalkohol),  $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{OH}$ .

Wachse anderer Zusammensetzungen sind zum Beispiel das Walrat, das aus den  
Kopfhöhlen des Pottwals stammt, das Wollwachs, das in dem bei der Wollwäsche an-  
fallenden Wollfett vorkommt, und die Wachse, die als Ausscheidungen von Stengel-  
und Blatteilen verschiedener tropischer Pflanzen gewonnen werden (Carnaubawachs,  
Japanwachs, Palmwachs). Wichtig sind auch die Montanwachse, die in großen Mengen  
aus bestimmten Braunkohlen extrahiert werden. Die Montanwachse bestehen aus  
Estern der Montansäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{55} \cdot \text{COOH}$  mit höheren Alkanolen, freier Montan-  
säure, Harzen und anderen Stoffen.

Die Wachse werden zur Herstellung von Schmierfetten, Bohnermassen, Schuh-  
putzmitteln und ähnlichem verwendet. Skiwachse bestehen meistens aus Bienen-  
wachs und Paraffin, denen Harz, Talg und Teer beigemischt wird.

#### Zusammenfassung:

Ester entstehen aus Alkanolen und Säuren unter Wasserabspaltung. Sie  
werden durch Einwirkung von Wasser unter geeigneten Bedingungen  
wieder in ihre Bausteine zerlegt (Verseifung). Man unterscheidet Ester  
anorganischer Säuren und Carbonsäureester. Die Carbonsäureester unter-  
gliedern sich in Fruchtester (Fruchtäther), Fette und Wachse.

## § 19 Alkoxyalkane (Äther)

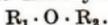
1. Allgemeines und Nomenklatur. Alkoxyalkane sind Isomere der entspre-  
chenden Alkanole; sie besitzen also die gleiche Summenformel wie Alkanole,  
haben aber eine von den Alkanolen verschiedene Struktur. Ein Alkoxyalkan-  
molekül besteht aus zwei einwertigen Kohlenwasserstoffresten (Alkylen), die  
durch ein Sauerstoffatom miteinander verknüpft sind<sup>1)</sup>.

Die Alkoxyalkane sind in Wasser wenig löslich, aber leichtlöslich in organischen  
Lösungsmitteln. Sie sind chemisch beständiger als die ihnen isomeren Alkanole.  
Die Alkoxyalkane weisen charakteristische angenehme Gerüche auf; die niedrig-  
molekularen Alkoxyalkane sind leichtflüchtig. Methoxymethan, Dimethyl-  
äther ( $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ ), ist bei Zimmertemperatur gasförmig.

Nach der Genfer Nomenklatur werden die Alkoxyalkane als Derivate von  
Alkanen aufgefaßt, bei denen ein Wasserstoffatom durch eine Alkoxygruppe  
( $\text{R} \cdot \text{O} -$ ) ersetzt ist; man nennt daher zuerst den Namen der Alkoxygruppe (z. B.  
Methoxy-,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} -$ ; Äthoxy-,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} -$ ) und dann den des Alkans:

$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	Methoxy-methan
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Methoxy-äthan

<sup>1)</sup> Die allgemeine Formel für die Alkoxyalkane lautet demnach:





Die ältere Bezeichnung der Alkoxyalkane setzt sich aus den Namen der Kohlenwasserstoffradikale und dem Nachwort Äther zusammen, zum Beispiel:



Der wichtigste Vertreter dieser Stoffklasse ist das Äthoxyäthan (Diäthyläther)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

**2. Äthoxyäthan (Diäthyläther).** Das Äthoxyäthan,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (gelegentlich auch *Schwefeläther* genannt, weil er durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Äthanol entsteht), wird industriell meist durch katalytische Umsetzung von Äthanoldämpfen bei  $300^\circ\text{C}$  an einem aus Aluminiumalun gewonnenen Katalysator hergestellt.



Äthoxyäthan ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die einen charakteristischen Geruch besitzt, sehr leicht verdampft ( $K_p + 34,6^\circ\text{C}$ ) und sehr feuergefährlich ist. Gemische von Äthoxyäthandämpfen mit Luft sind explosibel.

**Versuch 47:** Wir gießen etwas Äthoxyäthan in eine kleine Eisenschale und entzünden es. Das Äthoxyäthan brennt mit leuchtender Flamme.

**Versuch 48:** Wir lassen zwei bis drei Tropfen (nicht mehr!) Äthoxyäthan in einem  $200\text{ cm}^3$  fassenden Standzylinder aus starkwandigem Glas verdunsten. Dann verschließen wir den Zylinder mit einer plangeschliffenen Glasplatte und mischen die Luft mit den Äthoxyäthandämpfen durch Drehen des Zylinders. Nun umwickeln wir den Zylinder mit einem nassen Handtuch und entzünden das Gasgemisch mit einem brennenden Holzspan. Es erfolgt eine Explosion. Der explosive Bereich liegt zwischen 1,7 und 40 Vol. % Äthoxyäthandampf in Luft.

Äthoxyäthandämpfe sind schwerer als Luft, wie wir in dem folgenden Versuch feststellen.

**Versuch 49:** Ein 70 bis 80 cm langes Glasrohr mit 3 bis 4 mm lichter Weite biegen wir an einem Ende U-förmig (Abb. 55). Am anderen schließen wir mittels eines Schlauchstückes einen Trichter an. Das Ganze befestigen wir an einem Stativ. Dann tränken wir einen kleinen Wattebausch so mit Äthoxyäthan, daß er nicht tropft und legen ihn in den Trichter. Den Trichter steckt man durch eine Asbestplatte, damit sich der Wattebausch nicht entzündet. Nach kurzer Zeit kann man am unteren Ende des Glasrohres die herabgesunkenen Äthoxyäthandämpfe entzünden.

Äthoxyäthan verdampft rasch; die dazu benötigte große Wärmemenge wird der Umgebung entzogen.

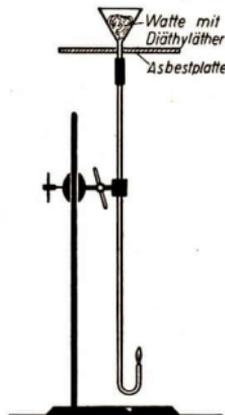


Abb. 55. Äthoxyäthandämpfe sind schwerer als Luft.

**Versuch 50:** Wir tropfen auf ein kleines Brettchen etwas Wasser und setzen in das Wasser ein Uhrglas mit Äthoxyäthan. Das Äthoxyäthan verdunstet. Wir beschleunigen die Verdunstung, indem wir kurze Zeit Luft auf das Äthoxyäthan blasen. Nach kurzer Zeit ist das Uhrglas an das Brettchen angefroren. (Der Versuch gelingt besonders gut, wenn Brettchen, Wasser und Uhrglas zu Beginn kalt sind!)

