

LEHRBUCH
DER CHEMIE

FÜR DIE OBERSCHULE

ZEHNTES SCHULJAHR

Lehrbuch der Chemie

FÜR DIE OBERSCHULE

10. SCHULJAHR

Anorganische Chemie Teil II

Mit 90 Abbildungen im Text
und einer farbigen Tafel



VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1954

Dieses Lehrbuch wurde verfaßt von Dr. Werner Göttel, Berlin, unter Mitwirkung von Roland Adolf, Halle (Saale), Dr. Elfriede Brauer, Leipzig, Horst Hetz, Werdau, Hugo Köditz, Berlin, Prof. Dr. Werner Renneberg, Leipzig, Dipl.-Chem. Rudolf Sauer, Berlin, Dr. Ernst Schneider, Ilmenau, Horst Wolffgramm, Berlin.
Redaktionelle Bearbeitung: Walter Wirthgen, Berlin.

Redaktionsschluß: 15. März 1954

Bestell-Nr. 03905-2 3.65 DM · 41.-85. Tausend (DN) · Lizenz Nr. 203 · 1000-P-03 54 02
Satz und Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen IV/5/1

Inhalt

	Seite
I. Kapitel: Die Gruppe der Halogene	
§ 1. Die Elemente Chlor, Brom und Jod	5
§ 2. Die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom und Jod	13
§ 3. Die Verbindungen von Chlor, Brom, Jod mit Metallen	20
§ 4. Die Sauerstoffsäuren der Halogene und ihre Salze	24
§ 5. Das Fluor	31
§ 6. Die Gruppeneigenschaften der Halogene	35
II. Kapitel: Chemische Vorgänge in Lösungen	
§ 7. Elektrolyte und Nichtelektrolyte	38
§ 8. Die Elektrolyse der wäßrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen	40
§ 9. Die Faradayschen Gesetze	50
§ 10. Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	55
§ 11. Die Ionentheorie	63
§ 12. Entstehung und Eigenschaften der Ionen; Ionengleichungen	67
III. Kapitel: Die Stickstoffgruppe	
§ 13. Der elementare Stickstoff	71
§ 14. Die Salpetersäure und ihre Salze; die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs	74
§ 15. Ammoniak	83
§ 16. Das Ammoniakgleichgewicht und die technische Ammoniaksynthese. Ammoniakherzeugung und -verbrauch	88
§ 17. Stickstoffdüngemittel	97
§ 18. Phosphor	105
§ 19. Die Phosphorsäure und ihre Salze; Phosphordüngemittel	109
§ 20. Arsen, Antimon und Wismut	114
§ 21. Die Stickstoffgruppe	116
IV. Kapitel: Die Schwefelgruppe	
§ 22. Der elementare Schwefel	119
§ 23. Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd	124
§ 24. Die Schwefelsäure und ihre Salze	130
§ 25. Die Verwendung und industrielle Gewinnung der Schwefelsäure	136
§ 26. Schwefel und Metalle; Schwefelwasserstoff	150
§ 27. Selen und Tellur; die Gruppe der Chalkogene	157
V. Kapitel: Das Massenwirkungsgesetz	
§ 28. Die Reaktionsgeschwindigkeit	161
§ 29. Das Massenwirkungsgesetz	170
§ 30. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Kontaktverfahren der Schwefelsäuregewinnung und auf die Ammoniaksynthese	172
§ 31. Ionengleichgewichte und Massenwirkungsgesetz	175

VI. Kapitel: Die Alkali- und Erdalkalimetalle

§ 32. Vorkommen der Alkali- und Erdalkalimetalle	180
§ 33. Die Herstellung und Verwendung der Alkali- und Erdalkalimetalle	185
§ 34. Die Oxyde und Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle	191
§ 35. Die wichtigsten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle; die Soda	198
§ 36. Die Härte des Wassers	204
§ 37. Die Spektralanalyse	208
§ 38. Die Gruppeneigenschaften der Alkali- und Erdalkalimetalle	210

VII. Kapitel: Das Periodensystem der Elemente

§ 39. Die Aufstellung des Periodensystems	212
§ 40. Mendelejews Folgerungen und Voraussagen	218
§ 41. Die Edelgase	220
§ 42. Darstellungsformen des Periodensystems; allgemeine Gesetzmäßigkeiten	222

Sachwörterverzeichnis	228
---------------------------------	-----

I. KAPITEL

Die Gruppe der Halogene

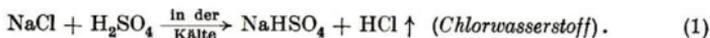
§1. Die Elemente Chlor, Brom und Jod

X. Vorkommen und Verteilung der Elemente Chlor, Brom und Jod in der Erdrinde. Die Elemente Chlor, Brom und Jod sind in der Natur weit verbreitet, sie kommen jedoch nicht in elementarer Form, sondern nur in ihren Verbindungen vor. Mengenmäßig überwiegen bei weitem die Chlorverbindungen, von denen das Kochsalz (NaCl) an erster Stelle steht. In fester Form bildet dieses Salz den Hauptbestandteil der Salzlagerstätten, die durch Eintrocknen abgeschnürter Meeresteile entstanden sind. Das Meerwasser enthält durchschnittlich 2,7 % Natriumchlorid gelöst. Die Elemente Brom und Jod kommen meist zusammen mit dem Chlor, jedoch in weit geringerer Menge, vor. Auf 200 Gew.-T. Chlor kommen im Meerwasser etwa 1 Gew.-T. Brom und $\frac{1}{10}$ Gew.-T. Jod. In der festen Erdrinde sind die drei Elemente etwa im gleichen Verhältnis zueinander enthalten. Brom bildet Salze, die den Chloriden in manchen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit, Verhalten gegenüber Säuren) ähnlich sind und Bromide genannt werden. Das im Meerwasser enthaltene Jod wird in der Hauptsache von den Pflanzen aufgenommen und in ihnen angereichert. In der Asche von Seetangen findet man das Element in Form von Salzen, den Jodiden. Wir untersuchen die Darstellung von Chlor, Brom und Jod und die Eigenschaften der drei Elemente.

2. Darstellung von Chlorwasserstoff. Wir beobachten zunächst die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die am häufigsten vorkommende Chlorverbindung, das Kochsalz [7; § 34].

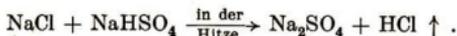
Versuch 1: Wir übergießen in einem Reagenzglas Kochsalz (etwa 1 g) mit konzentrierter Schwefelsäure (2 cm³). Unter Aufschäumen entweicht ein farbloses, stechend riechendes Gas, das an der Luft Nebelbildung hervorruft. Feuchtes, blaues Lackmuspapier wird über der Mündung des Glases gerötet.

Wirkt konzentrierte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf Kochsalz ein, so entstehen das Salz Natriumhydrogensulfat (NaHSO₄) und gasförmiger Chlorwasserstoff:



Der entweichende Chlorwasserstoff verdichtet den in der Luft enthaltenen Wasserdampf zu feinen Tröpfchen, in denen sich das Gas auflöst. Die Lösung des Chlorwasserstoffs (HCl) in Wasser ist die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure. Sie ist eine sauerstofffreie Säure von der Formel HCl.

Erhitzt man das Reaktionsgemisch des Versuchs 1, so wird weiterer Chlorwasserstoff entwickelt. Dabei setzt sich ein Mol Natriumhydrogensulfat mit einem weiteren Mol Natriumchlorid zu je einem Mol Chlorwasserstoff und Natriumsulfat um;



In der gleichen Weise werden alle Chloride von konzentrierter Schwefelsäure in das entsprechende Sulfat und in gasförmigen Chlorwasserstoff umgewandelt.

3. Darstellung von Chlor durch Oxydation von Chlorwasserstoff. Aus der Salzsäure kann das Element Chlor mit Hilfe starker Oxydationsmittel (z. B. Kaliumpermanganat) entwickelt werden. Der Wasserstoff der Salzsäure wird dabei zu Wasser oxydiert.

Versuch 2: Wir geben in ein großes Reagenzglas (100 cm³) tropfenweise konzentrierte Salzsäure auf 0,5 g Kaliumpermanganat. Das Glas füllt sich mit gelbgrünem Chlor, das unangenehm riecht und die Atmungsorgane heftig reizt.

(Vorsicht! Man vermeide, das giftige Gas einzuatmen. Versuche mit größeren Mengen Chlor müssen unter dem Abzug oder im Freien ausgeführt werden.)

Versuch 3: Man erhält eine gut regulierbare Chlorentwicklung, wenn man langsam konzentrierte Salzsäure auf Kaliumpermanganat tropfen läßt (Abb. 1). 10 g Kaliumpermanganat entwickeln mit 65 cm³ konzentrierter Salzsäure etwa 3,5 Liter Chlorgas. (Es ist zweckmäßig, falls sich das Reaktionsgemisch zu stark erhitzt, den Kolben in eine Schale mit Wasser zu setzen und zu kühlen, da das Kaliumpermanganat sonst gleichzeitig freien Sauerstoff abgibt.)

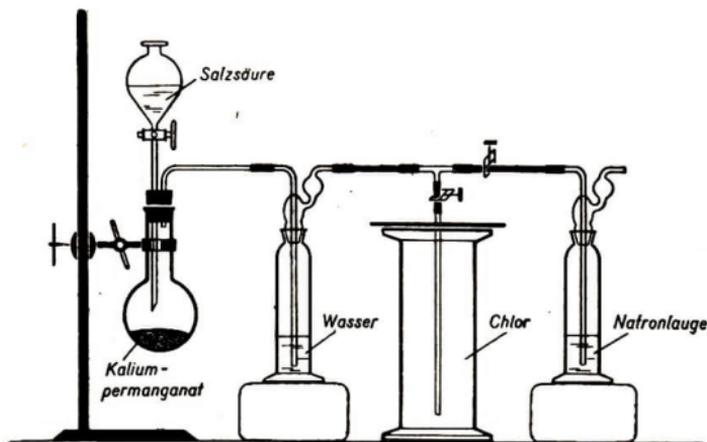


Abb. 1. Darstellung von Chlor durch Oxydation von Salzsäure mit Kaliumpermanganat.

Das Chlorgas strömt aus dem Entwicklungsgefäß durch eine Waschflasche mit Wasser, wodurch mitgerissene Salzsäuretröpfchen zurückgehalten werden. Zur Trocknung des Chlors wird die Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure statt mit Wasser besetzt. Das Auffanggefäß wird mit einer durchbohrten Holz- oder Pappscheibe bedeckt und durch Luftverdrängung mit dem gelbgrünen Chlorgas gefüllt. Zur Bindung von überschüssigem Chlor ist eine Waschflasche mit Natronlauge angeschlossen.

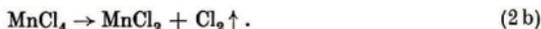
Zur Oxydation der Salzsäure kann auch Braunstein (Mangan-4-oxyd, MnO_2) verwendet werden. Dabei muß man das Reaktionsgemisch mäßig erwärmen.

Versuch 4: Man läßt in der gleichen Versuchsanordnung (Abb. 1) konzentrierte Salzsäure aus dem Trichter auf körnigen Braunstein fließen; der Kolben wird im Sandbad erwärmt, bis die Gasentwicklung einsetzt.

Die Umsetzung zwischen Salzsäure und Braunstein verläuft in zwei Stufen. Zunächst führt die Salzsäure das Mangan-4-oxyd in Mangan-4-chlorid über:



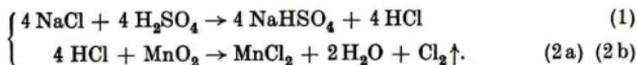
Mangan-4-chlorid zerfällt beim Erwärmen in Mangan-2-chlorid und Chlor:



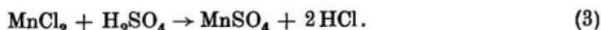
Chlor kann auch unmittelbar aus dem Kochsalz gewonnen werden. Man muß dann den entwickelten Chlorwasserstoff (Versuch 1) sofort, zum Beispiel mit Braunstein (Versuch 4), oxydieren.

Versuch 5: Wir vermengen Kochsalz mit der doppelten Menge an Braunsteinpulver und lassen verdünnte Schwefelsäure (gleiche Raumteile Wasser und konzentrierte Schwefelsäure) zufließen (Versuchsanordnung entsprechend Abb. 1). Es setzt eine langsame Chlorentwicklung ein, ohne daß man das Gefäß zu erwärmen braucht.

Der Gesamtvorgang der Chlordarstellung aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure (Versuch 5) setzt sich aus einer Reihe von Teilreaktionen zusammen. Durch die Schwefelsäure wird aus dem Kochsalz Chlorwasserstoff entwickelt (Versuch 1), der sofort von dem Braunstein oxydiert wird (Versuch 4):



Das hierbei gebildete Mangan-2-chlorid wird von der Schwefelsäure weiter zu Mangansulfat und Chlorwasserstoff umgesetzt:



Der nach Gleichung (3) entstehende Chlorwasserstoff wird von dem Braunstein ebenfalls oxydiert (Gleichung (2)). Als Endstoffe entstehen also außer dem entweichenden Chlor noch Natriumhydrogensulfat, Mangansulfat und Wasser.

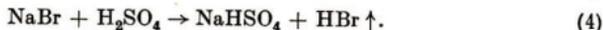
4. Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromide. Wir beobachten nun (entsprechend Versuch 1) die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromide.

Versuch 6: In einem Reagenzglas wird Natriumbromid (NaBr) oder Kaliumbromid (KBr) (etwa 0,5 g) mit konzentrierter Schwefelsäure ($\sim 1 \text{ cm}^3$) übergossen. Aus dem Salz entweicht zunächst ein stechend riechendes Gas. Es erzeugt an der Luft über der Mündung des Reagenzglases Nebel, die feuchtes, blaues Lackmuspapier röten.

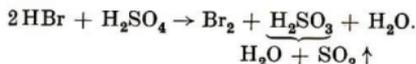
Wir beobachten ferner, daß sich die Flüssigkeit in dem Reagenzglas braunrot färbt. Das Glas ist bald mit einem unangenehm riechenden rotbraunen Dampf angefüllt. In der Nähe der Öffnung ist der charakteristische stechende Geruch von Schwefeldioxyd [8; § 8 (1)] wahrnehmbar.

Bromide werden — entsprechend den Chloriden — von konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Dabei entweicht gasförmiger Bromwasserstoff (HBr), der sich,

wie der Chlorwasserstoff, leicht in Wasser löst (Nebelbildung). Die wäßrige Lösung heißt Bromwasserstoffsäure (HBr).



Ein Teil des nach (4) gebildeten Bromwasserstoffs wird sofort von der konzentrierten Schwefelsäure oxydiert. Es entsteht dampfförmiges, elementares Brom, das als rotbrauner Dampf in dem Glas sichtbar wird. Die Schwefelsäure wird dabei zu schwefliger Säure beziehungsweise zu Schwefeldioxyd reduziert:

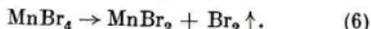


Der Vorgang zeigt, daß der Bromwasserstoff, im Gegensatz zum Chlorwasserstoff, bereits von der nur schwach oxydierend wirkenden konzentrierten Schwefelsäure angegriffen wird.

5. Darstellung von Brom. Um nun das Element Brom in reiner Form darzustellen, wiederholen wir den letzten Versuch, geben aber gleichzeitig Braunstein als Oxydationsmittel hinzu, das den entstehenden Bromwasserstoff vollständig zu Brom und Wasser oxydiert.

Versuch 7: Natriumbromid oder Kaliumbromid (5 g) werden mit der doppelten Menge Braunstein gut verrieben und in eine tubulierte Retorte gefüllt. Wir lassen 100 cm³ verdünnter Schwefelsäure (1 Rt konzentrierte Schwefelsäure auf 1 Rt Wasser) hinzuzießen und mischen die festen Stoffe mit der Säure durch mehrmaliges Umschütteln. Die Retorte wird im Sandbad vorsichtig erwärmt (Versuchsanordnung wie in Abb. 22). Als Vorlage dient ein kleiner Rundkolben, der mit fließendem Wasser gut gekühlt wird. In der Retorte entwickeln sich braune Bromdämpfe, die sich in der Vorlage zu tiefbraunem, flüssigem Brom verdichten.

Der Gesamtprozeß, der dem in Versuch 5 beobachteten Vorgang entspricht, besteht aus mehreren nebeneinander verlaufenden Reaktionen: Die Schwefelsäure verdrängt aus dem Bromid zunächst Bromwasserstoff. Dieser wird sofort von dem Braunstein zu Wasser und elementarem Brom oxydiert:



Im weiteren Verlauf der Umsetzung wird das Mangan-2-bromid von der Schwefelsäure in Mangan-2-sulfat und Bromwasserstoff übergeführt:

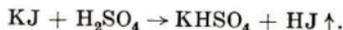


Auch dieser Bromwasserstoff wird von dem Braunstein nach Gleichung (5) und (6) oxydiert. Als Endstoffe entstehen außer dem in der Vorlage angesammelten Brom noch Natriumsulfat (Na_2SO_4), Mangansulfat (MnSO_4) und Wasser.

6. Einwirkung von Schwefelsäure auf Jodide. Wir wollen nun das Element Jod darstellen. Entsprechend den mit Chloriden und Bromiden durchgeführten Versuchen lassen wir zunächst konzentrierte Schwefelsäure auf ein Jodid einwirken.

Versuch 8a: In einem Reagenzglas wird eine kleine Menge (0,2 g) Kaliumjodid mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Die Masse färbt sich sofort dunkel. Dicht oberhalb der Mündung des Glases ist eine schwache Nebelbildung zu beobachten. Weiterhin ist der üble Geruch von Schwefelwasserstoff wahrnehmbar. Wir befächeln den unteren Teil des Reagenzglases kurz mit kleiner Flamme. Im oberen Teil des Glases setzt sich elementares Jod in kleinen, schwarzgrauen Kristallen an der Wand ab.

Die Schwefelsäure zersetzt zunächst das Jodid. Dabei entsteht gasförmiger Jodwasserstoff, der an der Luft Nebelbildung hervorruft:



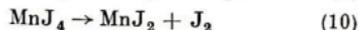
Der größte Teil des gebildeten Jodwasserstoffs wird jedoch von der konzentrierten Schwefelsäure sofort oxydiert, wobei diese zu Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelwasserstoff [8; § 7] reduziert wird. Das Oxydationsprodukt des Jodwasserstoffs ist elementares Jod.

Versuch 8b: Wir befächeln die Stelle des Glases, an der sich das Jod abgesetzt hat, kurze Zeit mit einer kleinen Flamme. Aus den Kristallen entsteht Joddampf von intensiv violetter Farbe. Bald aber verblaßt die Farbe. Das Jod hat sich wieder in winzigen Kristallen an den kühleren Teilen der Wand niedergeschlagen.

7. Darstellung von Jod. Reines elementares Jod wird erhalten, wenn man auf das Kaliumjodid gleichzeitig mit der Schwefelsäure das stärker oxydierend wirkende Mangan-4-oxyd einwirken läßt.

Versuch 9: Wir verreiben 2 g Kaliumjodid mit der gleichen Menge Brauneisinpulver. Das Gemisch wird in einer Porzellanschale mit 20 cm³ 50%iger Schwefelsäure übergossen und im Sandbad erwärmt. Auf die Porzellanschale wird ein Trichter gesetzt, dessen Rohr mit einem Wattebausch verstopft ist. An der Innenwand des Trichters setzen sich kleine Jodkristalle ab.

Die Darstellung des Jods aus einem Jodid mit Schwefelsäure und Braunstein entspricht der in den Versuchen 5 und 7 durchgeführten Darstellung des Chlors und Broms aus einem Chlorid beziehungsweise Bromid. Die Gleichungen für die einzelnen Umsetzungen zur Herstellung von Jod lauten entsprechend:



Das nach Gleichung (10) gebildete Mangan-2-jodid wird von der Schwefelsäure weiter in Mangansulfat und Jodwasserstoff umgewandelt, der ebenfalls nach Gleichung (9) oxydiert wird.

Zusammenfassung:

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chloride, Bromide und Jodide entstehen die Wasserstoffverbindungen Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff. Die Elemente Chlor, Brom und Jod können durch Oxydation dieser Wasserstoffverbindungen dargestellt werden. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff werden teilweise bereits durch die zu ihrer Darstellung verwendete Schwefelsäure oxydiert.

8. Physikalische und chemische Eigenschaften der Elemente Chlor, Brom und Jod. Die Versuche 5, 7 und 9 zeigen, wie sich Chlor, Brom und Jod aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden durch chemisch ähnliche Umsetzungen darstellen lassen. Danach ist zu erwarten, daß sich auch die drei Elemente chemisch ähnlich verhalten. Wir betrachten unter diesem Gesichtspunkt ihre Eigenschaften.

Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbgrünes, giftiges Gas. Es riecht unangenehm erstickend und greift die Schleimhäute stark an. Da seine kritische Temperatur sehr hoch liegt ($+143,5^{\circ}\text{C}$), kann es bei Zimmertemperatur durch Druck verflüssigt werden [9; § 12 (2)]. Chlor siedet bei $-34,0^{\circ}\text{C}$; es erstarrt bei $-102,4^{\circ}\text{C}$. Das Atomgewicht des Chlors beträgt 35,457.

Das Litergewicht des Chlorgases kann mit dem in [9; § 7 (5)] beschriebenen Verfahren bestimmt werden. 1 Liter Chlor wiegt bei 0°C und 760 Torr 3,2 g. Daraus ergibt sich sein Molekulargewicht zu $3,2 \cdot 22,4 = 71,68$ [9; § 7]. Das Molekulargewicht ist doppelt so groß wie das Atomgewicht. Chlorgas besteht also aus zweiatomigen Chlormolekülen Cl_2 [Vgl. auch 9; § 6].

Da die Dichte des Chlors rund zweieinhalbfach so groß ist wie die der Luft, kann das Gas in aufrecht stehenden Gefäßen durch Luftverdrängung angesammelt werden (vgl. Abb. 1).

In Wasser ist Chlorgas gut löslich. 1 Rt Wasser löst bei 20°C und 760 Torr 2,3 Rt Chlor. Die Lösung von Chlor in Wasser heißt Chlorwasser. Wenn man Chlor ohne große Verluste pneumatisch auffangen will, so benutzt man als Sperrflüssigkeit nicht Wasser, sondern eine gesättigte Lösung von Kochsalz. Eine solche Lösung nimmt nur 0,35 Rt des Gases in 1 Rt Flüssigkeit auf.

Brom ist neben Quecksilber das einzige bei Zimmertemperatur und normalem Luftdruck flüssige Element. Sein Atomgewicht beträgt 79,916. Brom ist eine tiefbraune Flüssigkeit von der Dichte $3,14\text{ g/cm}^3$, die bei $+58,8^{\circ}\text{C}$ siedet und $-7,3^{\circ}\text{C}$ erstarrt. Infolge des niedrigen Siedepunktes verdampft flüssiges Brom sehr stark bereits bei Zimmertemperatur. Die unangenehm riechenden Dämpfe rufen eine starke Ätzung der Schleimhäute und Entzündungen hervor. Flüssiges Brom erzeugt auf der Haut schmerzhaft, schlecht heilende Wunden. Die ätzende Wirkung wird gemildert, wenn man die benetzte Hautstelle sofort mit Petroleum, Benzin oder mit einer Lösung von Natriumhydrogencarbonat abwäscht.

Das Molekulargewicht des Bromdampfes, das nach dem Verfahren von Victor Meyer bestimmt werden kann [9; § 7 Abb. 15], beträgt 159,84, ist also doppelt so groß wie das Atomgewicht.

Versuch 10: In ein fast vollständig mit Wasser gefülltes Reagenzglas geben wir mit einer Tropfpipette einen Tropfen Brom. Er sinkt auf den Boden des Glases. Beim Schütteln löst sich das Brom in dem Wasser auf; es entsteht rotbraunes Bromwasser.

Brom löst sich in Wasser zu rotbraunem Bromwasser. In 100 g Wasser von 20°C lösen sich 3,55 g Brom.

Versuch 11: In einem Reagenzglas verdünnen wir Bromwasser, bis es nur noch schwach hellgelb ist, und setzen einige Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzu. Das Bromwasser wird von dem schwereren farblosen Schwefelkohlenstoff unterschichtet. Wir schütteln das Glas kräftig und vermischen dadurch

die beiden Flüssigkeiten. Nach kurzer Zeit setzt sich der Schwefelkohlenstoff wieder am Boden des Glases ab. Er ist jetzt rotbraun gefärbt, das darüber stehende Wasser ist farblos.

In Schwefelkohlenstoff ist Brom bedeutend leichter löslich als in Wasser. Schüttelt man Bromwasser mit Schwefelkohlenstoff, so wird das Brom in dem Lösungsmittel angereichert, in dem es leichter löslich ist.

Jod (Atomgewicht 126,92) ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es bildet grauschwarz glänzende Schuppen von der Dichte $4,93 \text{ g/cm}^3$, die eigenartig durchdringend riechen. Jod schmilzt bei $+113,7^\circ \text{C}$ zu einer braunen Flüssigkeit und siedet bei $+184,5^\circ \text{C}$, wobei sich violetter Joddampf bildet. Trotz des verhältnismäßig hohen Siedepunktes ist das feste Jod bereits bei Zimmertemperatur merklich flüchtig. Bei vorsichtigem Erhitzen tritt Sublimation ein; der Dampfdruck des noch festen Jods wird dann, wie bei einer siedenden Flüssigkeit, gleich dem äußeren Luftdruck.

Versuch 12: Hält man ein Reagenzglas, in dem sich einige Jodkristalle befinden, in siedendes Wasser, so entsteht ein violetter Joddampf. Beim Abkühlen setzt sich der Dampf in vielen winzigen Kristallen an der Glaswand ab.

Joddämpfe sind giftig und rufen Entzündungen der Nasen- und Augenschleimhaut hervor (Jodschnupfen).

Das Molekulargewicht des Joddampfes kann mit der Apparatur von Victor Meyer [9; § 7] ermittelt werden, wenn man eine Heizflüssigkeit mit entsprechend hohem Siedepunkt (z. B. Anilin) verwendet. Das Molekulargewicht des Joddampfes beträgt rund 254, also das Doppelte des Atomgewichtes. Der violette Joddampf besteht demnach aus zweiatomigen Jodmolekülen.

Versuch 13: Wir übergießen 0,3 bis 0,5 g Jod in einem Kolben mit einem Liter Wasser, schütteln mehrmals und lassen das Gefäß gut verschlossen mehrere Tage stehen. Das Wasser nimmt eine bräunlichgelbe Färbung an.

Jod ist in Wasser nur sehr wenig löslich (1 Gew.-T. Jod auf 5500 Gew.-T. Wasser bei 10°C). Die Lösung ist bräunlichgelb gefärbt und heißt Jodwasser. Läßt man Jodwasser offen an der Luft stehen, so entweicht das leichtflüchtige Element, und die Flüssigkeit wird farblos.

Versuch 14: Wir übergießen in einem Reagenzglas einen kleinen Jodkristall mit einigen Kubikzentimetern einer verdünnten Kaliumjodidlösung. Er wird schnell aufgelöst, wobei sich die Flüssigkeit tiefbraun färbt.

Jod wird von Kaliumjodidlösung aufgelöst; es bildet mit dem Salz eine braune lösliche Anlagerungsverbindung der Zusammensetzung $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$.

Versuch 15a: Wir prüfen die Löslichkeit des Jods in Alkohol, Äther und Aceton. Es entstehen braune Lösungen.

Versuch 15b: In Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff geben wir einige Jodkristalle. Hierbei entstehen violette Lösungen. (Bei den Versuchen mit Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff dürfen sich keine offenen Flammen im Zimmer befinden, da die Dämpfe dieser Lösungsmittel mit der Luft explosive Gemische bilden.)

Jod ist in vielen organischen, sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, zum Beispiel Alkohol, Äther, Aceton, leicht löslich. Diese Lösungen sind braun gefärbt. Eine 10%ige alkoholische Jodlösung wird als *Jodtinktur*, zum Beispiel

als Hautreiz- und Hautdesinfektionsmittel bei Operationen, verwendet. Einige sauerstofffreie organische Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff (CS_2), Chloroform (CHCl_3), Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) lösen Jod mit violetter Farbe auf. In den violetteren Lösungen sind zweiatomige Jodmoleküle vorhanden. Die braunen Lösungen enthalten Anlagerungsverbindungen des Jods mit dem Lösungsmittel.

Versuch 16: Einige Kubikzentimeter des in Versuch 13 hergestellten Jodwassers schütteln wir mit ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff. Es bildet sich eine violette Bodenschicht.

In einem weiteren Versuch wird Jodwasser mit Äther geschüttelt. Es entsteht eine braune Oberflächenschicht.

Die organischen Lösungsmittel besitzen eine größere Lösefähigkeit für Jod als das Wasser. Sie reichern das Jod an und dienen zum Nachweis für geringe Mengen von freiem Jod.

Versuch 17: Wir geben zu einigen Kubikzentimetern einer Stärkelösung 2 cm^3 Jodwasser oder einige Tropfen einer verdünnten Jodtinktur. Die Stärkelösung wird intensiv blau gefärbt. Beim Erwärmen wird die Lösung farblos, beim Abkühlen erscheint die blaue Farbe wieder.

Mit Stärke bildet Jod in der Kälte eine intensiv blau gefärbte Verbindung, die durch Adsorption entsteht und die beim Erwärmen wieder zersetzt wird. Diese Jodstärke-reaktion stellt einen charakteristischen und sehr empfindlichen Jodnachweis dar.

9. Einwirkung von Chlor auf Bromide und Jodide.

Versuch 18: Wir schütteln die Lösung eines Bromids (5 cm^3) mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff. Der Schwefelkohlenstoff bleibt farblos.

Wir gießen nun einige Kubikzentimeter Chlorwasser hinzu oder leiten einige Kubikzentimeter Chlorgas in die Lösung und schütteln um. Der Schwefelkohlenstoff setzt sich braunrot gefärbt am Boden des Glases ab. In der Flüssigkeit ist freies, elementares Brom vorhanden, das von dem Schwefelkohlenstoff aufgenommen worden ist.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Bromide entsteht freies, elementares Brom, während gleichzeitig das Chlor chemisch gebunden wird:



Die Umsetzung zeigt: das Chlor ist reaktionsfähiger als das Brom.

Versuch 19: Wir führen den gleichen Versuch mit einigen Kubikzentimetern einer verdünnten Kaliumjodidlösung und Schwefelkohlenstoff aus. Nach Zugabe von Chlorwasser wird der Schwefelkohlenstoff beim Umschütteln violett gefärbt.

Der Versuch 19 zeigt, daß bei der Einwirkung von Chlor auf ein Jodid elementares Jod entsteht:



Wir erkennen: Chlor ist auch chemisch reaktionsfähiger als Jod.

Versuch 20: Wir setzen zu einer anderen Probe der Kaliumjodidlösung (5 cm^3) etwa 2 cm^3 verdünntes Bromwasser, das nur noch sehr schwach gelb gefärbt ist, und schütteln mit Schwefelkohlenstoff. Auf dem Boden des Glases setzt sich eine violette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff ab.

Jod wird aus seinen Verbindungen durch elementares Brom verdrängt, das dafür selbst in die Verbindung eintritt.



Brom ist reaktionsfähiger als Jod.

Die Versuche 18 bis 20 zeigen:

Von den Elementen Chlor, Brom und Jod ist das Chlor das chemisch reaktionsfähigste. Elementares Chlor verdrängt sowohl Brom als auch Jod aus ihren Verbindungen und tritt an ihre Stelle in die Verbindungen ein. Das Jod wird aus seinen Verbindungen auch von elementarem Brom freigemacht.

Die chemische Reaktionsfähigkeit der drei Elemente nimmt in der Reihenfolge Chlor — Brom — Jod ab.

Die bisher beobachteten Eigenschaften und die physikalisch-chemischen Konstanten der drei Elemente sind in Tabelle 2, Zeile 1 bis 7, zusammengestellt.

§ 2. Die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom und Jod

1. **Synthese und Bildungswärme des Chlorwasserstoffs.** Die Synthese des Chlorwasserstoffs aus den Elementen Wasserstoff und Chlor haben wir bereits quantitativ durchgeführt [9; § 6]. Wir wollen jetzt das Verhalten der drei Elemente Chlor, Brom und Jod gegenüber Wasserstoff untersuchen.

Versuch 21: Ein Standzylinder oder ein Stehkolben wird durch Luftverdrängung mit Chlorgas gefüllt. Wir senken eine kleine Wasserstoffflamme, die aus einem spitz ausgezogenen Glasrohr brennt, in das Gefäß. Der Wasserstoff setzt sich mit dem Chlorgas um. Es entsteht eine fahlblaue Flamme. Aus der Öffnung entweichen stechend riechende Salzsäurenebel, die feuchtes, blaues Lackmuspapier röten.

Wenn Wasserstoffgas an der Luft verbrennt, so verbindet es sich mit dem Luftsauerstoff zu Wasserdampf. Gelangt der brennende Wasserstoff in einen mit Chlorgas gefüllten Raum, so setzt eine Reaktion zwischen dem Wasserstoff und dem Chlor ein. Bei dieser Reaktion verbinden sich die beiden Elemente unter Wärmeentwicklung zu Chlorwasserstoffgas:



Bei der Bildung von einem Mol Chlorwasserstoff werden 21,9 kcal frei. Bei der mit starker Wärmeentwicklung verlaufenden Umsetzung wird fahlblaues Licht ausgesandt.

2. Chlorknallgas.

Versuch 22: Wir füllen einen Standzylinder (200 bis 300 cm³) pneumatisch (über gesättigter Kochsalzlösung) mit Chlorgas und einen gleichgroßen Zylinder mit Wasserstoff. Jeder der beiden Zylinder wird, nachdem er mit einer Glasplatte verschlossen ist, mit einem feuchten Tuch umwickelt. Die Zylinder werden mit ihren Öffnungen aufeinandergestellt und die Glasplatten herausgezogen. Der von den Tüchern eingehüllte Doppelzylinder wird mehrmals umgeschwenkt. Die beiden Gase werden so in einem abgedunkelten Gefäß vermischt. Die Glasplatten werden danach wieder zwischen die Öffnungen geschoben und die Zylinder getrennt. Wir entfernen die Verschlü-

platte und halten sofort einen brennenden Span über den offenen Zylinder. (Aus Sicherheitsgründen muß der Zylinder auch während der Explosion unwickelt bleiben.) Das Chlor-Wasserstoff-Gemisch explodiert heftig mit stahlblauer Stichflamme. Es entstehen Chlorwasserstoffnebel, die feuchtes, blaues Lackmuspapier rötten.

Der Zylinder wird mit wenig Wasser ausgespült. Ein Teil des gebildeten Chlorwasserstoffs wird dabei gelöst. Die Lösung reagiert sauer (Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure).

Ein Gemisch gleicher Raumteile Chlor und Wasserstoff wird Chlorknallgas genannt. Bei Zündung entsteht aus dem Gemisch unter heftiger Explosion die Verbindung Chlorwasserstoff. Die Explosion kann bereits durch helle Belichtung des Gasgemisches ausgelöst werden. Der folgende Versuch darf deshalb nur bei stark gedämpftem Tageslicht oder bei Lampenlicht ausgeführt werden.

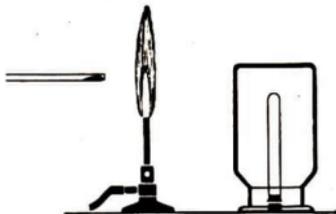


Abb. 2. Photochemische Chlorknallgas-Explosion.

Chlorknallgas, das sich in einem verschlossenen Reagenzglas oder einer dickwandigen Pulverflasche befindet, setzt sich in hellem Magnesiumlicht (Einblasen von Magnesiumpulver in eine nichtleuchtende Gasflamme) explosionsartig zu Chlorwasserstoff um. Das Reagenzglas wird vollständig zertrümmert. Unter der Schutzflasche sind nach der Explosion Salzsäurenebel sichtbar.

Versuch 23a: Wir füllen einige Reagenzgläser pneumatisch zur Hälfte mit Chlorgas und verdrängen den Rest des Wassers durch Wasserstoff. Die Gläser werden unter Wasser mit weichen Gummistopfen verschlossen. Wir stellen ein so mit Chlorknallgas gefülltes Reagenzglas auf den Stopfen und stülpen eine dickwandige Pulverflasche aus farblosem Glas darüber (Abbildung 2). Mit einem Glasrohr blasen wir etwas Magnesiumpulver in die nichtleuchtende Flamme eines Gasbrenners, der etwa 15 cm von der Pulverflasche entfernt ist. Beim Aufblitzen des hellen Magnesiumlichts explodiert das Wasserstoff-Chlor-Gemisch. Das Reagenzglas wird dabei vollständig zertrümmert. In der Schutzflasche sind Salzsäurenebel zu beobachten.

Versuch 23b: Wir setzen ein anderes mit Chlorknallgas gefülltes Reagenzglas unter eine Flasche aus braunem Glas und belichten. Die Explosion bleibt aus.

Versuch 23c: Wir tauschen die braune Flasche gegen eine aus blauem Glase aus. Beim Aufleuchten des Magnesiumblitzes erfolgt die Explosion.

In den Versuchen 23a und 23c werden chemische Umsetzungen durch die Einwirkung von Licht ausgelöst.

Chemische Vorgänge, die unter der Einwirkung des Lichtes ablaufen, werden photochemische Reaktionen genannt.

Rotes und gelbes Licht sind im allgemeinen nur wenig, blaues und vor allem ultraviolettes Licht dagegen sind photochemisch besonders wirksam.

3. Darstellung von Chlorwasserstoff aus Chloriden; Salzsäure. In den Versuchen 21 bis 23 wurde der gasförmige Chlorwasserstoff durch Synthese aus den Elementen gebildet. Chlorwasserstoff entsteht ferner durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chloride (vgl. Versuch 1). Man erhält eine regulierbare Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, wenn man konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise auf Kochsalz fließen läßt:



Versuch 24: Die Versuchsanordnung ist in Abb. 3 dargestellt. Läßt man das Ableitungsrohr dicht über einer Wasseroberfläche enden, so löst sich ein Teil des gasförmigen Chlorwasserstoffs in Wasser, und die Lösung wird durch Schlierenbildung sichtbar. Die Lösung reagiert sauer.

1 Rt Wasser nimmt bei Zimmertemperatur und normalem Luftdruck 450 Rt Chlorwasserstoffgas auf. Die Lösung heißt Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure. Ihre Salze werden Chloride genannt. Die Chloride entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf unedle Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde (Basen) [9; § 1 (9)], ferner durch direkte Einwirkung von Chlor auf Metall [§ 3 (1)]. Konzentrierte Schwefelsäure macht aus Chloriden Chlorwasserstoff frei. Die schwerflüchtige Schwefelsäure verdrängt die leichter flüchtige Salzsäure aus ihren Salzen und wandelt diese dabei in Sulfate um [8; § 9 (7)].

Zusammenfassung:

Elementares Chlor verbindet sich mit Wasserstoff sowohl bei höherer Temperatur als auch im Licht explosionsartig zu gasförmigem Chlorwasserstoff.

Chlorwasserstoffgas löst sich leicht im Wasser. Die Lösung heißt Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure. Ihre Salze heißen Chloride.

Aus Chloriden wird durch konzentrierte Schwefelsäure Chlorwasserstoffgas entwickelt.

4. Bromwasserstoff und Bromwasserstoffsäure. Wir beobachten jetzt in entsprechenden Versuchen das Verhalten des Broms gegenüber Wasserstoff.

Versuch 25: Mit einer Tropfpipette geben wir einige Tropfen flüssiges Brom in einen größeren Standzylinder (600 cm³) oder in einen Kolben (1 l). Nach kurzer Zeit ist das Gefäß mit rotbraunem Bromdampf angefüllt. Wir senken wie in Versuch 21 eine kleine Wasserstoffflamme in den Bromdampf. Die Flamme wird fahlgelb. In dem Gefäß und über der Öffnung entstehen dicke, weiße, sehr stechend riechende Nebel, die feuchtes, blaues Lackmuspapier röten.