Alkoxyalkane reagieren zum Unterschied von den Alkanolen nicht mit Natrium. Daher kann man Natrium zum Trocknen von Alkoxyalkanen verwenden, wie wir in dem folgenden Versuch erkennen.

**Versuch 51:** Wir füllen in ein Reagenzglas 5 cm<sup>3</sup> Äthoxyäthan und in ein zweites 5 cm<sup>3</sup> Äthanol (bzw. Brennspritus). Dann werfen wir in die Flüssigkeit je ein erbsengroßes Stück Natrium. Äthanol reagiert mit Natrium unter Bildung von Natriumäthylat, dabei entweicht Wasserstoff. Das Äthoxyäthan reagiert nicht mit Natrium. (Am Anfang ist eine schwache Gasentwicklung infolge eines geringen Wassergehalts zu beobachten. Sie hört jedoch auf, wenn das Wasser durch Natriumhydroxydbildung verbraucht ist.)

Das Einatmen der Äthoxyäthandämpfe bewirkt Bewußtlosigkeit. Daher wird Äthoxyäthan in besonders reiner Form (Äther pro narcosi) seit 1846 in der Heilkunde als *Narkosemittel* verwendet.

Äthoxyäthan ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Harze, Fette und viele andere organische Substanzen, mischt sich aber kaum mit Wasser. Daher benutzt man es in der Industrie und im Laboratorium zum „Ausäthern“, das heißt zum Herauslösen in Wasser gelöster Stoffe, sofern diese in Äthoxyäthan gut löslich sind.

**Versuch 52:** Wir geben in zwei Reagenzgläser je 5 cm<sup>3</sup> Äthoxyäthan. In das eine Glas gießen wir dann etwas Speiseöl, in das andere Wasser. Das Öl löst sich gut in Äthoxyäthan auf; Wasser und Äthoxyäthan mischen sich nicht, es bilden sich zwei scharf getrennte Schichten.

Durch Einwirkung von Luftsauerstoff und Licht bilden sich im Äthoxyäthan sehr explosive Peroxyde, daher wird es in braunen Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt.

Trotz dieser Maßnahme ist beim Destillieren von Äthoxyäthan, das längere Zeit gestanden hat, wegen der Explosionsgefahr größte Vorsicht geboten. Man behandelt in diesem Falle das Äthoxyäthan mit einer frischen Lösung von Eisen-2-sulfat, wodurch die Peroxyde zerstört werden.

#### Zusammenfassung:

Alkoxyalkane (Äther) sind Verbindungen, bei denen zwei Alkyle (Kohlenwasserstoffreste) mit einem Sauerstoffatom verknüpft sind ( $R_1 \cdot O \cdot R_2$ ). Der wichtigste Vertreter ist das Äthoxyäthan (Diäthyläther), das meist katalytisch aus Äthanol hergestellt wird. Es wird in der Industrie und im Laboratorium als Lösungs- und Quellungsmitel, ferner in der Medizin als Narkosemittel angewendet.

# Sachwörterverzeichnis

Anorganische Chemie, Teil III

Abgase 25  
Abriefestigkeit 7  
Alaune 66, 67  
Alterung 57  
Aluminate 55  
Aluminium 28, 51-76  
—, amphoteres Verhalten 54-57  
—-bronze 71  
—-carbid 67  
—-chlorid 65, 66  
—, Eigenschaften 70-73  
—-gewinnung 67-76  
—, Hütten- 70  
Aluminiumhydroxyd 56, 65, 68  
Aluminiumlegierungen 67-76  
Aluminiumleitungen 71  
Aluminiummetahydroxyd 57  
—-orthohydroxyd 57  
Aluminiumoxyd 9, 51, 57, 63, 67  
Aluminiumoxydhydrate 57  
Aluminium, Oxydschicht 71-73  
—, Reinst- 70-73  
—, Roh- 70  
—-salze 65-67  
—-sulfat 65  
—-verbindungen, natürliche 51  
—, Verwendung 67-76  
Aluminothermie 75, 76  
Alumosilicate 51-54  
—, Natrium- 53, 61  
—, Verwitterungsprodukte 53, 54  
Ammoniak 33  
amphoter 56  
Amphoterie 56  
Anodenschlamm 97  
Argentit 97  
Argentometrie 98  
Atakamit 92  
Aufbereitung 10  
Aufkohlung 14  
Aufschluß, basischer 54  
Azurit 92  
  
Bahnmittel 82  
basische Reaktion 41, 42  
Bauxit 51, 57, 65, 67  
—, kieseläurereicher 69  
—, nasser Aufschluß 68  
—, roter 51  
—, trockener Aufschluß 67, 68  
—, weißer 51  
Bauziegel 59  
Bayer-Verfahren 68  
Belichten 99  
Beizenfärberei 57, 65  
Bessemerbirne 25

Bessemer, Henry 25  
Bessemerverfahren 25  
Bilkenroth, Georg 7  
Blasprozeß 22  
Blei 78, 79, 81-85  
—-akkumulator 85  
—-carbonat, basisches 83  
—-chromat 83, 84  
—, Eigenschaften 82  
—-erze 81  
—-gewinnung 81, 82  
—-glanz 81  
—-glätte 83  
—, Hart- 82  
—-kupferstein 82  
—-legierungen 82  
—-oxyd 59, 82, 83  
—, Reich- 97  
—, Roh- 82, 97  
—-schachtofen 81  
—-silicat 82  
—-sulfat 82, 84  
—-sulfid 81-83  
—-verbindungen 82-85  
—, Verwendung 82  
—-4-ionen 85  
—-4-oxyd 84  
—-4-verbindungen 83, 84  
—, Weich- 82  
—-weiß 83  
—, Werk- 82  
—-2-hydroxyd 84  
—-2-ionen 85  
—-2-nitrat 83  
—-2-verbindungen 82-85  
Blicksilber 97  
Bodenstein 12  
Bornit 92  
Boudouardsches Gleichgewicht 13, 15  
Brammen 23, 27  
Brauneisenerz 37  
Brauneisenstein 5, 6  
Braunkohlenkoks 7, 17  
Brennöfen, zweistöckige 62  
Bronze 95  
Buntkupferkies 92  
Bürette 46  
  
Calciumzeolith 53  
Calit 64, 65  
Carborund 78  
Chalkopyrit 92  
Chalkosin 92  
Chargieren 26  
Chargierkran 26  
Chrom 28  
—-gelb 83

Chrysothall 92  
Condensa 64  
Cowper 15, 16  
  
Dissoziation des Wassers 38  
Dissoziationskonstante der Orthoborsäure 39  
— des Wassers 38, 39  
Dolomit 23  
Doppelsalze 65-67  
Drehrohfen 18, 68, 77  
Drehstähle 29  
Druckbehälter 68  
Duraluminium 73  
  
Edelrost 90  
Edelsteine 51  
Eisen 5-50, 52, 86  
—-abstich 12  
—,  $\alpha$ - 19  
—-carbid 14, 19, 20  
—, chemisch reines 19  
—-3-chlorid 32, 33, 34, 35, 44  
—-3-hydroxyd 31, 37, 44  
—-3-ionen 33, 34, 35  
—-3-nitrat 32  
—-3-oxyd 5, 6, 13, 33, 36, 59  
—-3-oxydhydrat 37  
—-3-oxyd, kristallwasserhaltiges 5  
—-3-sulfat 32  
—-3-verbindungen 32  
—-erze 5, 6, 7  
—,  $\gamma$ - 19  
—, hammerschlag 37  
—-hüttenkombinat J. W. Stal-  
lin 8, 11  
—-hydroxyde 36, 37  
—-kohlenstofflegierungen 19-21  
—-kies 6  
—, magnetische Eigenschaften 19  
—-oxyde 36, 37  
—-oxydrot 30  
—-portlandzement 15  
—-säuerlinge 31  
—, schwammiges 17, 18  
—-silicat 9  
—-sorten, technische 19  
—-verbindungen 30-32  
—-veredelt 28  
—, Verzinken 80  
—, verzinktes 91  
—, verzinttes 91  
—-vitriol 30  
—-werk West 8  
—-2-carbonat 6, 31

- Eisen-2-chlorid 30, 33, 34, 35  
 — -2-disulfid 6  
 — -2,3-oxyd 5, 6, 13, 14, 37  
 — -2-hydrogencarbonat 31, 37  
 — -2-hydroxyd 37  
 — -2-ionen 33, 34, 35  
 — -2-oxyd 9, 13, 14, 23, 36, 93  
 — -2-sulfat 30, 37  
 — -2-sulfid 93  
 — -2-verbindungen 32  
 Eisstein 67  
 elektrische Leitfähigkeit 38  
 Elektrolyse 34  
 — -zellen 69  
 elektrolytische Spannungsreihe 88  
 Elektrolytkupfer 94  
 Elektrolytsilber 98  
 Elektroofen 18  
 Elektrostähle 28, 29  
 Elementarladung, elektrische 34, 35  
 Elozalverfahren 72, 73  
 Entkohlung 21  
 Entwickeln 99  
 Entwickler 99  
 Epsilon 65  
 Erz 5, 6, 10  
 —, basisches 9  
 —, eisenarmes 15, 18  
 —, saures 9  
  
 Feinsilber 97, 98  
 Feinzink 78, 79  
 Feldspat 53, 54  
 Ferrochrom 27  
 — -mangan 23  
 — -silicium 27, 69  
 Fettkohle, backende 7  
 Fixierbad 100  
 Fixieren 100  
 Flammkohlen 7  
 Flammofen 92, 97  
 Flotation 92  
 Formen 12, 20  
 Forsterit 52  
 Frischen 21  
 Frischgas 25  
 Frischluft 12, 15, 25  
 Futter, basisches 22  
 —, saures 25  
  
 Galmei, edler 77  
 galvanische Kette 88  
 Gangart 9  
 Garbrand 61  
 Gaskammeröfen 58, 63  
 Gasreinigungsmasse 68  
 Generatorgas 25  
  
 Gestell 11, 12, 14  
 Gicht 12  
 Gichtaufsatz 20  
 Gichtbühne 12  
 Gichtgas 12, 15  
 Gichtglocke 12  
 Gießpfanne 27  
 Glasur 59, 60, 61  
 —, Salz- 61  
 Glattbrand 61  
 Glimmer 64  
 Gold 94, 97, 98  
 Graphit 19  
 —, kugelig 21  
 Grünspan 90, 96  
 Gußbronzen 95  
 Gußeisen 20  
 —, sphärolitisches 21  
  
 Hämatit 5  
 Hartblei 82  
 Härten 20  
 Hartlot 90, 97, 98  
 Hartmetalle 29, 30  
 Hartporzellan 61  
 Hartsteingut 60  
 Heißblasen 16  
 Heißwind 13  
 Herdflächenleistung 27  
 Herdfrischverfahren 21, 25-27  
 Hochofen 7, 11-16  
 Hochofenzement 15  
 Hochofentemperatur-Braunkohlenschmelzkoks 7  
 Höllestein 98  
 Hüttenaluminium 70  
 Hüttenbims 15  
 Hüttenkoks 7  
 Hüttenzink 78  
 Hydrolyse 44, 45, 54  
 Hydronalium 74  
 Hydroxylionen 38  
 — -konzentration 41  
  
 Indikatoren 47  
 —, Umschlagbereich 47  
 indirekte Reduktion in der Reduktionszone 14  
 Induktionsöfen 29  
 Ionenaustausch 52  
 — -gleichgewicht 38-50  
 Ionenprodukt des Wassers 40, 41  
 Isoperlonlack 71  
  
 Kalifeldspat 53, 54  
 Kaliglimmer 52  
 kaltbrüchig 20  
 Kammeröfen 60  
 Kaolin 54, 65, 67  
  
 Kaolin, Roh- 54  
 —, Rein- 54  
 Kaolinit 54  
 keramische Industrie 25, 57, 63-65  
 keramische Sondermassen 58  
 Klinkersteine 61  
 Knetmaschinen 58  
 Kobalt 28, 30  
 Kohlenmonoxyd 7, 13, 14, 17, 18, 25, 81  
 Kohlensack 12, 14  
 Knetmasch. 7, 14, 17, 18, 21  
 —, feinverteilter 14  
 — -stähle 28  
 Kohlunzzone 14  
 Kokillen 27  
 Koks 7  
 Komplexsalze 67  
 Konstantan 95  
 Konverter 22, 27, 93  
 Konzentrationsperiode 93  
 Kopie 100  
 Korrosion, elektrolytische 90, 91  
 Korrosionsschutz 90, 91  
 Korund 51, 57  
 Krupp-Renn-Verfahren 17, 18  
 Kryolith 67, 69  
 kubisch flächenzentriert 19  
 kubisch raumzentriert 19  
 Kupfer 86, 92-97  
 —, Eigenschaften 94, 95  
 — -1-chlorid 97  
 — -1-oxyd 93, 97  
 — -1-sulfid 93  
 —, Elektrolyt- 94  
 — -erze 92  
 —, feuerraffiniertes 94  
 — -gewinnung, nasses Verfahren 92-94  
 — -gewinnung, trockenes Verfahren 94  
 — -glanz 92  
 — -Kalk-Brühe 96  
 — -kies 92  
 — -legierungen 95  
 —, Nachraffinieren 94  
 — -stein 92  
 — -verbindungen 95-97  
 —, Verwendung 95  
 — -vitriol 95  
 —, Vorkommen 92  
 — -2-acetat, basisches 96  
 — -2-chlorid 86, 96  
 — -2-hydroxyd 96  
 — -2-nitrat 96  
 — -2-oxyd 33, 59, 86, 96  
 — -2-sulfat, wasserfreies 96  
 — -2-sulfid 93  
 Kupolofen 20