Versuch 26: Wir lassen in einen Standzylinder (300 cm³) einige Tropfen Brom aus einer Tropfpipette fließen. Wenn das Brom verdampft ist, wird ein gleichgroßer mit Wasserstoff gefüllter Zylinder wie in Versuch 22 daraufgesetzt. Durch mehrmaliges Umschwenken des Doppelzylinders wird der Bromdampf mit dem Wasserstoff gut vermischt. Wir schieben dann einen glühenden Eisendraht zwischen die Öffnung der beiden Zylinder. Das Gemisch verpufft schwach unter starker Nebelbildung.

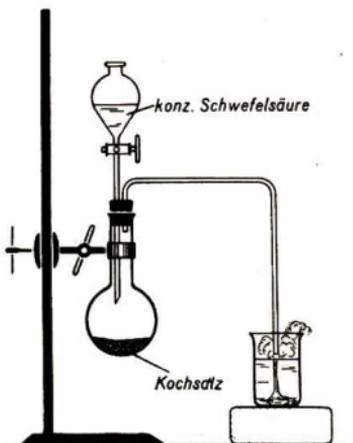
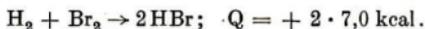


Abb 3. Darstellung von Chlorwasserstoff durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chloride.

Die konzentrierte Schwefelsäure verdrängt aus dem Natriumchlorid gasförmigen Chlorwasserstoff. Dieser löst sich in der Luftfeuchtigkeit (Nebelbildung) und in dem Wasser, in dem die Lösung als Schlieren herabsinkt. Die wäßrige Lösung des Chlorwasserstoffs reagiert sauer (Salzsäure).

Die Elemente Brom und Wasserstoff verbinden sich bei höherer Temperatur zu gasförmigem Bromwasserstoff:



Die Synthese des Bromwasserstoffs ist eine exotherme Reaktion. Die Bildungswärme des Bromwasserstoffs beträgt nur etwa den dritten Teil der des Chlorwasserstoffs. Bromwasserstoff bildet an der Luft Nebel, da er sich wie der Chlorwasserstoff leicht in Wasser löst.

Im Gegensatz zum Chlor reagiert Brom mit Wasserstoff nicht bei Belichtung. Auch bei erhöhter Temperatur verläuft die Synthese des Bromwasserstoffs nur langsam. Sie kann durch Katalysatoren, zum Beispiel durch aktive Kohle oder Platinasbest, beschleunigt werden.

Versuch 27a: Wir leiten Wasserstoff durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und danach durch ein Reagenzglas ($\approx 100 \text{ cm}^3$), in dem sich 2 bis 3 cm^3 Brom befinden. Der Wasserstoff strömt zusammen mit dem mitgeführten Bromdampf durch ein schwerschmelzbares Glasrohr, das mit gut ausgeglühter Aktivkohle als Katalysator gefüllt ist (Abb. 4). Ein Ableitungsröhr führt über ein dazwischengeschaltetes T-Röhr in ein Reagenzglas, das zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllt ist. Zu Beginn des Versuches wird die Schlauchklemme I geöffnet und II geschlossen. Das Reagenzglas mit dem Brom wird durch ein Becherglas mit Eiswasser gekühlt. Wir leiten einen kräftigen Wasserstoffstrom hindurch und prüfen mit einem über das T-Stück gehaltenen Reagenzglas, ob die Luft aus der Apparatur verdrängt ist (*Knallgasprobe*). Wenn das der Fall ist, wird die Klemme II geöffnet und I geschlossen. Der Wasserstoffstrom wird verlangsamt und das Kühlwasser des Bromgefäßes durch Wasser von etwa 40°C ersetzt. Die Aktivkohle wird erhitzt. Während in der Apparatur vor dem Katalysator braune Bromdämpfe zu sehen sind, ist das Gas hinter dem Katalysator farblos. In dem Reagenzglas rechts vom Kohleröhr bilden sich über dem Wasser dichte Nebel. Von der Öffnung des Zuleitungsröhres sinken deutlich Schlieren herab. Sie zeigen, daß sich der gebildete gasförmige Bromwasserstoff in Wasser löst.

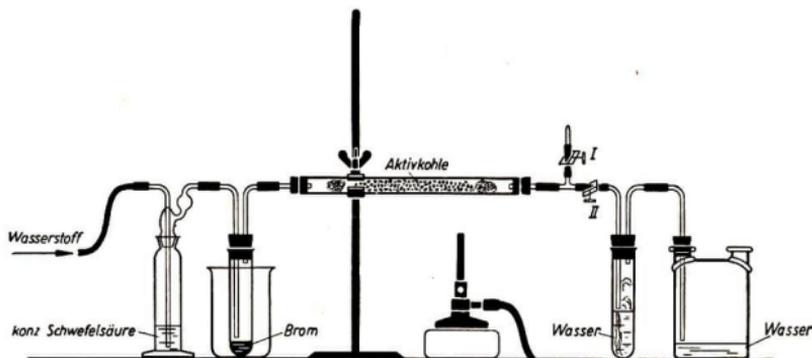


Abb. 4. Katalytische Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementen.

Aus der Apparatur wird die Luft zunächst durch Wasserstoff verdrängt; das Reagenzglas mit Brom wird dabei mit Eiswasser gekühlt, Klemme II ist geschlossen. Klemme I ist zur Knallgasprobe geöffnet. Nun läßt man den trockenen Wasserstoff über das Brom, das jetzt mit Wasser von etwa 40°C erwärmt wird, strömen und leitet das Gemisch von Wasserstoff und Bromdampf über erhitzte Aktivkohle; dabei ist I geschlossen und II geöffnet. In dem Wasser des Reagenzglases hinter dem Katalysatorrohr sinken Schlieren von gelbem Bromwasserstoff herab (Bromwasserstoffsäure).

Versuch 27b: Nachdem die Reaktion einige Minuten abgelaufen ist, wird der Wasserstoffstrom abgestellt und die Versuchsanordnung auseinandergenommen. Wir untersuchen die wäßrige Lösung des Bromwasserstoffs. Die wäßrige Lösung des Bromwasserstoffs rötet blauen Lackmusfarbstoff (Bromwasserstoffsäure).

Versuch 27c: Ein Stück Magnesiumband wird von der Bromwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Die Elemente Wasserstoff und Brom verbinden sich in Gegenwart von Aktivkohle katalytisch zu gasförmigem Bromwasserstoff, der in Wasser leicht löslich ist. 1 Rt Wasser löst bei 10° C und 760 Torr 580 Rt Bromwasserstoff. Die wäßrige Lösung des Bromwasserstoffs besitzt die Eigenschaften einer Säure und heißt Bromwasserstoffsäure; ihre Formel ist HBr. Ihre Salze werden Bromide genannt. Bromide entstehen, wenn Bromwasserstoffsäure auf unedle Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde (Basen) einwirkt oder durch unmittelbare Verbindung von Brom mit einem Metall [§ 3, (2)].

Aus Bromiden wird durch Schwefelsäure gasförmiger Bromwasserstoff freigesetzt. Die Bromwasserstoffsäure ist eine leichtflüchtige Säure, die von der schwerflüchtigen Schwefelsäure aus ihren Salzen verdrängt wird [8; § 9 (7)]. Bromwasserstoff wird, wie wir in Versuch 6 beobachtet haben, von konzentrierter Schwefelsäure oxydiert, wobei elementares Brom und Wasser entstehen [§ 1 (4)]. Im Gegensatz zu Chlorwasserstoff, der nur von kräftigen Oxydationsmitteln angegriffen wird, ist Bromwasserstoff leichter oxydierbar.

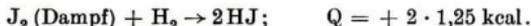
Zusammenfassung:

Elementares Brom verbindet sich mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen, jedoch langsamer als Chlor. Die Bildungswärme des Bromwasserstoffs (HBr) ist geringer als die des Chlorwasserstoffs. Bromwasserstoff löst sich leicht in Wasser. Die Lösung heißt Bromwasserstoffsäure. Ihre Salze heißen Bromide. Bromwasserstoff wird, im Gegensatz zu Chlorwasserstoff, bereits von schwachen Oxydationsmitteln zu Brom oxydiert.

5. Jodwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Wir untersuchen nun, wie sich das Element Jod gegenüber Wasserstoff verhält.

Versuch 28: Trockener Wasserstoff wird durch ein etwa 20 cm langes Glasrohr geleitet, in dem sich ein Porzellanschiffchen mit einigen Jodkristallen befindet (Abb. 5). Wenn die Luft verdrängt ist (*Knallgasprobe*), wird das Rohr zwischen dem Jod und der Austrittsöffnung schwach erhitzt. Das Jod wird, falls es nicht bereits durch die strahlende Wärme des Brenners verdampft, mit kleiner Flamme erwärmt. Über dem Ableitungsrohr ist eine geringe Nebelbildung zu beobachten.

Die Elemente Jod und Wasserstoff verbinden sich beim Erwärmen sehr langsam und nur zum geringen Teil zu gasförmigem Jodwasserstoff:



Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs (1,32 kcal) beträgt nur einen geringen Bruchteil der Bildungswärmen des Chlorwasserstoffs und des Bromwasserstoffs.

Die Synthese des Jodwasserstoffs kann durch Platinasbest katalytisch beschleunigt werden.

Versuch 29a: Wir stecken einen Bausch Platinasbest in das Rohr hinter dem Porzellanschiffchen und erwärmen mäßig. Der Katalysator darf nicht zum Glühen erhitzt werden. Die Jodwasserstoffnebel sind deutlich dichter als vorher. Wir halten ein feuchtes Becherglas, an dessen Innenwand blaues

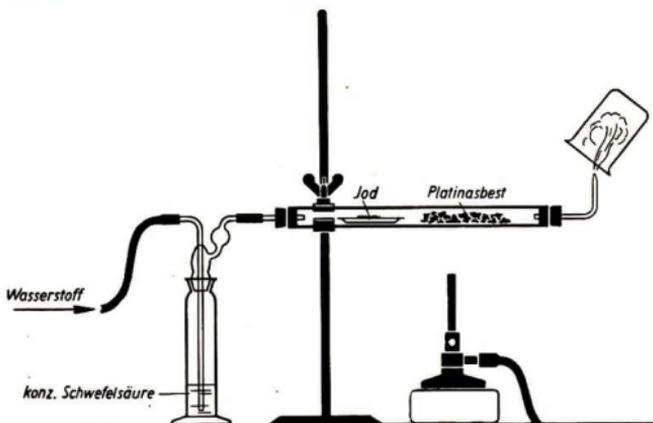


Abb. 5. Katalytische Synthese von Jodwasserstoff aus den Elementen.

Wenn die Luft aus der Apparatur durch Wasserstoff verdrängt ist (Knallgasprobe), wird das Rohr zwischen dem Schiffchen mit Jod und dem Platinasbest schwach erwärmt. Das Gemisch von Wasserstoff und Joddampf verbindet sich an dem nur wenig erhitzten (nicht glühenden) Katalysator zu Jodwasserstoff, der an feuchter Luft Nebel von Jodwasserstoffsäure bildet. Ohne Katalysator findet nur eine sehr geringe Nebelbildung statt.

Lackmuspapier klebt, über das Austrittsrohr. Das Lackmuspapier wird gerötet. Leitet man den Jodwasserstoff in ein Reagenzglas mit Wasser (wie in Versuch 27), so ist die Auflösung des Gases in Wasser an der Schlierenbildung zu erkennen.

Versuch 29b: Bei stärkerem Erhitzen hört die Nebelbildung auf. Aus dem Ableitungsrohr entweicht violetter Joddampf.

Jodwasserstoff zerfällt bei höherer Temperatur wieder in Jod und Wasserstoff. Die Bildung des Jodwasserstoffs aus den Elementen ist ein umkehrbarer Vorgang:



Es stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, das mit steigender Temperatur nach der Seite der Elemente verschoben wird.

Jodwasserstoff löst sich wie Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff leicht in Wasser zu einer Säure. In 1 Rt Wasser lösen sich 425 Rt Jodwasserstoff bei 10° C und 760 Torr. Die Lösung heißt Jodwasserstoffsäure; ihre Formel ist HJ. Ihre Salze heißen Jodide. Sie werden gebildet, wenn Jodwasserstoffsäure auf unedle Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde einwirkt und wenn Jod unmittelbar mit Metallen reagiert [§ 3, (3)].

Läßt man auf Jodide Schwefelsäure einwirken, so wird Jodwasserstoff entwickelt. Dieser aber wird, wie wir in Versuch 8a beobachtet haben, von konzentrierter Schwefelsäure nahezu vollständig oxydiert. Jodwasserstoff ist leichter oxydierbar als Bromwasserstoff.

Wir fassen die Ergebnisse der Versuche 28 und 29 zusammen:

Elementares Jod verbindet sich bei schwacher Erwärmung mit Wasserstoff zu Jodwasserstoff (HJ). Bei stärkerem Erhitzen zerfällt die Verbindung

wieder. Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs ist wesentlich kleiner als die der Wasserstoffverbindungen von Brom und Chlor. Jodwasserstoff ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung heißt Jodwasserstoffsäure, ihre Salze werden Jodide genannt.

6. Zusammenfassung: Die drei Elemente Chlor, Brom und Jod vereinigen sich mit dem Element Wasserstoff unmittelbar zu gasförmigen Verbindungen der Zusammensetzung HCl, HBr beziehungsweise HJ. Die chemische Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Wasserstoff ist beim Chlor am größten, beim Jod am kleinsten. Die Bildungswärmen dieser Wasserstoffverbindungen nehmen in der Reihenfolge Chlor — Brom — Jod ab. In der gleichen Reihenfolge werden die Wasserstoffverbindungen leichter oxydierbar und leichter zersetzlich.

Die chemische Bindungstendenz der drei Elemente gegenüber dem Wasserstoff nimmt in der Reihenfolge Chlor — Brom — Jod ab.

Die Wasserstoffverbindungen der drei Elemente sind in Wasser leicht löslich. Ihre Lösungen sind die sauerstofffreien Säuren: Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure (HCl), Bromwasserstoffsäure (HBr) und Jodwasserstoffsäure (HJ). Die Salze dieser Säuren heißen Chloride, Bromide und Jodide. Jede der Säuren wird von der schwerflüchtigen Schwefelsäure aus ihren Salzen verdrängt; dabei entsteht außer einem Sulfat jeweils die gasförmige Wasserstoffverbindung des betreffenden Elements, wobei Brom- und Jodwasserstoff durch die Schwefelsäure teilweise zu den Elementen Brom und Jod oxydiert werden.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen der drei Elemente sind in der Tabelle 2, Zeile 8 bis 13, zusammengefaßt.

7. Die Silbersalze der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Die Chloride, Bromide und Jodide sind im allgemeinen in Wasser leicht löslich. Schwer löslich dagegen sind die Silbersalze der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Wir wollen nun diese Silbersalze, die für die Chemie von besonderer Bedeutung sind, untersuchen.

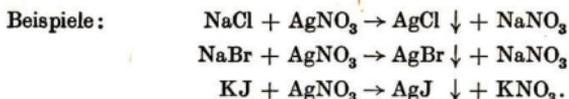
Versuch 30a: Stark verdünnte Salzsäure und verdünnte Lösungen verschiedener Chloride (z. B. NaCl, KCl, BaCl₂, AlCl₃) werden einzeln in je einem Reagenzglas mit einigen Tropfen Silbernitratlösung (AgNO₃) versetzt. In allen Fällen entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid (AgCl).

Versuch 30b: In gleicher Weise werden verdünnte Lösungen von Bromwasserstoffsäure (Versuch 27) beziehungsweise von Bromiden mit je einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. In allen Lösungen fällt schwerlösliches Silberbromid (AgBr) aus, das im Aussehen dem Silberchlorid gleicht, jedoch gelblichweiß gefärbt ist.

Versuch 30c: Aus den Lösungen von Jodiden und Jodwasserstoffsäure wird durch Zusatz von Silbernitrat schwerlösliches, schwach gelb gefärbtes Silberjodid ausgefällt.

Versuch 30d: Gibt man Leitungswasser tropfenweise zu Silbernitratlösung, so entsteht eine weißliche Trübung. Im Leitungswasser sind geringe Mengen von Chloriden gelöst. Destilliertes Wasser bleibt bei Zusatz von Silbernitrat klar.

Aus wäßrigen Lösungen von Chloriden, Bromiden und Jodiden werden durch Zusatz von Silbernitratlösung (AgNO₃) schwerlösliches, weißes Silberchlorid oder gelbweißes Silberbromid oder schwach gelb gefärbtes Silberjodid ausgefällt.



Die charakteristischen Niederschläge von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid dienen zum analytischen Nachweis für die Wasserstoffsäuren der drei Elemente und für ihre löslichen Salze. Stoffe, die auf lösliche Chloride, Bromide, Jodide geprüft werden sollen, werden pulverisiert und mit destilliertem Wasser geschüttelt. Man setzt der Flüssigkeit sodann einige Tropfen Salpetersäure bis zur sauren Reaktion und dann Silbernitratlösung hinzu. Sind lösliche Chloride, Bromide, Jodide in dem Ausgangsstoff vorhanden, so werden sie aus der Lösung als schwerlösliche Silbersalze ausgefällt. Andere in Wasser schwerlösliche Silbersalze, die durch Zusatz von Silbernitrat zu dem zu prüfenden Stoff entstehen könnten, sind in Salpetersäure löslich und fallen daher nicht aus.

Silbernitratlösung ist (in salpetersaurer Lösung) ein Reagenz auf lösliche Chloride, Bromide und Jodide.

§ 3. Die Verbindungen von Chlor, Brom, Jod mit Metallen

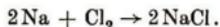
1. Die Einwirkung von Chlor auf Metalle. Wir untersuchen das Verhalten von Chlor gegenüber verschiedenen Metallen.

Versuch 31: Einige möglichst dünne und sorgfältig gereinigte, trockene Scheiben Natrium werden in eine vollständig trockene Pulverflasche geworfen, die mit trockenem Chlorgas gefüllt ist (Versuch 3 bis 5). Die Flasche wird gut verschlossen (Schliffstopfen) und mehrmals geschüttelt, damit das Natrium nicht an der Wand haftenbleibt. Nach einigen Tagen ist die gelbgrüne Farbe des Chlors nicht mehr festzustellen. Das Natrium ist in eine schneeweiße, pulvrige Masse umgewandelt oder mit einer weißen Kruste überzogen worden, die wir abkratzen und in Wasser lösen. Die Lösung schmeckt salzig.

Wir lassen einen Tropfen auf einem Objektträger und den Rest der Lösung in einem Uhrglas eindunsten. Es bilden sich kleine, würfelförmige Kristalle, die wir als Kochsalzkristalle erkennen.

Zu einem Kubikzentimeter der Lösung geben wir einen Tropfen Silbernitratlösung. Es entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid.

Chlor verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit Natrium zu Natriumchlorid:



Versuch 32: In ein etwa 30 cm langes und 1 cm weites Glasrohr bringen wir eine Wendel aus dünnem Kupferdraht (0,1 mm Durchmesser) (Abb. 6) und einen Bausch aus Stahlwolle oder dünnem Eisendraht. Durch das Rohr wird nichtgetrocknetes Chlorgas geleitet. Wir erwärmen zunächst das Eisen und dann das Kupfer. Die Metalle reagieren unter Aufglühen mit dem Chlor. Das Eisen wird in eine braune, das Kupfer in eine grüne pulvrige Masse umgewandelt.

Wir lösen die Reaktionsprodukte der beiden Metalle in Wasser auf und versetzen jede der Lösungen mit einigen Tropfen Silbernitratlösung. Es entstehen die charakteristischen Ausfällungen von weißem Silberchlorid.

Die Metalle Kupfer und Eisen verbinden sich mit elementarem Chlor zu Kupfer-2-chlorid beziehungsweise Eisen-3-chlorid:

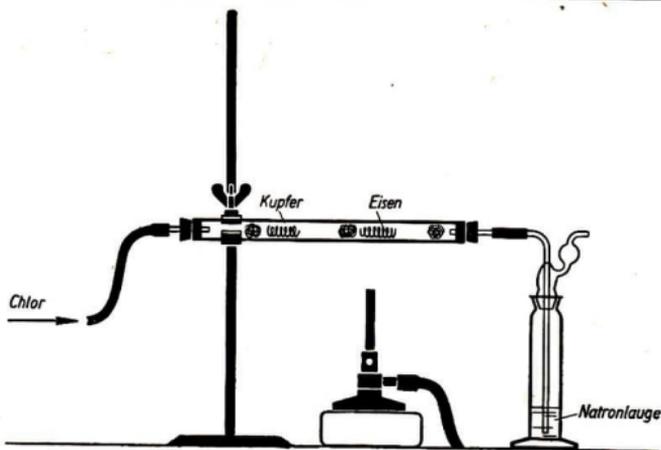


Abb. 6. Einwirkung von Chlor auf Metalle.

Chlorgas, das nicht getrocknet ist, wird durch ein Glasrohr über Wendeln von dünnem Eisen- und Kupferdraht geleitet, die zwischen Glaswollbäuschen liegen. Bei schwacher Erwärmung verbinden sich die Metalle unter Aufglühen mit dem Chlor zu Eisen-3-chlorid bzw. Kupfer-2-chlorid.



Wir beobachten die Einwirkung von Chlor auf weitere Metalle.

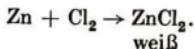
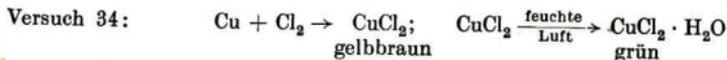
Versuch 33: Eine Messerspitze erwärmtes Antimonpulver wird in einen mit Chlor gefüllten Standzylinder geschüttet. Das pulverisierte Metall glüht beim Herabfallen auf und verbindet sich unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Chlor zu Antimon-3-chlorid (SbCl_3).

Versuch 34: Wir befestigen einen Bausch unechtes Blattgold (Kupfer-Zink-Legierung) an einem Draht und erwärmen die Metallfolie, indem wir sie hoch über eine Flamme halten. Das heiße Metall wird dann sofort in einen mit Chlorgas gefüllten Standzylinder oder Kolben getaucht. Die Folie glüht auf. Es entwickelt sich ein brauner Rauch, der sich an der Wand absetzt und an feuchter Luft grün färbt. Das Chlor bildet mit dem Kupfer ein gelbbraunes wasserfreies und ein grünes wasserhaltiges Kupferchlorid und mit dem Zink farbloses Zinkchlorid (ZnCl_2).

Aus den Versuchen 31 bis 34 erkennen wir:

Elementares Chlor verbindet sich unmittelbar mit den meisten Metallen, auch mit edlen Metallen, zu Chloriden.

Die Gleichungen für die in den Versuchen 33 und 34 beobachteten Umsetzungen lauten:



Für die Umsetzung von Chlor mit Schwermetallen ist es wichtig, daß das Chlor Spuren von Feuchtigkeit enthält, da die Reaktionen durch Spuren von Wasser katalytisch beschleunigt werden. Vollständig trockenes Chlor greift Eisen und Kupfer nicht an. Trockenes Chlor kann deswegen in Stahlflaschen, auch unter Druck, aufbewahrt werden.

2. Reaktionen zwischen Brom und Metallen. Statt Chlor lassen wir jetzt Brom auf einige Metalle einwirken.

Versuch 35a: Einige Stehkolben (≈ 1 l) oder Standzylinder werden mit Bromdampf gefüllt. Zu diesem Zweck geben wir mit einer Tropfpipette einige Tropfen flüssiges Brom in die Gefäße und erwärmen sie dann mit der leuchtenden Gasflamme schwach.

Versuch 35b: Wir schütten erhitztes pulverisiertes Antimon in ein mit Bromdampf gefülltes Gefäß. Das Metall verbindet sich unter Rauchentwicklung, oft auch unter schwachem Aufglühen, mit dem Brom zu weißem pulverförmigem Antimon-3-bromid (SbBr_3).

Versuch 35c: Wir tauchen einen Bausch Kupferfolie (unechtes Blattgold), der an einem Draht befestigt und erwärmt wird, in einen mit Bromdampf gefüllten Kolben. Eine Rauchentwicklung und oft auch schwaches Aufglühen zeigen an, daß das Brom mit dem Kupfer chemisch reagiert; es entsteht Kupfer-2-bromid.

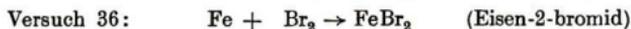
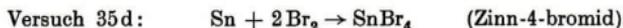
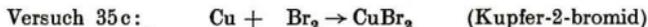
Versuch 35d: In einen mit Bromdampf gefüllten Kolben wird erwärmte Zinnfolie (unechtes Blattsilber) eingeführt. Unter Aufglühen wird das Metall in Zinn-4-bromid umgewandelt.

Versuch 36: Wir füllen zwei Reagenzgläser zur Hälfte mit Bromwasser [$\S 1$ (8)] und geben zu einem eine Messerspitze Eisenpulver und zu dem anderen etwas Zinkstaub. Beide Gläser werden einige Minuten geschüttelt. Das Bromwasser ist bald entfärbt. Wir filtrieren oder lassen die Metalle absetzen. Nach Zugabe von einigen Tropfen Silbernitratlösung fällt in beiden Gläsern gelblichweißes Silberbromid aus. Die Metalle Eisen und Zink haben sich mit dem im Wasser aufgelösten Brom zu Eisen-2-bromid beziehungsweise Zinkbromid verbunden.

Aus den Beobachtungen erkennen wir:

Elementares Brom verbindet sich mit vielen Metallen unmittelbar zu Bromiden.

Die Gleichungen für die in den Versuchen 35 und 36 durchgeführten Reaktionen lauten:



Die Umsetzungen des Broms mit Metallen verlaufen im allgemeinen langsamer und weniger energisch als die entsprechenden Reaktionen mit Chlor.

3. Jod und Metalle. Wir untersuchen die Einwirkung von Jod auf einige Metalle.

Versuch 37a: In den Mittelpunkt eines blanken Kupferbleches ($4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$) wird ein kleiner Jodkristall gelegt. Das Blech wird mit einem Uhrglas

bedeckt. Nach kurzer Zeit (10 bis 15 Minuten) bilden sich um das Jod herum schöne, farbige Ringe, die nach einer Stunde einen Durchmesser von etwa 2 cm erreicht haben. Nach ein bis zwei Tagen ist in der Mitte des Bleches eine einfarbige, gelbbraune Kreisfläche von etwa 1 cm Durchmesser entstanden.

Versuch 37b: Auf einem Bleiblech entsteht um den Jodkristall eine einfarbige, gelbbraune Fläche.

Versuch 37c, d: Wir legen je einen kleinen Jodkristall auf ein glattes Aluminiumblech (c) und ein Zinkblech (d) und bedecken die Metalle, wie in den vorigen Versuchen, mit Uhrgläsern. Diesmal sind keine Farben zu beobachten. Am nächsten Tage findet man auf beiden Metallen an Stelle des Jodkristalls einen Flüssigkeitstropfen. Wir spülen die Bleche mit wenig Wasser über einem Uhrglas ab und geben zu der Flüssigkeit einige Tropfen Silbernitratlösung. In beiden Fällen entstehen Niederschläge von gelbem Silberjodid. Das Jod hat sich mit dem Zink beziehungsweise dem Aluminium zu hygroskopischen Jodiden verbunden. An den Stellen, wo das Jod gelegen hat, sind die glatten Metallflächen deutlich angeätzt.

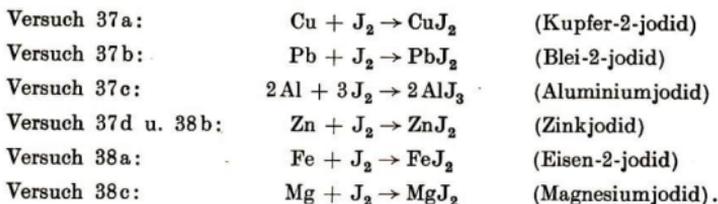
Die Versuche zeigen, daß Jod bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf Metalle einwirkt und sie in Jodide überführt.

Versuch 38a, b, c: Wir schütten in ein Reagenzglas eine kleine Menge (etwa 1 cm hoch) Eisenpulver (a), in ein anderes Zinkstaub (b) und in ein weiteres etwas Magnesiumpulver (c). In jedes Glas geben wir einige zerleinerte Jodkristalle und vermengen sie mit den Metallen durch Umschütteln. Wir lassen auf jedes der Gemische einige Tropfen Wasser aus einer Pipette fallen. Nach kurzer Zeit tritt in allen Gläsern eine merkliche Erwärmung ein, wobei violette Joddämpfe aufsteigen. Wir gießen auf jedes Reaktionsgemisch einige Kubikzentimeter Wasser, erwärmen kurz und filtrieren. Die klaren Filtrate werden mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. In allen Fällen entstehen dicke Ausfällungen von Silberjodid. Die Filtrate sind Lösungen von Eisen-2-jodid oder Zinkjodid oder Magnesiumjodid.

Die Versuche 37 und 38 zeigen:

Das Element Jod verbindet sich wie das Chlor und das Brom mit Metallen unmittelbar zu Jodiden.

Die Gleichungen für die in den Versuchen 37a bis 38c beobachteten Reaktionen lauten:



Die Bildung der Jodide verläuft unter geringerer Energieentwicklung als die der Bromide und Chloride.

4. Zusammenfassung: Die Chloride, Bromide und Jodide sind die Salze der Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms beziehungsweise des Jods. Sie können wie alle Salze durch Einwirkung dieser Säuren auf unedle Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde (Neutralisation) dargestellt werden [9; § 1 (9)].

Aus den Versuchen dieses Abschnitts erkennen wir, daß die Chloride, Bromide und Jodide auch unmittelbar von den Elementen Chlor, Brom und Jod mit Metallen gebildet werden können. Die drei Elemente haben deswegen den gemeinsamen Namen Halogene (Salzbildner) erhalten. Auch bei den Umsetzungen mit den Metallen hat sich gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit der drei Elemente in der Reihenfolge Chlor – Brom – Jod abnimmt.

Die Elemente Chlor, Brom und Jod können sich mit Metallen unmittelbar zu Salzen (Chloriden, Bromiden, Jodiden) verbinden; sie werden deshalb als Halogene (Salzbildner) bezeichnet. Die Chloride, Bromide und Jodide werden gemeinsam auch Halogenide genannt.

§ 4. Die Sauerstoffsäuren der Halogene und ihre Salze

1. Chlorwasser und unterchlorige Säure. Die Halogene reagieren zwar unmittelbar mit Wasserstoff und mit Metallen, sie verbinden sich jedoch unter normalen Bedingungen nicht direkt mit Sauerstoff. Die Elemente Chlor, Brom und Jod bilden aber neben den sauerstofffreien Säuren (HCl, HBr, HI) noch eine Reihe sauerstoffhaltiger Säuren.

Versuch 39: Wir versetzen einige Kubikzentimeter Chlorwasser [§ 1 (8)] tropfenweise mit Silbernitratlösung. Es entsteht ein Niederschlag von weißem Silberchlorid.

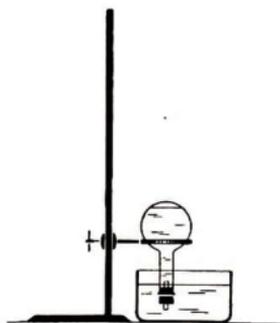


Abb. 7. Photochemische Zersetzung von unterchloriger Säure.

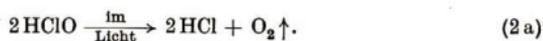
Ein mit frischem Chlorwasser gefüllter Kolben wird einige Tage dem hellen Sonnenlicht ausgesetzt. In der Kuppe sammelt sich Sauerstoff, der durch photochemische Zersetzung der im Chlorwasser enthaltenen unterchlorigen Säure gebildet wird ($2\text{HOCl} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2 \uparrow$).

Versuch 39 zeigt: Im Chlorwasser ist das Chlor nicht nur physikalisch im Wasser gelöst, sondern ein Teil des Elements hat sich mit dem Wasser chemisch zu Salzsäure umgesetzt.

Versuch 40: Wir füllen einen Stehkolben (500 cm^3) vollständig mit frisch hergestelltem Chlorwasser, das schwach gelbgrün gefärbt ist, und verschließen ihn mit einem durchbohrten Stopfen. Der Kolben wird so in einen Stativring gehängt, daß die nach unten gekehrte Mündung ins Wasser taucht (Abb. 7). Die Versuchsanordnung wird einige Tage ins helle Licht gestellt. Das Chlorwasser entfärbt sich allmählich. In der Kuppe des Kolbens sammelt sich ein Gas an, das mit der Spanprobe als Sauerstoff erkannt wird.

In Gefäßen aus braunem Glas und in der Dunkelheit ist Chlorwasser längere Zeit haltbar.

Aus den Beobachtungen von Versuch 40 schließen wir, daß das Chlor mit dem Wasser außer der Salzsäure noch eine sauerstoffhaltige Verbindung bildet, die vom Licht allmählich photochemisch zersetzt wird:

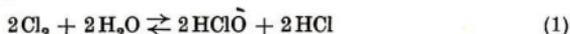


Die Verbindung HClO wird unterchlorige Säure genannt.

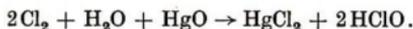
Die chemische Umsetzung zwischen Chlor und Wasser ist keine vollständig verlaufende Reaktion. Zwischen den Stoffen der rechten und der linken Seite der Gleichung (1) stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, das unter Normalbedingungen sehr zugunsten der linken Seite liegt. Will man mit Hilfe des in Gleichung (1) dargestellten Vorgangs größere Mengen von unterchloriger Säure gewinnen, so muß das chemische Gleichgewicht nach rechts verschoben werden. Ein chemisches Gleichgewicht kann bei gleichbleibender Temperatur dadurch nach einer Seite hin verschoben werden, daß man einen der Stoffe aus dem Reaktionsgemisch entfernt [9; § 18]. Wir wollen diese Überlegung in einem Versuch prüfen.

Versuch 41: In einen mit Chlorgas gefüllten Literkolben wird eine Aufschlammung von rotem Quecksilberoxyd (10 g) in Wasser (25 cm³) gegossen. Wir schütteln den Kolben einige Minuten lang. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich absetzt. Die darüberstehende klare Flüssigkeit, die sich leicht abgießen läßt, besitzt einen eigentümlichen Geruch, der sich von dem des Chlors deutlich unterscheidet. Wir haben eine wäßrige Lösung von unterchloriger Säure erhalten.

Versetzt man das im Chlorwasser vorliegende Gemisch von unterchloriger Säure und Salzsäure mit Quecksilberoxyd, so erhält man eine wäßrige Lösung von unterchloriger Säure:



Die bei dem Versuch entstehende Salzsäure reagiert mit dem Quecksilberoxyd und wird dadurch laufend aus dem Gleichgewicht entfernt. Das Gleichgewicht wird dauernd gestört. Es stellt sich aber immer wieder von neuem ein, weil die Salzsäure ständig von dem im Wasser gelösten Chlor nachgebildet wird. Mit jedem Molekül HCl entsteht gleichzeitig ein Molekül HClO , das jedoch in der Lösung bleibt. Die in Gleichung (1) dargestellte Umsetzung verläuft durch die Zugabe von Quecksilberoxyd im Endergebnis von links nach rechts. Der Gesamtvorgang kann durch die Gleichung wiedergegeben werden:

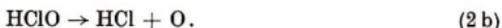


Versuch 42a: Wir prüfen die in Versuch 41 dargestellte unterchlorige Säure mit blauem Lackmuspapier. Der Farbstoff wird zunächst gerötet und dann bleicht.

Versuch 42b: Zu einer Lösung des blauen Indigofarbstoffes wird etwas unterchlorige Säure gegeben. Die Flüssigkeit wird ebenfalls entfärbt.

Versuch 42c: Wir betupfen Jodkaliumstärkepapier mit einigen Tropfen der unterchlorigen Säure [9; § 16]. Das Papier wird intensiv blau gefärbt.

Die Versuche 42a bis c zeigen, daß die unterchlorige Säure die gleiche Wirkung hervorruft, die wir bei starken Oxydationsmitteln (z. B. H_2O_2) [9; § 17] beobachtet haben. Die unterchlorige Säure wird im Tageslicht zersetzt:

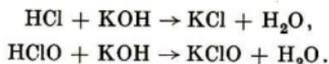


Der dabei freiwerdende Sauerstoff ist zunächst atomar und daher besonders reaktionsfähig.

Versuch 43: Legt man trockenes Lackmuspapier in ein Reagenzglas, das mit trockenem Chlor gefüllt ist, so wird der Farbstoff nicht verändert. Erst wenn man das Lackmuspapier anfeuchtet, wird es entfärbt.

Trockenes Chlor bleicht nicht. Bei Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit) entsteht unterchlorige Säure, die schnell zerfällt. Der dabei entstehende atomare Sauerstoff oxydiert viele Farbstoffe, wie zum Beispiel Indigo und Lackmus, und bleicht sie dadurch aus. Die Chlorbleiche ist eine Oxydationsbleiche.

2. Hypochlorite. Die unterchlorige Säure kommt nur in wäßriger Lösung vor. Die Salze der unterchlorigen Säure heißen Hypochlorite. Man stellt sie her, indem man Chlorgas in kalte Laugen (z. B. NaOH, KOH) einleitet. Das Chlor bildet dabei mit dem Wasser zunächst nach Gleichung (1) ein Gemisch von Salzsäure und unterchloriger Säure. Beide Säuren werden von der Lauge sofort neutralisiert und dadurch gleichzeitig aus dem Gleichgewicht (1) entfernt:

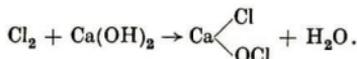


Das gestörte Gleichgewicht stellt sich immer wieder von neuem ein. Im Endergebnis entsteht aus dem Chlor und der Lauge eine Salzlösung, die ein Chlorid neben einem Hypochlorit im Verhältnis 1:1 enthält:



Diese Lösungen werden in der Industrie als Bleichflüssigkeiten (Bleichlaugen) verwendet.

3. Chlorkalk. Leitet man Chlor über feuchten Atzkalk $\text{Ca}(\text{OH})_2$, so entsteht ein gemischtes Calciumsalz der unterchlorigen Säure und der Salzsäure:



Das Mischsalz $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ ist der wesentliche Bestandteil des Chlorkalks, der in großen Mengen als Bleichmittel in der Zellstoff-, Papier- und Textilindustrie verwendet wird. Chlorkalk dient ferner als Desinfektionsmittel. Der industriell hergestellte Chlorkalk enthält außer dem Mischsalz Calciumhypochlorid $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ noch Atzkalk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Wasser. Seine Bleichwirkung ist um so größer, je höher der Gehalt an dem Mischsalz ist.

Wir wollen die Eigenschaften des Chlorkalks untersuchen.

Versuch 44: Ein Reagenzglas wird etwa 3 cm hoch mit Chlorkalk gefüllt, mit 5 cm Wasser versetzt und mehrmals geschüttelt. Die Aufschlammung wird erhitzt. Es entweicht ein Gas, das wir mit einem glimmenden Span als Sauerstoff erkennen.

Beim Erhitzen geht das Mischsalz der Salzsäure und unterchlorigen Säure unter Sauerstoffabgabe in das Calciumchlorid über:

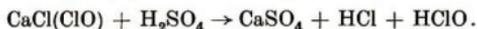


Versuch 45: Wir verrühren etwa 50 g des krümeligen, eigentümlich riechenden Chlorkalks mit wenig Wasser. Der Brei wird mit der zehnfachen Menge Wasser (500 cm³) zu einer milchigen Flüssigkeit aufgeschlämmt und filtriert. Wir gießen je 50 bis 75 cm³ des klaren Filtrats in sechs kleine Bechergläser und legen in jedes einen Streifen Lackmuspapier.