- Lackmus 47  
 Lagermetall 82  
 Lastfloß 8  
 Lastrohr 8  
 latentes Bild 99  
 Legierungsmetalle 28  
 Lehm 54  
 Leimen von Papier 65  
 Leitfähigkeit 38  
 Letten 54  
 Lichtbogenofen 29  
 Limonit 5, 6  
 Lithopone 81  
 Lokalelement 90  
 Lösungstension 88  
 Lötwasser 81  
 Lötzinn 82  
 Luft 7, 25  
 Luftvorwärmung 16  
 Luppen 17, 18  
 Luxmasse 68  
  
**Magnesium** 52  
 — -orthosilicat 52  
 Magneteisenerz 37  
 Magneteisenstein 5, 6  
 Magnetit 5, 6, 37  
 Magnetscheiden 10, 11, 18  
 Magnetwerkstoffe 30  
 Malachit 92  
 Mangan 14, 19, 22, 28  
 Manganin 95  
 Masselgießmaschine 15  
 Masseln 14  
 Maßanalyse 45-50  
 Maßlösungen 46  
 Mennige 83  
 Messing 80, 95  
 Meßkolben 46  
 Metallkeramik 29  
 Methylorange 47  
 Methylrot 47, 50  
 Minette-Erz, Lothringer 5  
 Mischindikator 47  
 Mischkristalle 19, 67, 97  
 Möller 12  
 Molybdän 28  
 Muffel 78  
 Muskovit 52  
 —, Spaltbarkeit 52  
  
**Natriumalumosilicate** 53, 61  
 Natriumthiosulfat 100  
 Natriumzeolith 53  
 Negativ 100  
 Neusilber 80, 95  
 neutrale Lösung 42  
 neutrale Reaktion 42  
 Neutralisation 42-44  
 Neutralisationspunkt 50  
  
**Neutralrot** 47  
 New-Jersey-Verfahren 78  
 Nickel 28, 95  
 Niederschachtofen 7, 16, 17  
 Normalität 46  
 Normallösung 46  
 Normalpotential 88, 90  
 Normalwasserstoffelektrode 88  
  
**Oberflächenveredlung** 72  
 Oerstedt 51  
 Olivin 52  
 Orthoborsäure, 0,1-molar 39-41  
 Orthokieselsäure 52  
 Orthoklas 53  
 Orthosilicate 52  
 Oxydation 33-36  
 Oxydationsmittel 36  
 Oxydationschmelze 94  
  
**Patina** 90, 97  
 Permutite 53  
 Phenolphthalein 47, 50  
 Phosphor 14, 20, 22  
 photochemische Vorgänge 99  
 Photographie 98-100  
**pH-Wert** 38-42  
 —, Bestimmung 45, 46  
 Pipette 46  
 Platin 97  
 Platinmohr 87  
 Porzellan 57, 60-63  
 — -erde 54  
 —, Hart- 61  
 —, Roh- 61  
 —, Weich- 61  
 Positiv 100  
 Pulvermetallurgie 29  
 Pyrit 6, 81  
  
**Quarz** 53  
 Quarzit 25, 93  
  
**Raffination** 94  
 Rammeler 47  
 Raseneisenerz 5, 6  
 Rast 12, 14  
 Raumnetz-Struktur 53  
 —, röhrenförmige 53  
 Redoxvorgänge 36  
 Reduktion 33-36  
 Reduktionsmittel 36  
 Reduktionszone 14  
 Reduktion, unmittelbare 14  
 Regenerativfeuerung 25  
 Reichblei 97  
 Reinkaolin 54  
 Reinstaluminium 70  
 Renn-Verfahren 17, 18  
 Rhenium 94  
  
**Ringofen** 58  
 Rohaluminium 70  
 Rohblei 82, 97  
 Rohbrennen 61  
 Roheisen 6-21  
 — -Erz-Verfahren 27  
 —, Gewinnung 6-18  
 —, graues 19, 20  
 — -mischer 15  
 — -sorten 18  
 —, weißes 20  
 Rohkaolin 54  
 Rohporzellan 61  
 Rost 37  
 Rosten 36, 37  
 Röstreaktion 93  
 Röstreduktionsverfahren 81, 82  
 rotbrüchig 20, 23  
 Roteisenstein 5, 27, 36  
 Rotguß 80, 95  
 Rotschlamm 68  
 Rubin 51  
 Rückkohlung 23, 27  
 Rückschicht 99  
 Rührwerksbottiche 68  
  
**Salzglasur** 61  
 Saphir 51  
 saure Reaktion 41, 42  
 Säurestufe 38-42  
 Schacht 12  
 Schachtofen 11, 20, 63, 69, 77  
 Schamotte 15, 25, 63  
 Scherben 57, 58, 61  
 Scheidewasser 98  
 Schlacke 7, 9, 15, 93  
 Schlackenabstich 12, 15  
 — -sand 93  
 — -split 15, 93  
 — -stein 93  
 — -wolle 15  
 Schlaglot 98  
 Schlämmen 10  
 Schmelzflußelektrolyse des  
 Aluminiumoxyds 69, 70  
 Schmelzherd 26  
 Schmelzzone 7, 14  
 Schmirgel 51  
 Schnellbrennen 59  
 Schnellschmelzen 27  
 Schrott 20  
 Schrott-Kohlungs-Verfahren 27  
 Schrott-Roheisen-Verfahren 27  
 Schwefel 14, 20  
 — -kies 6  
 Schwimmaufbereiten 10, 11  
 selbstschmierende Lager 29  
 Selen 94  
 Siderit 6  
 Siemens-Martin-Ofen 18, 26

- Siemens-Martin-Verfahren 21, 26, 27  
 Silber 94, 97-100  
 —, Anreicherung 97  
 — -blick 97  
 — -bromid 99  
 — -chlorid 99  
 —, Eigenschaften 97, 98  
 —, Elektrolyt- 98  
 — -gewinnung 96-98  
 — -glanz 97  
 — -halogenide 99  
 — -legierungen 97, 98  
 — -nitrat 98  
 — -verbindungen 98  
 —, Verwendung 97, 98  
 —, Vorkommen 97  
 Silicate 52  
 Silicium 14, 19, 22  
 — -carbid 78  
 — -dioxid 9  
 Silumium 74  
 Sinterdolomit 22  
 Sintereisen 29  
 Sinterkorund 63  
 Sintermetalle 29, 30  
 Sinterung 57  
 SiO<sub>4</sub> -tetraeder 52, 53  
 —, ebene Netze 52  
 —, Ketten 52  
 —, räumliche Netze 53  
 —, röhrenförmiges System 53  
 Söderberg-Elektrode 70  
 Spateisenstein 6  
 Spratzen 98  
 Spritzgußverfahren 74  
 Spurstein 93  
 Stähle 17, 20  
 —, Chrom- 28  
 —, Elektro- 28, 29  
 —, Kohlenstoff- 28  
 —, legierte 28  
 —, molybdänhaltige 28  
 —, Nickel- 28  
 —, Spezial- 27, 28, 29  
 —, Vanadium- 28  
 —, Werkzeug- 28, 29  
 —, wolframhaltige 28  
 Stahlformschamotte 63  
 Stahlgewinnung 21-29  
 Stahlguß 27  
 Stahlveredler 28  
 Stärke einer Base 41  
 Stärke einer Säure 41  
 Stein 82  
 Steingut 58  
 Steinkohle 7  
 Steinschmelze 93  
 Steinzeug 58, 60-62  
 Strangpresse 58  
 Strich 6  
 Sulfatlauge 79  
 Tantalcarbid 29, 30  
 Tempa 64  
 Thermitschweißen 76  
 Thomasbirne 21, 22  
 — -mehl 25  
 — -schlacke 23  
 — -stahl 21, 23  
 — -verfahren 21, 22-25  
 Thoriumoxyd 63  
 Titan 28, 64  
 — -carbid 29  
 Titer 46  
 Tombak 95  
 Ton 54, 57, 65, 67  
 Tonerde 51  
 Tongut 57-60  
 Tonwaren 57, 58  
 Tonzeug 57, 58  
 Töpfergeschirr 58  
 Totrösten eines Sulfids 82  
 Trinatriumhexafluoroaluminat 67  
 Trockenkammern 58  
 Trommelmagnetscheider 10  
 Tunnelofen 58, 63  
 Urteritersubstanz 47  
 Vanadium 28  
 Verglühen 61  
 Verwitterung 54  
 — der Feldspate 54  
 Verzinken 80  
 Vorherd 20  
 Vorwärmzone 12  
 Walzenstraße 23  
 Walzmaterial 28  
 warmbrüchig 20  
 Wasser 7, 12  
 — -enthärtungsmittel 53  
 Wasserstoff 33  
 — -ionen 38  
 — -ionenkonzentration 41  
 Weichblei 82  
 Weichlot 90  
 Weichporzellan 61  
 Wilm, A. 73  
 Wind 7  
 — -erhitzer 15, 16  
 — -frischverfahren 21, 25  
 — -kasten 22  
 —, sauerstoffangereicherter 7  
 Wolfram 28  
 — -carbid 29  
 Zementit 19  
 Zeolithe 53  
 Ziegel 58  
 Zink 77-81, 97  
 — -blende 77, 81  
 — -carbonat 77, 80  
 — -chlorid 80  
 — -dampf 79  
 —, Eigenschaften 79, 80  
 — -erze 77  
 —, Fein- 78, 79  
 — -gewinnung, nasses Verfahren 78, 79  
 — -gewinnung, trockenes Verfahren 78  
 —, Hütten- 78  
 — -hydroxyd 80  
 — -oxyd 77-80  
 — -spat 77  
 — -staub 78  
 — -sulfat 77, 81  
 — -sulfid 77, 81  
 — -verbindungen 80, 81  
 —, Verwendung 79, 80  
 — -weiß 80  
 — -2-ionen 90  
 Zirkonoxyd 63  
 Zuschläge 10

## ABBILDUNGEN

A. Albert, Eisenberg/Thür. (33); Zentrale Bildstelle G.m.b.H., Berlin (4, 30, 31); Staatliche Fotothek Dresden (20, 29); VEB Hartmetallwerk Immelborn/Thür. (22); Ministerium für Berg- und Hüttenwesen, Pressereferat (8); VEB Keramische Werke Hermsdorf/Thür. (34, 36, 37); Dr. W. Küntscher, Hennigsdorf (2); Leipziger Verkehrsbetriebe (42); VEB Mansfeld Kombinat „Wilhelm Piek“ (51); Günter Rößler, Leipzig (49); Foto-Ruppe, Brandis (35); Ministerium für Schwermaschinenbau, Zentralinstitut für Gießertechnik (12); VEB Stahl- und Walzwerk „Wilhelm Florin“, Hennigsdorf (21).