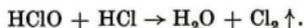
Versuch 45 a, b, c: Das erste Glas wird zugedeckt (a), das zweite offen beiseite gestellt (b). Ein mit der Chlorkalklösung getränkter Lackmustrreifen wird zum Trocknen an der Luft aufgehängt (c). Dieser wird allmählich farblos.

Versuch 45 d, e: Zu den Chlorkalklösungen des dritten und vierten Glases geben wir einige Kubikzentimeter verdünnte Salzsäure (d) oder Schwefelsäure (e). Der Farbstoff wird augenblicklich zerstört. Gleichzeitig färben sich die Lösungen grünlichgelb, und ein starker Chlorgeruch wird bemerkbar.

Starke Säuren, zum Beispiel Salzsäure oder Schwefelsäure, verdrängen die schwache und leichtflüchtige unterchlorige Säure aus ihrem Salz:



Die freie unterchlorige Säure wird schnell zersetzt (Gleichung 2a) und wirkt durch den dabei entstehenden atomaren Sauerstoff stark bleichend. Gleichzeitig reagiert sie mit der ebenfalls entstehenden Salzsäure, wobei freies Chlor gebildet wird:

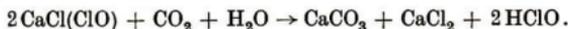


Versuch 45 f: Zu der Chlorkalklösung des fünften Glases geben wir einige Kubikzentimeter einer stark verdünnten Essigsäure. Lackmusfarbstoff ist nach kurzer Zeit gebleicht, eine Chlorentwicklung setzt indessen nicht ein.

Bereits die schwache Essigsäure macht aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure frei, die wieder schnell zersetzt wird und dabei durch Oxydation bleicht.

Versuch 45 g: In die letzte Probe der Chlorkalklösung leiten wir Kohlendioxyd (CO₂) ein. Es entsteht ein Niederschlag von schwerlöslichem Calciumcarbonat (CaCO₃). Das Lackmuspapier ist nach kurzer Zeit entfärbt.

Leitet man Kohlendioxyd in eine Lösung von Chlorkalk, so fällt ein Niederschlag von schwerlöslichem Calciumcarbonat aus. Gleichzeitig entsteht freie unterchlorige Säure, die den Lackmusfarbstoff bleicht:



In dem Versuch 45 b und c wird der Farbstoff durch die Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft auf die Chlorkalklösung ohne weiteren Zusatz langsam gebleicht. Im Versuch 45 a bleibt der Farbstoff unverändert.

Zusammenfassung:

Die unterchlorige Säure HClO ist eine sehr schwache, leichtflüchtige und leichtzersetzliche Säure. Sie wirkt stark oxydierend, da bei der Zersetzung atomarer Sauerstoff frei wird.

Ihre Salze, die Hypochlorite, entstehen durch Einwirkung von Chlor auf kalte Laugen. Die Lösungen der Salze werden als Bleichmittel verwendet.

4. Chlorate und Chlorsäure.

Versuch 46 a: Wir leiten Chlorgas in heiße verdünnte Kalilauge bis zur Sättigung ein und dampfen danach die Lösung ein. Hierbei fallen aus

der Flüssigkeit viele kleine Salzkristalle aus, die wir durch Filtrieren abtrennen und trocknen.

Versuch 46b: Wird das Chlor in warme konzentrierte Kalilauge eingeleitet, so werden die Kristalle bereits während der Chlorzuführung ausgeschieden. Man muß deshalb ein weites Gasleitungsrohr verwenden, da es sonst durch die Kristalle verstopft werden kann.

Versuch 46c: Wir erhitzen einige der getrockneten Kristalle mit schwacher Flamme im Reagenzglas. Das Salz schmilzt und gibt unter Aufschäumen Sauerstoff ab. (Nachweis mit einem glimmenden Holzspan.)

Wird Chlorgas in heiße Kalilauge eingeleitet, so entsteht ein Salz der Zusammensetzung KClO_3 . In diesem Salz ist die sauerstoffreiche Säure HClO_3 enthalten, die Chlorsäure genannt wird. Die Salze der Chlorsäure heißen Chlorate. Sie entstehen allgemein durch Einwirkung von Chlor auf heiße Laugen.

Versuch 47: Wir lösen einige Kristalle Kaliumchlorat in destilliertem Wasser und fügen einen Tropfen Silbernitratlösung hinzu. Es entsteht kein Niederschlag. Das im Chlorat gebundene Chlor reagiert nicht mit Silbernitrat.

Versuch 48: Wir erhitzen jetzt eine kleine Menge (0,5 g) Kaliumchlorat in einem Reagenzglas. Wenn die Sauerstoffabgabe beendet und das Glas abgekühlt ist, lösen wir den Rückstand in destilliertem Wasser auf und geben tropfenweise Silbernitratlösung hinzu. Es entsteht ein dicker Niederschlag von Silberchlorid.

Das Kaliumchlorat wird beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe zersetzt; dabei gibt es seinen gesamten Sauerstoff ab und geht in Kaliumchlorid über:



Diese Gleichung gibt allerdings nur den Ausgangsstoff und die Endstoffe wieder. Wir werden den Ablauf der thermischen Zersetzung in einem späteren Versuch eingehend beobachten (Versuch 50).

Kaliumchlorat darf nur in kleinen Mengen (nicht über 1 g) erhitzt werden, da sonst die Zersetzung explosionsartig verlaufen kann. Gemische von Kaliumchlorat und leicht oxydierbaren Stoffen, wie zum Beispiel Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, sind äußerst gefährlich.

Versuch 49: Ein schwerschmelzbares Reagenzglas, das mit 1 g Kaliumchlorat besetzt ist, wird schräg (45°) in ein Stativ eingespannt. Die Öffnung darf weder auf die Schüler noch auf den Lehrer gerichtet sein. Das Kaliumchlorat wird mit dem Brenner vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Ist alles Salz geschmolzen, so wirft man auf die Schmelze ein angeglühtes Stück Holzkohle. Die Holzkohle entflammt und tanzt auf der Schmelze herum. Gibt man gleich nach der Entflammung der Holzkohle noch ein erbsengroßes Stück Schwefel auf die Schmelze, so tritt eine starke Licht- und Hitzewirkung auf. Eine etwa 10 cm lange Stichflamme schießt aus dem Reagenzglas. Der untere Teil des Reagenzglases wird sehr stark deformiert.

Die Chlorate sind farblose, in Wasser leichtlösliche Salze. Sie sind im Gegensatz zu den Hypochloriten in festem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Die Lösungen der Chlorate wirken weniger stark oxydierend als die der Hypochlorite.

Kaliumchlorat wird industriell in größerer Menge in der Zündholzfabrikation als Bestandteil des Zündholzkopfs und zur Herstellung von Sprengstoffen

verwendet. Es dient ferner als Oxydationsmittel in der Metall- und Textilindustrie. Das sehr leicht wasserlösliche Natriumchlorat (NaClO_3) wird zur Unkrautbekämpfung benutzt. Beide Chlorate werden elektrolytisch gewonnen, indem warme, gesättigte Lösungen von Kalium- oder Natriumchlorid mit dicht nebeneinanderliegenden Elektroden elektrolysiert werden [8; § 11].

Die freie Chlorsäure kann durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Lösungen der Chlorate (z. B. Bariumchlorat) hergestellt werden:

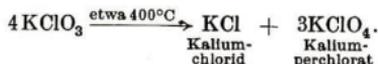


Die dabei entstehende Lösung von Chlorsäure, die von dem schwerlöslichen Bariumsulfatniederschlag leicht abgetrennt werden kann, zersetzt sich von selbst, wenn der Gehalt an Chlorsäure 40 % übersteigt.

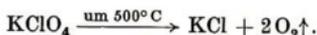
Zusammenfassung:

Bei der Einwirkung von Chlor auf heiße Laugen entstehen die Salze der Chlorsäure HClO_3 , die Chlorate genannt werden. Die Lösungen der Chlorate wirken weniger stark oxydierend als die der Hypochlorite.

5. Perchlorate und Überchlorsäure. Die Zersetzung des Kaliumchlorats beginnt bei Temperaturen von etwa 400°C . Ein Teil der noch unzersetzten Chloratmoleküle wird zunächst weiter oxydiert, wobei das sauerstoffreichere Kaliumperchlorat entsteht:



Kaliumperchlorat zerfällt bei Temperaturen von etwa 500°C schnell. Dabei gibt es seinen gesamten Sauerstoff ab und geht in das Chlorid über:



Im ersten Teil des Prozesses wird das Kaliumchlorat (KClO_3) gleichzeitig oxydiert und reduziert, indem es in das sauerstoffreichere Kaliumperchlorat (KClO_4) und in das sauerstofffreie Kaliumchlorid (KCl) übergeht.

Man bezeichnet den Übergang einer Sauerstoffverbindung in zwei andere Verbindungen, von denen die eine einen höheren, die andere einen geringeren Sauerstoffgehalt hat, als eine Disproportionierung.

Versuch 50: Wir erhitzen Kaliumchlorat (1 g) mit kleiner Flamme in einem Reagenzglas, das lotrecht in einem Stativ eingespannt ist. Nachdem das Salz gerade geschmolzen ist, lassen wir eine Spatelspitze Braunstein (MnO_2) (0,3 g) in die Schmelze fallen. Sofort setzt eine lebhaft Sauerstoffentwicklung ein (Spanprobe).

Versuch 51: Im Sandbad werden über kleiner Flamme zwei Reagenzgläser erhitzt, von denen das erste 1 g Kaliumchlorat und das zweite ein Gemisch von 1 g Kaliumchlorat und 0,3 g Braunstein enthält (Abb. 8). Wir stellen durch die Spanprobe fest, daß in dem zweiten Reagenzglas bereits bei einer Temperatur zwischen 150° und 200°C eine ruhige Sauerstoffentwicklung eintritt, während im ersten das reine Kaliumchlorat bei dieser Temperatur noch nicht verändert wird.

Die thermische Zersetzung des Kaliumchlorats kann durch Braunstein (MnO_2) katalytisch beschleunigt werden, so daß die Sauerstoffabgabe bereits bei 150°C

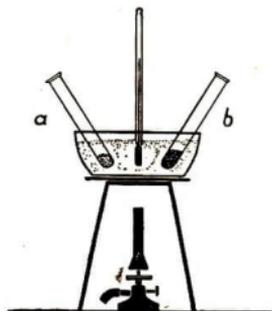
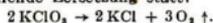


Abb. 8. Thermische Zersetzung von Kaliumchlorat durch Erhitzen im Sandbad.

a) Reines Kaliumchlorat (1 g); schnelle Zersetzung bei etwa 500° C. b) Kaliumchlorat (1 g) mit Zusatz von Braunstein (0,3 g) als Katalysator; bereits bei 150° bis 200° C findet eine ruhig verlaufende Zersetzung statt:



Zusammenfassung:

Beim Erhitzen gehen die Chlorate, die bei gewöhnlicher Temperatur gut haltbar sind, meist in ein Gemisch der sauerstofffreien Chloride und der sauerstoffreicheren Perchlorate über (Disproportionierung).

Die Perchlorate sind die Salze der Überchlorsäure HClO_4 . Sie gehen beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in die Chloride über.

6. Übersicht über die Sauerstoffsäuren des Chlors. Die Sauerstoffsäuren des Chlors, ihre Formeln und die Namen ihrer Salze sind in Tabelle 1 noch einmal zusammengestellt. In die Übersicht ist der Vollständigkeit halber eine weniger wichtige und hier nicht besprochene Säure, die chlorige Säure aufgenommen. In den Sauerstoffsäuren kann das Chlor die Wertigkeiten 1, 3, 5 und 7 annehmen. Gegenüber Wasserstoff ist Chlor stets einwertig.

Tabelle 1
Die Sauerstoffsäuren des Chlors und ihre Salze

Säure	Wertigkeit des Chlors	Formel		Salz
		Bruttoformel	Bauformel	
Unterchlorige Säure	1	HClO	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	Hypochlorite
Chlorige Säure	3	HClO_2	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$	Chlorite
Chlorsäure	5	HClO_3	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	Chlorate
Überchlorsäure	7	HClO_4	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	Perchlorate

einsetzt. Die Disproportionierung des Kaliumchlorats in Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat tritt unter diesen Bedingungen nicht ein. Die Sauerstoffentwicklung verläuft gleichmäßig und gefahrlos. Im Laboratorium wird deshalb ein Gemisch von Kaliumchlorat und Braunstein (im Gewichtsverhältnis 10:1) häufig zur Darstellung kleiner Sauerstoffmengen verwendet.

Die Perchlorate sind Salze der Überchlorsäure HClO_4 . Die meisten Perchlorate sind in Wasser leicht löslich. Das Kaliumperchlorat ist indessen in kaltem Wasser nur wenig löslich, in heißem Wasser nimmt die Löslichkeit beträchtlich zu.

Die freie Überchlorsäure kann aus ihren Salzen mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellt werden. Die wäßrige Lösung von Überchlorsäure ist sehr beständig, während die wasserfreie Überchlorsäure sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt. Beim Erhitzen färbt sie sich braunrot und zerfällt schließlich explosionsartig.

7. Die Sauerstoffsäuren des Broms und des Jods. Die Elemente Brom und Jod bilden ebenfalls eine Reihe von Sauerstoffsäuren, die in ihrer Zusammensetzung denen des Chlors entsprechen.

Vom Brom sind bisher nur zwei Sauerstoffsäuren bekannt, die unterbromige Säure HBrO und die Bromsäure HBrO_3 .

Die Salze der unterbromigen Säure, die Hypobromite, entstehen wie die Hypochlorite durch Einwirkung von Brom auf kalte Laugen. Die Hypobromite sind gelb gefärbt. Sie sind ebenfalls starke Bleich- und Oxydationsmittel. Mit warmen Laugen setzt sich Brom zu Bromaten um. Die Bromate geben wie die Chlorate beim Erhitzen leicht Sauerstoff ab.

Elementares Jod setzt sich wie Chlor und Brom mit kalten Laugen um; es entstehen dabei Lösungen von Hypojoditen. Diese sind jedoch wenig beständig. Sie gehen in die Jodate über, wobei sich ein Teil des Hypojodits in Jodid umwandelt. Die freie unterjodige Säure HJO ist sehr unbeständig. Durch Einwirkung von Jod auf heiße Laugen entstehen die Salze der Jodsäure HJO_3 , die Jodate. Die Jodate wirken wie die Chlorate und Bromate als Oxydationsmittel. Sie sind jedoch wesentlich beständiger als die Chlorate und Bromate. Aus den Jodaten entstehen durch Oxydation Perjodate, die Salze der Übersäure HJO_4 .

8. Zusammenfassung:

Die Elemente Chlor, Brom und Jod verbinden sich unter normalen Bedingungen zwar nicht unmittelbar mit Sauerstoff, sie bilden jedoch eine Reihe chemisch gleichartiger Sauerstoffsäuren.

Die Salze dieser Sauerstoffsäuren entstehen im allgemeinen durch Umsetzung der Elemente mit Laugen. Sie wirken alle oxydierend und neigen zur Zersetzung durch Abgabe von Sauerstoff. Die Beständigkeit der Salze der Sauerstoffsäuren (Chlorate, Bromate, Jodate) nimmt in der Reihenfolge Chlor — Brom — Jod zu.

§ 5. Das Fluor

1. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Flußspat. Außer den Elementen Chlor, Brom und Jod wird zu den Halogenen noch ein weiteres Element gerechnet, das in seinen wesentlichen Eigenschaften den drei genannten Halogenen ähnlich ist. Dieses Element ist das Fluor (F). Als Ausgangsstoff zur Herstellung des Fluors verwenden wir das Mineral Flußspat (CaF_2), das den Erzen bei der Verhüttung oft als Flußmittel zugesetzt wird, damit die Schlacke leichter flüssig wird. Das Flußspat bildet schöne, teilweise sehr große würfel- und oktaederförmige Kristalle (Abb. 9).

Versuch 52: In einem Reagenzglas übergießen wir etwas Flußspatpulver mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure und erwärmen es. Es entweicht ein Gas, das an der Luft scharf riechende Nebel bildet. (Vorsicht! Nicht einatmen! Das Glas wird bei dem Versuch mit ausgestrecktem Arm in einem Reagenzglashalter gehalten.) Wir halten feuchtes, blaues Lackmuspapier mit einer Tiegelszange (nicht mit den Fingern!) über die Öffnung des Glases. Das Papier wird gerötet.

Das Reagenzglas wird nach dem Versuch ausgespült und getrocknet. Die Innenwand des Glases ist rauh angeätzt (vgl. Erklärung zu Versuch 54).

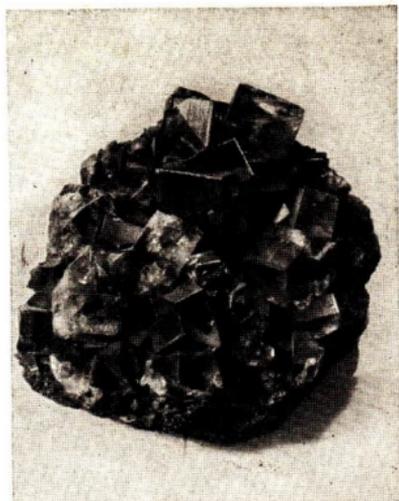


Abb. 9. Flußpatkristalle.

(Das Original befindet sich im Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden.)

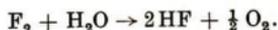
Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Flußpat wird aus dem Mineral ein Gas entwickelt, das an der Luft Nebel bildet und das sich in Wasser zu einer Säure löst. Diese Säure wird Flußsäure genannt. Die Schwefelsäure wirkt also auf Flußpat in ähnlicher Weise ein wie auf Kochsalz [§ 1, Versuch 1]. In dem Mineral Flußpat muß also ein dem Chlor ähnliches Element enthalten sein. Dieses Element konnte jedoch nicht unter den gleichen Bedingungen, wie zum Beispiel das Chlor, durch Oxydation oder Elektrolyse der wäßrigen Flußsäure erhalten werden. Erst 1886 gelang dem französischen Chemiker Henri Moissan die Darstellung, als er wasserfreie Flußsäure bei tiefen Temperaturen (-23°C) in Platingefäßen elektrolysierte. An der Anode entstand dabei ein schwach grünlichgelb gefärbtes Gas, dem er den Namen Fluor (F) gab.

2. Physikalische und chemische Eigenschaften des Fluors. Fluor ist ein Gas, das sich bei 760 Torr erst unterhalb -188°C zu einer Flüssigkeit verdichtet. Sein Molekulargewicht beträgt 38. Es besteht wie das Chlor aus zweiatomigen Molekülen F_2 . Das Atomgewicht des Elementes ist also 19.

Bereits die ersten Untersuchungen ergaben, daß das Fluor ein äußerst reaktionsfähiges Element ist. Es verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und in der Dunkelheit mit Wasserstoff unter Entzündung oder heftiger Explosion:



Die hohe Bildungswärme des Fluorwasserstoffes, die rund dreimal so groß ist wie die des Chlorwasserstoffes [§ 2 (1)], weist darauf hin, daß die Bindung zwischen den Elementen Wasserstoff und Fluor in der Verbindung Fluorwasserstoff sehr fest ist. Es gelingt daher nicht, das Fluor wie das Chlor aus seiner Wasserstoffverbindung durch Oxydationsmittel zu erhalten. Aus dem gleichen Grunde ist es auch nicht möglich, das Fluor durch Elektrolyse der wasserhaltigen Flußsäure darzustellen. Das Element reagiert, wenn es an der Anode abgeschieden wird, sofort mit Wasser, wobei wieder Fluorwasserstoff und Sauerstoff entstehen:

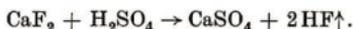


3. Fluorwasserstoff und Flußsäure. Reiner Fluorwasserstoff siedet bei $+19,5^{\circ}\text{C}$ und erstarrt bei $-83,1^{\circ}\text{C}$. Fluorwasserstoff ist leicht in Wasser löslich. Die Lösung heißt Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure. Unterhalb $+19,5^{\circ}\text{C}$ ist Fluorwasserstoff eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, ober-

halb dieser Temperatur ein farbloses Gas. Aus Molekulargewichtsmessungen des gasförmigen Fluorwasserstoffs geht hervor, daß er dicht oberhalb des Siedepunktes aus Molekülen der Zusammensetzung $(HF)_3$ besteht. Bei $30^\circ C$ liegen Moleküle der Formel $(HF)_2$ und erst bei $90^\circ C$ und darüber einfache Moleküle der Formel HF vor. Man nennt die Zusammenlagerung von einfachen Molekülen zu größeren Molekülkomplexen Assoziation. Den Vorgang der Spaltung größerer Moleküle in einfachere bezeichnet man als Dissoziation. Auch in verflüssigtem Zustand ist Fluorwasserstoff assoziiert.

Die Salze der Flußsäure werden Fluoride genannt. Der Flußspat ist das Calciumsalz der Flußsäure, das Calciumfluorid CaF_2 . Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluoride entsteht gasförmiger Fluorwasserstoff.

Zur industriellen Darstellung der Flußsäure wird pulverisierter Flußspat mit konzentrierter Schwefelsäure in Gefäßen aus Blei oder Schmiedeeisen erwärmt:



Der entweichende gasförmige Fluorwasserstoff wird in Bleivorlagen vordichtet oder in Wasser zu Flußsäure gelöst. Zum Versand der 30- bis 40%igen Flußsäure dienen Behälter aus Guttapercha oder Hartparaffin, paraffinierte Glasgefäße oder paraffinierte Eichenfässer. Konzentrierte Säure (60 %) wird in Bleigefäßen oder verbleiten Eisengefäßen aufbewahrt.

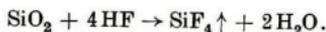
Alle Versuche mit Flußsäure oder Fluorwasserstoff müssen mit der größten Vorsicht und möglichst unter dem Abzug ausgeführt werden. Die Flußsäure erzeugt auf der Haut, besonders unter den Fingernägeln, sehr schmerzhaft und schwer heilende Wunden. Gasförmiger Fluorwasserstoff ist sehr giftig.

4. Glasätzung. Die Flußsäure greift Glas an (vgl. Versuch 52). Diese Eigenschaft wird zum Ätzen von Glas benutzt. Hierzu können gasförmiger Fluorwasserstoff oder die wäßrige Lösung, die Flußsäure, verwendet werden. Der gläserne Gegenstand, der geätzt werden soll, wird mit einer dünnen Schicht Paraffin, Stearin oder Wachs, dem sogenannten Ätzgrund, überzogen. In diesen Überzug wird die Ätzfigur eingeritzt, so daß das Glas an diesen Stellen freigelegt ist.

Versuch 53: Wir überziehen die Innenfläche einer Porzellanschale mit einer dünnen Schicht Paraffin oder Wachs (Kerzenmasse). In der gleichen Weise wird eine Glasplatte mit einem Ätzgrund versehen, in dem eine Figur eingeritzt ist. In der paraffinierten Porzellanschale wird etwas Flußspatpulver mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Wir legen die Glasplatte mit dem Ätzgrund nach unten, dem Flußspat-Schwefelsäure-Gemisch zugewandt, auf die Schale. Das Ganze wird ohne Erwärmung unter den Abzug gestellt. Der Fluorwasserstoff, der in der Schale langsam entwickelt wird, greift die vom Ätzgrund befreiten Stellen der Glasplatte an. Nach etwa einer halben Stunde wird die Glasplatte abgenommen. Der Ätzgrund wird durch Terpentinöl abgelöst oder durch heißes Wasser abgeschmolzen. Die freigelegten Stellen der Platte sind matt geätzt (*Mattätzen*).

Versuch 54: Wir tauchen einen Wattebausch, der an einem langen Holzstab befestigt ist, in Flußsäure und betupfen damit die freien Stellen einer anderen mit einem Ätzgrund überzogenen Glasplatte. (Die Hände müssen während des Versuchs durch Gummihandschuhe geschützt sein!) Die Platte wird wieder 20 bis 30 Minuten unter den Abzug gelegt. Danach spült man die Glasplatte gründlich mit Wasser ab und entfernt den Ätzgrund. Die Figur ist diesmal klar und durchsichtig in das Glas eingätzt (*Blankätzen*).

Der Atzvorgang besteht darin, daß sich der Fluorwasserstoff beziehungsweise die Flußsäure mit dem Hauptbestandteil des Glases, dem Siliciumdioxid SiO_2 , chemisch verbindet. Dabei entsteht eine gasförmige Verbindung SiF_4 , das Siliciumtetrafluorid:



Flußsäure bewirkt Blankätzungen des Glases, das heißt, die geätzten Stellen bleiben klar und durchsichtig. Mit gasförmigem Fluorwasserstoff erhält man matte Atzungen.

5. Fluoride. Die Flußsäure löst die meisten Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf und führt sie in die Fluoride über. Gold und Platin werden von Flußsäure nicht angegriffen. Blei wird oberflächlich mit einer dichten Schicht von Bleifluorid überzogen, die das Metall vor weiterer Säureeinwirkung schützt. Auch elementares Fluor wandelt die meisten Metalle bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Fluoride um. Bei höherer Temperatur reagiert das Fluor mit allen Metallen, selbst mit Gold und Platin.

Das Fluor verbindet sich wie die Elemente Chlor, Brom und Jod unmittelbar mit Metallen zu Salzen. Fluor wird daher ebenfalls als ein Halogen bezeichnet. Auch in seinen sonstigen chemischen Eigenschaften und in seinen Verbindungen ist es den drei anderen Halogenen ähnlich.

Von den Fluoriden sind das Kupferfluorid (CuF_2) und das Bleifluorid (PbF_2) wenig, das Calciumfluorid sehr schwach in Wasser löslich. Kaliumfluorid (KF) löst sich in Wasser sehr leicht, vom Natriumfluorid (NaF) lösen sich bei 15°C nur 4 Gew.-T. in 100 Gew.-T. Wasser, Silberfluorid (AgF) indessen ist wasserlöslich. Diese Beispiele zeigen, daß einige Fluoride (CaF_2 sehr schwer löslich; AgF leicht löslich) in ihrer Löslichkeit von den anderen ihnen entsprechenden Halogeniden (CaCl_2 leicht löslich; AgCl schwer löslich) stark abweichen. Sauerstoffsäuren und sauerstoffhaltige Salze, wie sie von den Halogenen Chlor, Brom und Jod gebildet werden, sind vom Fluor nicht bekannt.

6. Vorkommen und Gewinnung des Fluors. Fluor kommt infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit in der Natur nicht als freies Element vor. Von seinen Verbindungen ist der Flußspat CaF_2 am weitesten verbreitet. Er bildet das Ausgangsmaterial für die industrielle Gewinnung der Flußsäure und der anderen Fluorverbindungen. Ein weiteres wichtiges Fluormineral ist der Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, der für die industrielle Aluminiumgewinnung von Bedeutung ist [8; § 34]. Fluoride sind ferner in geringen Mengen in vielen anderen Mineralien enthalten und gelangen durch die Verwitterung in den Erdboden. Von da aus kommt das Fluor in den Organismus der Pflanzen und Tiere. Die Asche von Birkenblättern enthält etwa 0,1% gebundenes Fluor, die Asche der Knochen und Zähne rund 0,05%.

Flußsäure wird vor allem zum Ätzen von Glas und zum Beizen von Eisen vor der Emaillierung verwendet. Natriumfluorid und Zinkfluorid dienen als Imprägnierungsmittel für Hölzer zum Schutz gegen Fäulnis. In den letzten Jahren sind neue Möglichkeiten der industriellen Verwendung des Fluors entwickelt worden. Eine Reihe von Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen haben sich als sehr hitzebeständige Schmiermittel, als gute Lösungsmittel und als Kunststoffe mit guten chemischen und elektrischen Eigenschaften erwiesen.

§ 6. Die Gruppeneigenschaften der Halogene

1. Die Einordnung des Fluors in die Reihe der Halogene. Die Untersuchung der Elemente Chlor, Brom und Jod und ihrer Verbindungen hat ergeben, daß die drei Elemente einander ähnlich sind. Die Gleichartigkeit ihres chemischen Verhaltens hat zu der gemeinsamen Bezeichnung Halogene für diese drei Grundstoffe geführt. Die Beobachtungen ergeben eine gesetzmäßige Abstufung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in der Reihenfolge Chlor — Brom — Jod. Auch das Fluor besitzt die charakteristischen Eigenschaften eines Halogens. In seinem chemischen Verhalten und mit seinen physikalischen Eigenschaften ähnelt es dem Chlor, während es sich vom Jod stärker unterscheidet. Das Fluor ist also in der Reihe der vier Elemente vor das Chlor zu stellen.

2. Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der vier Halogene. In der Tabelle 2 sind die physikalischen und die chemischen Eigenschaften der vier Elemente und einige ihrer typischen Verbindungen noch einmal nebeneinandergestellt.

3. Der Begriff der Elementgruppe. Aus der Übersicht erkennen wir:

1. Werden die vier Halogene oder ihre entsprechenden Verbindungen in bezug auf irgendeine physikalische oder chemische Eigenschaft in eine Reihe geordnet, so ergibt sich die gleiche Anordnung auch in bezug auf ihre anderen Eigenschaften.

2. Die für die Halogene gefundene Reihenfolge Fluor—Chlor—Brom—Jod ist gleichzeitig die Reihenfolge der ansteigenden Atomgewichte der vier Elemente.

Man bezeichnet eine Reihe von Elementen, deren Eigenschaften sich mit ihren Atomgewichten abtufen, als eine Gruppe von Elementen.

Die vier Halogene Fluor, Chlor, Brom, Jod stellen ein typisches Beispiel einer Elementgruppe dar (Gruppe der Halogene).

4. Die wichtigsten Gruppeneigenschaften der Halogene. Der Gruppencharakter tritt bei den physikalischen Eigenschaften deutlich hervor (Tab. 2, Zeile 2 bis 6): Die Siedepunkte und Schmelzpunkte und die Dichten der vier Grundstoffe steigen vom Fluor zum Jod, das heißt mit zunehmendem Atomgewicht an. Bei gewöhnlicher Temperatur sind Fluor und Chlor Gase, Brom ist flüssig, Jod ist fest. Das gasförmige Fluor läßt sich unter normalen Bedingungen nur schwer verflüssigen; Chlor dagegen kann leicht verflüssigt werden. Die Farbe der Elemente im Gaszustand wird mit steigendem Atomgewicht dunkler.

Auch die chemischen Eigenschaften der Halogene stimmen weitgehend überein. Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden gleichartige Verbindungen mit Wasserstoff und mit den Metallen. In den Wasserstoff- und Metallverbindungen sind die Halogene sämtlich einwertig. Die Energie der chemischen Umsetzung mit Wasserstoff (Zeile 10) nimmt mit wachsendem Atomgewicht vom Fluor zum Jod hin ab. Die gleiche Abstufung der Reaktionsfähigkeit zeigen die Elemente gegenüber den Metallen. Fluor ist gegenüber den Metallen das reaktionsfähigste Element, Jod das am wenigsten reaktionsfähige.

5. Abweichungen beim Anfangsglied der Gruppe. Die entsprechenden Verbindungen der Halogene sind im allgemeinen einander ähnlich. Aus der Übersicht ist jedoch zu ersehen, daß die Beziehungen zwischen den Elementen Chlor,

Tabelle 2
Physikalische und chemische Eigenschaften der Halogene

		Fluor	Chlor	Brom	Jod
1	Atomgewicht	19,000	35,457	79,916	126,92
2	Aggregatzustand, bei 0°C	gasförmig	gasförmig	flüssig	fest
3	Siedepunkt	- 187,9°C	- 34,0°C	+ 58,8°C	+ 184,5°C
4	Schmelzpunkt	- 223°C	- 102,4°C	- 7,3°C	+ 113,7°C
5	Farbe im Gaszustand	schwach grünlichgelb	gelbgrün	rotbraun	violett
6	Dichte	1,108 ¹⁾	1,57 ¹⁾	3,14	4,942
7	Verhalten gegenüber anderen Halogeniden	verdrängt Chlor, Brom, Jod	verdrängt Brom und Jod	verdrängt Jod	
8	Chemisches Verhalten gegenüber Wasserstoff	verbindet sich in der Kälte und Dunkelheit unter Explosion mit Wasserstoff	verbindet sich bei Zündung oder Belichtg. unter Explosion mit Wasserstoff	verbindet sich bei Zündung unter Verpuffung mit Wasserstoff	verbindet sich langsam bei Erwärmung (Katalysator) mit Wasserstoff
9	Wasserstoffverbindung	HF Fluorwasserstoff (HF) ₂ , (HF) ₂	HCl Chlorwasserstoff	HBr Bromwasserstoff	HJ Jodwasserstoff
	Siedepunkt	+ 19,5°C	- 84,9°C	- 66,8°C	- 35,4°C
	Schmelzpunkt	- 83,1°C	- 114,8°C	- 86,9°C	- 50,7°C
10	Bildungswärme	64,2 kcal/Mol	21,9 kcal/Mol	7,3 kcal/Mol	1,32 kcal/Mol ²⁾
11	Wäßrige Lösung	Fluorwasserstoffsäure HF (Flußsäure)	Chlorwasserstoffsäure HCl (Salzsäure)	Bromwasserstoffsäure HBr	Jodwasserstoffsäure HJ
12	Chemische Beständigkeit der Wasserstoffverbindung (Oxydierbarkeit)	sehr beständig, nicht oxydierbar	wird nur von starken Oxydationsmitteln oxydiert	leicht oxydierbar, bereits durch schwache Oxydationsmittel	sehr leicht oxydierbar, bereits durch Luft-sauerstoff

¹⁾ Flüssiges Fluor (Chlor) beim Siedepunkt.

²⁾ Bezogen auf Joddampf.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

		Fluor	Chlor	Brom	Jod
13	Bindungstendenz zu Wasserstoff	→	Bindungstendenz zu Wasserstoff nimmt ab		→
14	Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff und Metallen	→	Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff und Metallen nimmt ab		→
15	Sauerstoffsäuren	bildet keine Sauerstoffsäuren	HClO HClO ₂ HClO ₃ HClO ₄	HBrO HBrO ₃	HJO HJO ₃ HJO ₄

Brom und Jod enger sind als der Zusammenhang mit dem Fluor. Auffallend sind die hohen Werte für den Siede- und für den Schmelzpunkt des Fluorwasserstoffs, die außerhalb der Reihe der übrigen Halogenwasserstoffe liegen. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, daß der Fluorwasserstoff assoziierte Moleküle, zum Beispiel $(\text{HF})_2$ bildet [§ 5 (3)]. Das Fluor bildet keine Sauerstoffsäuren und sauerstoffhaltigen Salze, wie sie von den anderen Halogenen bekannt sind. Auch in manchen anderen Verbindungen unterscheidet sich das Anfangsglied Fluor stärker von den übrigen Gliedern der Gruppe. So ist zum Beispiel das Silberfluorid im Gegensatz zu den anderen Silberhalogeniden in Wasser leicht löslich. Das Calciumfluorid unterscheidet sich dagegen von den Calciumsalzen der anderen Halogene dadurch, daß es im Wasser schwer löslich ist.

II. KAPITEL

Chemische Vorgänge in Lösungen

§ 7. Elektrolyte und Nichtelektrolyte

1. Aufgabenstellung. Sämtliche Metalle sind gute Leiter für den elektrischen Strom. Von den nichtmetallischen Elementen besitzt nur der Kohlenstoff in Form des Graphits ein den Metallen vergleichbares, gutes elektrisches Leitvermögen. Wir wissen von einigen Flüssigkeiten, und zwar von der Salzsäure, der Schwefelsäure und von den wäßrigen Lösungen der Chloride und Sulfate, daß sie elektrischen Strom leiten [8; § 11]. Die mit dem Stromdurchgang verbundene Zerlegung der gelösten Stoffe heißt Elektrolyse.

Wir wollen uns nun mit den chemischen Vorgängen bei der Elektrolyse und allgemein mit dem physikalisch-chemischen Verhalten der Lösungen beschäftigen. Dazu untersuchen wir zunächst, welche Stoffe in wäßriger Lösung den elektrischen Strom leiten.

2. Versuchsanordnung zur Prüfung der Leitfähigkeit von Flüssigkeiten. Wir prüfen die Leitfähigkeit einer Flüssigkeit mit der in Abb. 10 dargestellten Versuchsanordnung.

Zwei gleiche Graphitstäbe sind im Abstand von 1 bis 2 cm durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen geführt. Die beiden Stäbe, die Elektroden, sind mit je einem Pol einer Gleichstromquelle, zum Beispiel eines Akkumulators, verbunden. Die Elektrode, die an den positiven Pol angeschlossen ist, heißt Anode. Die mit dem negativen Pol verbundene Elektrode wird die Kathode genannt. In die Zuleitung zu einer Elektrode ist ein Strommeßinstrument (Amperemeter) oder eine kleine Glühlampe (Niedervoltlampe) eingeschaltet. Verwendet man als Stromquelle eine Steckdose, die Gleichspannung (110 beziehungsweise 220 Volt) führt, so wird stets eine Glühlampe (40 oder 60 Watt) als Sicherheitswiderstand in den Stromkreis eingeschaltet.

Wir gießen eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit in ein kleines Becherglas und tauchen das Elektrodenpaar hinein. Leitet die Flüssigkeit den Strom, so sind die eintauchenden Elektroden leitend miteinander verbunden, und der Stromkreis ist geschlossen. Das Instrument zeigt einen Ausschlag (die Glühlampe leuchtet). Ist die Flüssigkeit ein Nichtleiter, so ist der Stromkreis nicht geschlossen. Das Meßinstrument zeigt keinen Ausschlag (die Glühlampe leuchtet nicht).

3. Die Leitfähigkeit des destillierten Wassers. Wir prüfen zunächst, ob destilliertes Wasser den Strom leitet.

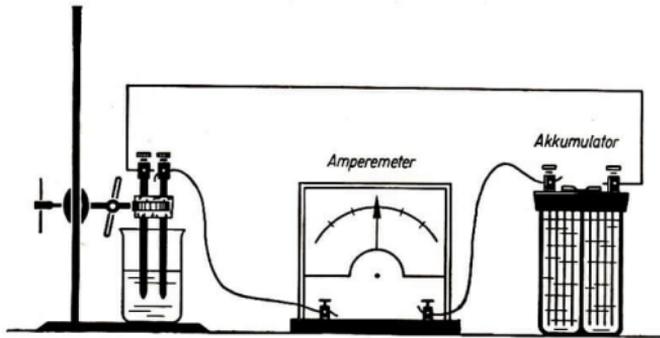


Abb. 10. Versuchsanordnung zur Prüfung der Leitfähigkeit von Flüssigkeiten.

Zwei Graphitelektroden, die über ein Amperemeter mit einer Stromquelle verbunden sind, werden in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht. Ist die Flüssigkeit ein Leiter, so zeigt das Instrument durch seinen Ausschlag die Stromstärke in dem geschlossenen Leiterkreis an.

Versuch 55: Wir tauchen das mit der Spannungsquelle verbundene Elektrodenpaar (Abb. 10) zunächst in destilliertes Wasser. Das Amperemeter (bzw. die Glühlampe) zeigt keinen Strom an.

Werden die Elektroden durch einen Leiter, zum Beispiel einen Draht, miteinander verbunden, so fließt ein Strom.

Die Beobachtungen von Versuch 55 zeigen, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen, das heißt bei der angelegten Spannung und mit dem benutzten Meßinstrument, eine Stromleitung im destillierten Wasser nicht zu erkennen ist.