## Organische Chemie, Teil I

- Acetaldehyd 172, 175  
 Acetate 187  
 Aceton 122, 177, 179  
 Acetylcellulose 179, 187  
 Acetylen 112, 119, 120  
 Adipinsäure 189, 190  
 Äthan 104, 107, 108, 114, 116, 118, 126, 147, 149  
 — -carbonsäure 180, 181  
 — -dicarbonsäure-(1,2) 189  
 — -diol 117, 169  
 — -diol-(1,2) 164, 195  
 — -disäure 101, 154, 166, 189, 190  
 — -säure 107, 177—182, 185—188, 192—194  
 — -säuresynthese 186  
 Äthanal 159 168, 172, 175—178, 186, 188  
 Äthanol 113, 116, 117, 128, 156 bis 158, 161—165, 167—169, 175, 182, 188, 192—198  
 Äthen 115—118  
 Äthenderivate 119  
 Äthylenyl- 115  
 Äther 114, 192, 196—198  
 Äthin 106, 119—123, 147, 168, 169, 176, 178, 185, 186, 188  
 Äthoxy- 196  
 — -äthan 114, 182, 197, 198  
 — -propan-(2) 197  
 Äthyl- 112  
 — -äthanat 192, 194  
 — -alkohol 113, 159, 164, 167  
 — -ameisensäureester 196  
 — -butanat 195  
 — -chlorid 193  
 — -essigsäureester 194  
 — -fluorid 194  
 — -jodid 114  
 — -methanat 196  
 — -nitrit 193  
 — -propanat 194  
 — -schwefelsäure 116, 193, 195  
 Äthylen 116  
 — -dinitrat 195  
 — -glykol 169  
 Agrikulturchemie 160  
 Aktivkohle 150  
 Aktivruß 106  
 Aldehyde 171, 172, 177  
 Aldol 177, 178  
 Alkaloxalate 189  
 Alkaloide 159  
 Alkanale 171—180, 183, 185, 188  
 Alkanderivate 188  
 Alkandiole 164, 169, 170  
 Alkandisäure 188—190  
 Alkane 104—115, 123, 126—130, 137, 149, 165, 183  
 Alkanmonocarbonsäure 188  
 Alkanolate 169, 170  
 Alkanole 153, 159—165, 168—170, 175—179, 182, 191—198  
 —, primäre 164, 165, 171—173, 177 bis 180, 183, 188  
 —, sekundäre 164, 165, 178—180  
 —, tertiäre 164, 165, 180  
 Alkanone 171, 178—180  
 Alkansäure 177, 179—181  
 Alkantriole 164, 169, 170  
 Alkathen 118  
 Alkene 114—119, 123, 130, 149—151  
 Alkine 119, 120  
 Alkohole 153, 161, 165, 177  
 Alkoxyalkane 192, 196—198  
 Alkoxygruppe 196  
 Alkyle 112, 198  
 Alkylen 196  
 Alkyljodide 114  
 — -säuren 193  
 — -schwefelsäure 195  
 Aluminiumacetat 187, 188  
 Ameisensäure 181, 183  
 Ammoniumoxalat 189  
 Amylalkohol 168  
 Anthrazit 134  
 Asphalt 123, 129  
 Aspirin 187  
 Baeyer, Adolf von 117  
 Baeyers Reagenz 117, 122  
 Bakelit 175  
 Beilsteinprobe 154  
 Benzin 114, 127—130, 144—151  
 — -fraktion 127  
 — -synthese 106, 141, 148, 165  
 Benzol 123, 128, 142, 143, 151, 168  
 — -derivate 123  
 Benzolwäsche 139  
 Bergpech 129  
 Bergius 146  
 Bernsteinsäure 189  
 Berthelot, A. 101  
 Bienenwachs 196  
 Bilkenroth, Georg 141  
 Bitumen 123, 129  
 Bleiacetat 188  
 — -acetat, basisches 188  
 — -essig 188  
 — -tetraäthyl 123  
 — -weiß 188  
 — -zucker 188  
 Braunkohlen 130—135, 141—144, 147, 148, 151, 152  
 — -briketts 134  
 — -hochtemperaturkoks 141, 142  
 — -koks 144  
 — -paraffin 183  
 — -schwelteer 145  
 — -teer 143, 144  
 Brechweinstein 191  
 Brennpetroleum 128, 130  
 Butan 103, 107, 108, 111, 112, 126, 147, 149, 172  
 — -carbonsäure 181  
 — -dicarbonsäure-(1,4) 189  
 — -disäure 189, 190  
 — -säure 181, 188  
 Butanal 163, 172  
 Butanol 168, 169  
 Butanon-(2) 178  
 Buten-(2) 115  
 Butin-(1) 120  
 Butinen-(1,3) 122  
 Butlerow, A. M. 102  
 Buttersäure 181, 188  
 Butylalkohol 168  
 Calciumacetat 178  
 Caprinsäure 181  
 Capronsäure 181  
 Caprylsäure 181  
 Carbidisprit 168  
 Carbonsäureester 193—196  
 Carbonsäuren 170, 171, 179—191 192—196  
 Carbonylgruppe 178, 179, 188

Carboxylderivate 188  
 Carboxylgruppe 179, 182, 185, 190, 191  
 Carnaubawachs 196  
 Casein 175  
 Cellulosenitrat 194, 195  
 Ceresin 129  
 Chinin 159  
 Chloral 113, 159  
 Chloräthen 119, 122  
 Chlormethane 113  
 Chloroform 113, 159, 179  
 Chlorophyll 124  
 Chromacetat 187  
 Citronensäure 191  
 Crackdestillation 130, 152  
 Crackverfahren 106, 151  
 Cuvier 159  
 Cyansäure 110  
 Cycloalkane 123

**Decan** 111, 149  
 — -säure 181, 182  
 Dehydrierung 171, 182, 178  
 Destillation 151, 152  
 Diäthyläther 159, 182, 187, 198  
 1,2-Dibromäthan 117, 118  
 Dicarbonsäuren 188, 189  
 1,2-Dichloräthan 117, 118  
 Dichlormethan 113  
 Dieselloil 129, 130, 145, 150, 151  
 2,3-Dihydroxybutandisäure 190, 191  
 Dimethyläther 196, 197  
 Dimethylketon 179  
 2,2-Dimethylpropan 112  
 Dimethylsulfat 193—195  
 Dioxbernsteinsäure 190  
 Dissousgas 122  
 Dodecan 111  
 Dodecanol 165, 169  
 Dodecansäure 181  
 Dulong 159  
 Dynamit 170

**Elkosa** 111  
 Eisenacetat 187  
 Eisessig 187, 193  
 Elementaranalyse 153—159  
 Engler, Karl 124  
 Entgasung 135—138, 145  
 Erdgas 105—107, 121, 123  
 Erdöl 104, 106, 123, 126, 130, 143, 151, 152  
 Erdölpech 127  
 Erdpech 129  
 Erdwachs 123, 129  
 essigsäure Tonerde 188  
 Essigsäure 107, 177, 180—182, 185  
 — -äthylester 194

Essigsäureisoamylester 193, 196  
 — -methylester 194  
 Ester 165, 170, 182, 188, 192—196  
 Esterspaltung 194  
 Evipan 189

**Faserbelze** 187  
 Faulschlamm 124  
 Fehlingsche Lösung 173, 178, 191  
 Fette 102, 113, 114, 128, 193, 196  
 Fettkohlen 131  
 — -säuren 180, 182, 188, 193, 196  
 — -säuresynthese 150  
 — -spaltung 170, 183  
 Fischer, Franz 148  
 Fischer-Gatsch 150, 183  
 Fischer-Pichler 148, 150—152  
 Fischer-Tropsch 141, 148—152, 165  
 Fleischmilchsäure 190  
 Formaldehyd 172, 174  
 Formalin 175, 178  
 Formiate 184  
 Formiatynthese 188  
 Formol 175  
 Fringsbildner 185, 186  
 Fruchtläther 193, 195  
 Fruchttester 193, 195  
 fuchsinchweflige Säure 166, 174, 178  
 Fuselöl 168, 169

**Galalith** 175  
 Gärung 167, 169  
 Gärungsverfahren 185  
 Gasfeuerung 134  
 — -flammkohlen 131, 132  
 — -kohlen 131, 132, 139  
 — -phase 147, 148, 151  
 — -öl 129, 150  
 — -ruß 106  
 — -wasser 139  
 Gay-Lussac 159  
 Gelatinedynamit 195  
 Globol 154  
 Glucose 167  
 Glutarsäure 189  
 Glycerin 160, 170, 193  
 Glycerlnitrat 170, 195  
 Glykol 117, 109  
 Glysantin 170  
 Grenzkohlenwasserstoffe 104, 106, 110, 114  
 Grubengas 106  
 Grudekoks 143—145, 151  
 Grünspan 188  
 Gurdynamit 195

**Häm** 124  
 Harnstoff 101

**Harze** 113, 114  
 Heizgas 107, 136, 142  
 Heizöl 130, 143, 145  
 Heizwert 134, 135  
 Hentriakontanol 196  
 Heptadecancarbonsäure-(1) 181  
 Heptan 108, 112  
 — -carbonsäure 181  
 — -disäure 189  
 — -säure 181  
 Hexadecan 108, 130  
 — -decanal 172  
 — -decansäure 181, 196  
 — -decan 119  
 Hexan 107, 108, 112  
 — -carbonsäure 181  
 — -dicarbonsäure 189  
 — -disäure 189, 190  
 — -säure 181  
 Hexanon-(3) 178  
 Hochdruckhydrierung 145—148, 151, 152  
 Hochtemperaturentgasung 151, 152  
 Höfer, Hans von 124  
 Hoff, van t' 109, 110  
 Holzessigverfahren 185  
 Holzgeist 165  
 Holzteer 185  
 Hydrierungsabgabe 121  
 Hydrierung 115, 145, 147  
 Hydrogenoxalate 189  
 Hydroxyalkanal 177  
 3-Hydroxybutanol 177  
 Hydroxyderivate 190  
 2-Hydroxypropansäure 190, 191  
 2-Hydroxypropantricarbonsäure  
 — (1, 2, 3) 191  
 Hydroxysäure 190, 191

**Igelit** 119  
 Inkohlung 131, 135  
 intramolekulare Veresterung 190  
 Isoamylalkohol 193  
 — -buttersäureester 195  
 Isomerie 110—113  
 Isooctan 128  
 Isopentan 113  
 Isovaleriansäure 188

**Japanwachs** 196  
 Jodäthan 114  
 — -alkane 114  
 — -methan 114  
 — -propan 114, 119  
 Jodoform 114, 179

**Kallumantimonyltartrat** 191  
 — -acetat 107  
 — -eisen-2-oxalat 189

- Kaliumhydrogentartrat 191  
 — -natriumtartrat 173, 191  
 Kapelljuschnikow 125  
 Kaurit 175  
 Kautschuk 106, 177  
 Ketogruppe 178  
 Ketone 178, 179  
 Knallsäure 110, 150  
 Kohle 130, 131, 135, 136, 145—151  
 — -extrakte 152  
 — -hydrierung 147  
 — -veredelung 145  
 Kohlenhydrate 190  
 — -säureamid 101  
 — -wasserstoffe 104, 114, 123—130,  
 137, 146—151, 196  
 Kokereigas 106, 137  
 Koks 136—142, 150—152  
 Korksäure 189  
 Kosag-Geißen-Schmelofen 143  
 Kraftgas 136  
 Kupferacetarsenit 188  
 Kunstasphalt 127, 130, 151  
 Kunststoffe 118, 122, 175
- Lackbenzin 128**  
 Lacke 114  
 Laplace 159  
 Lassaigne 154  
 Laurinsäure 181  
 Laurylalkohol 169  
 Leichtbenzin 128  
 Leichtöl 144, 145  
 Leuchtpetroleum 128  
 Liebig, Justus von 110, 158—161  
 Liebreich 159  
 Lignit 132  
 Ligroin 128  
 Lupolen 118
- Magerkohlen 131**  
 Magnesiumacetat 182  
 — -formiat 184  
 Malonsäure 189  
 Markownikow, W. W. 119  
 Maschinenöle 129  
 Melissylalkohol 196  
 Methan 104—113, 126, 130, 137,  
 147, 149, 172  
 — -carbonsäure 180, 181, 185  
 — -dicarbonsäure 189  
 — -säure 180, 181, 183—185, 188  
 Methanal 150, 171—178, 184  
 Methanol 128, 159, 163, 167, 169,  
 171—174, 178, 184, 185, 195  
 Methanolsynthese 165  
 Methoxy- 196  
 — -äthan 196  
 — -methan 196
- Methyl- 112  
 — -alkohol 164, 165  
 — -äthanat 194  
 — -äthyläther 197  
 — -bromid 193  
 — -cellulose 113  
 — -essigsäureester 194  
 — -jodid 114  
 2-Methylbutan 112, 113  
 3-Methylbutanol-(1) 193  
 3-Methylbutansäure 188  
 2-Methylbuten-(1) 115  
 3-Methylbutyläthanat 193, 196  
 3-Methylbutylbutanat 195  
 2-Methylpropanol-(2) 163, 164  
 Mikroelementaranalyse 155  
 Milchsäure 190, 191  
 Mischgas 136, 137  
 Mischsäure 195  
 Mitteldrucksynthese 150, 151  
 Mittelöl 144, 147  
 Molekulargewichtsbestimmung 157,  
 158  
 Monobromäthan 162, 163  
 Monocarbonsäure 178—190, 193,  
 195  
 Monochloräthan 163  
 — -methan 113  
 Monojodalkane 114  
 Montansäure 196  
 Montanwachs 196  
 Myricylalkohol 196  
 Myristinsäure 181
- Naphthalin 138, 142, 151  
 Naphthene 123, 130  
 Narcylen 122  
 Narkosemittel 198  
 Naßgasverfahren 121  
 Natriumacetat 107, 187, 194  
 — -äthylat 161, 162, 198  
 — -formiat 184, 189  
 — -oxalat 180  
 Nitriensäure 195  
 Nitroglycerin 170, 195  
 Nobel, Alfred 195  
 Nonan 127  
 — -carbonsäure-(1) 181  
 — -säure 181  
 Nylanders Reagenz 173, 174  
 Nylon 190
- Octadecanol 169, 182  
 Octadecansäure 181, 182  
 Octan 112, 149  
 — -carbonsäure-(1) 181  
 — -disäure 169  
 — -säure 181  
 Oenanthsäure 181
- Oktanzahl 128  
 Olefine 114, 115  
 Oppauer Acetylenverfahren 106, 121  
 Oxalate 189  
 Oxalsäure 101, 154, 166, 189  
 Oxogruppe 178, 179  
 Oxypropionsäure 190  
 Oxyensäuren 190  
 Ozokerit 129
- Palmitinaldehyd 172  
 Palmitinsäure 181, 196  
 Palmwachs 196  
 Paraffin 104, 110, 145, 150, 151  
 — -synthese 150  
 — -teer 144  
 Paraformaldehyd 175  
 PeCe-Faser 119  
 Pech 130, 145, 151, 152  
 Pelargonsäure 181  
 Pentadecan 108  
 Pentadecancarbonsäure-(1) 181  
 Pentan 107, 108, 110—113, 127  
 — -carbonsäure-(1) 181  
 — -dicarbonsäure-(1,5) 189  
 — -disäure 189  
 — -säure 181  
 Pentanon 168, 169  
 Pentanon-(3) 178  
 Penten 119  
 Petroläther 127  
 Petroleum 150, 151  
 Petroleumpech 127  
 Pimelinsäure 189  
 Pollopas 175  
 Polymerisation 118, 177  
 Polyoxymethylen 175  
 Polythene 118  
 Polyvinylchlorid 119  
 Pregl, Fritz 155  
 Primärteer 145  
 Propan 107—109, 112, 114, 126,  
 147, 149, 172  
 — -carbonsäure-(1) 181  
 — -dicarbonsäure-(1,3) 189  
 — -diol-(1,2) 164  
 — -disäure 189  
 — -säure 173, 180, 181  
 — -triol-(1,2,3) 164, 169, 170, 193,  
 195, 196  
 — -trioltrinitrat 195  
 Propanal 172, 173  
 Propanol 163, 169  
 — -(1) 163, 164, 173  
 — -(2) 163, 164  
 — -(2)-tricarbonsäure-(1, 2, 3) 191  
 Propanon 122, 178, 179, 185  
 Propen 115, 118  
 Propenyl- 115