Untersuchungen mit sehr empfindlichen Amperemetern haben ergeben, daß das destillierte Wasser eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt. Durch eine Wassersäule von 1 cm² Querschnitt und 10 cm Länge fließt bei einer Spannung von 220 Volt ein Strom von etwa 2 Zehntausendstel Ampere ($2 \cdot 10^{-4}$ Amp.). Diese nur geringe und mit besonderen Hilfsmitteln nachweisbare Leitfähigkeit des Wassers bleibt jedoch ohne Einfluß auf die Untersuchungen, die wir hier durchführen wollen. Wir können sie deshalb vorläufig vernachlässigen und das destillierte Wasser als einen Nichtleiter ansehen. Wir werden später allerdings Vorgänge kennenlernen, bei denen die geringe Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt werden muß.

4. Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen. Wir untersuchen die elektrische Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen verschiedener Stoffe.

Versuch 56: Kleine Mengen von

- a) Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$),
- b) Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$),
- c) Harnstoff ($CO(NH_2)_2$)

werden in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösungen werden wie im Versuch 38 auf ihre Leitfähigkeit geprüft.

Alle drei Lösungen leiten den Strom nicht.

Versuch 57: Wir tauchen das Elektrodenpaar der Versuchsanordnung (Abb. 10) in destilliertes Wasser und gießen einige Kubikzentimeter Alkohol hinzu. Beide Flüssigkeiten vermischen sich vollständig.

Das Alkohol-Wasser-Gemisch leitet den Strom nicht.

Aus den Versuchen 56 und 57 ergibt sich: Wäßrige Lösungen von Zucker, Harnstoff oder Alkohol leiten den elektrischen Strom nicht.

Versuch 58: a) Wir stellen das mit der Spannungsquelle verbundene Elektrodenpaar wieder in destilliertes Wasser und geben einige Tropfen Schwefelsäure (H_2SO_4) hinzu. Der Stromanzeiger (Meßinstrument bzw. Glühlampe) spricht sofort an. Die Flüssigkeit (verdünnte Schwefelsäure) leitet den Strom. Wir beobachten ferner, daß an beiden Elektroden Gasbläschen aufsteigen.

Das Elektrodenpaar wird erneut in destilliertes Wasser getaucht.

Wir fügen

b) einige Tropfen Salzsäure (HCl), und in einem weiteren Versuch

c) einige Tropfen Salpetersäure (HNO_3) hinzu. Jede der verdünnten Säuren leitet den Strom.

Wir beobachten bei beiden Säuren an beiden Elektroden eine Gasentwicklung.

Versuch 59: In der gleichen Weise prüfen wir die Leitfähigkeit einer wäßrigen Lösung von

- a) Natriumhydroxyd (NaOH),
- b) Kaliumhydroxyd (KOH),
- c) Calciumhydroxyd ($Ca(OH)_2$).

Die Lösungen der Basen (Natronlauge, Kalilauge, Kalkwasser) leiten den Strom. Bei jeder Lauge steigen an beiden Elektroden Gasbläschen auf.

Die Versuche 58 und 59 zeigen: Wäßrige Lösungen von Säuren und Basen leiten den Strom; dabei werden an beiden Elektroden Gase entwickelt.

Versuch 60: Wir tauchen den mit der Spannungsquelle verbundenen Leitfähigkeitsprüfer in Lösungen verschiedener Salze (z. B. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Kupfersulfat, Kupferchlorid u. a.). Sämtliche Salzlösungen leiten den elektrischen Strom.

Die Beobachtungen von Versuch 60 zeigen: Wäßrige Salzlösungen besitzen eine deutlich nachweisbare Leitfähigkeit.

An den Elektroden steigen Glasbläschen auf; bei den Kupfersalzen ist die Kathode nach einigen Minuten mit einer dünnen Kupferschicht überzogen.

5. Zusammenfassung:

Wäßrige Lösungen von Säuren, Basen und Salzen leiten den elektrischen Strom. Dabei werden an den Elektroden Stoffe abgeschieden: Die Lösungen werden elektrolysiert. Säuren, Basen und Salze nennt man Elektrolyte.

Stoffe, deren Lösungen den Strom nicht leiten, nennt man Nichtelektrolyte. Zu den Nichtelektrolyten gehören unter anderem die Zuckerarten, der Harnstoff, die Alkohole und viele andere organische Verbindungen.

§ 8. Die Elektrolyse der wäßrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen

1. Aufgabe. Wir wollen nun die Stromleitung in den wäßrigen Lösungen der Elektrolyte untersuchen und stellen uns die folgenden Fragen:

1. Welche Stoffe werden bei der Elektrolyse der Säuren, Basen und Salze an den Elektroden abgeschieden?

2. Welche physikalisch-chemischen Vorgänge führen zur Entstehung der an den Elektroden beobachteten Stoffe?

2. Die Elektrolyse der Salzsäure. Bei der Leitfähigkeitsprüfung der Säuren (Versuche 58 a, b, c) wurde an beiden Elektroden stets eine Gasentwicklung beobachtet. Wir elektrolysieren nun die Säuren im *Hofmannschen Elektrolyseapparat*, in dem die Gase getrennt aufgefangen werden können. Wir untersuchen zuerst die Salzsäure.

Versuch 61a: Verdünnte Salzsäure (HCl) wird in das Drei-Schenkel-Rohr gefüllt und mit Graphitelektroden (Abb. 11) elektrolysiert.

Im Anodenschenkel sammelt sich ein gelbgrünes Gas an, das wir an der Farbe und am Geruch als Chlor erkennen.

Der Kathodenschenkel füllt sich mit einem farblosen Gas an. Wir öffnen den Hahn des Kathodenrohres. Das ausströmende Gas verbrennt, wenn es entzündet wird, mit schwach leuchtender Flamme. Ein trockenes Becherglas, das man über die Flamme hält, beschlägt mit einer Wasserhaut. Im Kathodenschenkel befindet sich Wasserstoff.

Versuch 61b: Nach längerer Elektrolysedauer vergleichen wir die Raumteile der abgeschiedenen Gase. Das Volumen des im Kathodenschenkel angesammelten Wasserstoffs ist etwa gleich dem Volumen des im Anodenschenkel entstandenen Chlors.

Die Salzsäure wird beim Stromdurchgang chemisch zersetzt. Der Wasserstoff der Säure wird an der Kathode gasförmig abgeschieden. Der Säurerest wird im Anodenschenkel des Hofmannschen Apparats als elementares Chlor angesammelt.

Die Mengen der an den Elektroden entwickelten Gase können bestimmt werden, wenn die Salzsäure so lange elektrolysiert wird, bis die Flüssigkeit des Anodenschenkels mit Chlorgas gesättigt ist. Wir stellen dann fest: In der gleichen Zeit werden gleich große Raumteile von Wasserstoff und Chlor abgeschieden.

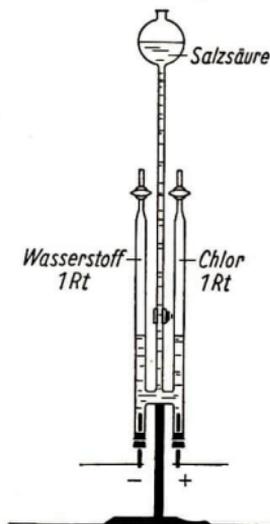


Abb. 11. Elektrolyse von Salzsäure im Hofmannschen Apparat mit Graphitelektroden.

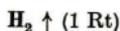
Über der Kathode sammelt sich Wasserstoff, über der Anode gelbgrünes Chlor an. Nach genügend langer Dauer der Elektrolyse werden in gleichen Zeiten gleich große Raumteile beider Gase abgeschieden.

Elektrolyse von Salzsäure

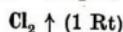
Elektrolyt: HCl



Kathode
Graphit (−)



Anode
Graphit (+)



Dieses Ergebnis bestätigt die bereits durchgeführte quantitative Synthese des Chlorwasserstoffs [9; § 6]. Diese Synthese ergab, daß sich 1 Rt Wasserstoff mit 1 Rt Chlor zu Chlorwasserstoff verbindet. Bei der elektrolytischen Zerlegung (Analyse) der Chlorwasserstoffsäure kommt auf einen Raumteil Wasserstoff ebenfalls ein Raumteil Chlor.

3. Die Elektrolyse der Schwefelsäure. Wir untersuchen nun entsprechend der Elektrolyse der Salzsäure die Art und Menge der bei der Elektrolyse der Schwefelsäure abgeschiedenen Gase.

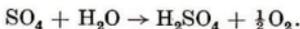
Versuch 62: Verdünnte Schwefelsäure wird in einem Hofmannschen Apparat mit Platinelektroden elektrolysiert. Über beiden Elektroden sammeln sich farblose Gase an.

Das Gasvolumen im Kathodenschenkel ist doppelt so groß wie das im Anodenschenkel.

Das über der Kathode aufgefangene Gas läßt sich leicht entzünden und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Wasserdampf (Nachweis wie in Versuch 61a). An der Kathode ist Wasserstoff abgeschieden worden. Ein glimmender Holzspan flammt über dem geöffneten Anodenschenkel hell auf. Über der Anode hat sich Sauerstoff angesammelt.

Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure werden an der Kathode 2 Rt Wasserstoff und an der Anode 1 Rt Sauerstoff entwickelt. Als Zersetzungsprodukte entstehen also qualitativ und quantitativ die Bestandteile des Wassers.

Der Wasserstoff der Schwefelsäure wird, wie bei der elektrolytischen Zersetzung der Salzsäure, an der Kathode abgeschieden. Entsprechend müßte dann der Säurerest der Schwefelsäure an der Anode abgeschieden werden. Wir wissen, daß der Säurerest der Schwefelsäure, die zweiwertige SO_4 -Gruppe, nicht frei, sondern immer nur chemisch gebunden an Wasserstoff oder Metalle vorkommt. Es ist daher zu erwarten, daß die an der Anode abgeschiedene SO_4 -Gruppe sich sofort chemisch verbindet. Da an der Anode Sauerstoff entsteht, schließen wir, daß eine Umsetzung zwischen dem Wasser und dem Säurerest der Schwefelsäure stattgefunden hat:



Dabei entstehen aus einer SO_4 -Gruppe und einem Molekül Wasser wieder ein Molekül Schwefelsäure und ein Sauerstoffatom. Der bei dieser Umsetzung gebildete Sauerstoff ist zunächst atomar. Die Sauerstoffatome vereinigen sich jedoch nach sehr kurzer Zeit zu Sauerstoffmolekülen (O_2).

Geht ein Stoff, der zuerst *primär* bei einer Elektrolyse entsteht, weitere chemische Umsetzungen mit anderen Stoffen ein, so spricht man von einer *sekundären Reaktion*.

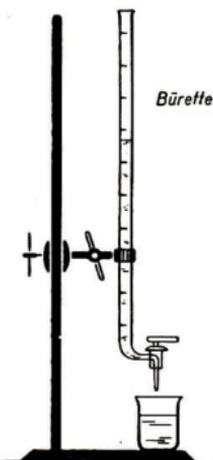
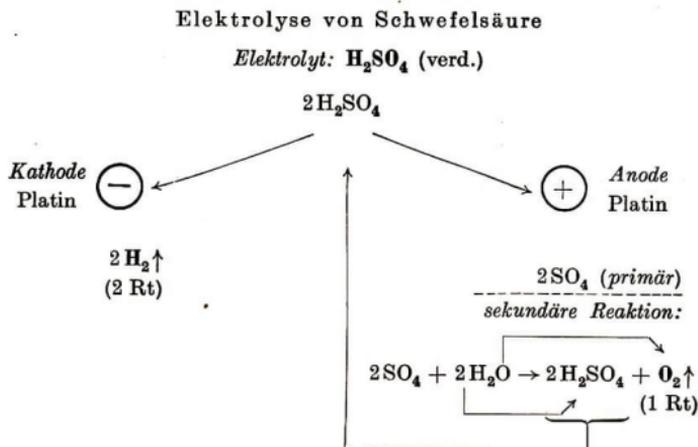


Abb.12. Titration von Schwefelsäure mit Natronlauge.

Man läßt aus der Bürette Natronlauge von bekannter Konzentration in ein abgemessenes Volumen Schwefelsäure unter ständigem Umrühren einfließen, bis der zugesetzte Indikator (Phenolphthalein) anzeigt, daß die Säure neutralisiert ist. An der Maßeinteilung der Bürette wird die zur Titration notwendige Menge Natronlauge abgelesen.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure findet eine sekundäre Reaktion zwischen der an der Anode primär gebildeten SO_4 -Gruppe und dem Wasser statt.



Elektrolysiert man Schwefelsäure mit Platinelektroden (Versuch 62), so entsteht aus jeder SO_4 -Gruppe, die an der Anode frei wird, infolge der sekundären Reaktion mit dem Wasser ein Molekül Schwefelsäure. Für jedes bei der Elektrolyse zersetzte Molekül Schwefelsäure wird also an der Anode ein anderes gebildet. Die Gesamtzahl der in dem Elektrolyten vorhandenen H_2SO_4 -Moleküle muß demnach unverändert bleiben. Wir prüfen diese Schlußfolgerung durch den folgenden quantitativen Versuch.

Versuch 63a: Von der zu untersuchenden Schwefelsäure wird mit einer Saugpipette eine genau abgemessene Menge (z. B. 30 cm^3) in ein kleines Becherglas gefüllt. Wir bestimmen diejenige Menge Natronlauge, die zur Neutralisation dieser Säuremenge notwendig ist. Die Säure wird zu diesem Zweck mit einem Tropfen Phenolphthalein als Indikator versetzt. Man läßt dann unter beständigem Umrühren die Lauge langsam aus einer Bürette in die Säure fließen, bis ein Tropfen Lauge eine bleibende Rotfärbung des Phenolphthaleins hervorruft (Abb. 12). Man liest den Stand der Flüssigkeit in der Bürette zu Beginn und nach Beendigung der Neutralisation ab und ermittelt dadurch das verbrauchte Volumen Lauge. Auf diese Weise kann der Säuregehalt quantitativ bestimmt werden, wenn die Konzentration der Lauge bekannt ist. Man bezeichnet dieses Verfahren als eine Titration und sagt: *die zu untersuchende Säure wird mit Natronlauge titriert.*

Versuch 63b: Wir füllen eine gleiche Menge Schwefelsäure in ein anderes Becherglas und elektrolysieren 10 bis 15 Minuten mit Platin- oder Graphitelektroden. Nach der Elektrolyse werden die Elektroden mit destilliertem Wasser über dem Becherglas abgespült, so daß das Spülwasser mit der Säure vereinigt wird. Die elektrolysierte Schwefelsäure wird nun ebenfalls mit der gleichen bei a) benutzten Lauge titriert. Die Titration ergibt, daß die elektrolysierte Schwefelsäure das gleiche Volumen Natronlauge verbraucht wie die nichtelektrolysierte Säure.

Zur Neutralisation einer bestimmten Menge verdünnter Schwefelsäure wird eine bestimmte Menge Natronlauge verbraucht. Der Verbrauch an Lauge bleibt der gleiche, wenn man die Schwefelsäure vor der Neutralisation elektrolysiert. Diese Beobachtung zeigt, daß der Gehalt an Schwefelsäure durch die Elektrolyse nicht verändert wird. Im Endergebnis wird, infolge der sekundären Reaktion der SO_4 -Gruppe, das Wasser in die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, die an den Elektroden abgeschieden werden. Die verdünnte Schwefelsäure wird daher im Verlauf der Elektrolyse immer mehr konzentriert.

Führt man die Versuche 63 a und b mit Salzsäure aus, so findet man: Die elektrolysierte Salzsäure verbraucht weniger Natronlauge als die gleiche Menge nichtelektrolysierte Säure. Die Differenz wird mit fortschreitender Dauer der Elektrolyse größer. Die Anzahl der gelösten Chlorwasserstoffmoleküle wird also durch die Elektrolyse verringert, da ein Teil zersetzt wird und die Bestandteile aus der Lösung entfernt werden.

4. Der Einfluß des Elektrodenmaterials. Als Elektrodenmaterial wird meist das Edelmetall Platin oder das Nichtmetall Graphit verwendet, da diese Elemente mit den meisten primär gebildeten Zersetzungsprodukten nicht oder nur sehr wenig reagieren.

Das Chlor, das bei der Elektrolyse der Salzsäure an der Anode entsteht, und zwar zunächst in atomarem Zustand, verbindet sich als reaktionsfähiges Halogen mit dem Edelmetall Platin sekundär zu Platinchlorid [§ 3]. Für Elektrolysen, bei denen an der Anode Chlor abgeschieden wird, werden Graphitelektroden verwendet, die von dem Chlor praktisch nicht angegriffen werden.

Der bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an der Anode entwickelte Sauerstoff reagiert mit einer Platinelektrode nicht. Er verbindet sich jedoch merklich mit dem Kohlenstoff (Graphit), wobei Kohlendioxyd (CO_2) entsteht. Graphitelektroden werden von anodischem Sauerstoff allmählich zerstört. Für quantitative Sauerstoffbestimmungen sind deshalb Graphitanoden nicht verwendbar.

Die Elektrolyse anderer Säuren führt zu entsprechenden Ergebnissen, wie wir sie bei der hier näher untersuchten Salzsäure und Schwefelsäure gefunden haben.

Bei der Elektrolyse einer Säure werden der Wasserstoff an der Kathode und der Säurerest an der Anode abgeschieden. Häufig finden zwischen dem primär abgeschiedenen Säurerest und dem Wasser oder dem Elektrodenmaterial sekundäre Reaktionen statt.

5. Die Elektrolyse wäßriger Salzlösungen. Wir führen Elektrolyseversuche mit Salzlösungen aus und betrachten zunächst die Lösungen einiger Halogenide (Chloride, Bromide, Jodide).

Versuch 64: Eine Lösung von Zinkchlorid (ZnCl_2) wird in einem U-Rohr mit Graphitelektroden elektrolysiert. An der Anode setzt eine Gasentwicklung ein, und der Geruch von Chlor wird spürbar.

An der Kathode setzt sich metallisches Zink in feinverästelten Kristallen ab (*Zinkbaum*).

Versuch 65: Mit der gleichen Anordnung wird eine blaugrüne Lösung von Kupferchlorid (CuCl_2) elektrolysiert. An der Anode entsteht Chlorgas. Wir unterbrechen den Strom nach einigen Minuten und nehmen die Elektroden aus der Lösung. Die Kathode ist mit einer dünnen Schicht von rotem metallischem Kupfer überzogen.

Die Versuche 64 und 65 zeigen: Bei der Elektrolyse von Zinkchlorid und Kupferchlorid wird der Säurerest wieder an der Anode als Chlorgas abgeschieden. Die in den beiden Salzen enthaltenen Metalle (Zink und Kupfer) werden an der Kathode elementar niedergeschlagen. Sekundäre Reaktionen sind bei diesen Elektrolysen nicht zu beobachten.

Versuch 66a: Wir elektrolysieren eine wäßrige Kochsalzlösung (NaCl) im U-Rohr mit Graphitelektroden. An beiden Elektroden werden Gase entwickelt.

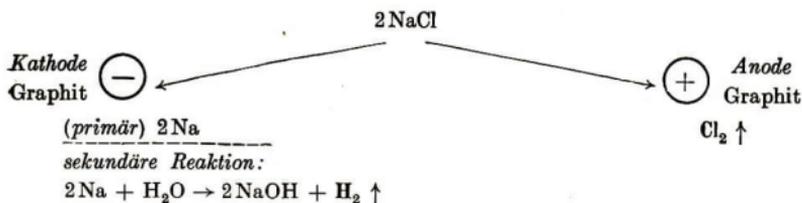
An der Anode entsteht Chlor, das am Geruch erkannt werden kann. Einige Tropfen violetter Lackmusfarbstoff, die man in den Anodenschenkel gibt, werden sofort entfärbt. Das anodisch gebildete Chlorgas wird zum Teil in dem Wasser gelöst; die dabei gebildete unterchlorige Säure wirkt auf Farbstoff stark bleichend [§ 4].

Das an der Kathode gebildete Gas erkennen wir als Wasserstoff.

Bei der Elektrolyse einer wäßrigen Natriumchloridlösung werden an der Anode Chlorgas und an der Kathode Wasserstoff entwickelt. Der Wasserstoff entsteht durch eine sekundäre Reaktion des primär gebildeten Natriums mit dem Wasser. Es ergibt sich demnach der folgende Reaktionsverlauf:

Elektrolyse einer wäßrigen Kochsalzlösung

Elektrolyt: NaCl



Aus dieser Darstellung folgt, daß in der Umgebung der Kathode Natronlauge gebildet wird und daß ferner für jedes Mol Chlor (Cl_2), das an der Anode entwickelt wird, ein Mol Wasserstoff an der Kathode entsteht. Diese Folgerungen prüfen wir durch das Experiment.

Versuch 66b: In den Kathodenschenkel des U-Rohres geben wir, nachdem die Kochsalzlösung einige Minuten elektrolysiert wurde, etwas Phenolphthalein oder roten Lackmusfarbstoff. Die intensive Rotfärbung des Phenolphthaleins beziehungsweise die Blaufärbung von Lackmus zeigen an, daß in der Umgebung der Kathode eine Base entstanden ist.

Versuch 67: Im Hofmannschen Apparat elektrolysieren wir eine Kochsalzlösung mit Graphitelektroden. Wir stellen fest, daß das Volumen des Wasserstoffs im Kathodenschenkel etwa gleich dem Volumen des Chlors im Anodenschenkel ist.

Die qualitativen und quantitativen Ergebnisse der Versuche 66b und 67 bestätigen die Schlüsse, die aus dem Reaktionsschema für die Natriumchlorid-elektrolyse gezogen wurden.

Mit der gleichen Versuchsanordnung können Lösungen von Alkalibromiden (Natriumbromid, NaBr, mit Platin- oder Graphitelektroden) und Alkalijodiden (Kaliumjodid, KJ, mit Platinelektroden) elektrolysiert werden. In allen Fällen scheidet sich an der Kathode Wasserstoff ab.

Bei den Bromidlösungen wird an der Anode elementares Brom abgeschieden, das braune Schlieren in der Umgebung der Elektrode bildet (vgl. Tab. 3).

Eine Kaliumjodidlösung wird in der Umgebung der Anode braun gefärbt. Hier entsteht primär elementares Jod, das von dem Kaliumjodid zu der braunen Anlagerungsverbindung $KJ \cdot J_2$ gelöst wird [§ 1 (8)]. Gibt man einige Tropfen Stärkelösung in den Anodenschenkel, so wird die Flüssigkeit durch die entstehende Jodstärke blau gefärbt.

Zusammenfassung:

Bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen von Alkalichloriden, -bromiden und -jodiden werden die Halogene (Chlor, Brom, Jod) an der Anode abgeschieden. An der Kathode wird stets Wasserstoffgas entwickelt, das aus der sekundären Reaktion der primär gebildeten Alkalimetalle (Natrium, Kalium) mit dem Wasser stammt.

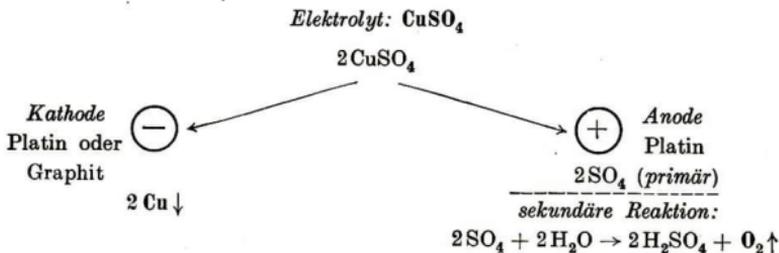
Wir untersuchen nun die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Salzen der Schwefelsäure.

Versuch 68a: Eine Lösung von Kupfersulfat wird im U-Rohr mit Platin- oder Graphitelektroden elektrolysiert. Die Kathode ist nach einigen Minuten mit einer Schicht von metallischem Kupfer überzogen. An der Anode wird ein Gas entwickelt, das mit der Spanprobe als Sauerstoff erkannt wird.

Versuch 68b: Nach einigen Minuten unterbrechen wir den Strom und polen um. Die mit der Kupferschicht belegte Elektrode wird dadurch zur Anode. An dieser Kupferanode ist zunächst keine Sauerstoffentwicklung zu beobachten, sie setzt erst nach einiger Zeit ein. Wir schalten den Strom dann ab und nehmen beide Elektroden aus der Lösung. Die zu Beginn der Elektrolyse mit Kupfer überzogene Anode ist jetzt frei von Kupfer. Die Kathode dagegen ist wie bei a mit einer Kupferschicht bedeckt.

Bei der Elektrolyse einer wäßrigen Kupfersulfatlösung wird an der Kathode metallisches Kupfer abgeschieden. An der Anode entsteht Sauerstoff; er stammt aus dem Wasser, das mit dem primär abgeschiedenen Säurerest der Schwefelsäure, der SO_4 -Gruppe, eine sekundäre Reaktion eingeht.

Elektrolyse einer wäßrigen Kupfersulfatlösung

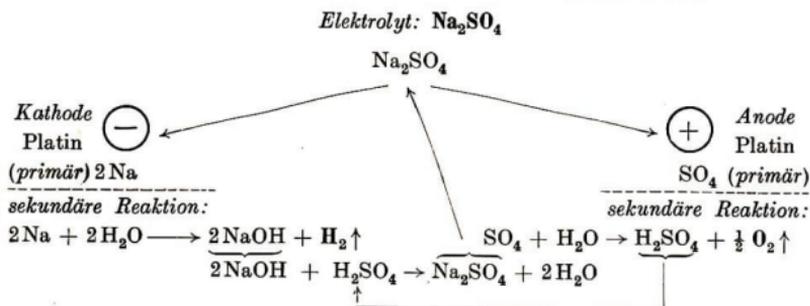


Für jedes elektrolysierte Molekül Kupfersulfat entsteht an der Anode ein Molekül Schwefelsäure. Der Gehalt der Lösung an Kupfersulfat nimmt daher mit fortschreitender Dauer der Elektrolyse ab, während der Gehalt an Schwefelsäure in gleichem Maße zunimmt.

Besteht die Anode dagegen aus Kupfer, so verbinden sich die dort abgeschiedenen SO_4 -Gruppen mit dem Kupfer zu Kupfersulfat. Für jedes an der Kathode abgeschiedene Kupferatom geht dadurch ein Kupferatom von der Anode in Lösung. Die Konzentration des Elektrolyts an Kupfersulfat bleibt also unverändert, solange noch Kupfer an der Anode vorhanden ist.

Als weiteres Beispiel betrachten wir die Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse kann jetzt der Reaktionsverlauf vorausgesagt werden: An der Kathode wird primär Natrium abgeschieden, das mit Wasser sekundär Natronlauge und Wasserstoff bildet. Die an der Anode primär gebildete SO_4 -Gruppe reagiert ebenfalls sekundär mit dem Wasser, wobei Schwefelsäure und Sauerstoff entstehen:

Elektrolyse einer wäßrigen Natriumsulfatlösung



Aus den Umsetzungsgleichungen folgt:

1. Wenn ein Mol Natriumsulfat zersetzt wird, so entstehen an der Kathode ein Mol Wasserstoff (H_2) und an der Anode ein halbes Mol Sauerstoff ($\frac{1}{2}\text{O}_2$). Das sind qualitativ und quantitativ die Bestandteile des Wassers.

2. An der Kathode werden ferner zwei Mole Natriumhydroxyd (2NaOH) gebildet, während gleichzeitig an der Anode ein Mol Schwefelsäure (H_2SO_4) entsteht. Diese Menge Säure ist gerade ausreichend zur Neutralisation der kathodisch gebildeten Lauge. Bei vollständiger Vermischung müssen die Anoden- und Kathodenflüssigkeit wieder eine neutrale Lösung ergeben.

Wir prüfen die Voraussagen im Experiment:

Versuch 69: Wir elektrolysieren eine Natriumsulfatlösung im Hofmannschen Apparat mit Platinelektroden. Wir beobachten im Kathodenschenkel 2 Rt Wasserstoff, im Anodenschenkel 1 Rt Sauerstoff.

Damit ist die Voraussage bestätigt, daß an der Kathode 1 Mol Wasserstoff und an der Anode $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff entstehen.

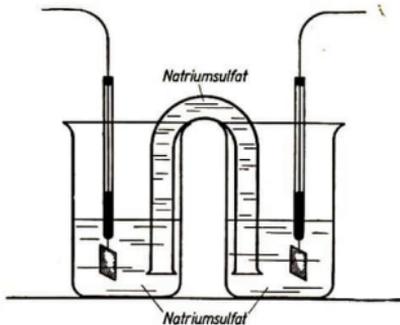


Abb. 13. Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung bei getrenntem Anoden- und Kathodenraum.

Die in den beiden Bechergläsern voneinander getrennten Anteile der Natriumsulfatlösung werden durch ein mit der gleichen Lösung gefülltes U-Rohr leitend verbunden und mit Platinelektroden elektrolysiert. Die Lösung reagiert danach im Anodenglas sauer (Bildung von Schwefelsäure), im Kathodenglas basisch (Bildung von Natronlauge). Gießt man beide Anteile zusammen, so erhält man wieder eine neutral reagierende Natriumsulfatlösung.

Anoden- und Kathodenflüssigkeit eine neutrale Lösung ergeben.

Wir fassen die bisherigen Ergebnisse der Elektrolyseversuche mit wässrigen Salzlösungen zusammen:

Bei der Elektrolyse wässriger Salzlösungen werden die Metalle an der Kathode und die Säurereste an der Anode abgeschieden. Die primären Zersetzungsprodukte können mit dem Wasser und dem Elektrodenmaterial sekundäre Reaktionen eingehen.

6. Die Elektrolyse wässriger Lösungen von Basen. Wir untersuchen nun die dritte Stoffgruppe der Elektrolyte, die Basen oder Laugen.

Versuch 71a: Im Hofmannschen Apparat mit Platinelektroden elektrolysieren wir verdünnte Natronlauge (NaOH). Über der Kathode sammeln sich 2 Rtl Wasserstoff, über der Anode entsteht 1 Rtl Sauerstoff.

Versuch 71b: Wir beobachten qualitativ und quantitativ die gleichen Endprodukte bei der Elektrolyse einer verdünnten Kalilauge (KOH).

Bei der Elektrolyse von verdünnter Natronlauge oder Kalilauge werden an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff entwickelt. An beiden Elektroden finden also sekundäre Reaktionen statt. Wie bei den Salzlösungen wird der metallische Bestandteil der Base, zum Beispiel Natrium, primär an der Kathode abgeschieden. Das Natrium setzt sich mit dem Wasser um und bildet Wasserstoff und erneut Natriumhydroxyd. Die Hydroxylgruppe der Base wird an der Anode abgeschieden. Die freien Hydroxylgruppen reagieren weiter, indem sich je zwei Hydroxylgruppen zu einem Molekül Wasser verbinden; dabei wird jeweils ein Atom Sauerstoff frei. Es ergibt sich also das folgende Reaktionsschema:

Versuch 70: Um Kathoden- und Anodenraum zu trennen, gießen wir gleiche Mengen der Natriumsulfatlösung in zwei gleich große Bechergläser. Beide werden durch ein mit Natriumsulfatlösung gefülltes U-Rohr leitend verbunden (Abbildung 13). In jedes Becherglas wird eine Platinelektrode getaucht. Durch die Lösung wird einige Minuten lang Strom hindurchgeschickt.

Nachdem der Strom abgeschaltet ist, geben wir in das Anodenglas etwas blaue und in das Kathodenglas etwas rote Lackmuslösung. Die Anodenflüssigkeit reagiert sauer, die Kathodenflüssigkeit reagiert basisch.

Wir gießen die Lösungen der beiden Gläser zusammen. Der in den beiden einzelnen Gläsern verschieden gefärbte Indikator nimmt in der Gesamtlösung wieder seine neutrale (violette) Farbe an.

Damit ist auch die Voraussage bestätigt, daß bei vollständiger Vermischung

Elektrolyse von verdünnter Natronlauge

Elektrolyt: NaOH



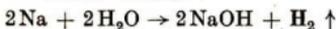
Kathode
Platin
(primär) 2Na



Anode
Platin
2OH (primär)



sekundäre Reaktion:



sekundäre Reaktion:



1. Es entstehen je Mol Wasserstoff (H_2) ein halbes Mol Sauerstoff ($\frac{1}{2}\text{O}_2$), das heißt doppelt soviel Raumteile Wasserstoff wie Sauerstoff. Diese Folgerung wird durch das Ergebnis des Versuchs 71a bestätigt.

2. Für jedes elektrolysierte Natriumhydroxylmolekül wird an der Kathode wieder ein Molekül NaOH nachgebildet. Das bedeutet, daß die Gesamtzahl der NaOH-Moleküle in der Lösung durch die Elektrolyse nicht verändert wird. Wir prüfen auch diese Folgerung durch einen quantitativen Versuch.

Versuch 72: Wir neutralisieren eine bestimmte Menge der verwendeten Natronlauge mit einer Säure (vgl. Versuch 63). Eine gleiche Menge Lauge wird währenddessen einige Minuten elektrolysiert und danach mit der gleichen Säure titriert. Bei beiden Titrationen wird das gleiche Volumen Säure zur Neutralisation der Lauge verbraucht.

Versuch 72 zeigt: Die Säuremenge, die man zur Neutralisation einer bestimmten Menge Natronlauge benötigt, ist unabhängig davon, ob die Lauge vor der Neutralisierung elektrolysiert wird oder nicht. Die Anzahl der NaOH-Moleküle in der Lösung wird also durch die Elektrolyse nicht verändert.

Allgemein gilt für die Elektrolyse von Basen:

Bei der Elektrolyse einer Base wird der metallische Bestandteil an der Kathode abgeschieden. An der Anode werden primär die Hydroxylgruppen abgeschieden, die sich miteinander sekundär unter Bildung von Wasser und Sauerstoff umsetzen.

7. Zusammenfassung: In der Übersicht Tab. 3 sind noch einmal alle in den Versuchen dieses Abschnitts beobachteten elektrolytischen Zersetzungen mit den primären und sekundären Vorgängen zusammengestellt.

Tabelle 3

Elektrolyse wäßriger Lösungen von Säuren, Basen und Salzen

	Elek- trolyt	Kathode				Anode			
		Elek- trode	beob- achtet	prim- är ge- bildet	sekundäre Reaktion	Elek- trode	beob- achtet	prim- är ge- bildet	sekundäre Reaktion
1	HCl	Graphit	H_2 (1 Rt)	H_2	—	Graphit	Cl_2 (1 Rt)	Cl_2	—
2	H_2SO_4	Platin oder Graphit	H_2 (2 Rt)	H_2	—	Platin	O_2 (1 Rt)	SO_4	$\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Elektrolyt	Kathode				Anode			
	Elektrode	beobachtet	primär gebildet	sekundäre Reaktion	Elektrode	beobachtet	primär gebildet	sekundäre Reaktion
3 ZnCl ₂	Graphit oder Platin	Zn (krist.)	Zn	—	Graphit	Cl ₂	Cl ₂	—
4 CuCl ₂	Graphit oder Platin	Cu	Cu	—	Graphit	Cl ₂	Cl ₂	—
5 NaCl	Graphit oder Platin	H ₂ (1 Rt)	Na	2Na + 2H ₂ O → 2NaOH + H ₂ ↑	Graphit	Cl ₂ (1 Rt)	Cl ₂	—
6 NaBr	Graphit oder Platin	H ₂	Na	wie 5	Platin Graphit	Br ₂	Br ₂	—
7 KJ	Graphit oder Platin	H ₂	K	2K + 2H ₂ O → 2KOH + H ₂ ↑	Platin	KJ · J ₂	J ₂	J ₂ + KJ → KJ · J ₂
8 CuSO ₄	Platin oder Graphit	Cu	Cu	—	Platin	O ₂	SO ₄	wie 2
9 CuSO ₄	Platin oder Graphit	Cu	Cu	—	Kupfer	—	SO ₄	SO ₄ + Cu → CuSO ₄
10 Na ₂ SO ₄	Platin	H ₂ (2 Rt)	Na	wie 5	Platin	O ₂ (1 Rt)	SO ₄	wie 2
11 NaOH	Platin oder Graphit	H ₂ (2 Rt)	Na	wie 5	Platin	O ₂ (1 Rt)	OH	2OH → H ₂ O + ½ O ₂ ↑

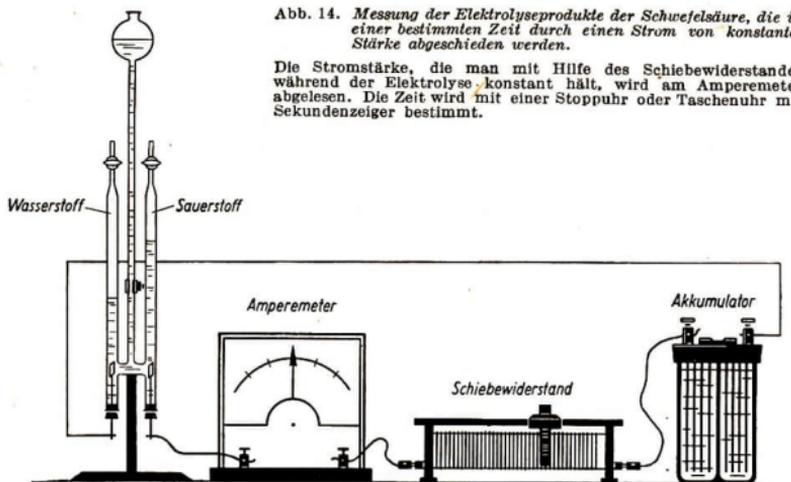
§ 9. Die Faradayschen Gesetze

1. Die Abhängigkeit der abgeschiedenen Stoffmengen von der Zeit und von der Stromstärke. Bei den in Tab. 3 zusammengestellten Versuchen konnten bereits in einigen Fällen die Mengen der primär und sekundär entstandenen Stoffe verglichen werden.

Dabei haben wir beobachtet, daß die Mengen der Zersetzungsprodukte mit der Dauer der Elektrolyse zunehmen und die Gasentwicklung an den Elektroden stärker wird, wenn man die Stromstärke vergrößert. Bei gleichem Elektrolyt hängt also die Menge der Zersetzungsprodukte von zwei Veränderlichen, von der Zeit und von der Stromstärke, ab.

Abb. 14. Messung der Elektrolyseprodukte der Schwefelsäure, die in einer bestimmten Zeit durch einen Strom von konstanter Stärke abgeschieden werden.

Die Stromstärke, die man mit Hilfe des Schiebewiderstandes während der Elektrolyse konstant hält, wird am Amperemeter abgelesen. Die Zeit wird mit einer Stoppuhr oder Taschenuhr mit Sekundenzeiger bestimmt.



Wir fragen deshalb:

1. Wie hängt die abgeschiedene Stoffmenge von der Zeit (t), wenn die Stromstärke (I) unverändert bleibt?
2. Wie verhalten sich die Stoffmengen, die bei verschiedenen Stromstärken (I) in der gleichen Zeit (t) abgeschieden werden?

Versuch 73: Verdünnte Schwefelsäure oder Natronlauge wird im Hofmannschen Apparat elektrolysiert. In den Stromkreis sind ein Strommeßinstrument (Amperemeter) und ein Schiebewiderstand eingeschaltet (Abb. 14).

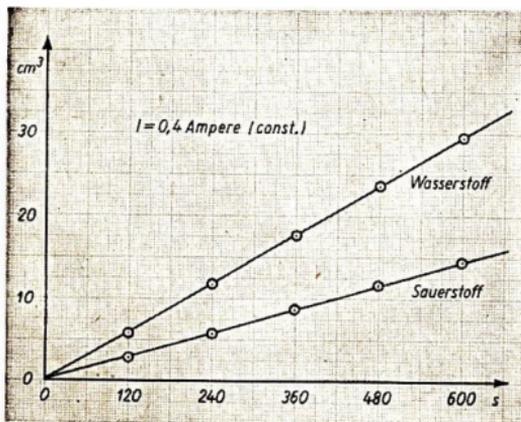


Abb. 15. Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure.

Abhängigkeit der abgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff von der Zeit bei konstanter Stromstärke.

Wir stellen eine bestimmte Stromstärke ein. Diese wird ständig am Amperemeter beobachtet und mit Hilfe des Widerstandes konstant gehalten. Wir stellen die Gas mengen fest, die in verschieden langen Zeitabständen über den Elektroden angesammelt werden.

Die Gasvolumen Wasserstoff und Sauerstoff werden auf 0°C und 760 Torr reduziert und in Abhängigkeit von der Zeit in ein Diagramm eingetragen (Abbildung 15). Die Punkte liegen annähernd auf einer geraden Linie.

Aus den Messungen des Versuchs 73 ergibt sich: Bei gleichbleibender Stromstärke nehmen die Zersetzungsprodukte im gleichen Verhältnis wie die Zeit zu: Das heißt, wird die Zeit verdoppelt, verdreifacht oder allgemein ver- n -facht, so wächst die Gasmenge auf den doppelten, dreifachen, allgemein auf den n -fachen Betrag. Diese Aussage gilt für alle Elektrolyte:

Die an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen wachsen bei gleicher Stromstärke proportional der Zeit.

Versuch 74: In der gleichen Versuchsanordnung wie in Versuch 73 werden während gleichlanger Zeitabschnitte verschieden starke Ströme durch den Elektrolyten geschickt. Die abgeschiedenen Gas Mengen werden gemessen, nachdem sie sich wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt haben.

Die jeweilige Stromstärke wird mit dem Schiebewiderstand eingestellt und während der Beobachtungszeit konstant gehalten.

In Abb. 16 sind die reduzierten Gas Mengen in ein Diagramm in Abhängigkeit von der Stromstärke eingetragen. Wir erhalten wieder gerade Linien.

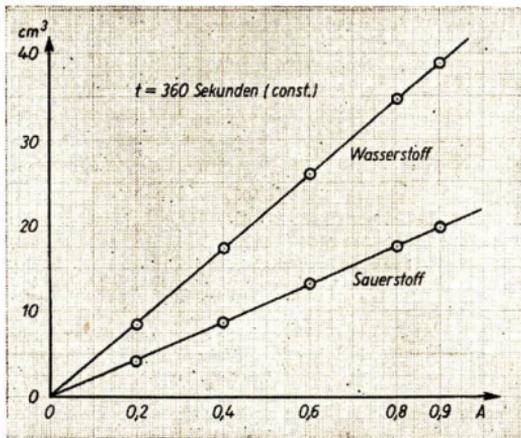


Abb. 16. Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure.

Abhängigkeit der abgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff von der Stromstärke bei konstanter Zeit.

Die Messungen von Versuch 74 ergeben: Wird in gleichen Zeitabschnitten die Stromstärke verdoppelt, verdreifacht oder allgemein ver- n -facht, so wächst die elektrolytisch abgeschiedene Gasmenge auf den doppelten, dreifachen, allgemein auf den n -fachen Betrag. Diese Aussage gilt für alle elektrolytisch abgeschiedenen Stoffmengen:

Die elektrolytisch abgeschiedenen Stoffmengen nehmen in gleichen Zeiten proportional der Stromstärke zu.

2. Die Abhängigkeit der abgeschiedenen Stoffmengen von der Elektrizitätsmenge. Wie ändert sich die aus einem Elektrolyten abgeschiedene Stoffmenge, wenn gleichzeitig die Stromstärke und die Zeit verändert werden?

Läßt man zum Beispiel den Strom dreimal so lange fließen, so wird die dreifache Stoffmenge gebildet. Wird dabei gleichzeitig die Stromstärke auf den vierfachen Wert erhöht, so steigt die Stoffmenge dadurch auf das Vierfache ihres Betrages.

Werden also gleichzeitig die Zeit verdreifacht und die Stromstärke vervierfacht, so wächst die abgeschiedene Stoffmenge auf das dreimal Vierfache an. Die Zersetzungsprodukte nehmen also im gleichen Verhältnis zu wie das Produkt aus Stromstärke und Zeit.

Die aus einem Elektrolyten abgeschiedene Stoffmenge ist proportional dem Produkt aus der Stromstärke und der Zeit.

Das Produkt aus der Stromstärke (I Ampere) und der Zeit (t Sekunden) stellt die von einem Strom transportierte Elektrizitätsmenge dar. Elektrizitätsmengen werden in Amperesekunden (As) gemessen.

Beispiel: Ein Strom von der Stromstärke $I = 1,35$ Ampere, der 10 min (= 600 s) durch einen Leiter fließt, transportiert die Elektrizitätsmenge $I \cdot t = 1,35 \cdot 600$ As = 810 As.

Aus den Ergebnissen der Versuche 73 und 74 folgt allgemein:

Die aus einem Elektrolyten abgeschiedene Menge der Zersetzungsprodukte ist proportional der durch den Elektrolyten hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge (1. Faradaysches Gesetz).

3. Vergleich der Stoffmengen bei verschiedenen Elektrolyten und gleicher Elektrizitätsmenge. Wir wollen nun diejenigen Stoffmengen miteinander vergleichen, die aus verschiedenen Elektrolyten durch die gleiche Elektrizitätsmenge abgeschieden werden.

Wir führen einen messenden Versuch mit den beiden Elektrolyten Schwefelsäure und Kupfersulfat aus. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 17 dargestellt.

Versuch 75: Ein Hofmannscher Apparat mit Platinelektroden und eine elektrolytische Zelle mit Kupferelektroden werden hintereinandergeschaltet und mit einer Gleichstromquelle verbunden. In dem Stromkreis befinden sich ferner ein Amperemeter und ein Regulierwiderstand (z. B. ein Schiebewiderstand).

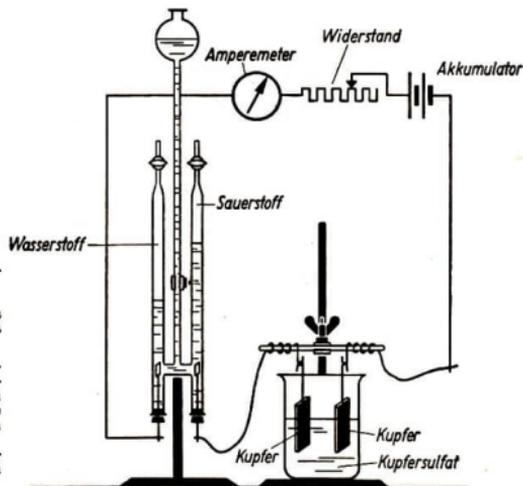


Abb. 17. Messung der Elektrolyseprodukte, die von der gleichen Elektrizitätsmenge aus verschiedenen Elektrolyten abgeschieden werden.

Durch zwei verschiedene Elektrolyte, Schwefelsäure und Kupfersulfat, wird während der gleichen Zeit ein Strom von gleicher Stärke geschickt. Die so von der gleichen Elektrizitätsmenge abgeschiedenen Mengen Wasserstoff, Sauerstoff und Kupfer werden gemessen und miteinander verglichen.

In den Hofmannschen Apparat wird eine etwa 15%ige Schwefelsäure gefüllt. In dem Becherglas befindet sich eine Kupfersulfatlösung, die durch Auflösung von 25 g Kupfersulfat (kristallisiert) in 200 cm³ Wasser erhalten wurde. Die Kupferelektroden (3 cm × 8 cm) werden vor dem Versuch einige Sekunden in eine 30 bis 40%ige Salpetersäure getaucht und dann gründlich mit Wasser abgespült. Sie werden danach kurze Zeit in Alkohol (Brennspiritus) und zuletzt in Äther gehalten und getrocknet. Die so gereinigten Platten werden sorgfältig gewogen.

Durch die Apparatur wird ein Strom von 0,2 bis 0,5 Ampere geschickt. Da die beiden Elektrolysegefäße hintereinandergeschaltet sind, ist die Stromstärke in beiden Elektrolyten gleich groß. Wir elektrolysieren so lange, bis der Kathodenschenkel des Hofmannschen Apparates mit Wasserstoff gefüllt ist. Die Platinelektrode muß jedoch noch vollständig von der Schwefelsäure bedeckt sein. Die Zeitdauer des Stromdurchganges wird gemessen. Während der Elektrolyse wird die Stromstärke am Amperemeter ständig kontrolliert und mit Hilfe des Schiebewiderstandes konstant gehalten. Nachdem der Strom abgeschaltet ist, werden die Kupferelektroden zunächst wieder mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther abgespült und schließlich getrocknet. Danach werden die Platten erneut sorgfältig gewogen und die Gewichtszunahme und -abnahme der Kathode beziehungsweise der Anode ermittelt. Die Gasmengen, die in den Schenkeln des Hofmannschen Apparats angesammelt sind, werden abgelesen. Jedes Volumen wird auf 0°C und 760 Torr reduziert.

Auswertung einer Messung: Stromstärke $I = 0,20$ A, Zeitdauer der Elektrolyse $t = 32$ min = 1920 s. Durch die beiden Elektrolyte ist die gleiche Elektrizitätsmenge $0,2 \cdot 1920$ As = 384 As hindurchgegangen.

Im Kathodenschenkel wurden 45,9 cm³ Wasserstoff, im Anodenschenkel 23,1 cm³ Sauerstoff gemessen. Temperatur 16,5°C; Barometerstand 761,8 Torr. Die Säure stand im Kugelrohr des Apparats 41 cm höher als im Kathodenschenkel und 29 cm höher als im Anodenschenkel. Die Dichte der Säure betrug 1,07 g/cm³. Diese Flüssigkeitssäulen entsprechen Quecksilbersäulen von 32,3 mm beziehungsweise 22,8 mm.

Der Wasserstoff im Kathodenrohr stand also unter dem Druck von 761,8 Torr + 32,3 Torr = 794,1 Torr. Das reduzierte Volumen der Wasserstoffmenge beträgt demnach [9, § 5]

$$V_0 = \frac{45,9 \cdot 794,1 \cdot 273}{760 \cdot 289,5} \text{ cm}^3 = 45,2 \text{ cm}^3.$$

Da 1 Liter Wasserstoff 0,0899 g wiegt, wiegen 45,2 cm³ Wasserstoff 4,06 mg. Das reduzierte Volumen des Sauerstoffs ist

$$V_0 = \frac{23,1 \cdot 784,6 \cdot 273}{760 \cdot 289,5} \text{ cm}^3 = 22,5 \text{ cm}^3.$$

22,5 cm³ Sauerstoff wiegen 32,15 mg (Litergewicht des Sauerstoffs 1,429 g). An der Kupferkathode wurden 127 mg Kupfer abgeschieden. Der Gewichtsverlust der Kupferanode betrug 125 mg. Von der gleichen Elektrizitätsmenge (384 A s wurden also abgeschieden):

4,06 mg Wasserstoff; 32,15 mg Sauerstoff; 127 mg Kupfer.

Wir denken uns die Elektrolyse so lange fortgeführt, bis 1 Grammatom Wasserstoff, das heißt 1,008 g Wasserstoff entstanden ist. In unserem Versuch wären dann 7,98 g Sauerstoff, das heißt ein halbes Grammatom oder ein Grammäquivalent Sauerstoff gebildet worden [9; § 9]. Die aus der Kupfersulfatlösung abgeschiedene Menge Kupfer wäre entsprechend 31,53 g Kupfer. 31,53 g Kupfer sind ein halbes Grammatom Kupfer (genau 31,78 g) oder ein Grammäquivalent Kupfer.

Wir finden als Ergebnis von Versuch 75: Die aus den Elektrolyten Schwefelsäure und Kupfersulfat von der gleichen Elektrizitätsmenge abgeschiedenen

Mengen Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff und Kupfer verhalten sich wie die Äquivalentgewichte dieser Elemente.

Das gleiche Ergebnis ist bei allen elektrolytischen Zersetzungen festgestellt worden:

Durch die gleiche Elektrizitätsmenge werden aus verschiedenen Elektrolyten chemisch äquivalente Stoffmengen abgeschieden (2. Faradaysches Gesetz).

4. Die Faradaysche Zahl. Wir wollen nun diejenige Elektrizitätsmenge, das heißt die Anzahl Amperesekunden berechnen, die notwendig sind, um ein Grammäquivalent eines Stoffes elektrolytisch abzuscheiden.

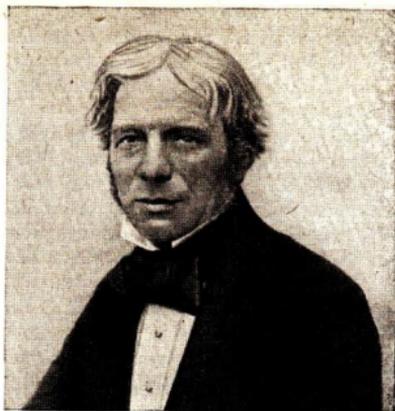


Abb. 18. Michael Faraday (1791 bis 1867)

Aus den Ergebnissen von Versuch 75 folgt:

Um $\left\{ \begin{array}{l} 4,06 \text{ mg Wasserstoff} \\ 32,15 \text{ mg Sauerstoff} \\ 127 \text{ mg Kupfer} \end{array} \right\}$ abzuscheiden, müssen 384 A s aufgewendet werden.

Um $\left\{ \begin{array}{l} 1,008 \text{ g Wasserstoff} \\ 8,000 \text{ g Sauerstoff} \\ 31,78 \text{ g Kupfer} \end{array} \right\}$ abzuscheiden, müssen $\begin{matrix} (x) \\ (y) \\ (z) \end{matrix}$ A s aufgewendet werden.

$$x = \frac{1008 \cdot 384}{4,06} = 95340 \text{ A s}$$

$$y = \frac{8000 \cdot 384}{32,15} = 95540 \text{ A s}$$

$$z = \frac{31780 \cdot 384}{127} = 96100 \text{ A s.}$$

Als Mittelwert ergibt sich 95660 A s. Genaue Messungen ergeben den Wert 96490 A s.

Wird ein Grammäquivalent eines Stoffes aus einem Elektrolyten abgeschieden, so wird dazu die Elektrizitätsmenge von 96490 A s verbraucht.

Die in diesem Abschnitt behandelten Gesetze der Elektrolyse sind 1834 von dem englischen Physiker Michael Faraday (Abb. 18) experimentell gefunden worden. Die Zahl 96490 A s wird die Faradaysche Zahl genannt.

§ 10. Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung

1. Begriffserklärung und Fragestellung. Die Stoffe werden, je nachdem, ob sie durch den elektrischen Strom chemisch zersetzt werden oder nicht, in Elektrolyte und Nichtelektrolyte eingeteilt (§ 7). Als Elektrolyte haben wir

die wäßrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen kennengelernt. Die Lösungen der Nichtelektrolyte sind Nichtleiter. Wir wollen nun untersuchen, worauf das unterschiedliche Verhalten der beiden Stoffgruppen zurückzuführen ist. Hierzu müssen wir weitere physikalisch-chemische Eigenschaften der wäßrigen Lösungen betrachten.

Jeder chemisch reine Stoff besitzt einen bestimmten Siedepunkt und einen bestimmten Schmelzpunkt; zum Beispiel siedet das Wasser unter normalem Druck (760 Torr) bei 100° C und erstarrt bei 0° C. Wird ein Stoff in Wasser gelöst, so besitzt die Lösung einen höheren Siedepunkt und einen niedrigeren Gefrierpunkt als das reine Lösungsmittel Wasser. Diese Erscheinungen, die auch bei allen anderen Lösungsmitteln zu beobachten sind, werden als Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet.

Wird die wäßrige Lösung eines Stoffes (z. B. Zucker oder Kochsalz) zum Sieden erhitzt, so verdampft im allgemeinen zunächst nur das Wasser. Der gelöste Stoff bleibt in der Lösung, die dadurch konzentrierter wird. Wird die Lösung so stark abgekühlt, daß sie gefriert, so scheidet sich im allgemeinen zunächst auch das Lösungsmittel Wasser, und zwar als Eis, aus.

Die folgenden Betrachtungen und Untersuchungen beziehen sich nur auf solche Lösungen, bei denen die gelösten Stoffe beim Sieden beziehungsweise beim Gefrieren nicht ausgeschieden werden. Diese Bedingung ist bei verdünnten Lösungen sehr häufig erfüllt. Wir fragen nach den Gesetzmäßigkeiten der Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung bei verdünnten wäßrigen Lösungen.

2. Die Abhängigkeit der Siedepunkterhöhung von der Konzentration einer Lösung. Zur Messung des Siedepunktes der Flüssigkeiten, des Wassers und der Lösungen verwenden wir die in Abb. 19 dargestellte Versuchsanordnung.

Einige Kubikzentimeter der Flüssigkeit werden in ein kurzes, weites Reagenzglas (Durchmesser 26 mm, Länge 80 mm) gefüllt und im Sandbad erhitzt. Das Glas ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch eine Bohrung ist ein Thermometer mit Zehntelgrad-Einteilung geführt, das in die Flüssigkeit eintaucht. Wenn die Lösung siedet, so verdampft das Lösungsmittel. Der Rückflußkühler, ein zickzackförmig gebogenes Glasrohr, das durch die zweite Bohrung des Stopfens geführt wird, verhindert, daß die Konzentration der Lösung während des Siedens ansteigt. Der entweichende Wasserdampf wird in dem unteren Teil dieses Rohres durch Luftkühlung kondensiert und tropft wieder in die Flüssigkeit zurück. Einige kleine saubere Porzellan- oder Glasscherben in dem Siedegefäß (*Siedesteinchen*) verhindern einen Siedeverzug. Das Sandbad wird erhitzt, bis die Flüssigkeit zu sieden beginnt. Dann wird die Flamme entfernt. Die Flüssigkeit siedet noch kurze Zeit weiter. Dabei wird die Temperatur mit Hilfe einer Lupe abgelesen. Hört die Flüssigkeit auf zu sieden, so wird

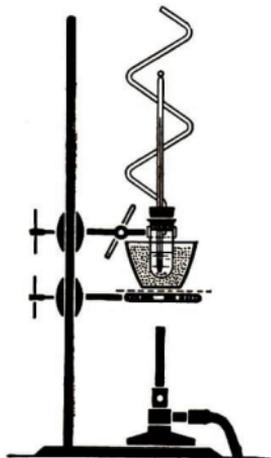


Abb. 19. Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit wird in einem kurzen, weiten Reagenzglas mit Rückflußkühler und Thermometer ($\frac{1}{10}$ °-Einteilung) im Sandbad erhitzt, bis der Siedevorgang einsetzt. Der Brenner wird dann entfernt und die Temperatur der weitersiedenden Flüssigkeit abgelesen. Hört die Flüssigkeit auf zu sieden, so wird von neuem erhitzt. Die Ablesung wird mehrmals wiederholt.

wieder erwärmt, bis das Sieden von neuem einsetzt. Auf diese Weise wird die Siedetemperatur mehrmals abgelesen.

Wir untersuchen die Abhängigkeit der Siedepunktserhöhung von der Konzentration einer Lösung. Wir betrachten zunächst wäßrige Lösungen von Nicht-elektrolyten und wählen als Beispiel den Harnstoff.

Versuch 76a: Wir stellen uns drei Harnstofflösungen verschiedener Konzentration her. Bei der ersten Lösung werden 6 g, bei der zweiten 12 g und bei der dritten 18 g Harnstoff in je 100 g destilliertem Wasser gelöst. Die Konzentration der zweiten Lösung ist also doppelt und die der dritten Lösung dreimal so groß wie die Konzentration der ersten Lösung.

Versuch 76b: Wir ermitteln zuerst den Siedepunkt des destillierten Wassers. Mit dem gleichen Thermometer messen wir die Siedepunkte der drei Lösungen. Jede Ablesung wird mindestens fünfmal wiederholt.

Eine Meßreihe ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Der Stand der Quecksilbersäule zwischen den Zehntelgrad-Teilstrichen der Thermometerskala, das heißt die zweite Dezimale, wurde geschätzt.

Tabelle 4
Siedepunktserhöhung von Harnstofflösungen

Siedepunkt des Wassers	Lösung	Siedepunkt der Lösung	Siedepunktserhöhung
99,90° 100,00° 99,80° 100,00° 99,70° 99,80° 100,10°	I 6 g Harnstoff in 100 g Wasser	100,40° 100,38° 100,41° 100,43° 100,39°	100,40°C 0,50°
	II 12 g Harnstoff in 100 g Wasser	100,95° 100,90° 100,92° 100,95° 100,90°	100,92°C 1,02°
	III 18 g Harnstoff in 100 g Wasser	101,45° 101,40° 101,50° 101,40° 101,45°	101,44°C 1,54°

Wir erkennen aus den Messungen des Versuchs 76: Die Siedepunktserhöhung wächst in gleichem Verhältnis wie die Konzentration der Lösung. Das gleiche Ergebnis findet man allgemein bei verdünnten Lösungen.

Die Siedepunktserhöhung einer Lösung wächst proportional der Konzentration.

3. Die Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung von der Konzentration einer Lösung. Zur Gefrierpunktsbestimmung des destillierten Wassers und der Lösungen verwenden wir die in Abb. 20 dargestellte Versuchsanordnung.

Ein mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossenes Reagenzglas, wie es für die Siedeveruche benutzt wurde, taucht in eine Kältemischung (zerkleinertes Eis und Kochsalz). In der einen Bohrung steckt ein Thermometer mit einer Zehntelgrad-Einteilung. Durch die andere Bohrung ist ein Draht geführt, mit dem die

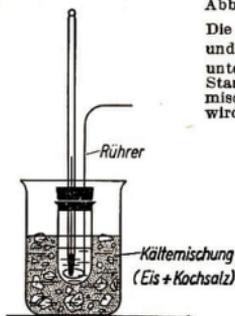


Abb. 20. Bestimmung des Gefrierpunktes einer Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit, die sich in einem kurzen, weiten Reagenzglas mit Rührer und Thermometer ($\frac{1}{10}^{\circ}$ -Einteilung) befindet, wird in einer Kältemischung unter ständiger Bewegung des Rührers abgekühlt, bis sie erstarrt. Der Stand des Thermometers wird abgelesen. Das Glas wird aus der Kältemischung genommen. Wenn der Inhalt wieder flüssig geworden ist, wird die Messung wiederholt.

Flüssigkeit ständig durchgerührt wird. Die Quecksilbersäule des Thermometers sinkt meist zunächst etwas unter den Gefrierpunkt (*Unterkühlung*). Wenn die Flüssigkeit erstarrt, steigt das Quecksilber bis zu einer bestimmten Temperatur, die es eine gewisse Zeit beibehält. Diese Temperatur zeigt den Gefrierpunkt der Flüssigkeit an. Sie wird mit Hilfe einer Lupe abgelesen, wobei die Stellung zwischen den Teilstrichen (zweite Dezimale) geschätzt wird. Das Reagenzglas wird dann

aus der Kältemischung genommen. Man wartet, bis die erstarrte Masse wieder flüssig geworden ist und wiederholt die Messung.

Wir fragen nach der Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von ihrer Konzentration und untersuchen zunächst wäßrige Harnstofflösungen verschiedener Konzentration.

Versuch 77: Wir stellen den Gefrierpunkt des destillierten Wassers fest und bestimmen anschließend mit dem gleichen Thermometer die Gefrierpunkte der drei im Versuch 76 verwendeten Harnstofflösungen I, II, und III.

Tabelle 5

Gefrierpunktserniedrigung von Harnstofflösungen

Gefrierpunkt des Wassers	Lösung	Gefrierpunkt der Lösung	Gefrierpunktserniedrigung
$\left. \begin{array}{l} 0,15^{\circ} \\ 0,18^{\circ} \\ 0,15^{\circ} \\ 0,12^{\circ} \\ 0,16^{\circ} \\ 0,14^{\circ} \\ 0,15^{\circ} \end{array} \right\} + 0,15^{\circ} C$	I 6 g Harnstoff in 100 g Wasser	$\left. \begin{array}{l} -1,72^{\circ} \\ -1,65^{\circ} \\ -1,70^{\circ} \\ -1,68^{\circ} \\ -1,75^{\circ} \end{array} \right\} -1,70^{\circ} C$	$-1,85^{\circ}$
	II 12 g Harnstoff in 100 g Wasser	$\left. \begin{array}{l} -3,58^{\circ} \\ -3,60^{\circ} \\ -3,62^{\circ} \\ -3,56^{\circ} \\ -3,60^{\circ} \end{array} \right\} -3,59^{\circ} C$	$-3,74^{\circ}$
	III 18 g Harnstoff in 100 g Wasser	$\left. \begin{array}{l} -5,45^{\circ} \\ -5,42^{\circ} \\ -5,43^{\circ} \\ -5,40^{\circ} \end{array} \right\} -5,43^{\circ} C$	$-5,58^{\circ}$

Die in Tab. 5 angeführte Meßreihe zeigt, daß die Gefrierpunktserniedrigung im gleichen Verhältnis wie die Konzentration der Lösung zunimmt. Das gleiche Ergebnis findet man allgemein bei verdünnten Lösungen.

Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung wächst proportional der Konzentration.

4. Gleichmolare Lösungen; molare Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung. Wir vergleichen jetzt die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung verschiedener in Wasser gelöster Stoffe. Wir betrachten neben dem Harnstoff als weiteren Nichtelektrolyten den Traubenzucker.

Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) hat das Molekulargewicht 60. Die in den Versuchen 76 und 77 verwendete Lösung I enthält 6 g Harnstoff in 100 g Wasser, das heißt 60 g oder ein Mol Harnstoff in 1000 g Lösungsmittel. Man nennt eine Lösung, bei der ein Mol eines Stoffes in 1000 g des Lösungsmittels gelöst ist, eine einmolare Lösung. Die beiden anderen Lösungen enthalten zwei beziehungsweise drei Mole Harnstoff in je 1000 g Wasser. Lösung II ist eine zweimolare, Lösung III ist eine dreimolare Harnstofflösung.

Traubenzucker ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) hat das Molekulargewicht 180. Eine einmolare Traubenzuckerlösung enthält also 180 g Traubenzucker in 1000 g Wasser gelöst.

Versuch 78a: Wir stellen uns eine einmolare und eine zweimolare Traubenzuckerlösung her, indem wir 18 g beziehungsweise 36 g Traubenzucker mit je 100 g destilliertem Wasser auflösen.

Versuch 78b: Wir messen (wie im Versuch 76) die Siedepunktserhöhung der beiden Zuckerlösungen.

Versuch 79: Wir messen wie im Versuch 77 die Gefrierpunktserniedrigungen der ein- und der zweimolaren Traubenzuckerlösung.

In der Tab. 6 sind die gemessenen Werte mit den an Harnstofflösungen ermittelten Werten (Versuch 76 und 77) zusammengestellt.

Tabelle 6

Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung von Harnstoff- und Traubenzuckerlösungen

Lösung	Harnstoff		Traubenzucker	
	1-molar	2-molar	1-molar	2-molar
Siedepunktserhöhung	0,50°	1,02°	0,50°	1,00°
Gefrierpunktserniedrigung	- 1,85°	- 3,74°	- 1,83°	- 3,68°

Wir erkennen aus den in Tab. 6 gegenübergestellten Zahlenwerten: Eine einmolare Zuckerlösung hat die gleiche Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung wie eine einmolare Harnstofflösung. Dasselbe gilt für die zweimolaren Lösungen der beiden Stoffe. Das gleiche Ergebnis erhält man für wäßrige Lösungen von Nichtelektrolyten, wenn sie in geringer Konzentration vorliegen. Man findet stets die gleiche Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung, wenn die gleiche Anzahl Mole in 1000 g Wasser gelöst sind. Die Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung sind also nicht von der Natur des gelösten Stoffes, sondern nur von der Anzahl der gelösten Mole abhängig.

Lösungen, welche die gleiche Anzahl Mole in 1000 g Lösungsmittel enthalten, besitzen die gleiche molare Gewichtskonzentration; sie werden gleichmolare Lösungen genannt.

Wir fassen die Ergebnisse unserer Versuche zusammen:

1. Gleichmolare verdünnte wäßrige Lösungen von Nichtelektrolyten haben die gleiche Siedepunktserhöhung und die gleiche Gefrierpunktserniedrigung.
2. Wird ein Mol eines Nichtelektrolyten in 1000 g Wasser gelöst, so beträgt die Siedepunktserhöhung dieser Lösung $0,51^\circ$ und ihre Gefrierpunktserniedrigung $1,86^\circ$.

Man sagt: Die molare Siedepunktserhöhung des Wassers beträgt $0,51^\circ$, die molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers beträgt $1,86^\circ$.

Zu entsprechenden Ergebnissen haben auch die Messungen der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung bei anderen Lösungsmitteln geführt. Wird von verschiedenen Stoffen je ein Mol in 1000 g eines bestimmten Lösungsmittels gelöst, so besitzen diese einmolaren Lösungen die gleiche Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung. Diese wird als die molare Siedepunktserhöhung oder molare Gefrierpunktserniedrigung des betreffenden Lösungsmittels bezeichnet und ist von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig. Tab. 7 enthält die Werte für einige oft gebrauchte Lösungsmittel.

Tabelle 7

Molare Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung einiger Lösungsmittel

Lösungsmittel	Molare Siedepunktserhöhung	Molare Gefrierpunktserniedrigung
Wasser	$0,51^\circ$	$1,86^\circ$
Benzol	$2,57^\circ$	$5,12^\circ$
Eisessig	$3,07^\circ$	$3,9^\circ$
Chloroform	$3,80^\circ$	$4,9^\circ$
Anilin	$3,69^\circ$	$5,87^\circ$

5. Das Gesetz von Raoult. Die Gesetzmäßigkeiten der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung wurden 1888 von dem französischen Chemiker Raoult ausgesprochen:

Gleichmolare Lösungen besitzen bei gleichem Lösungsmittel die gleiche Siedepunktserhöhung beziehungsweise Gefrierpunktserniedrigung.

Oder:

Die Siedepunktserhöhung beziehungsweise Gefrierpunktserniedrigung ist bei gegebenem Flüssigkeitsvolumen proportional der Anzahl Mole des gelösten Stoffes.

6. Die Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe. Mit Hilfe des Gesetzes von Raoult kann das Molekulargewicht eines Stoffes bestimmt werden, wenn die molare Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) des Lösungsmittels bekannt ist. Wir bezeichnen das unbekannte Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes mit M und die molare Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) des Lösungsmittels mit Δt_M . Es seien a g des Stoffes in 1000 g Lösungsmittel gelöst. Die Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) der Lösung beträgt Δt .

Sind M g, das heißt ein Mol des Stoffes, in 1000 g Lösungsmittel gelöst, so beträgt die Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) Δt_M . Da die Siede-

punktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) proportional der Konzentration der Lösung ist, gilt die Gleichung:

$$M : a = \Delta t_M : \Delta t,$$

daraus folgt:

$$M = \frac{\Delta t_M \cdot a}{\Delta t}.$$

Beispiel: Wir bestimmen das Molekulargewicht des Rohrzuckers. Zu diesem Zweck lösen wir 15 g Rohrzucker in 100 g Wasser. Als Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung wurde $\Delta t_1 = 0,82^\circ$ gemessen. In 1000 g Wasser sind 150 g Zucker gelöst ($a = 150$). Die molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ist $\Delta t_M = 1,86^\circ$. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht des Rohrzuckers:

$$M = \frac{\Delta t_M \cdot a}{\Delta t_1} = \frac{1,86 \cdot 150}{0,82} = 340.$$

Für die gleiche Lösung beträgt die Siedepunktserhöhung $\Delta t_2 = 0,22^\circ$. Die molare Siedepunktserhöhung des Wassers ist $\Delta t_M = 0,51^\circ$. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht des Zuckers:

$$M = \frac{\Delta t_M \cdot a}{\Delta t_2} = \frac{0,51 \cdot 150}{0,22} = 348.$$

Aus genauen Messungen ergibt sich für das Molekulargewicht des Rohrzuckers ($C_{12}H_{22}O_{11}$) der Wert 342.

Das Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) ist vor allem für diejenigen Stoffe von Bedeutung, die erst bei hohen Temperaturen verdampfen oder die bei der Verdampfung chemisch zersetzt werden. Das ist bei vielen organischen Verbindungen der Fall [9; § 7].

Das Beispiel des Rohrzuckers zeigt, daß die Werte für das Molekulargewicht um so genauer sind, je genauer die Temperaturen gemessen werden. Es kommt zwar bei diesen Messungen nicht auf die Ermittlung der Siedepunkte (Gefrierpunkte) von Lösungsmittel und Lösung selbst an; wichtig ist nur die genaue Kenntnis der Differenz dieser beiden Temperaturen.

Zur Messung kleiner Temperaturdifferenzen werden besonders konstruierte Thermometer, sogenannte *Beckmann-Thermometer*, verwendet. Diese Thermometer sind so eingerichtet, daß ein Teil des Quecksilbers in eine schleifenförmige Erweiterung im oberen Teil der Kapillare abgetrennt werden kann. Dadurch ist es möglich, das Thermometer für den jeweilig erforderlichen Temperaturbereich einzustellen. In den Abbildungen 21 a und 21 b sind die Geräte mit Beckmann-Thermometer dargestellt, die in der Praxis zur Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) benutzt werden.

Da die molare Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) bei den organischen Lösungsmitteln wesentlich größer ist als beim Wasser (vgl. Tab. 7), werden auch die Temperaturdifferenzen entsprechend größer und dadurch genauer meßbar. Man verwendet deswegen vorzugsweise diese Flüssigkeiten zur Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe.

7. Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) bei wäßrigen Lösungen von Elektrolyten. Das Gesetz von Raoult wurde für Nichtelektrolyte abgeleitet. Wir untersuchen jetzt, ob es auch für die wäßrigen Lösungen der Elektrolyte

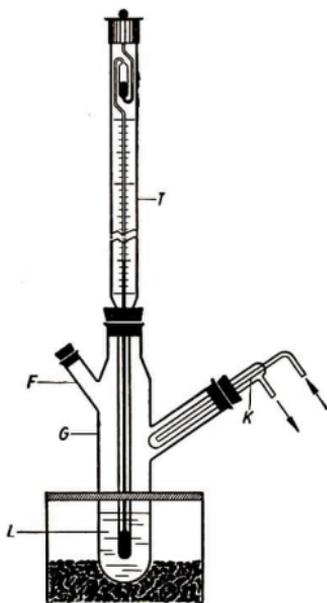


Abb. 21a. Messung der Siedepunkterhöhung.

Das Siedegefäß G mit dem Lösungsmittel L und dem Beckmann-Thermometer T steht in einem Behälter auf einer Asbestschicht. F Ansatz zum Einführen der Substanz; K Wasserkühlung zur Kondensation des Dampfes.

Ist der Siedepunkt (Gefrierpunkt) des reinen Lösungsmittels L bestimmt, dann wird durch F eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes eingeführt und in L gelöst. Anschließend wird der Siedepunkt (Gefrierpunkt) der Lösung festgestellt.

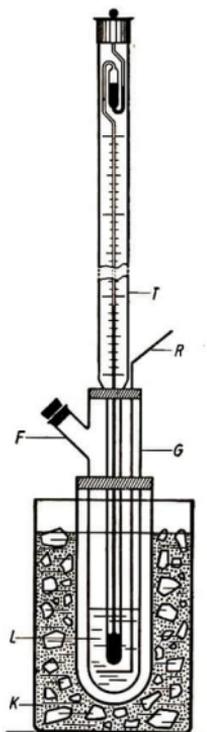


Abb. 21b. Messung der Gefrierpunktniedrigung.

G Gefriergefäß mit Beckmann-Thermometer T, Rührer R und Lösungsmittel L; F Ansatz zum Einführen der Substanz; K Kältemischung.

gilt. Wir messen die Siedepunkterhöhung (Gefrierpunktniedrigung) einiger einmolarer wäßriger Elektrolytlösungen.

Versuch 80a: Für je eine einmolare Lösung von Kaliumchlorid (KCl) und Calciumchlorid (CaCl_2) werden Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung mit den Versuchsanordnungen der Abbildung 19 und 20 (vgl. Versuch 76 und 77) bestimmt.

Versuch 80b: Wir messen ferner die Gefrierpunktniedrigung einer einmolaren Salzsäure und einmolaren Natronlauge.

Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung einmolarer Elektrolytlösungen

Elektrolyt	Siedepunktserhöhung	Gefrierpunktserniedrigung
Salzsäure HCl	—	3,65°
Kaliumchlorid KCl	0,96°	3,44°
Calciumchlorid CaCl ₂	1,30°	5,43°
Natronlauge NaOH	—	3,40°

Wir erkennen aus den Messungen: Die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung der einmolaren Elektrolytlösungen sind sämtlich größer als die der einmolaren Lösungen der Nichtelektrolyte. Die Meßergebnisse betragen bei den betrachteten Beispielen entweder rund das Doppelte (KCl, HCl, NaOH) oder etwa das Dreifache (CaCl₂) der bei den Nichtelektrolyten ermittelten Werte.

Messungen mit genügend empfindlichen Thermometern ergeben:

Die Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) verdünnter wäßriger Elektrolytlösungen beträgt immer annähernd ein ganzzahliges Vielfaches derjenigen Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung), die man bei Lösungen von Nichtelektrolyten der gleichen molaren Konzentration beobachtet.

Mit dieser Feststellung erkennen wir einen weiteren auffallenden Unterschied zwischen den Stoffgruppen der Elektrolyte und der Nichtelektrolyte. Die Ergebnisse sollen im nächsten Abschnitt weiter ausgewertet werden.

§ 11. Die Ionentheorie

1. Folgerungen aus dem Gesetz von Raoult für die wäßrige Lösung des Chlorwasserstoffes. Das Gesetz von Raoult besagt, daß gleichmolare Lösungen bei gleichen Lösungsmitteln die gleiche Siedepunktserhöhung und die gleiche Gefrierpunktserniedrigung haben [§ 10 (5)]. Gleichmolare Lösungen enthalten die gleiche Zahl von Molen in 1000 g Lösungsmittel. Wir wissen, daß in einem Mol eines jeden Stoffes die gleiche Anzahl von Teilchen vorhanden ist [9; § 4 (8)]. Gleichmolare Lösungen enthalten also stets die gleiche Anzahl gelöster Teilchen in 1000 g Lösungsmittel. Das Raoult'sche Gesetz sagt also aus: Die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung hängen nur von der Anzahl der gelösten Teilchen, nicht aber von ihrer chemischen Beschaffenheit ab.

Aus der Tabelle 8 erkennen wir, daß ein Mol Chlorwasserstoff in 1000 g Wasser gelöst eine doppelt so große Gefrierpunktserniedrigung hervorruft wie ein Mol Harnstoff in der gleichen Menge Wasser. Die einmolare Chlorwasserstofflösung verhält sich also wie eine zweimolare Harnstofflösung.

Wir müssen daher schließen: Jedes der Chlorwasserstoffmoleküle ist in der Lösung in zwei selbständige Teilchen zerfallen.

In welche Teilchen aber werden die Chlorwasserstoffmoleküle gespalten, wenn sie in Wasser gelöst werden? Die Chlorwasserstoffmoleküle (HCl) bestehen aus

Wasserstoffatomen und Chloratomen. Entstehen Wasserstoffatome in Wasser (z. B. beim Auflösen eines unedlen Metalles in einer verdünnten Säure), so vereinigen sie sich sehr schnell zu Wasserstoffmolekülen (H_2), die gasförmig aus der Lösung entweichen. Elementares Chlor bildet mit Wasser Chlorwasser und ist am Geruch zu erkennen. Würden die Chlorwasserstoffmoleküle in Atome zerfallen, so würde aus einer verdünnten Salzsäure Wasserstoffgas entweichen, und die Säure müßte außerdem die Eigenschaften des Chlorwassers besitzen. Weder das eine noch das andere ist der Fall. Die durch den Zerfall der Chlorwasserstoffmoleküle entstehenden Teilchen sind also sicher nicht Wasserstoff- und Chloratome.

2. Ionen. Nun wissen wir, daß die wäßrige Lösung des Chlorwasserstoffs, die Salzsäure, sauer reagiert und den elektrischen Strom leitet. Trockener gasförmiger oder verflüssigter Chlorwasserstoff dagegen reagiert nicht sauer und ist wie das destillierte Wasser praktisch ein Nichtleiter.