- |                                       |  |                                 |
|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| Propin 120                            | Stearinsäure 181                       | Trichloräthylen 110             |
| Propionsäure 181                      | Stearylalkohol 169                     | — -methan 113                   |
| Propylalkohol 164                     | Steinkohlen 130—137, 145, 151, 152     | Tridecancarbonsäure-(1) 181     |
| Propyljodid 114                       | — -gas 151                             | Trijodmethan 114, 179           |
|                                       | — -koks 151                            | Trockenlöscher 128              |
| Rammler, Erich 141                    | — -schwelkoks 145                      | — -reinigung 139                |
| Reppe 122                             | — -teer 151                            | — -verfahren 121                |
| Retortenkohle 138                     | Substitution 107, 108, 113             | Tropsch, Hans 148               |
| Rohbenzol 139                         | Sulfonal 179                           |                                 |
| Rohgas 137—139, 142                   | Sumpfgas 105, 106                      | Undecancarbonsäure-(1) 181      |
| Rohöl 126                             | Sumpffase 147, 151                     | Universalfüllung 155            |
| Röhrendestillation 126                | Synthesegas 148—151, 165, 166          | Urteer 145                      |
| Rotary-Bohrverfahren 125              |  |                                 |
|                                       | Tartrate 190                           | Valeriansäure 181, 188          |
| Sapropel 124                          | Teer 138, 139, 142, 143, 146, 161, 152 | Vaseline 129                    |
| Schiffs Reagenz 166, 174, 177         | — -dämpfe 143                          | Vergasung 135                   |
| Schmieröl 139, 143, 150, 151          | — -hydrierung 147, 148                 | Verseifung 194, 196             |
| Schwefeläther 197                     | — -öle 138                             | Vinidur 119                     |
| Schweinfurter Grün 188                | 1,1,2,2-Tetrabromäthan 122             | Vinyl- 115                      |
| Schwelgas 106, 143, 145, 151          | Tetrachlorkohlenstoff 113              | — -acetylen 122                 |
| Schwelkoks 143, 145                   | — -methan 113, 114                     | — -chlorid 119, 122             |
| Schwelung 143—145, 151, 152           | Tetradecan 108                         | Wachse 114, 193, 196            |
| Schwerbenzin 128, 150                 | Tetraedermodell 109                    | Walrat 196                      |
| Schweröl 147                          | Tetralöcher 113, 128                   | Weingeist 167                   |
| Seignettesalz 173, 191                | Thenard 159                            | — -säure 190, 191               |
| Simpson 113, 159                      | Tieftemperaturteer 145                 | — -stein 191                    |
| Spindelöl 129                         | Torf 132, 134, 151, 152                | Wöhler, Friedrich 101, 110, 159 |
| Spiritus 167                          | Traubenzucker 167                      | Wollwachs 196                   |
| Sprengelatine 195                     | Treibgas 147, 151                      | Würtzsche Synthese 114          |
| Spülgasschmelzung nach Lurgi 143, 144 | Treibstoffe 143, 145, 150, 166, 168    |                                 |
| Stadtgas 105, 106, 136, 137, 142      | 1,1,2-Trichloräthan 119                | Zylinderöle 129                 |
| Standardwäscher 138                   |  |                                 |

## ABBILDUNGEN

Zentrale Bildstelle G.m.b.H., Berlin (2, 10, 12, 18, 27, 28, 52); Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Bildstelle (1, 38, 42, 43); VEB Chemische Werke Buna (54); Deutscher Innen- und Außenhandel Chemieausrüstungen, Berlin (47); Gesellschaft für Deutsch-Sowjetische Freundschaft, Berlin (19); VEB Großkokerel Lauchhammer (29, 31); VEB Leunawerk „Walter Ulbricht“ (45, 46); VEB Mineralölwerk Lützkendorf (17); Firma Gustav Riedel I. V., Leipzig (41); VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben (51); Georg Schmiljuhn, Halle/Saale (36); VEB Synthesewerk Schwarzheide (39); aus *Выдающиеся русские ученые химики* (7); VEB Kombinat Weißandt-Gölzau (32); Zentralrat der FDJ, Berlin (37); VEB Kokerel „Karl Marx“ Zwickau (20, 21, 25, 26).