Die elektrische Leitfähigkeit der Salzsäure weist darauf hin, daß in der Lösung elektrisch geladene Teilchen vorhanden sind, die während der Elektrolyse den Durchgang der Elektrizitätsmenge durch die Flüssigkeit ermöglichen. Daraus folgt die Vermutung, daß die gelösten Chlorwasserstoffmoleküle in elektrisch geladene Wasserstoffteilchen und in elektrisch geladene Chlorteilchen aufgespalten sind. Während der Elektrolyse der Salzsäure [§ 8 (2)] werden die Wasserstoffteilchen an der Kathode und die Chlorteilchen an der Anode abgeschieden. Die Wasserstoffteilchen müssen daher positiv elektrisch geladen sein. Die Chlorteilchen dagegen, die vom positiven Pol, der Anode, angezogen werden, müssen negativ elektrisch geladen sein. Beide Teilchenarten gehen an den Elektroden in ungeladene Atome über. Diese schließen sich zu Wasserstoff- beziehungsweise Chlormolekülen zusammen, die aus der Lösung entweichen.

Aus der nahezu verdoppelten Gefrierpunkterniedrigung, der Leitfähigkeit und den Elektrolyseprodukten der Salzsäure ist zu folgern, daß die Chlorwasserstoffmoleküle in wäßriger Lösung zum größten Teil in positiv geladene Wasserstoffteilchen und negativ geladene Chlorteilchen gespalten sind:



Man sagt: „Die Chlorwasserstoffmoleküle sind elektrolytisch dissoziiert“.

Die bei der Dissoziation entstehenden elektrisch geladenen Teilchen werden Ionen genannt. Die positiven Wasserstoffionen (H^+), die bei der Elektrolyse zur Kathode hingezogen und dort entladen werden, heißen Kationen. Die negativen Chlorionen (Cl^-), die zur Anode gehen, nennt man Anionen. Da die Chlorwasserstoffmoleküle elektrisch ungeladen sind, müssen die positiven und negativen Ladungen eines Wasserstoffions und eines Chlorions gleich groß sein.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß in der Salzsäure nicht einfache positive Wasserstoffionen (H^+) vorhanden sind, sondern positive Ionen von der Zusammensetzung H_3O^+ . Diese sind aus der Vereinigung eines Wasserstoffions mit einem Wasserstoffmolekül entstanden ($H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$) und werden Hydroniumionen genannt. Die ausführliche Gleichung für die Dissoziation der Chlorwasserstoffmoleküle in wäßriger Lösung lautet:



Die gleichen Schlußfolgerungen wie für den Chlorwasserstoff und die Salzsäure ergeben sich aus dem Raoult'schen Gesetz und den Elektrolyseerscheinungen entsprechend für alle Elektrolyte.

Wir betrachten noch einige Beispiele. In einer Natriumchloridlösung sind die Kochsalzmoleküle in positive Natriumionen und negative Chlorionen gespalten:



Die positive Ladung eines Natriumions ist so groß wie die entgegengesetzte Ladung eines Chlorions und folglich ebenso groß wie die positive Ladung eines Wasserstoffions.

Eine einmolare wäßrige Calciumchloridlösung hat eine annähernd dreimal so große Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung wie die einmolare Lösung eines Nichtelektrolyts. Die Moleküle des Calciumchlorids müssen demnach zum größten Teil in drei Ionen zerfallen, in ein positives Calciumion (Ca^{++}) und in zwei negative Chlorionen (Cl^-). Die positive Ladung eines Calciumions muß dann gleich der gesamten Ladung der beiden negativen Chlorionen und damit doppelt so groß wie die eines Natrium- oder eines Wasserstoffions sein:



Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wird der Säurerest, die SO_4 -Gruppe, primär an der Anode abgeschieden. Diese Atomgruppe ist in der Lösung als negatives Ion vorhanden und wird daher bei der Elektrolyse zur positiven Elektrode gezogen. Die Moleküle der Schwefelsäure sind in drei Ionen dissoziiert:



Da die Summe der positiven und negativen Ionenladungen gleich ist, muß das Säurerestion doppelt negativ geladen sein. Setzt man die Ladung des Wasserstoffions als Ladungseinheit fest, so ist die Zahl der Ladungseinheiten eines Ions gleich der Wertigkeit des betreffenden Atoms oder der Atomgruppe.

3. Die Theorie von Svante Arrhenius. Der Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) und den Vorgängen bei der Elektrolyse wurde zuerst von dem schwedischen Gelehrten Svante Arrhenius (1859 bis 1927) erkannt. Er stellte 1887 die Theorie der elektrolytischen Dissoziation oder die Ionentheorie auf:

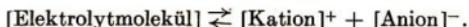
In wäßriger Lösung zerfallen (dissoziieren) die Moleküle der Elektrolyte zu einem Teil in positiv und negativ elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen, die Ionen genannt werden.

Aus jedem Molekül entstehen positive und negative Ionen. Die gesamte Ladung der positiven Ionen eines Moleküls ist gleich der gesamten Ladung der gleichzeitig gebildeten negativen Ionen.

Bei der Elektrolyse werden die positiven Ionen von der Kathode und die negativen von der Anode angezogen. Die positiven Ionen werden Kationen, die negativen werden Anionen genannt. Die Ionen werden an den Elektroden entladen.

4. Dissoziationsgrad. Die erhöhten Werte der Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktserniedrigung) von Elektrolyten, aus denen der Zerfall ihrer Moleküle in Ionen gefolgert wurde, erreichen meist nicht den vollen doppelten beziehungsweise dreifachen Betrag bei einer Aufspaltung in zwei oder drei Ionenarten. Die gelösten Moleküle sind also nur zum Teil in Ionen gespalten.

Die Dissoziation der Elektrolytmoleküle ist im allgemeinen ein nicht vollständig verlaufender Vorgang, so daß sich zwischen den Ionen und den nicht dissoziierten Molekülen ein chemisches Gleichgewicht einstellt.



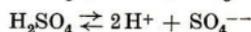
Man bezeichnet den Bruchteil der gelösten Moleküle, der in Ionen dissoziiert ist, als den Dissoziationsgrad α des Elektrolyts. $\alpha = 0,86$ bedeutet, daß 86 % der gelösten Moleküle dissoziiert sind. Der Dissoziationsgrad kann aus der gemessenen molaren Siedepunktserhöhung (Gefrierpunktniedrigung) und aus der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten berechnet werden. Wir werden uns mit diesem wichtigen Begriff später noch eingehender beschäftigen.

5. Säuren, Basen und Salze vom Standpunkt der Ionentheorie. Bei der Elektrolyse der Säuren wird der Wasserstoff an der Kathode frei. An der Anode werden primär die Säurereste abgeschieden [§ 8 (4)]. Die wäßrigen Lösungen der Säuren enthalten positive Hydroniumionen und negative Säurerestionen.

Beispiele:



Vereinfachte Darstellung:



Die Dissoziationsgleichungen werden im allgemeinen in der einfacheren, rechts angeführten Form geschrieben, die wir auch in diesem Lehrbuch verwenden wollen. Wir sprechen deshalb statt von Hydroniumionen (H_3O^+) von Wasserstoffionen (H^+), sind uns jedoch bewußt, daß wir damit die Vorgänge vereinfacht darstellen.

Das gemeinsame Merkmal aller Säuren ist der Gehalt an Wasserstoffionen (H^+). Sie bewirken die kennzeichnenden Eigenschaften der Säuren (Geschmack, Einwirkung auf Indikatoren). Je stärker eine Säure dissoziiert ist, das heißt je höher ihr Dissoziationsgrad ist, desto stärker treten die Säureeigenschaften hervor.

Bei der Elektrolyse der Basen [§ 8 (6)] werden primär die Metallbestandteile an der Kathode und die Hydroxylgruppen an der Anode abgeschieden. In den wäßrigen Lösungen der Basen dissoziiert das Metallhydroxyd in positive Metallionen und negative Hydroxylionen (OH^-).

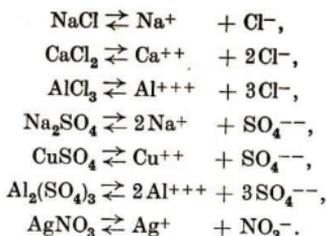
Beispiele:



Allen Basen gemeinsam sind die einfach negativen Hydroxylionen. Sie rufen die kennzeichnenden Wirkungen der Basen (z. B. Blaufärbung von Lackmusfarbstoff, ätzende Wirkung auf die Haut) hervor.

Bei der Elektrolyse der Salzlösungen werden primär an der Kathode die Metalle und an der Anode die Säurereste abgeschieden [§ 8 (5)]. Die wäßrigen Salzlösungen enthalten demnach positive Metallionen und negative Säurerestionen.

Beispiele:



Vom Standpunkt der Ionentheorie ergeben sich also für die Stoffgruppen der Säuren, Basen und Salze die folgenden Definitionen:

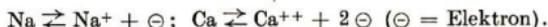
1. Säuren sind Verbindungen, die in wäßriger Lösung positive Wasserstoffionen und negative Säurerestionen enthalten.
2. Basen sind Verbindungen, die in wäßriger Lösung positive Metallionen und negative Hydroxylionen enthalten.
3. Salze sind Verbindungen, die in wäßriger Lösung positive Metallionen und negative Säurerestionen enthalten.

§ 12. Entstehung und Eigenschaften der Ionen; Ionengleichungen

1. Elektronen. Die Atome der Elemente und die Moleküle aller chemischen Verbindungen sind elektrisch neutral. Die Moleküle der Elektrolyte zerfallen bei der Auflösung in Wasser in die elektrisch geladenen Ionen. Die Ladungen der Ionen müssen also bereits in den Molekülen oder den Atomen vorhanden sein. Die Atomforschung hat gezeigt, wie die elektrisch geladenen Ionen aus den elektrisch neutralen Atomen entstehen. Aus zahlreichen Beobachtungen hat man erkannt, daß in den Atomen eines jeden Grundstoffes eine gewisse Zahl sehr kleiner Elektrizitätsteilchen enthalten ist, die Elektronen genannt werden. Alle Elektronen besitzen eine gleich große negative Ladung. Die Ladung eines Elektrons ist die kleinste bisher festgestellte elektrische Ladung. Sie wird die elektrische Elementarladung genannt und als Ladungseinheit verwendet. Alle Elektronen besitzen untereinander die gleiche Masse. Diese beträgt etwa den 1840. Teil der Masse eines Wasserstoffatoms.

2. Ionenbildung durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen. Gibt ein Atom ein Elektron ab, so tritt wegen der Kleinheit der Elektronenmasse kein merklicher Massenverlust ein. Aus dem ursprünglich elektrisch neutralen Atom entsteht durch den Verlust eines Elektrons ein elektrisch positiv geladenes Teilchen, nämlich ein einfach positiv geladenes Ion. Ein einfach negatives Ion entsteht dadurch, daß ein Elektron an ein neutrales Atom angelagert wird. Gibt ein Atom zwei oder drei Elektronen ab, so wird ein Ion mit zwei beziehungsweise drei positiven Ladungseinheiten gebildet. Nimmt umgekehrt ein neutrales Atom zwei oder drei Elektronen auf, so geht es in ein zwei- beziehungsweise dreifach negativ geladenes Ion über. Allgemein ist die Anzahl der positiven oder negativen Ladungen eines Ions gleich der Anzahl der von dem ursprünglichen Atom abgegebenen beziehungsweise aufgenommenen Elektronen.

Ein Natriumatom geht durch Abgabe eines Elektrons in ein einfach positiv geladenes Natriumion (Na^+) über. Aus einem Calciumatom entsteht durch Abgabe von zwei Elektronen ein zweifach positiv geladenes Calciumion (Ca^{++}).



Chloratome nehmen je ein Elektron auf und bilden einfach negativ geladene Chlorionen.



Allgemein gilt: Die Atome der Metalle und des Wasserstoffs geben Elektronen ab und gehen in positive Metall- beziehungsweise Wasserstoffionen über. Die Halogenatome und manche Atomgruppen, wie die Säurereste und die Hydroxylgruppen, lagern Elektronen an und bilden negative Ionen. Die Anzahl der abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen ist immer gleich der Wertigkeit des betreffenden Atoms oder der Atomgruppe.

3. Atom- und Ioneneigenschaften. Die Ionen, die durch den Elektronenaustausch zwischen den Bestandteilen der Moleküle gebildet werden, besitzen andere physikalische und chemische Eigenschaften als die neutralen Atome oder Atomgruppen.

Die Ionen unterscheiden sich von den entsprechenden Atomen auffallend in ihrer Löslichkeit. Sämtliche Ionen sind in Wasser leicht löslich, die meisten Atome, zum Beispiel die Metallatome, sind in Wasser unlöslich.

Die unedlen Metalle Kalium, Natrium, Calcium sind chemisch sehr reaktionsfähig. Ihre Atome zersetzen das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Ionen dagegen reagieren, wie die Salzlösungen dieser Elemente zeigen, mit dem Wasser nicht.

Manche Atomgruppen, zum Beispiel die Säurereste und die Hydroxylgruppe, sind überhaupt nur im Ionenzustand existenzfähig und beständig. Werden diesen Ionen die Ladungen entzogen, so finden sofort chemische Umsetzungen zwischen den neutralen Atomgruppen und anderen Stoffen statt. Wir haben zahlreiche Beispiele hierfür als sekundäre Reaktionen bei der Elektrolyse der Säuren, Basen und Salze beobachtet (§ 8).

Wäßrige Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumnitrat sind farblos. Das gleiche gilt von den entsprechenden Salzlösungen der Metalle Kalium, Calcium, Magnesium, Zink und Aluminium. Die in diesen Lösungen vorhandenen Ionenarten, das heißt die Kationen K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} und Al^{+++} und die Anionen Cl^- , SO_4^{--} und NO_3^- sind also sämtlich farblos. Das Kaliumpermanganat (KMnO_4), das wir von vielen Versuchen her als starkes Oxydationsmittel kennen, bildet mit Wasser tiefviolette Lösungen. Da das Kaliumion farblos ist, sind die Permanganationen (MnO_4^-) die Träger der violetten Farbe der Lösung.

4. Ionenwanderung. Mit den farbigen Ionenarten kann die Bewegung der Ionen während der Elektrolyse sichtbar gemacht werden.

Versuch 81: Wir legen einen Filtrierpapierstreifen ($3\text{ cm} \times 10\text{ cm}$), der mit einer farblosen Kaliumnitratlösung getränkt ist, auf eine feuchte Glasplatte. Wir tränken einen weiteren Streifen ($1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) mit einer violetten Kaliumpermanganatlösung und legen ihn so auf den großen Streifen,

daß die beiden Längsrichtungen senkrecht aufeinanderstehen. Die Enden des farblosen Streifens werden mit zwei Graphitstäben, die über eine Glühlampe mit den Polen einer Gleichstromsteckdose verbunden sind, auf der Glasplatte festgedrückt. Sofort treten die violetten MnO_4^- -Ionen aus dem schmalen Streifen heraus und setzen sich in Richtung auf die Anode hin in Bewegung. Nach wenigen Minuten haben sie bereits einige Millimeter zurückgelegt. Wir polen um, so daß die bisherige Kathode zur Anode wird und umgekehrt. Die MnO_4^- -Ionen wandern in entgegengesetzter Richtung. Gleichzeitig bewegen sich von der anderen Seite her violette Ionen aus den Streifen in Richtung auf die neue Anode.

Der Versuch 81 zeigt: Die Ionen sind in den Lösungen beweglich; sie wandern unter dem Einfluß einer elektrischen Spannung zu den Elektroden.

5. Ionengleichungen. Wir haben in § 2 gesehen, daß aus den Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide durch Zusatz von Silbernitratlösung die sehr schwer löslichen Silberhalogenide ausgefällt werden. Die Reaktion wird durch die Gleichung wiedergegeben:



Da die gelösten Elektrolyte zum größten Teil dissoziiert sind, schreiben wir die Gleichung jetzt in der Form:

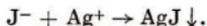
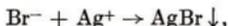


Aus dieser Ionengleichung ist zu ersehen, daß die Natriumionen (Na^+) und die Nitrationen (NO_3^-) an der Reaktion nicht teilnehmen. Berücksichtigt man nur die an der Umsetzung beteiligten Ionen, so ergibt sich als Reaktionsgleichung:



Der chemische Vorgang spielt sich also nur zwischen den negativen Chlorionen und den positiven Silberionen ab, die sich zu den neutralen, unlöslichen Silberchloridmolekülen vereinigen.

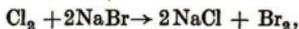
Die Ionengleichungen für die Einwirkung von Silbernitrat auf gelöste Bromide und Jodide [§ 2 (7)] lauten entsprechend:



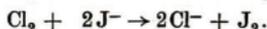
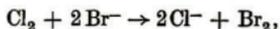
Die frühere Aussage: Silbernitrat ist ein Reagens auf gelöste Chloride, Bromide und Jodide, lautet auf Grund der Ergebnisse der Ionentheorie: Silberionen sind ein Reagens auf Chlorionen, Bromionen und Jodionen.

Aus Chlorverbindungen, die in wäßriger Lösung keine Chlorionen bilden, entsteht deshalb mit Silbernitrat kein Niederschlag von Silberchlorid. Das Kaliumchlorat ($KClO_3$) zum Beispiel dissoziiert bei der Auflösung in Wasser in Kaliumionen (K^+) und Chlorationen (ClO_3^-). Silberchlorat ($AgClO_3$) ist in Wasser löslich und ebenfalls in Silberionen (Ag^+) und Chlorationen (ClO_3^-) gespalten. In der Lösung entsteht daher kein Niederschlag. Das gleiche gilt für Brom- und Jodverbindungen, in deren Lösungen keine Brom- und Jodionen (Br^- und J^-) vorhanden sind.

Läßt man elementares Chlor (Chlorgas oder Chlorwasser) auf Lösungen von Bromiden und Jodiden einwirken, so entstehen elementares Brom beziehungsweise Jod und die entsprechenden Chloride [§ 1 (9) Versuche 18 und 19].



Werden nur die an der Reaktion beteiligten Ionen berücksichtigt, so ist die wesentliche Umsetzung klarer zu erkennen.



Aus den Ionengleichungen ist zu ersehen, daß den beiden Bromionen beziehungsweise Jodionen je ein Elektron durch zwei Chloratome entrissen werden. Die Chloratome werden dadurch zu Chlorionen, während die Bromionen beziehungsweise die Jodionen in die entsprechenden Atome übergehen.

Die chemischen Reaktionen in den wäßrigen Lösungen der Elektrolyte sind Ionenreaktionen.

Die eigentlichen chemischen Vorgänge kommen erst durch die Ionenschreibweise der Gleichungen zum Ausdruck. Die Darstellung dieser chemischen Reaktionen durch die Ionenschreibweise spiegelt also den wirklichen Ablauf der Vorgänge in den Lösungen besser wider als die uns bisher bekannte Moleküldarstellung. Es gibt aber sehr viele chemische Vorgänge, die bereits durch die einfachere Moleküldarstellung hinreichend gekennzeichnet werden.

III. KAPITEL

Die Stickstoffgruppe

§ 13. Der elementare Stickstoff

1. Vorkommen des Stickstoffs. Etwa 78,1 Volumenprozent (oder 75 Gewichtsprozent) der atmosphärischen Luft bestehen aus ungebundenem Stickstoff.

In gebundener Form kommt der Stickstoff in der belebten Natur in jedem pflanzlichen und tierischen Organismus vor. Alle Eiweißkörper, der Harnstoff, der rote Blutfarbstoff und das Chlorophyll sind stickstoffhaltige Verbindungen. Die Pflanzen nehmen lösliche, anorganische Stickstoffverbindungen als Nährsalze aus dem Erdboden auf. Die Menschen und Tiere dagegen decken ihren Stickstoffbedarf aus pflanzlichen oder tierischen Eiweißkörpern. Einige niedere Organismen, zum Beispiel die Knöllchenbakterien¹⁾ an den Wurzeln der Hülsenfrüchtler, assimilieren den elementaren Luftstickstoff, das heißt, sie führen ihn in Verbindungen über, die von der Wirtspflanze verwendet werden können.

In der unbelebten Natur kommt der Stickstoff in gebundener Form nur in wenigen Mineralen vor. Zu den wichtigsten gehört der Natronsalpeter (Natriumnitrat, NaNO_3), der große Lager in der regenlosen chilenischen Atakama-Wüste bildet (*Chilesalpeter*). Kalisalpeter (Kaliumnitrat, KNO_3) ist in Indien, Tibet und Ägypten zu vereinzelt größeren Vorkommen angehäuft. An gekalkten Stallwänden findet man häufig Ausblühungen von Calciumnitrat (*Mauersalpeter*, $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$). Dieses Salz entsteht aus dem Kalk des Mauerwerks und aus dem Ammoniak, das bei der Fäulnis von Harn und anderen organischen Stoffen entwickelt und von nitrifizierenden Bakterien durch Luftsauerstoff oxydiert wird. Auch die Steinkohle enthält 1 bis 2% gebundenen Stickstoff. Er stammt von den Pflanzen, aus denen die Kohle entstanden ist. Bei der Zersetzungsdestillation der Kohle verbindet sich dieser Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak [8; § 22].

2. Darstellung und Verwendung des Stickstoffs. Um elementaren Stickstoff aus der Luft herzustellen, muß man den anderen Hauptbestandteil der Luft, den Sauerstoff, entfernen.

Eine Trennung des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches gelingt auf physikalischem Wege, indem man die Luft verflüssigt und sie dann stufenweise verdampfen läßt (fraktionierte Destillation) [9; § 12]. Dabei entweicht der bei tieferer Temperatur siedende Stickstoff (Sp. $-195,8^\circ \text{C}$) gasförmig, während der

¹⁾ Lehrbuch der Biologie. Botanik. Neuntes Schuljahr, Berlin: Volk und Wissen Volkseigener Verlag 1952, Seite 162.

Die Löslichkeit des Stickstoffs in Wasser ist etwa halb so groß wie die des Sauerstoffs [9; § 11]. Bei 760 Torr werden in einem Liter Wasser von 0° C nur 23 cm³ Stickstoff, dagegen 49 cm³ Sauerstoff gelöst. Dadurch ist der Sauerstoffanteil der im Wasser gelösten Luft wesentlich größer als in der Atmosphäre. Das ist von entscheidender Bedeutung für die unter Wasser lebenden Organismen.

4. Chemische Eigenschaften. Aus den Volumenverhältnissen bei der quantitativen Zerlegung des Ammoniaks [9; § 6] haben wir erkannt, daß das Element Stickstoff aus zweiatomigen Molekülen (N₂) besteht. Das Molekulargewicht des Stickstoffs ist 28, das Atomgewicht beträgt also 14. Stickstoff ist im allgemeinen 3- oder 5-wertig; in seinen gasförmigen Verbindungen tritt er auch 1-, 2- oder 4-wertig auf.

Wir wissen aus zahlreichen Versuchen und Beobachtungen, daß der Stickstoff weder brennbar ist noch die Verbrennung unterhält. Bei den meisten chemischen Umsetzungen, an denen die Luft beteiligt ist, bleibt er unverändert zurück. Wir können daraus schließen, daß die beiden Atome im Stickstoffmolekül sehr fest miteinander verbunden sind. Es ist daher zu erwarten, daß eine beträchtliche Energie zur Aufspaltung der Stickstoffmoleküle in Stickstoffatome aufgewendet werden muß, ehe diese chemisch weiter reagieren können.

Versuch 82: In einer Gasmeßglocke werden 300 cm³ Luft über Wasser als Sperrflüssigkeit abgemessen. Wir erhitzen in einem eisernen Löffel, der an dem Verschlusstopfen der Meßglocke befestigt ist, Magnesiumpulver oder -späne, bis die Verbrennung einsetzt. Dann senken wir das glühende Metall in die Glocke, die mit dem Stopfen fest verschlossen wird. Das Magnesium verbrennt in dem abgeschlossenen Luftraum noch eine Zeitlang weiter. Nachdem die Reaktion beendet und die Apparatur abgekühlt ist, stellen wir ein Restvolumen von etwa 200 cm³ fest. Da die Luft zu rund 20% aus Sauerstoff besteht, sind in der Ausgangsmenge Luft (300 cm³) rund 60 cm³ Sauerstoff enthalten. Bei der Verbrennung des Magnesiums sind aber insgesamt 100 cm³ der Luft, das heißt 30% des Luftvolumens, verbraucht worden.

Versuch 82 zeigt: Wird Magnesium im Überschuß in einem abgeschlossenen Luftraum verbrannt, so verbindet es sich außer mit dem Sauerstoff noch mit einem Teil des Stickstoffs der Luft.

Wir untersuchen die dabei entstehende Magnesium-Stickstoff-Verbindung.

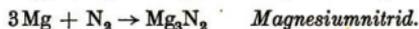
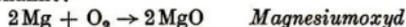
Versuch 83a: Wir erhitzen getrocknete Magnesiumspäne (7 g) auf einem Ziegelstein an einer Stelle mit dem Brenner und stülpen, nachdem die gesamte Oberfläche durch die Verbrennung auf Weißglut erhitzt ist, ein größeres Becherglas (1000 cm³) darüber. Das Magnesium glüht eine Zeitlang. Nach dem Abkühlen finden wir unter der äußeren weißen Kruste, die vorwiegend aus Magnesiumoxyd besteht, ein grünlich-graues Pulver.

Versuch 83b: Eine Probe dieser graugrünen Masse befeuchten wir im Reagenzglas mit einigen Tropfen Wasser. Unter Erwärmen wird ein Gas entwickelt, das wir an seinem charakteristischen Geruch als Ammoniak erkennen.

Wir halten einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstab über die Öffnung des Reagenzglases. Es entsteht ein dichter, weißer Rauch von Salmiak (NH₄Cl), durch den die Gegenwart von Ammoniakgas angezeigt wird [§ 15 (3)].

Bei der Verbrennung von Magnesium in Luft entsteht neben weißem Magnesiumoxyd (MgO) noch eine grünlich-graue feste Verbindung des Magnesiums

mit dem Stickstoff (Versuch 83 a); sie hat die Zusammensetzung Mg_3N_2 und wird Magnesiumnitrid genannt:



Die bei der Bildung des Magnesiumoxyds entwickelte Wärme — die Bildungswärme des Magnesiumoxyds hat den hohen Wert von 144 kcal/Mol [9; § 13] — liefert die Energie für die thermische Aufspaltung der Stickstoffmoleküle in Stickstoffatome, die dann weiter mit dem Magnesium unter Bildung von Magnesiumnitrid reagieren. Das Magnesiumnitrid wird durch Wasser zersetzt, wobei gasförmiges Ammoniak entsteht ($Mg_3N_2 + 3H_2O \rightarrow 3MgO + 2NH_3$).

Durch die in Versuch 82 und 83 beobachtete Umsetzung ist es möglich, den elementaren Luftstickstoff in chemische Verbindungen überzuführen. Das Verfahren war von wissenschaftlicher Bedeutung für die genaue Analyse der Luft (Abtrennung und Entdeckung der Edelgase).

Chemische Verbindungen des Stickstoffs mit Metallen werden Nitride genannt. Stickstoff wirkt auch auf andere Metalle, zum Beispiel Calcium, Aluminium, Chrom, in hochohitztem Zustand ein, wobei die entsprechenden Nitride gebildet werden.

Bei hohen Temperaturen reagiert der Stickstoff ebenfalls mit vielen Nichtmetallen. So entstehen beispielsweise Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff, wenn elektrische Funken durch Gemische hindurchgehen, die aus Stickstoff und diesen Elementen bestehen [§ 14; § 16].

§ 14. Die Salpetersäure und ihre Salze; die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

1. Die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter. Die wäßrigen Lösungen der natürlich vorkommenden Stickstoffminerale Natronsalpeter und Kalisalpeter reagieren gegenüber Lackmusfarbstoff neutral, leiten aber den elektrischen Strom [Versuchsanordnung, Abb. 10]. Diese Stickstoffverbindungen besitzen also die Eigenschaften von Salzen. Um die darin enthaltene Säure zu erhalten, lassen wir die schwerflüchtige Schwefelsäure auf die Salze einwirken. Wir wenden das gleiche Verfahren an, mit dem wir bereits mehrfach Säuren aus ihren Salzen dargestellt haben (z. B. Halogenwasserstoffsäuren aus den Halogeniden [§ 1]).

Versuch 84a: In eine Retorte gießen wir zu 50 g Kalisalpeter (KNO_3) die gleiche Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure (30 cm^3) und erhitzen das Gemenge vorsichtig auf dem Sandbad (Abb. 22). Die Retorte mündet in eine Kolbenvorlage, die mit fließendem Wasser oder Eiswasser gekühlt wird. In der Retorte entstehen gelbbraune Dämpfe. In die Vorlage destilliert eine schwach gelb gefärbte und unangenehm durchdringend riechende Flüssigkeit über. Sie wird nach Beendigung der Umsetzung für weitere Versuche in dem Kolben aufbewahrt. Dieser wird mit einem Stopfen verschlossen, der vollständig in Aluminiumfolie (*Stanniolpapier*) eingehüllt ist.

Versuch 84b: Wir geben einige Tropfen der aufgefundenen Flüssigkeit in ein Reagenzglas zu einigen Kubikzentimetern Wasser und fügen etwas blauen Lackmusfarbstoff hinzu. Die Lösung reagiert sauer (Rötung des Lackmusfarbstoffes).

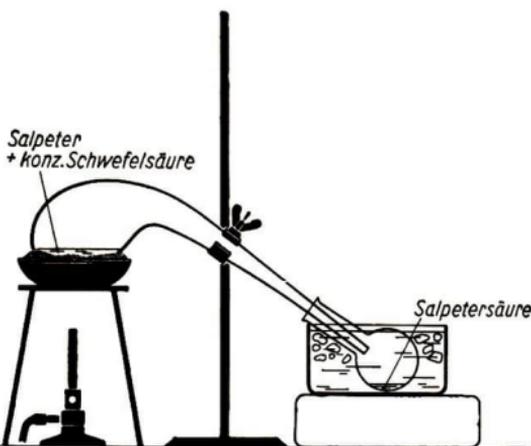


Abb. 22. Darstellung von Salpetersäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Salpeter.

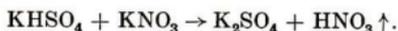
In einer Retorte wird ein Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Kalisalpeter und konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbad erhitzt. In der gut gekühlten Vorlage sammelt sich eine fast wasserfreie Salpetersäure an.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kali- oder Natronsalpeter entweicht aus den Salzen eine Säure von der Zusammensetzung HNO_3 , die Salpetersäure genannt wird. Ihre Salze heißen Nitrate. Kali- und Natronsalpeter sind das Kalium- beziehungsweise Natriumsalz der Salpetersäure, Kaliumnitrat (KNO_3) beziehungsweise Natriumnitrat (NaNO_3).

Die schwerflüchtige konzentrierte Schwefelsäure verdrängt die leichter flüchtige Salpetersäure aus ihren Salzen. Bei mäßigem Erwärmen (130° bis 150°C) erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung:



Außer der abdestillierenden Salpetersäure entsteht als Rückstand Kaliumhydrogensulfat. Bei stärkerem Erhitzen wirkt dieses Salz auf weiteres Nitrat ein, wobei Kaliumsulfat und nochmals Salpetersäure gebildet werden:

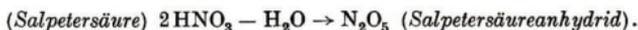


2. Physikalische Eigenschaften der Salpetersäure. Die durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitrate dargestellte Salpetersäure ist hochkonzentriert und fast wasserfrei. In reinem Zustand ist die wasserfreie Salpetersäure eine farblose Flüssigkeit von der Dichte $1,522 \text{ g/cm}^3$. Sie siedet bei 84°C und erstarrt bei $-41,1^\circ \text{C}$ zu weißen Kristallen. Unter dem Einfluß des Lichts wird die wasserfreie Salpetersäure bereits bei Zimmertemperatur teilweise unter Bildung von braunem Stickstoffdioxid zersetzt, das in der Säure gelöst bleibt und sie gelb färbt. Bei einem hohen Gehalt an Stickstoffdioxid ist die Flüssigkeit rotbraun gefärbt. Da aus der Flüssigkeit rotbraune Dämpfe entweichen, nennt man die konzentrierte Salpetersäure „rote, rauchende Salpetersäure“.

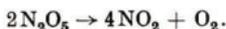
Wird eine stark verdünnte Salpetersäure zum Sieden erhitzt, so nimmt die Konzentration zunächst zu, da im Anfang mehr Wasser als Säure verdampft. Der Siedepunkt steigt allmählich und bleibt bei $121,8^\circ \text{C}$ konstant. Der Dampf

besitzt dann den gleichen Gehalt an Salpetersäure wie die Lösung, nämlich 68,2%. Es ist nicht möglich, die Salpetersäure über diesen Prozentsatz hinaus durch Eindampfen zu konzentrieren. Man bezeichnet die so entstehende Salpetersäure, die noch 31,8% Wasser enthält, als konzentrierte Salpetersäure (Dichte 1,410 g/cm³). Um hieraus die wasserfreie (100%ige) Salpetersäure darzustellen, destilliert man sie zusammen mit konzentrierter Schwefelsäure, die als wasserbindendes Mittel wirkt. Um die Destillation bei möglichst niedrigen Temperaturen auszuführen, setzt man den Druck in der Destillationsapparatur stark herab (*Vakuumdestillation*). Bei den unter Normaldruck notwendigen Destillationstemperaturen würde die wasserfreie Salpetersäure zum großen Teil zersetzt werden.

3. Chemische Eigenschaften. Durch besonders stark wasserentziehende Mittel, zum Beispiel durch Phosphorpentoxyd, wird die wasserfreie Salpetersäure in ihr Anhydrid übergeführt:

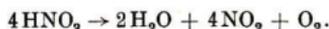


Das Anhydrid der Salpetersäure, das Distickstoffpentoxyd N_2O_5 , bildet farblose, bei etwa 30° C schmelzende Kristalle. Es zerfällt meist schon bei Zimmertemperatur oft explosionsartig in Stickstoffdixyid und Sauerstoff und wirkt dabei stark oxydierend:



Versuch 85: Wir füllen 2 bis 3 cm³ von der in Versuch 84a dargestellten wasserfreien Salpetersäure in ein Reagenzglas und werfen ein erbsengroßes Stück glimmende Holzkohle hinein. Die Kohle verbrennt bei der Berührung mit der Säure unter heller Lichterscheinung. Im Reagenzglas entstehen dichte, braune Dämpfe von Stickstoffdixyid.

Der Versuch zeigt: Auch die wasserfreie Salpetersäure gibt leicht Sauerstoff ab und wirkt als starkes Oxydationsmittel:

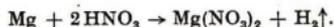


Salpetersäure wird in kleineren Mengen häufig in Glas- oder Steingefäßen aufbewahrt und transportiert. Die Behälter dürfen nicht mit Stroh oder anderen brennbaren organischen Verpackungsmaterialien umhüllt werden, da diese Stoffe von ausfließender Salpetersäure durch Selbstentzündung in Brand gesetzt werden können.

Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure bestimmt vor allem auch ihr chemisches Verhalten gegenüber Metallen.

4. Salpetersäure und Metalle; Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdixyid. Wir untersuchen die Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration auf verschiedene Metalle.

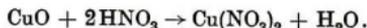
Versuch 86a: Die in Versuch 84a dargestellte hochkonzentrierte Salpetersäure wird mit der 8- bis 10fachen Menge Wasser verdünnt. Wir übergießen Magnesiumspäne in einem Reagenzglas mit dieser stark verdünnten Säure. Das Metall wird unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst:



Zum Nachweis des entstehenden Wasserstoffs wird ein brennender Holzspan in das Reagenzglas eingeführt. In dem Glas erfolgt eine schwache Knallgasexplosion mit pfeifendem Geräusch.

Die stark verdünnte Säure wirkt auf blankes Kupfer nicht ein.

Versuch 86b: Wir geben im Reagenzglas zu etwas schwarzem Kupfer-2-oxyd einige Kubikzentimeter der stark verdünnten Salpetersäure und erwärmen. Das Metalloxyd wird unter Bildung von blauem Kupfernitrat aufgelöst.



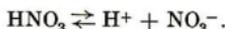
Versuch 86c: Wir neutralisieren 2 bis 3 cm³ der verdünnten und mit Lackmusfarbstoff versetzten Salpetersäure durch tropfenweise Zugabe einer verdünnten Lauge (Natronlauge oder Kalilauge).



Beim Eindunsten scheiden sich aus der Salzlösung Kristalle von Kaliumnitrat beziehungsweise Natriumnitrat ab.

Die Versuche 86a bis c zeigen: Stark verdünnte Salpetersäure besitzt die typischen Eigenschaften einer Säure. Sie verhält sich gegenüber Metallen, Metalloxyden und Basen entsprechend wie verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure.

In der verdünnten Salpetersäure sind die Säuremoleküle praktisch vollständig in Ionen dissoziiert:



Versuch 87: Wir übergießen in je einem Reagenzglas

- a) Eisenspäne (Nägel),
- b) Magnesiumspäne,
- c) Kupferspäne oder Kupferblech

mit einigen Kubikzentimetern etwa 30%iger Salpetersäure (Dichte 1,2 g/cm³). Die Metalle werden unter Gasentwicklung in der Säure gelöst. Das entweichende Gas sammelt sich in den Reagenzgläsern über der Säure als brauner Dampf an (Stickstoffdioxid).

Aus diesen Versuchen erkennen wir: Mittelstarke Salpetersäure löst die unedlen Metalle und auch das bereits zu den edlen Metallen zählende Kupfer auf, wobei braunes Stickstoffdioxid entweicht. Die Bildung von Stickstoffdioxid weist darauf hin, daß bei diesen Umsetzungen die Salpetersäure als Oxydationsmittel wirkt. Die Säure selbst muß dabei reduziert werden.

Um die bei der Reaktion zwischen dem Kupfer und der Salpetersäure entstehenden Stoffe zu untersuchen, wiederholen wir Versuch 87c mit der in Abb. 23 dargestellten Versuchsanordnung.

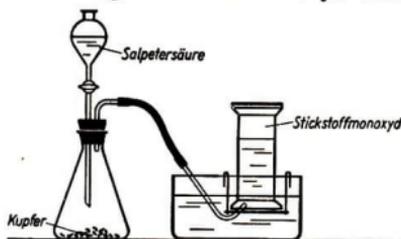


Abb. 23. Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer.

Salpetersäure von der Dichte 1,2 g/cm³ tropft auf Kupferspäne. In dem Kolben entsteht ein braunes Gas, das später farblos wird. In dem Zylinder wird pneumatisch farbloses Stickstoffmonoxyd aufgefangen.

Die in den folgenden Versuchen dargestellten und untersuchten Stickstoffoxyde, die man auch unter dem Namen nitrose Gase zusammenfaßt, sind sehr giftig und üben eine starke Ätzwirkung

auf die Atmungsorgane und vor allem auf die Lunge aus. Die Versuche müssen deswegen unter dem Abzug ausgeführt werden. Die Gase dürfen nicht eingeatmet werden (keine Geruchprobe anstellen!).

Versuch 88: Wir lassen zu Kupferspänen oder Kupferblechschnitzeln langsam Salpetersäure von der Dichte $1,2 \text{ g/cm}^3$ tropfen. In dem Erlenmeyerkolben bilden sich zunächst braune Gase, die im weiteren Verlauf des Versuchs wieder farblos werden. In dem Zylinder in der pneumatischen Wanne sammelt sich ein farbloses Gas an. Zur weiteren Untersuchung des Gases werden zwei Standzylinder (300 bis 500 cm^3) etwa zur Hälfte damit pneumatisch gefüllt.

In dem Kolben bleibt eine blaue Lösung von Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) zurück.

Versuch 89: Wir lassen in einen der Zylinder, die zur Hälfte mit dem farblosen Gas (von Versuch 88) gefüllt in der pneumatischen Wanne stehen, von unten her einige Kubikzentimeter Sauerstoff einströmen. Beim Eintritt der Sauerstoffblasen in den Gasraum entsteht braunes Stickstoffdioxyd. Der Wasserspiegel im Zylinder beginnt sofort zu steigen, wobei das Gas wieder farblos wird. Das braune Stickstoffdioxyd löst sich schnell in Wasser auf.

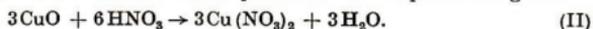
Aus den Versuchen 88 und 89 erkennt man: Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer entsteht ein farbloses Gas, das sich mit Sauerstoff sofort zu braunem Stickstoffdioxyd verbindet. Diese Eigenschaft des Gases läßt vermuten, daß es sich um ein Oxyd des Stickstoffs handelt, das weniger Sauerstoff enthält als das Stickstoffdioxyd.

Das Litergewicht des reinen farblosen Gases beträgt $1,34 \text{ g}$. Daraus folgt für das Molekulargewicht des Gases der Wert $1,34 \cdot 22,4 = 30,02$ [9; § 7]. Dieser Zahlenwert des Molekulargewichts entspricht der Formel NO , da die Summe aus den Atomgewichten des Stickstoffs (14) und des Sauerstoffs (16) gleich 30 ist. Das farblose Gas, das bei der Reduktion der Salpetersäure durch Metalle entsteht, hat die Formel NO' und wird Stickstoffmonoxyd genannt.

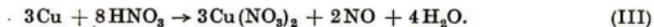
Wir können jetzt den Verlauf der Umsetzung zwischen mittelstarker Salpetersäure (Dichte $1,2 \text{ g/cm}^3$) und Kupfer angeben. Die Salpetersäure wirkt zunächst oxydierend auf das Kupfer ein und wird dadurch selbst zu Stickstoffmonoxyd (NO) reduziert. Aus zwei Molekülen Salpetersäure entstehen dabei zwei Moleküle NO , wodurch drei Sauerstoffatome für die Oxydation von drei Kupferatomen verfügbar werden:



Das Kupferoxyd wird sofort von weiterer Salpetersäure zu Kupfernitrat gelöst:



Man erhält die Gleichung für den Gesamtvorgang durch Addition der Gleichungen I und II:



Versuch 90: Wir übergießen im Reagenzglas Kupferspäne mit konzentrierter Salpetersäure von der Dichte $1,4 \text{ g/cm}^3$. Das Kupfer wird schnell unter Entwicklung von braunem Stickstoffdioxyd zu Kupfernitrat gelöst.

Aus den Versuchen 88 und 90 erkennen wir die starke Oxydationswirkung der mittelstarken und konzentrierten Salpetersäure. Je stärker die Konzentration der Salpetersäure ist, desto weniger HNO_3 -Moleküle sind dissoziiert, desto weniger Wasserstoffionen (H^+) und Nitrationen (NO_3^-) sind vorhanden. Der Säurecharakter, den wir bei der stark verdünnten Salpetersäure beobachtet haben und der durch die Wasserstoffionen bewirkt wird, tritt infolgedessen zurück. Bei der wenig verdünnten oder konzentrierten Salpetersäure reagieren

mit den Metallen zunächst vorwiegend die undissoziierten HNO_3 -Moleküle, denen die oxydierende Wirkung zuzuschreiben ist.

In der gleichen Weise wie das Kupfer werden auch die noch edleren Metalle Quecksilber und Silber von mittelstarker und konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von Stickstoffmonoxyd beziehungsweise Stickstoffdioxyd zu Nitraten gelöst. Die Edelmetalle Gold und Platin dagegen werden auch von konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen.

Aus Gold-Silber-Legierungen kann man daher das Silber mit Salpetersäure herauslösen und dadurch vom Gold scheiden. Die Salpetersäure wird deswegen auch *Scheidewasser* genannt.

Gold wird von einem Gemisch aus 1 Rtl konzentrierter Salpetersäure mit 3 Rtl konzentrierter Salzsäure (Königswasser) aufgelöst. Die Wirkung dieses Gemisches beruht im wesentlichen darauf, daß die Salpetersäure die Salzsäure oxydiert:



Das dabei entstehende, zunächst atomare Chlor reagiert auch mit den edelsten Metallen und bildet mit ihnen lösliche Chloride.

Einige unedle Metalle, wie das Eisen, Chrom, Aluminium und andere, werden von konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen. Auf der Oberfläche dieser Metalle wird unter dem Einfluß der stark oxydierend wirkenden Salpetersäure eine sehr dünne, aber dichte und zusammenhängende Oxydschicht gebildet, die das darunterliegende Metall vor einer weiteren chemischen Umsetzung durch die Säure schützt. Man sagt, „*die Metalle werden passiviert*“. Aus diesen Gründen können eiserne Gefäße zum Transport von konzentrierter Salpetersäure verwendet werden.

Zusammenfassung:

Salpetersäure wirkt in sehr starker Verdünnung wie andere verdünnte Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure). Uedle Metalle werden unter Wasserstoffentwicklung zu Nitraten gelöst, edle Metalle werden chemisch nicht verändert.

Mit steigender Konzentration tritt neben den Säureeigenschaften der Salpetersäure in immer stärkerem Maße ihre oxydierende Wirkung hervor. Die Salpetersäure führt daher Metalle unter Bildung von Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd in die entsprechenden Nitrate über. Die Oxydationswirkung der konzentrierten Salpetersäure ist so stark, daß sogar die edlen Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, unter Bildung von Stickoxyden zu Nitraten gelöst werden.

In dem Versuch 89 wurde das Stickstoffmonoxyd mit reinem elementarem Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd oxydiert. Wir untersuchen jetzt die Einwirkung von Luft auf Stickstoffmonoxyd.

Versuch 91a: Der andere zur Hälfte mit Stickstoffmonoxyd gefüllte Zylinder von Versuch 88 wird mit einer Glasplatte verschlossen aus der Wanne genommen. Wir lassen das Wasser bis auf einen geringen Rest ausfließen. In dem Zylinder entsteht beim Zutritt der Luft braunes Stickstoffdioxyd. Der Zylinder wird mit dem noch in ihm verbliebenen Wasser geschüttelt. Das Gas entfärbt sich schnell wieder; gleichzeitig entsteht ein starker Unterdruck in dem Gefäß. Wir halten die Mündung des Zylinders unter Wasser und ziehen die Glasplatte beiseite. Das Wasser dringt unter Aufsprudeln schnell in das Gefäß ein.

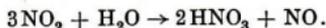
Versuch 91b: In gleicher Weise lassen wir nochmals Luft in den Zylinder eindringen. Es wird erneut braunes Stickstoffdioxyd gebildet, das sich in Wasser löst, wobei ein farbloser Gasrest zurückbleibt.

Versuch 91c: Der verschlossene Zylinder wird aus der Wanne genommen und aufrecht unter den Abzug gestellt. Wir entfernen die Glasplatte. Der farblose Gasrest entweicht unter Bildung von braunem Stickstoffdioxyd.

Versuch 91d: Wir versetzen die Flüssigkeit in dem Zylinder mit blauem Lackmusfarbstoff. Sie reagiert stark sauer und zeigt die Reaktion einer verdünnten Salpetersäure (vgl. Versuch 86).

Aus den Beobachtungen von Versuch 91 ergibt sich: Das farblose Stickstoffmonoxyd verbindet sich auch mit Luftsauerstoff sofort zu braunem Stickstoffdioxid, das schnell von Wasser aufgelöst wird. Dabei entstehen Salpetersäure und farbloses Stickstoffmonoxyd.

Die Umsetzung des Stickstoffdioxids mit Wasser wird im Gesamtvorgang durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



Das hierbei entstehende farblose Stickstoffmonoxyd wird bei erneutem Zutritt von Luft oder Sauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid oxydiert, das sich mit Wasser zu Salpetersäure umsetzt.

Die Eigenschaften des Stickstoffmonoxyds und des Stickstoffdioxids, die wir in Versuch 91 beobachtet haben, sind für die Stickstoffchemie und die Verfahren der Stickstoffindustrie von grundlegender Bedeutung:

Das farblose Stickstoffmonoxyd verbindet sich mit reinem Sauerstoff oder mit Luftsauerstoff sofort zu braunem Stickstoffdioxid.

Stickstoffdioxid verbindet sich mit Wasser unter Bildung von Salpetersäure und Stickstoffmonoxyd.

5. Nitrate und Nitrite. Die Nitrate lassen sich, wie die Versuche 86 bis 90 ergeben haben, aus Metallen und Salpetersäure darstellen (Beispiele: Kupferniträt, Silbernitrat). Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Salpetersäure auf die entsprechenden Metallhydroxyde oder Carbonate (z. B.: $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$).

Die Nitrate sind sämtlich in Wasser leicht löslich. In den wäßrigen Lösungen sind sie weitgehend in Metallkationen und Nitratanionen dissoziiert, zum Beispiel:



Die wäßrigen Lösungen der Nitrate wirken daher nur in sehr geringem Maß oxydierend. Sie verhalten sich wie die stark verdünnten Lösungen der Salpetersäure, in denen ebenfalls Nitratanionen vorliegen. Dagegen geben die Nitrate in festem Zustand leicht Sauerstoff ab.

Versuch 92a: Wir erhitzen im Reagenzglas etwas Kaliumnitrat (ungefähr 2 g). Das Salz schmilzt (Smp. 339°C). Bei stärkerem Erhitzen entweicht aus der Schmelze ein Gas, das wir mit der Spanprobe als Sauerstoff erkennen.

Versuch 92b: Natriumnitrat (Smp. 311°C) gibt in gleicher Weise beim Erhitzen über 380°C Sauerstoff ab.

Die Nitrate der Alkalimetalle (Na, K) geben beim Erhitzen Sauerstoff ab.

Die quantitative Untersuchung zeigt, daß aus einem Mol Kaliumnitrat (d. h. aus 101 g) 11,2 Liter Sauerstoff, also ein Grammatom Sauerstoff entwickelt werden. Ein Molekül Kaliumnitrat gibt demnach ein Sauerstoffatom ab:



Der Rückstand (KNO_2) ist das Kaliumsalz der salpetrigen Säure (HNO_2) und heißt Kaliumnitrit.

Die Nitrate der Alkalimetalle gehen beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in die entsprechenden Nitrite (Salze der salpetrigen Säure) über.

Versuch 92 c: Wir erhitzen im Reagenzglas einige Kristalle des blauen Kupfernitrats $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Wir beobachten die Bildung von braunem Stickstoffdioxid. Ein glimmender Holzspan wird an der Mündung des Glases entflammt (Sauerstoff). Als Glührückstand bleibt im Reagenzglas schwarzes Kupferoxyd.

Versuch 92 d: Wir erhitzen in gleicher Weise farbloses Bleinitrat. Das Salz geht unter Abgabe von Stickstoffdioxid und Sauerstoff in gelbes Bleioxyd (PbO) über.

Kupfernitrat und Bleinitrat werden beim Glühen unter Abgabe von Stickstoffdioxid und Sauerstoff in die entsprechenden Metalloxyde umgewandelt.



Die gasförmigen Zersetzungsprodukte, Stickstoffdioxid und Sauerstoff, sind die Bestandteile des Anhydrids der Salpetersäure. Die Nitrate der Schwermetalle verhalten sich bei höheren Temperaturen wie die Carbonate, die ebenfalls in die entsprechenden Metalloxyde und das Anhydrid der Kohlensäure (CO_2) zersetzt werden.

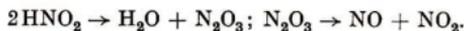
Die Nitrate der Schwermetalle werden beim Glühen in die Metalloxyde und das Anhydrid der Salpetersäure zersetzt, das sofort weiter in Stickstoffdioxid und Sauerstoff zerfällt.

Versuch 93 a: Eine Probe Kaliumnitrit (KNO_2) von Versuch 92a wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Über dem Salz entstehen dichte, braune Dämpfe. Kaliumnitrat gibt diese Reaktion nicht.

Versuch 93 b: Die bei a) gebildeten braunen Dämpfe werden durch ein U-Rohr geleitet, das in einer Kältemischung (zerkleinertes Eis und Kochsalz) unter -10°C abgekühlt wird. In dem U-Rohr sammelt sich eine blaue Flüssigkeit an, die bei Zimmertemperatur schnell unter Bildung von braunem Stickstoffdioxid verdampft.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitrite entstehen braune Dämpfe, die sich bei Abkühlung zu einer blauen Flüssigkeit von der Zusammensetzung N_2O_3 , Distickstofftrioxyd, verdichten.

Distickstofftrioxyd ist das Anhydrid der salpetrigen Säure. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die salpetrige Säure aus ihren Salzen verdrängt. Die freie salpetrige Säure, die nur in stark verdünnten, kalten wäßrigen Lösungen beständig ist, zerfällt sofort in ihr Anhydrid und Wasser:



Distickstofftrioxyd zerfällt bereits oberhalb -10°C zum größten Teil in Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxid.

Tab. 9 (S. 82) gibt eine Übersicht über die verschiedenen Oxyde des Stickstoffs. Das an erster Stelle aufgeführte Distickstoffoxyd werden wir im Zusammenhang mit den Ammoniumverbindungen kennenlernen [§ 15 (4)].

Tabelle 9
Die Oxyde des Stickstoffs

Name	Formel	Wertigkeit d. Stickstoffs	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Eigenschaften; Verwendung
Distickstoffoxyd	N_2O	I	$-89,5^\circ C$	$-102,4^\circ C$	farblos, süßlicher Geschmack, betäubende Wirkung; Kohlenstoff, Schwefel und manche Metalle verbrennen in N_2O wie in Sauerstoff
Stickstoffmonoxyd (Stickoxyd)	NO	II	$-151^\circ C$	$-163^\circ C$	farblos; verbindet sich mit Sauerstoff sofort zu Stickstoffdioxid: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ Bildung: durch Einwirkung von mittelstarker Salpetersäure auf Kupfer; aus Stickstoff und Sauerstoff bei hoher Temperatur (z. B. im Lichtbogen) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
Distickstofftrioxyd	N_2O_3	III	zerfällt oberhalb $-10^\circ C$ in $NO + NO_2$	$-102^\circ C$	Anhydrid der salpetrigen Säure: $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$ in der Kälte blaue Flüssigkeit; im Gaszustand weitgehend zerfallen: $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$
Stickstoffdioxyd	NO_2	IV	$22,4^\circ C$	$-10,2^\circ C$	Braunes, sehr giftiges Gas; starkes Oxydationsmittel; verbindet sich mit Wasser unter Bildung von Salpetersäure. Bei Abkühlung Bildung von N_2O_4 ; $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (farblos)
Distickstoffpentoxyd	N_2O_5	V	45 bis $50^\circ C$	$30^\circ C$	Anhydrid der Salpetersäure: $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ Sehr unbeständig, zerfällt leicht explosionsartig: $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

§ 15. Ammoniak

1. Physikalische Eigenschaften. Die wichtigste Wasserstoffverbindung des Stickstoffs ist das Ammoniak. Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige, gasförmige Verbindung von der chemischen Zusammensetzung NH_3 [9; § 6 (6)].

Das gasförmige Ammoniak ist farblos und wesentlich leichter als Luft. 1 Liter Ammoniak wiegt im Normzustand 0,7713 g. Man erkennt es bereits in geringen Konzentrationen durch seinen charakteristischen scharfen und zu Tränen reizenden Geruch.

Ammoniak läßt sich, da seine kritische Temperatur bei $+132,4^\circ\text{C}$ liegt, bereits bei Zimmertemperatur leicht verflüssigen [9; § 12 (2)]; bei 20°C ist zu einer Verflüssigung ein Druck von 8,46 at notwendig. Flüssiges Ammoniak ist eine farblose, leichtbewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei $-33,4^\circ\text{C}$ siedet und bei $-77,7^\circ\text{C}$ zu farblosen Kristallen erstarrt. Die Verdampfungswärme des verflüssigten Ammoniaks ist sehr groß; sie beträgt beim Siedepunkt 327 kcal/kg. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung des Ammoniaks in der Kälteindustrie, vor allem zur Erzeugung von Kunsteis.

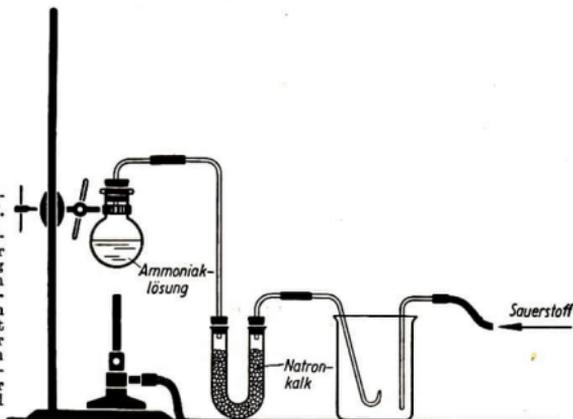
Ammoniak ist sehr leicht in Wasser löslich. In 1 Rt Wasser von 20°C können bei Atmosphärendruck 702 Rt Ammoniakgas gelöst werden. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält etwa 25 Gew.-% Ammoniak. Wäßrige Lösungen (*Ammoniakwasser*; *Salmiakgeist*) besitzen den typischen scharfen Geruch des Gases. Es entweicht beständig Ammoniakgas aus der Flüssigkeit. Durch Erhitzen kann das Gas wieder vollständig aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden.

2. Chemische Eigenschaften.

Versuch 94a: Wir erhitzen 25%ige wäßrige Ammoniaklösung in einem kleinen Kolben und leiten das entweichende Ammoniak zur Trocknung durch ein mit Natronkalk (Mischung von zwei Gewichtsteilen Calciumoxyd mit einem Gewichtsteil festem Natriumhydroxyd) beschicktes U-Rohr. Wir halten eine Gasflamme über das spitz ausgezogene Ableitungsrohr. Das austretende Ammoniakgas wird entzündet; es brennt aber nicht weiter, wenn die Zündflamme entfernt wird.

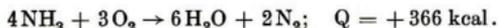
Abb. 24. *Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff.*

Ammoniakgas wird durch Erhitzen von konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung dargestellt und in einem U-Rohr über Natronkalk getrocknet. Das Gas läßt sich an der Luft entzünden, brennt aber nach Wegnahme der Zündflamme nicht weiter. In reinem Sauerstoff dagegen verbrennt Ammoniak mit gelber Flamme zu Stickstoff und Wasserstoff



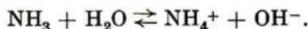
Versuch 94b: Wir tauchen das Ableitungsrohr, sobald das Ammoniakgas entzündet ist, in ein großes Becherglas, das durch Luftverdrängung mit Sauerstoff gefüllt ist (Abb. 24). Das Ammoniak verbrennt mit heller, gelber Flamme. Ein trockenes Becherglas, das über die Ammoniakflamme gehalten wird, überzieht sich mit einem Wasserbeschlag.

Ammoniak läßt sich an der Luft entzünden. Es brennt jedoch nach Entfernung der Zündflamme nicht weiter, da die Reaktionswärme nicht ausreicht, das Gemisch Ammoniak-Luft auf seiner Entzündungstemperatur zu halten. In reinem Sauerstoff verbrennt Ammoniak mit gelber Flamme zu Stickstoff und Wasser:



Luft-Ammoniak-Gemische mit 16 bis 27% Ammoniak sind explosiv.

Die wäßrige Lösung des Ammoniaks reagiert basisch (Rötung von Phenolphthalein; Blaufärbung von Lackmus). Trockenes, rotes Lackmuspapier wird von trockenem Ammoniakgas nicht blau gefärbt. Das in Wasser gelöste Ammoniak hat sich zum Teil chemisch mit dem Wasser unter Bildung von Hydroxylionen umgesetzt, die die basische Reaktion bewirken:



Dabei entstehen gleichzeitig geladene NH_4^+ -Ionen, die Ammoniumionen genannt werden. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt zugunsten der linken Seite. Die wäßrige Ammoniaklösung, die auch Ammoniumhydroxyd genannt wird, ist eine schwache Base (*Ammoniumbase*).

3. Ammoniumsalze.

Versuch 95: Wir neutralisieren in Bechergläsern je 10 cm³ Ammoniumhydroxyd (10%ige Ammoniaklösung)

- a) mit verdünnter Salzsäure,
- b) mit verdünnter Schwefelsäure,
- c) mit verdünnter Salpetersäure.

Als Indikator dient Lackmusfarbstoff. Die Lösungen werden *eingeeengt*, das heißt auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim weiteren Eindunsten scheiden sich Salzkristalle ab.

Bei der Neutralisation der Ammoniumbase mit Säuren entstehen Salze, bei denen der Säurerest statt an ein Metall an die Ammoniumgruppe gebunden ist. Diese Salze werden Ammoniumsalze genannt.

Beispiele:



Die Ammoniumsalze können auch durch Einleiten von Ammoniakgas in die wäßrigen Lösungen der Säuren dargestellt werden.

Fast alle Ammoniumsalze sind in Wasser leicht löslich. In wäßriger Lösung sind die Ammoniumsalze in positiv geladene Ammoniumionen und negativ geladene Säurerestionen dissoziiert.

Beispiel:



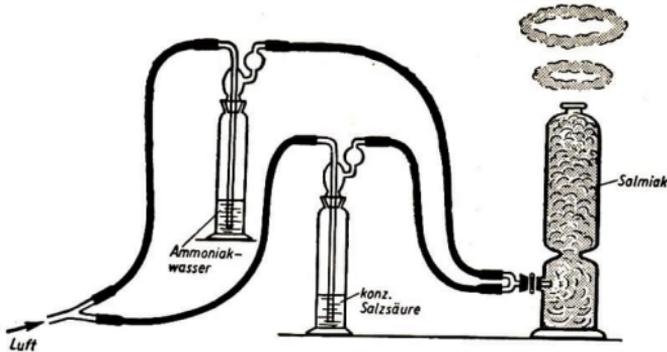


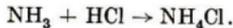
Abb. 25. Bildung von Ammoniumchlorid (Salmiak) aus Ammoniak und Chlorwasserstoff.

Die von dem Luftstrom aus der Salzsäure und der Ammoniaklösung mitgerissenen Gase Chlorwasserstoff und Ammoniak verbinden sich beim Zusammentreffen zu festem Ammoniumchlorid, das als weißer Rauch den Trockenturm anfüllt. Bläst man stoßweise Luft durch die Waschflaschen, so entstehen über dem Trockenturm weiße Rauchringe.

Wäßrige Ammoniumsalzlösungen leiten den elektrischen Strom. Die Ammoniumionen werden an der Kathode entladen. Dabei tritt sofort ein Zerfall in Ammoniak und Wasserstoff ein. Es ist unter normalen Bedingungen nicht möglich, die NH_4 -Gruppe in ungeladenem Zustand als selbständigen Stoff darzustellen.

Versuch 96: Wir blasen einen Luftstrom durch zwei parallelgeschaltete Waschflaschen, von denen die eine konzentrierte Salzsäure enthält (Abb. 25). Die aus beiden Flüssigkeiten von der Luft mitgerissenen feuchten Gase, Chlorwasserstoff und Ammoniak, werden in einem anderen Gefäß, zum Beispiel in einem Trockenturm, zusammengeführt. Dort entsteht ein dichter Salzrauch von weißem Ammoniumchlorid.

Ammoniumchlorid wird auch *Salmiak* genannt. Dieses Salz kann unmittelbar aus den gasförmigen Stoffen Ammoniak und Chlorwasserstoff gebildet werden:



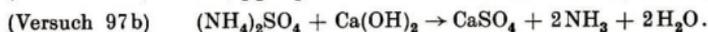
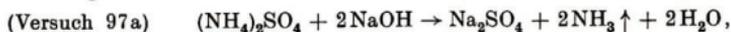
Der bei dieser Umsetzung entstehende Salzrauch kann dazu dienen, jedes der beiden Gase mit Hilfe des anderen zu erkennen oder nachzuweisen. Bringt man einen mit konzentrierter Salzsäure benetzten Glasstab in einen Gasraum, der Ammoniak enthält, zum Beispiel über eine geöffnete Flasche mit Ammoniaklösung, so entsteht um den Stab herum der charakteristische weiße Salmiakrauch. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn umgekehrt ein mit Ammoniakwasser befeuchteter Glasstab in ein chlorwasserstoffhaltiges Gasgemisch gebracht wird.

Versuch 97a: Wir lösen geringe Mengen verschiedener Ammoniumsalze in Wasser und geben zu einigen Kubikzentimetern einer jeden Lösung 1 cm^3 starke Natron- oder Kalilauge. Beim Erwärmen entweicht aus jeder Lösung Ammoniak, das am Geruch erkannt wird. Es bildet sich Ammoniumchloridrauch, wenn ein mit Salzsäure benetzter Glasstab über die Öffnung des Glases gehalten wird.

Versuch 97b: Wir verreiben Proben verschiedener fester Ammoniumsalze in der Reibschale mit etwas festem Calciumhydroxyd (Ätzkalk) oder Natrium- beziehungsweise Kaliumhydroxyd (Ätznatron beziehungsweise Ätzkali). Aus jeder der Mischungen entweicht Ammoniak, das am Geruch oder mit der Ammoniumchloridreaktion erkannt wird.

Bei der Einwirkung der starken Basen Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Calciumhydroxyd auf feste oder gelöste Ammoniumsalze entsteht gasförmiges Ammoniak. Diese Reaktion wird häufig zum analytischen Nachweis von Ammoniumsalzen verwendet.

Beispiele:



Die leichtflüchtige Ammoniumbase wird von schwerflüchtigen Basen (NaOH, KOH, Ca(OH)₂) aus ihren Salzen verdrängt.

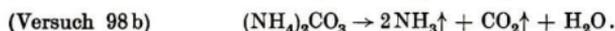
4. Thermische Zersetzung der Ammoniumsalze. Wir untersuchen das Verhalten der wichtigsten Ammoniumsalze beim Erhitzen.

Versuch 98a: In einem Reagenzglas werden einige Körnchen Ammoniumchlorid über kleiner Flamme erhitzt. An die Innenwand des Glases wird ein langer, feuchter Streifen von rotem Lackmuspapier geklebt, die Öffnung des Glases wird mit einem Wattebausch verstopft. Das Salz sublimiert und überzieht die kühleren Teile des Glases mit einer weißen Kruste. Das rote Lackmuspapier wird dabei blau gefärbt. Vor der Mündung des Glases bildet sich um einen mit Salzsäure benetzten Glasstab weißer Salmiakrauch; er zeigt an, daß Ammoniak aus dem Glase entweicht. Beim weiteren Erhitzen wird der gebläute Lackmusfarbstoff vom Boden des Glases her wieder rot gefärbt.

Das Ammoniumchlorid wird beim Erhitzen thermisch zersetzt. Zuerst entweicht dabei das leichter flüchtige Ammoniak. Es läßt sich außerhalb des Glases nachweisen. Die schwerer flüchtige Salzsäure gelangt bei stärkerer Erwärmung in den oberen Teil des Reagenzglases und bewirkt die Rötung des Lackmuspapiers, das zuerst von dem Ammoniak blau gefärbt wurde.

Versuch 98b: Wir erhitzen etwas Ammoniumcarbonat in einem horizontal gehaltenen offenen Reagenzglas. An der Wand setzen sich, nahe der Mündung, Wassertröpfchen ab. Aus dem Glas entweicht Ammoniakgas. Wir halten vor die Öffnung des Glases ein Becherglas mit einigen Kubikzentimetern Barytwasser oder Kalkwasser und schwenken es mehrmals um. Das Barytwasser oder das Kalkwasser wird getrübt (Nachweis von Kohlendioxyd [9; § 20 (2)]). Im Reagenzglas bleibt kein fester Rückstand. Das Salz ist restlos in gasförmige Stoffe zersetzt worden.

Die Versuche 98a und b zeigen: Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat werden beim Erhitzen in gasförmiges Ammoniak und in die jeweilige Säure zersetzt. Die Kohlensäure wird dabei weiter in ihr Anhydrid und Wasser zerlegt:



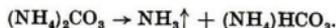
Man spricht auch von einer thermischen Dissoziation der Ammoniumsalze, im Gegensatz zu der elektrolytischen Dissoziation der Ammoniumsalze in ihren wäßrigen Lösungen. Bei der elektrolytischen Dissoziation wird die Ver-

bindung in Ionen gespalten, bei der thermischen Dissoziation entstehen keine Ionen, sondern Moleküle.

Salmiak (NH_4Cl) dient als *Lötstein* zum Reinigen der LötKolben, die sich beim Erhitzen mit einer Schicht von schwarzem Kupfer-2-oxyd überziehen. Reibt man den erhitzten, oxydierten LötKolben auf einem Salmiakbrocken, so kommt die blanke Kupferoberfläche wieder zum Vorschein. Der Salmiak wird bei der Berührung mit dem heißen Metall in Ammoniak und Chlorwasserstoff zersetzt. Der Chlorwasserstoff führt das an der Oberfläche des Kolbens haftende Kupferoxyd in Kupferchlorid über, das in der Hitze verdampft. Auf diese Weise wird der Oxydüberzug vom Kupfer entfernt.

Ammoniumcarbonat riecht im Gegensatz zu den anderen geruchlosen Ammoniumsalzen bereits bei gewöhnlicher Temperatur nach Ammoniak.

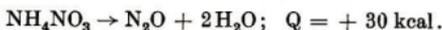
Beim Liegen an feuchter Luft geht das Ammoniumcarbonat unter Abspaltung von Ammoniak in Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) über:



Bei Temperaturen über 60°C zerfällt Ammoniumcarbonat vollständig in die gasförmigen Stoffe Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasserdampf. Es wird deshalb als Zusatz zum Backpulver verwendet. Die in der Backhitze entstehenden Gase lockern das Gebäck auf (*Treibmittel*).

Die Ammoniumsalze der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, das Ammoniumnitrat und das Ammoniumnitrit, weichen in ihrem Verhalten bei höheren Temperaturen von den übrigen Ammoniumsalzen ab.

Erhitzt man entwässertes Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) vorsichtig in kleinen Mengen unter dem Abzug über 170°C , dann entsteht das farblose Distickstoffoxyd von der Zusammensetzung N_2O :

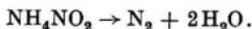


Werden größere Mengen Ammoniumnitrat stark erhitzt, so kann der Zerfall explosionsartig erfolgen. Die Reaktion darf deshalb nur mit kleinen Mengen (unter 20 g) und niemals bis zur vollständigen Zersetzung des Salzes durchgeführt werden.

Distickstoffoxyd ist nicht brennbar (vgl. Tab. 9). Es riecht süßlich. In geringen Mengen eingeatmet wirkt es betäubend; deswegen wird das Distickstoffoxyd gelegentlich zur Narkose verwendet (Lachgas).

Ammoniumnitrat wird, da es bei hoher Temperatur explosionsartig zerfällt, als Sicherheitssprengstoff im Bergbau verwendet.

Ammoniumnitrit wird bereits bei schwacher Erwärmung in elementaren Stickstoff und Wasser zersetzt:



Man verwendet das Salz deshalb zur Herstellung von kleinen Mengen elementaren Stickstoffs im Laboratorium. Dabei geht man nicht von Ammoniumnitrit selbst aus, sondern von dem Gemisch aus einer Nitrit- und einer Ammoniumsalzlösung.

Versuch 99: Wir lassen in einem Rundkolben zu einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit tropfen (Abb. 26). Der Kolben wird dabei auf dem Wasserbad erwärmt. Der entweichende Stickstoff wird pneumatisch über Wasser aufgefangen und in einer Gasmeßglocke für einen späteren Versuch (100; 101) gesammelt.

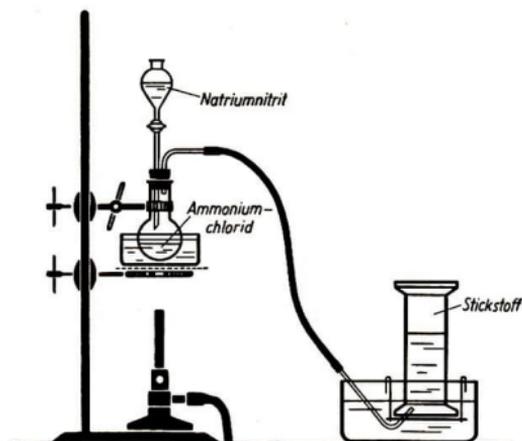


Abb. 26. Darstellung von Stickstoff durch thermische Zersetzung von Ammoniumnitrit.

Eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit tropft zu einer auf dem Wasserbad erwärmten gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid. Das in dem Gemisch beider Lösungen gebildete Ammoniumnitrit wird thermisch in Wasser und Stickstoff zersetzt, der pneumatisch aufgefangen wird.

In dem Gemisch der konzentrierten Lösungen von Natriumnitrit und Ammoniumchlorid stellt sich ein Gleichgewicht ein:



Beim Erwärmen wird ein Teil des Ammoniumnitrits zersetzt und dadurch aus dem Gleichgewicht entfernt. Das gestörte Gleichgewicht wird laufend wiederhergestellt, indem sich neues Ammoniumnitrit aus den Stoffen der linken Seite bildet.

§ 16. Das Ammoniakgleichgewicht und die technische Ammoniaksynthese. Ammoniakherzeugung und -verbrauch

1. Zersetzung und Bildung von Ammoniak. Läßt man durch ein bestimmtes Volumen Ammoniak, das über Quecksilber abgesperrt ist, elektrische Funken schlagen, so wird die Verbindung in ihre Elemente zerlegt [9; § 6].



Das Endvolumen des Stickstoff-Wasserstoff-Gemisches ist fast doppelt so groß wie das Ausgangsvolumen Ammoniak. Bringt man nach der Reaktion etwas Salzsäure auf die Sperrflüssigkeit in den Gasraum, so entsteht weißer Salmiakrauch. Daraus folgt, daß noch ein geringer Rest Ammoniak unzerlegt zurückbleibt. Die Reaktion (1) verläuft also nicht vollständig in der durch den Pfeil gekennzeichneten Richtung. Wir wissen, daß sich bei einer unvollständig verlaufenden Umsetzung ein chemisches Gleichgewicht einstellt [9; § 18]. Die Tatsache, daß nur eine geringe Menge Ammoniak unzerlegt bleibt, zeigt, daß das Gleichgewicht unter den gegebenen Bedingungen weitgehend zugunsten der Elemente Stickstoff und Wasserstoff liegt.

Wir wollen nun das Gleichgewicht zwischen Stickstoff, Wasserstoff und der Verbindung Ammoniak dadurch herstellen, daß wir von den Elementen ausgehen. Da das Gleichgewicht, wie die Zersetzungsreaktion zeigt, zugunsten der Elemente liegt, ist eine nur sehr geringe Ausbeute an Ammoniak zu erwarten.

Versuch 100: Wir füllen in den in Abb. 27 dargestellten Apparat etwa 100 cm³ eines Gemisches von 3 Rt Wasserstoff und 1 Rt Stickstoff. Als Sperrflüssigkeit dient Salzsäure. Die Elektroden werden mit einem Funkeninduktor verbunden. Wir lassen kräftige elektrische Funken durch das Gasgemisch schlagen. Über der Sperrflüssigkeit entsteht weißer Salmiakrauch. Von Zeit zu Zeit wird der Strom ausgeschaltet und der Apparat geschüttelt, so daß das Gas mit der Sperrflüssigkeit in bessere Berührung kommt. Das Volumen nimmt dabei zusehends ab.

Der Versuch zeigt: Läßt man elektrische Funken durch ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch schlagen, so entsteht eine kleine Menge Ammoniak:



Damit ist die Umkehrbarkeit der in Gleichung (1) dargestellten Zersetzungsreaktion bewiesen. Die Gleichungen (1) und (2) können zusammengefaßt werden:



Unter den Bedingungen des Versuchs 100 ist das Gleichgewicht nach links, das heißt auf die Seite der Elemente verschoben. Die im Gleichgewicht vorhandene geringe Menge Ammoniak wird jedoch von der Sperrflüssigkeit aufgelöst und dadurch laufend aus dem Gleichgewicht entfernt. Dadurch wird das Gleichgewicht dauernd gestört und muß sich ständig neu einstellen, das heißt, es muß die verhältnismäßig geringe Menge Ammoniak immer wieder gebildet werden.

Die Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff kann katalytisch (z. B. durch Cereisen) beeinflusst werden.

Versuch 101: Feingepulvertes Cereisen (Cereisen-Zündsteine für Feuerzeuge) wird über Glaswolle fein verteilt, die in ein schwerschmelzbares Glasrohr gebracht wird (Abb. 28). Zunächst wird die Luft aus dem Katalysator durch Wasserstoff verdrängt (Knallgasprobe). Der Katalysator wird nun im Wasserstoffstrom erhitzt, bis nur noch sehr wenig Wasserstoff durch die letzte Waschflasche austritt. Nun wird dem Wasserstoffstrom Stickstoff beigemischt, der nach Versuch 99 hergestellt wurde. Die Gaszuführung wird so eingestellt, daß das Blasenverhältnis des Wasserstoffs zum Stickstoff gleich 3:1 ist. Das mit Phenolphthalein versetzte Wasser der letzten Waschflasche wird bald rot gefärbt. Wir entfernen diese Waschflasche und halten vor die leere, umgekehrt geschaltete Waschflasche einen mit konzentrierter Salzsäure benetzten Glasstab. Es entsteht weißer Salmiakrauch.

Der Versuch zeigt: Ammoniak entsteht synthetisch aus elementarem Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators.

2. Die Abhängigkeit des Ammoniakgleichgewichts von der Temperatur und vom Druck. Die Bildungswärme des Ammoniaks beträgt +11,05 kcal/Mol. Die

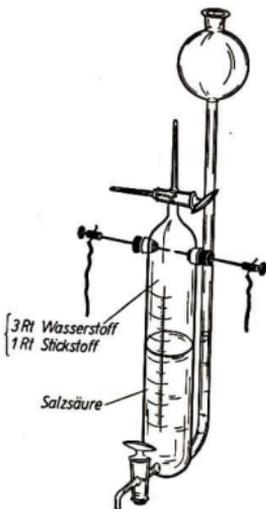


Abb. 27. Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

In einem Gemisch von 3 Rt Wasserstoff und 1 Rt Stickstoff wird eine elektrische Funkenentladung ausgelöst. Aus den Elementen entsteht Ammoniak, das an der Bildung von weißem Salmiakrauch über der Sperrflüssigkeit als Salzsäure erkannt wird.

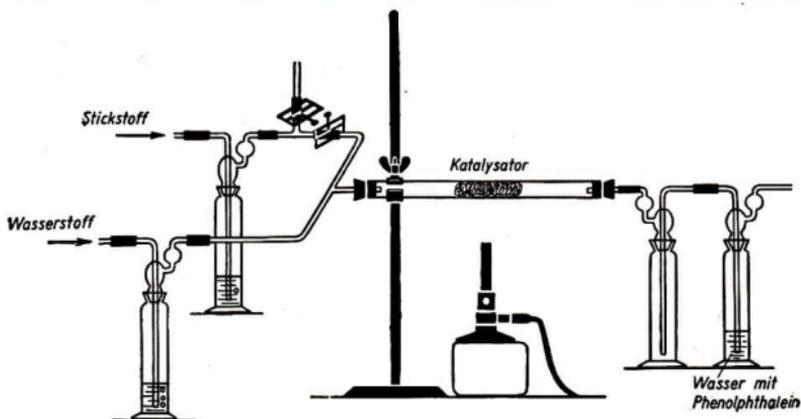
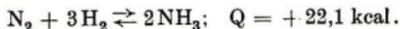


Abb. 28. Katalytische Synthese von Ammoniak aus den Elementen.

Ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff wird über erhitztes Cerisen als Katalysator geleitet. Hierbei werden geringe Mengen Ammoniak gebildet, das an der Rötung des Phenolphthaleins der endständigen Waschflasche erkannt wird.

Bildung von Ammoniak aus den Elementen ist eine exotherme Reaktion:



Jedes chemische Gleichgewicht hängt von den äußeren Bedingungen, das heißt von der Temperatur und vom Druck ab. Im industriellen Großverfahren wird Ammoniak synthetisch aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff katalytisch hergestellt. Hierzu muß die Abhängigkeit des Gleichgewichts von Druck und Temperatur bekannt sein. In der Tab. 10 sind die Volumenprozent Ammoniak, die bei verschiedenen Temperaturen und Drucken mit den Elementen Stickstoff und Wasserstoff im Gleichgewicht stehen, angegeben.

Wir erkennen aus dem Vergleich der Zahlen einer jeden Spalte:

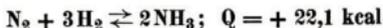
Bei gleichem Druck wird der Anteil des Ammoniaks im Gleichgewicht mit steigender Temperatur geringer.

Die Zahlen einer jeden Zeile zeigen:

Bei gleichbleibender Temperatur wird der Anteil des Ammoniaks mit wachsendem Druck größer.

Beide Aussagen ergeben zusammengefaßt:

Das Gleichgewicht



wird mit steigender Temperatur zugunsten der Elemente Wasserstoff und Stickstoff, mit wachsendem Druck hingegen zugunsten der Verbindung Ammoniak verschoben.

Tabelle 10

Volumenprozent NH_3 im Gleichgewicht $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Druck

Druck Temperatur	1 at	100 at	200 at	1000 at
200°C	15,3	80,6	85,8	98,3
300°C	2,18	52,1	62,8	92,6
400°C	0,44	25,1	36,3	79,8
500°C	0,129	10,4	17,6	57,5
600°C	0,049	4,47	8,25	31,4
700°C	0,0223	2,14	4,11	12,9
800°C	0,0117	1,15	2,24	— ¹⁾
900°C	0,0069	0,68	1,34	— ¹⁾
1000°C	0,0044	0,44	0,87	— ¹⁾

3. Das Prinzip des kleinsten Zwanges. Der Tatsache, daß das Ammoniakgleichgewicht gerade in der geschilderten Weise durch Druck und Temperatur beeinflusst wird, liegt ein allgemeines physikalisch-chemisches Gesetz zugrunde. Es wurde von dem französischen Chemiker Le Chatelier (1884) ausgesprochen und als das Prinzip des kleinsten Zwanges bezeichnet.

Ein Zwang, der auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen ausgeübt wird, bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts, so daß es dem äußeren Zwang ausweicht.

Wir wollen diese Aussage an einigen Beispielen erläutern:

1. Ein Gemisch von Wasser und Wasserdampf, das sich bei 100°C im Gleichgewicht befindet, wird durch Wärmezufuhr über 100°C erhitzt. Es verdampft weiteres Wasser. Dadurch wird die zugeführte Wärme verbraucht (Verdampfungswärme); das System weicht also im Sinne des Prinzips von Le Chatelier dem äußeren Zwang aus.

2. Wird auf ein Gemisch von Eis und Wasser, das sich bei 0°C im Gleichgewicht befindet, ein Druck ausgeübt, so schmilzt weiteres Eis, da Wasser von 0°C ein kleineres Volumen einnimmt als Eis von 0°C. Das System Eis-Wasser weicht also dem äußeren Zwang der Druckerhöhung durch Volumenverkleinerung aus.

Wir wenden nun das Prinzip des kleinsten Zwanges auf das Ammoniakgleichgewicht an. Die Bildung von Ammoniak aus den Elementen verläuft unter Wärmeentwicklung (exotherm), die Zersetzung der Verbindung in die Elemente erfolgt also unter Wärmeverbrauch (endothrm). Wird dem im Gleichgewicht befindlichen System Stickstoff-Wasserstoff-Ammoniak Wärme zugeführt und dadurch die Temperatur erhöht, so weicht das System diesem äußeren Zwang aus: Es verlagert sich nach der Seite des Wärmeverbrauchs, das heißt zugunsten der Elemente.

¹⁾ Bei den sehr hohen Temperaturen und Drucken können Messungen nicht mehr durchgeführt werden. (Vgl. die Ausführungen über die apparativen Schwierigkeiten bei der Ammoniaksynthese, S. 95.)

Die Verbindung Ammoniak nimmt ein kleineres Volumen ein (2 Rt) als die Ausgangsstoffe Wasserstoff und Stickstoff (4 Rt). Wird auf das System ein Zwang durch erhöhten Druck ausgeübt, so weicht das System dadurch aus, daß es durch weitere Ammoniakbildung sein Volumen verkleinert.

Aus dem Prinzip des kleinsten Zwanges ergibt sich für unsere Überlegungen allgemein:

1. Ein chemisches Gleichgewicht verschiebt sich bei Temperaturerhöhung nach der Seite des Wärmeverbrauchs, das heißt nach der Seite des endotherm verlaufenden Vorgangs.
2. Ein chemisches Gleichgewicht verschiebt sich durch Druckerhöhung nach der Seite des kleineren Volumens, das heißt nach der Seite des unter Volumenverminderung verlaufenden Vorgangs.

Die Bedeutung des Prinzips von Le Chatelier liegt darin, daß man Gleichgewichtsverschiebungen, die ein System durch äußere Beeinflussungen erfährt, voraussagen kann. Quantitative Folgerungen allerdings lassen sich aus dem Prinzip nicht herleiten.

4. Temperatur, Druck und Katalysator bei der technischen Ammoniaksynthese. Nach den Werten der Tab. 10 wäre bei Zimmertemperatur wegen der günstigen Lage des Gleichgewichts eine hohe Ausbeute an Ammoniak zu erwarten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei so niedriger Temperatur jedoch unmeßbar klein, das heißt die Zeit, in der sich das Gleichgewicht einstellt, ist so groß, daß praktisch überhaupt kein Ammoniak gebildet wird. Die Umsetzungsgeschwindigkeit bei chemischen Reaktionen nimmt allgemein mit steigender Temperatur zu. Eine Temperaturerhöhung verschiebt indessen das Ammoniakgleichgewicht ungünstig nach der Seite der Elemente hin.

Eine andere Möglichkeit, die Reaktion zu beschleunigen, besteht in der Verwendung geeigneter Katalysatoren. Ein Katalysator kann keine Verschiebung des Gleichgewichts herbeiführen, sondern nur die Zeit ändern, in der sich das Gleichgewicht einstellt. Die meisten Katalysatoren sind nur bei bestimmten Temperaturen wirksam. Der für die Ammoniaksynthese verwendete Katalysator, Eisen mit geringen Zusätzen von Aluminium- und Alkalioxyden, wirkt erst bei Temperaturen oberhalb 400° C. Dabei ist das Gleichgewicht bereits beträchtlich nach der Seite des Zerfalls in die Elemente verschoben. Um industriell verwendbare Ausbeuten zu erreichen, muß ein entsprechend hoher Druck angewendet werden. Die Druckerhöhung ist jedoch im Dauerbetrieb des Großverfahrens vor allem durch die hier notwendigen hohen Reaktionstemperaturen begrenzt. In der Industrie wird die Ammoniaksynthese bei etwa 500° C und bei einem Druck von 200 bis 250 at durchgeführt.

5. Die industrielle Durchführung der Ammoniaksynthese. Abb. 29 gibt schematisch eine Darstellung der Anlagen zur industriellen Durchführung der Ammoniaksynthese, die wir nun in ihren wichtigsten Arbeitsgängen behandeln wollen.

a) Die Erzeugung von Mischgas. Die Rohstoffe für die Gewinnung der Ausgangselemente Stickstoff und Wasserstoff sind die Luft und das Wasser, die mit Koks zu Generatorgas und Wassergas umgesetzt werden (Abb. 29, ①). Luft und Wasserdampf werden abwechselnd durch glühenden Koks gepreßt [9; vgl. Abb. 35]. Das

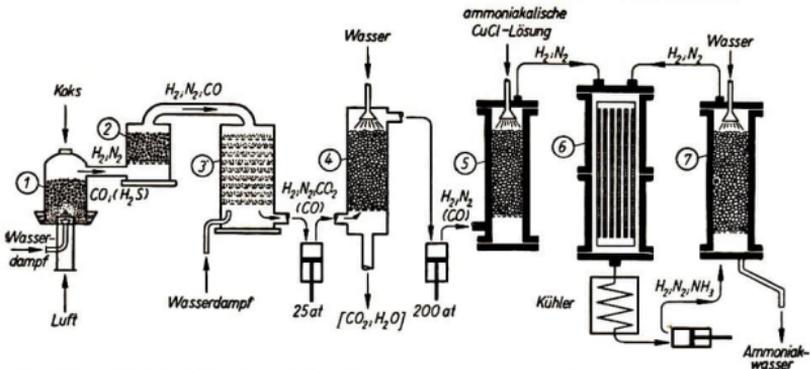
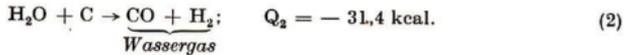


Abb. 29. Die technische Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch. (Schematische Darstellung der industriellen Anlagen und Hauptarbeitsgänge.)

Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch der Luft setzt sich mit dem Kohlenstoff zu einem Gemisch von Stickstoff und Kohlenmonoxyd, dem Generatorgas, um:

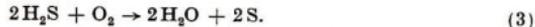


Dieser exotherme Vorgang, bei dem der Koks auf etwa 1000°C erhitzt wird (*Heißblasen*), liefert die Energie für die endotherm verlaufende Wassergasbildung. Durch den heißgeblasenen Generator wird Wasserdampf geleitet, der sich mit dem Kohlenstoff zu einem Gemisch gleicher Raumteile Kohlenmonoxyd und Wasserstoff umsetzt.



Infolge Wärmeverbrauchs bei der Wassergasbildung wird der Koks abgekühlt (*Kaltblasen*). Der Generator wird abwechselnd auf Heißblasen und Kaltblasen geschaltet. Das aus dem Gaserzeuger kommende Mischgas (Generator- + Wassergas) besteht in der Hauptsache aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxyd.

b) Die Entfernung von Schwefelwasserstoff aus dem Mischgas. Das Mischgas enthält stets geringe Mengen Schwefelwasserstoff (H₂S), der aus dem Schwefelgehalt des Kokses stammt. Da die zur Synthese verwendeten Katalysatoren bereits durch Spuren von Schwefelwasserstoff unwirksam (*vergiftet*) werden, muß man diese Beimengung möglichst vollständig entfernen. Dazu wird der Schwefelwasserstoff mit Luftsauerstoff in Schwefel übergeführt.



Das Mischgas wird zur Durchführung dieses Arbeitsganges, nach Zugabe der notwendigen Luftmenge, durch den Gasreiner geleitet, in dem sich Aktivkohle befindet (Abb. 29, ②). Hier wird der Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert, der sich in der Aktivkohle abscheidet und in regelmäßigen Abständen durch Lösungsmittel entfernt wird.

c) Konvertierung: Darstellung des Synthesegases. Aus dem nunmehr schwefelwasserstofffreien Mischgas wird das Synthesegas (Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff) dadurch erhalten, daß das Kohlenmonoxyd in Kohlendioxyd übergeführt und aus dem Gemenge entfernt wird. In Kontaktöfen wird zu diesem Zweck das Mischgas

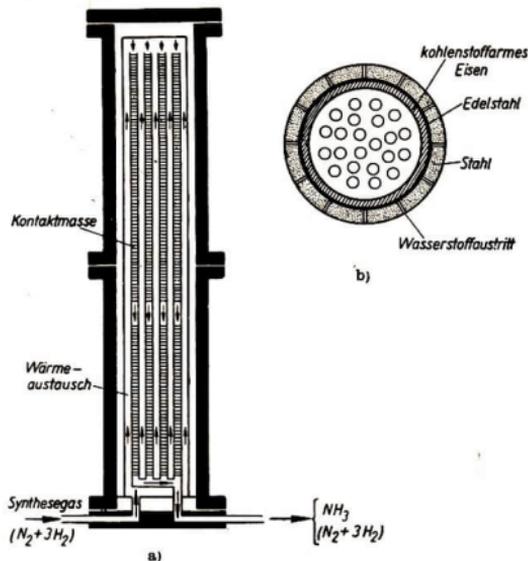
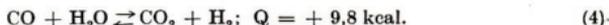


Abb. 30. Kontaktköfen für die Ammoniaksynthese.

a) Längsschnitt: Die Kontaktmasse ist in Röhren untergebracht, die von dem kühlen Synthesegas umströmt werden. Dadurch wird die am Kontakt entstehende Reaktionswärme abgeführt und ein für das Gleichgewicht ungünstiger Temperaturanstieg vermieden.

b) Querschnitt: Der äußere Stahlmantel ist mit feinen Bohrungen für den noch in Spuren austretenden Wasserstoff versehen. Er ist innen mit einem Futter aus Edelmetall und kohlenstoffarmem Weich Eisen verkleidet, das für Wasserstoff nahezu undurchlässig ist.

zusammen mit Wasserdampf über eisenoxydhaltige Katalysatoren geleitet (Abb. 29, ③). Hier setzt sich das Kohlenmonoxyd mit dem Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxyd um (Konvertierungsprozeß [9; § 15]):



Infolge der positiven Wärmetönung stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, das sich mit steigender Temperatur nach der linken Seite der Gleichung verschiebt. Das entstandene Kohlendioxyd wird aus dem Gemisch durch Wasser bei einem Druck von 25 at herausgewaschen (Abb. 29, ④).

Das Mischgas wird zu Beginn des Prozesses anteilmäßig aus Generatorgas und Wassergas so zusammengesetzt, daß nach der Konvertierung und der Kohlendioxydentfernung ein Gemenge von 3 RT Wasserstoff und 1 RT Stickstoff vorhanden ist. Geringe Unterschiede werden durch Zugabe von Luftstickstoff aus flüssiger Luft ausgeglichen.

d) **Feinreinigung des Synthesegases.** Bevor das Synthesegas über den Kontakt geführt wird, entfernt man die noch verbliebenen geringen Reste von Kohlendioxyd und vor allem Kohlenmonoxyd, sowie Spuren von Schwefelverbindungen, die als Kontaktgifte wirken. Das Gas wird unter einem Druck von 200 at durch Waschtürme gedrückt, in denen ihm eine ammoniakalische Kupfer-1-chloridlösung entgegenrieselt (Abb. 29, ⑤). Diese löst das Kohlenmonoxyd bis auf 0,01% und das Kohlendioxyd bis auf etwa 0,1% heraus. Die letzten Spuren von Kohlendioxyd werden durch Natronlauge entfernt.

e) **Die Ammoniaksynthese.** Das gereinigte Synthesegas gelangt unter einem Druck von 200 bis 250 at in die Kontaktköfen (Abb. 29, ⑥). Diese bestehen aus 12 m hohen Stahlrohren von 1 m Durchmesser und etwa 12 cm Wandstärke. In jedem Ofen sind etwa 2 m³ Kontaktmasse in Röhren untergebracht (Abb. 30). In den Kontaktköfen findet die Umsetzung der Synthesegase zu Ammoniak statt:



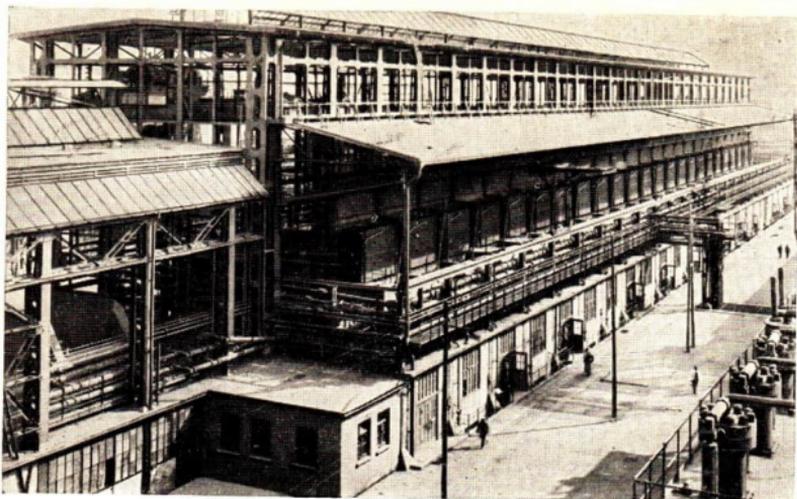


Abb. 31. Ansicht einer Ammoniaksyntheseanlage.

Bei der Bildung von Ammoniak wird in den Kontaktöfen Wärme entwickelt, die so weit abgeführt werden muß, daß die Temperatur nicht einen für das Gleichgewicht ungünstig hohen Stand erreicht. Man läßt deshalb die Kontaktöfen von dem eintretenden kühleren Synthesegas umströmen. Dieses nimmt die überschüssige Reaktionswärme von den Kontaktöfen auf und gelangt dadurch mit der für die Umsetzung geeigneten Temperatur von etwa 500°C an den Katalysator. Das entstandene Ammoniak wird durch Tiefkühlung oder durch Auflösung in Wasser abgetrennt; das nicht umgesetzte Synthesegas wird dann erneut über den Katalysator geleitet (Abb. 29, 7).

Besondere Schwierigkeiten ergaben sich bei der Entwicklung des Materials für die Kontaktöfen. Für die Druckrohre ist gewöhnlicher Stahl nicht verwendbar, da sich der Wasserstoff bei den hohen Temperaturen und Drucken mit dem Kohlenstoff des Stahls verbindet. Der Stahl, der dadurch porös wird, büßt seine Festigkeit ein; die Rohre platzen. Man verwendet deshalb Rohre, die aus einem Stahlmantel bestehen, der innen mit einem Futterrohr aus weichem, kohlenstoffarmem Eisen ausgekleidet ist (Abbildung 30b).

Der Mantel ist mit einer großen Anzahl feiner Bohrungen durchsetzt, damit der durch das kohlenstoffarme Futterrohr hindurchdiffundierende Wasserstoff ungehindert austreten kann.

Die chemischen Grundlagen der Ammoniak-

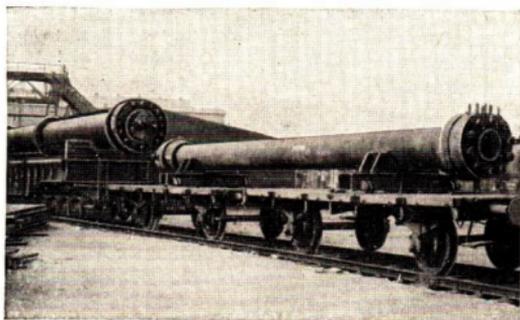


Abb. 32. Ammoniaksyntheseföfen auf dem Transport.

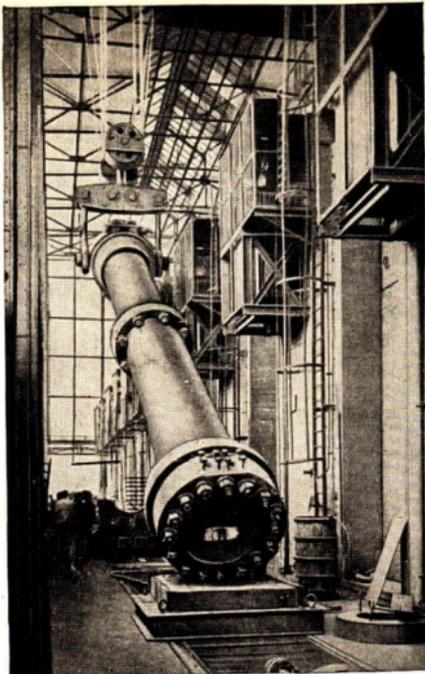


Abb. 33. Ammoniaksynthesofen.

wasser wird zur Gewinnung von Ammoniak mit einer Aufschlammung von Atzkalk (*Kalkmilch* $\text{Ca}(\text{OH})_2$) erhitzt. Dabei entweicht das gelöste und das in Form von Ammoniumsalzen gebundene Ammoniak als Gas.

Das Ammoniak bildet den wichtigsten Ausgangsstoff für die Produktion von Stickstoffdüngemitteln und von Salpetersäure, die zum großen Teil ebenfalls zu Düngesalzen weiterverarbeitet wird.

Zu den Industrien, die Ammoniak in größerem Maße verbrauchen, gehören ferner die Sodafabrikation (Ammoniak-Soda-Prozeß nach Solvay), die Kunststoffindustrie, die es bei der Herstellung von vollsynthetischen Fasern

synthese wurden von dem deutschen Chemiker F. Haber (1868 bis 1934) entwickelt, der die Bedingungen des Ammoniakgleichgewichts zu Beginn dieses Jahrhunderts erforscht hat. Das industrielle Verfahren, das den Namen Haber-Bosch-Verfahren trägt, entstand auf Grund der Arbeiten von C. Bosch und A. Mittasch. Es bildete die Grundlage für die Verfahren, nach denen gegenwärtig hauptsächlich der Luftstickstoff als chemischer Rohstoff ausgenutzt wird.

6. Ammoniakherzeugung und -verbrauch. Der größte Teil des in der chemischen Industrie verarbeiteten Ammoniaks wird synthetisch nach dem Verfahren von Haber und Bosch hergestellt. Bedeutende Mengen an Ammoniak werden ferner aus dem in den Gaswerken und Kokereien anfallenden Gaswasser (*Ammoniakwasser*) erhalten. Das Gas-

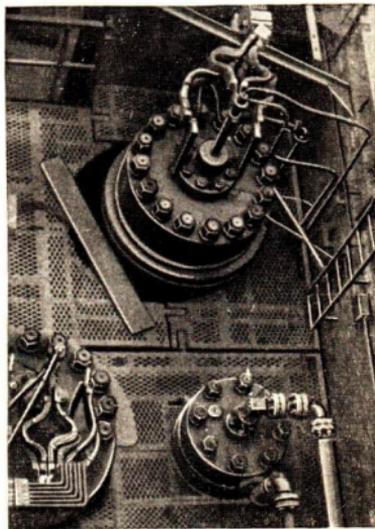


Abb. 34. Ammoniaksynthesofen eingebaut in eine Ofenkammer (Ansicht von oben).

und von Kunstharzen verwendet, und die Kältetechnik, die flüssiges Ammoniak zur Erzeugung tiefer Temperaturen benutzt.

§ 17. Stickstoffdüngemittel

1. Nährstoffbedarf der Pflanzen.

Für die Ertragssteigerung in der Landwirtschaft ist es wichtig, die Stoffe zu kennen, die die Pflanzen für ihren Aufbau und für ein besonders gutes Wachstum benötigen. Ferner müssen die biochemischen Vorgänge erforscht werden, nach denen diese Stoffe von den Pflanzen aufgenommen werden. Um die Erforschung dieser chemisch-biologischen Probleme hat sich als einer der ersten der deutsche Chemiker Justus von Liebig verdient gemacht.

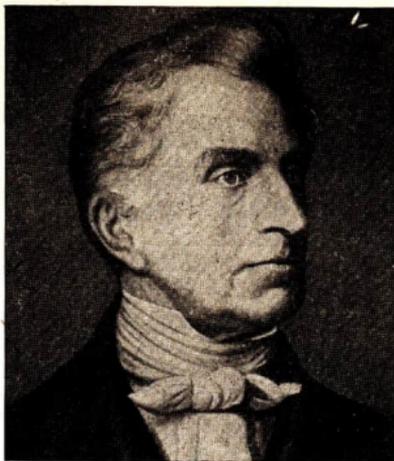


Abb. 35. Justus von Liebig (1803 bis 1873).

Justus von Liebig (Abb. 35) wurde als Sohn eines Material- und Farbwarenhändlers 1803 in Darmstadt geboren. Er studierte Chemie, ging 1822 nach Paris, wo er im Laboratorium Gay Lussacs arbeitete, und wurde 1824 Professor der Chemie in Gießen. Sein weltberühmtes Laboratorium, das er mit nur sehr geringen Mitteln und unter größten Schwierigkeiten gegründet hatte, wurde bald der Mittelpunkt für die chemische Forschung in Deutschland. Liebig wußte, daß die Wissenschaft Chemie nur dann mit Erfolg gelehrt werden kann, wenn mit der Theorie experimentelle, analytische und präparative Arbeiten verbunden werden. Unter Liebigs Leitung wurden Versuchsgärten angelegt. 1840 erschien seine Schrift „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Ägrikultur und Physiologie“, 1842 das Werk „Die Tierchemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“. 1852 siedelte Justus von Liebig nach München über und wurde 1860 Präsident der Bayrischen Akademie der Wissenschaften. Er starb 1873.

Durch zahlreiche Analysen veraschter Pflanzen stellte Liebig fest, daß jede Pflanze für den Aufbau ihres Organismus und für ein gutes Wachstum vor allem zehn chemische Elemente braucht, und zwar die sechs Nichtmetalle Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und die vier Metalle Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen.

Die Pflanze nimmt den Kohlenstoff in Form von Kohlendioxyd aus der Luft auf. Aus dem Kohlendioxyd und dem aus dem Boden aufgenommenen Wasser baut die Pflanze mit Hilfe des Chlorophylls, unter der Einwirkung des Sonnenlichts, die Kohlenhydrate (Zucker, Stärke) auf. Den Stickstoff braucht die Pflanze zum Aufbau der Eiweißkörper. Schwefel und Phosphor sind ebenfalls in den meisten Eiweißkörpern enthalten, jedoch in viel geringerer Menge als der Stickstoff. Das Magnesium ist ein wesentlicher Bestandteil des Chlorophylls. Die Elemente Kalium, Calcium und Eisen sind zwar nicht Bestandteile der in der Pflanze gebildeten organischen Verbindungen, ihre Gegenwart ist jedoch ebenso wie die vieler Spurenelemente für den Ablauf der chemischen Vorgänge in der Pflanze und damit für die Entwicklung des pflanzlichen Organismus unentbehrlich.

Mit Ausnahme des Kohlenstoffs, der als Kohlendioxyd aus der Luft aufgenommen wird, werden alle übrigen Grundstoffe von der Pflanze mit den Wurzeln in Form von löslichen Nährsalzen dem Boden entnommen.

Tabelle 11
Aufnehmbarkeit der Nährstoff-Formen für die Pflanzen

Nährstoff	Von den Pflanzen können aufgenommen werden	
	unmittelbar	erst nach entsprechender Umwandlung im Boden
Stickstoff	in Form der Ammoniumsalze und der Nitrate als NH_4^+ -Ion und NO_3^- -Ion	Amide (Kalkstickstoff), Harnstoff, Nitrite, Eiweiß und eiweißartige Stoffe
Phosphor	als Orthophosphorsäure in Form ihrer Salze	alle anderen Phosphorsäureformen
Kalium Calcium Magnesium	in Form der löslichen Salze	
Schwefel	in Form der Sulfate	Sulfite Sulfide
Eisen	in Form der Eisen-3-Salze	Eisen-2-Salze

Die Elemente Stickstoff, Phosphor, Kalium und Calcium werden zur Erhöhung der Ernteerträge dem Ackerboden in der Form des mineralischen Düngers zugeführt. Die Tab. 11 zeigt, welche Verbindungen als Düngemittel für bestimmte Pflanzen unmittelbar verwendbar und welche nicht unmittelbar verwendbar sind. Das nach dem Haber-Bosch-Verfahren gewonnene Ammoniak bildet den Ausgangsstoff für die Produktion der als Düngemittel geeigneten Nitrate und Ammoniumsalze.

2. Die Gewinnung von Salpetersäure aus Ammoniak. Wir haben in Versuch 94 beobachtet, daß Ammoniak in Luft oder reinem Sauerstoff verbrennt und dabei zu Stickstoff und Wasser oxydiert wird. Eine weitergehende Oxydation des Ammoniaks findet bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren statt.

Versuch 102a: Wir stellen ein Gemisch von Luft und Ammoniak her, indem wir einen Luftstrom durch ein mit Ammoniaklösung beschicktes Reagenzglas saugen, und leiten das Gemisch durch ein schwerschmelzbares Glasrohr über einen Bausch Platinasbest, der als Katalysator dient (Abb. 36). Der Platinasbest wird erhitzt, bis er hell aufglüht; er glüht dann auch ohne weitere Heizung von außen in dem Gasstrom weiter; es findet also eine exotherme Reaktion statt. Die Zusammensetzung des Ammoniak-Luft-Gemisches kann durch Heben oder Senken des Luftzuleitungsrohres in dem mit Ammoniakwasser beschickten Reagenzglas und durch die Schraubklemmen verändert werden. In dem Kolben sammelt sich braunes Stickstoffdioxyd an. Häufig entsteht ein weißbrauner Nebel; durch Regelung der Luftzufuhr wird braunes Stickstoffdioxyd gebildet. In dem Kolben setzen sich die Flüssigkeitstropfen ab, die den typischen Geruch und die Eigenschaften der Salpetersäure besitzen.

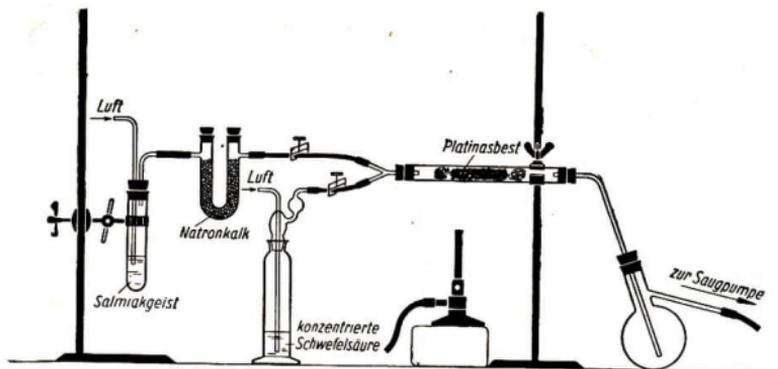


Abb. 36. Katalytische Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxyd (Ammoniakverbrennung).

Ein Gemisch von Ammoniak und Luft wird über erhitzten Platinasbest oder Eisen-3-oxyd-Asbest gesaugt. Das Ammoniak verbrennt an dem Katalysator zu Stickstoffmonoxyd (NO). Dieses verbindet sich mit dem Luftsauerstoff weiter zu braunem Stickstoffdioxyd (NO_2), das in dem Kolben zu sehen ist.

Versuch 102b: Der Versuch kann auch mit Eisen-3-oxyd als Katalysator ausgeführt werden. Man verwendet zweckmäßig eine 5 bis 10 cm lange Schicht von Eisenoxidasbest, der durch Verreiben von Eisen-3-oxyd mit Asbest hergestellt wird. Der Katalysator wird durch einen Brenner mit Schlitzaufsatz erhitzt.

Ammoniak wird bei Temperaturen zwischen 500 und 700° C durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Platin oder Eisen-3-oxyd katalytisch zu farblosem Stickstoffmonoxyd oxydiert, das sich mit weiterem überschüssigem Sauerstoff zu braunem Stickstoffdioxyd verbindet. Das Stickstoffdioxyd setzt sich mit Wasser zu Salpetersäure um [§ 14 (4)].

Die katalytische Oxydation von Ammoniak (Ammoniakverbrennung) wird industriell in großem Maßstab zur Gewinnung von Salpetersäure durchgeführt. Dabei wird ein Gemisch von Ammoniakgas und gereinigter Luft über erhitzte Drahtnetze aus Platin oder einer Platin-Rhodium-Legierung geleitet (Abb. 37 u. 38). Es werden Drähte vom Durchmesser 0,05 mm verwendet; die Maschen-dichte der Netze beträgt 3600 Maschen je Quadrat-zentimeter. Die Berührungszeit mit dem Katalysator ist sehr kurz. Sie beträgt nur etwa $\frac{1}{1000}$ Sekunde, damit ein Zerfall des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff und eine katalytische

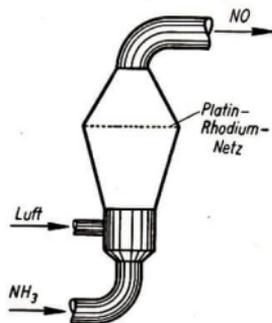


Abb. 37. Katalytische Oxydation von Ammoniak durch Luftsauerstoff am Platin-Rhodium-Kontakt.

Bei der industriellen Ammoniakverbrennung wird Ammoniakgas zusammen mit einem Luftstrom über erhitzte Drahtnetze aus einer Platin-Rhodium-Legierung geleitet. Das Ammoniak wird in sehr kurzer Zeit (etwa $\frac{1}{1000}$ s) zu Stickstoffmonoxyd oxydiert.

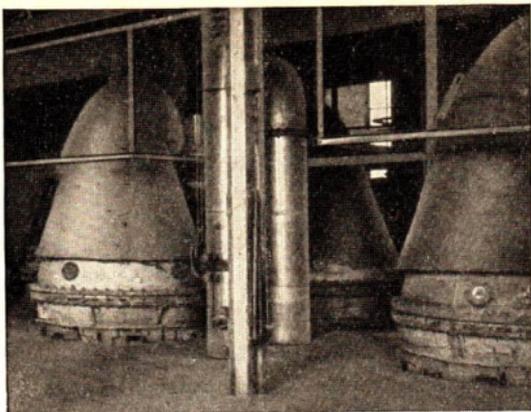


Abb. 38. *Ammoniak-Verbrennungsofen in einem unserer großen volkseigenen Betriebe.*

Zersetzung des Stickstoffmonoxyds in Stickstoff und Sauerstoff vermieden werden:



Die am Kontakt entstehenden heißen stickoxydhaltigen Gase werden unter Abhitzkessel geleitet, wodurch die bei der Oxydationsreaktion entwickelte Wärme ausgenutzt wird. Das Stickstoffmonoxyd wird nach weiterer Kühlung mit Luft-

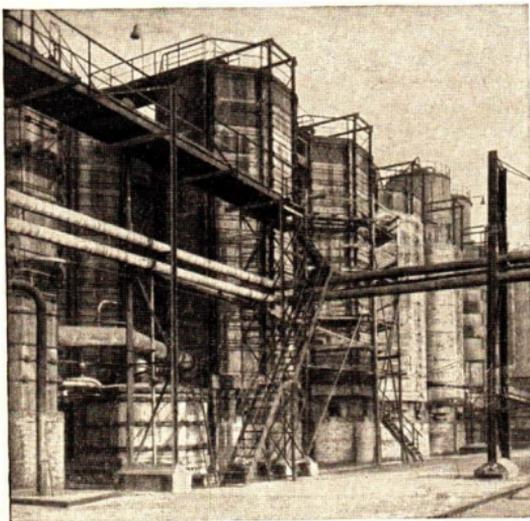
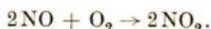


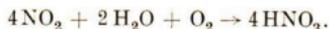
Abb. 39. *Rohsalpetersäure-Gewinnung.*

Die Abbildung zeigt die Absorptionstürme in einem großen volkseigenen Betrieb.

sauerstoff zu Stickstoffdioxyd oxydiert:



Das Stickstoffdioxyd wird bei Gegenwart von Luft in Rieseltürmen (Abb. 39) mit Wasser zu Salpetersäure umgesetzt:



Man erhält eine etwa 50%ige Salpetersäure. Die Ausbeute an Stickoxyden kann durch Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft erhöht werden. Für die Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyden kann auch Eisen-3-oxyd mit einem Zusatz von Wismut-3-oxyd als Katalysator verwendet werden.

Um die bei der Ammoniakverbrennung gewonnene Salpetersäure weiter (über 68,2%) zu konzentrieren, destilliert man sie unter vermindertem Druck zusammen mit konzentrierter Schwefelsäure, die der Salpetersäure das Wasser entzieht [§ 14; 2].

3. Die Verwendung der Salpetersäure. Konzentrierte Salpetersäure ist für unsere chemische Industrie von großer Bedeutung. Meist im Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure (*Mischsäure*) wird die Salpetersäure als *Nitriersäure* verwendet, die in der Farbstoffindustrie, zur Herstellung von Sprengstoffen (Dynamit, Nitrozellulose) und Kunststoffen (Kunstseide) gebraucht wird.

Die Salpetersäure mittlerer Konzentration, die bei der Ammoniakverbrennung entsteht, wird zum größten Teil unmittelbar weiter zu Düngesalzen verarbeitet.

Durch Neutralisation mit Natronlauge oder durch Umsetzung der Salpetersäure mit Soda (Na_2CO_3) wird Natriumnitrat hergestellt, das als Luft-

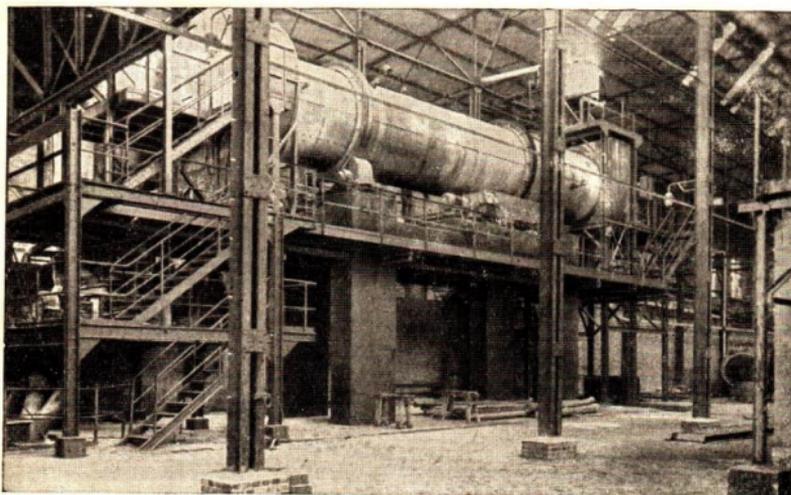


Abb. 40. Herstellung von technischem Ammonsalpeter
Die Abbildung zeigt einen Drehrohrofen.

natronsalpeter gestreut wird und dem natürlichen Natronsalpeter (*Chile-salpeter*) gleichwertig ist.

Gibt man Kaliumchlorid (KCl) in die heiße Lösung von Natriumnitrat, so setzt sich Natriumchlorid ab. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Kaliumnitrat in Kristallen aus (*Kalisalpeter* oder *Konversionssalpeter*). Auch der Kalisalpeter wird als Düngemittel verwendet.

Durch Auflösen von reinem Kalkstein (CaCO_3) in 40- bis 50 %iger Salpetersäure unter Zusatz von Branntkalk (CaO) erhält man den Kalksalpeter ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), der auch unter dem Namen „*Norgesalpeter*“ als Düngemittel gebraucht wird.

Ein Düngemittel von besonders hohem Stickstoffgehalt ist das Ammoniumnitrat (NH_4NO_3). Es wird durch Einleiten von Ammoniakgas in Salpetersäure bis zur Sättigung hergestellt. Der Ammoniumsalpeter (Abb. 40) wird wegen seiner starken Zerfließlichkeit stets mit anderen Düngemitteln vermischt. Kaliammonsalpeter ist ein Gemisch von Ammoniumnitrat und Kaliumchlorid, Kalkammonsalpeter ist ein Gemenge von Ammoniumnitrat und Kalk.

4. Die Gewinnung von Ammoniumsulfat. Das mengenmäßig am meisten verwendete Stickstoffdüngemittel ist das Ammoniumsulfat ($\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dieses Salz kann durch Einleiten von Ammoniak in etwa 80 %ige Schwefelsäure dargestellt werden. Da die Schwefelsäure für andere wichtige Produktionen benötigt wird, verwendet man als Ausgangsstoff für die Sulfatgruppe (SO_4 -Gruppe) das Calciumsulfat, das in großen Mengen als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (CaSO_4) in der Natur vorkommt.

Versuch 103: Wir schlämen 10 g Gipspulver in etwa 150 cm³ Wasser auf und setzen 45 cm³ 10%iges Ammoniakwasser hinzu. Durch die Mischung, die in einen schmalen, langen Standzylinder gefüllt wird, leiten wir einen kräftigen Strom Kohlendioxyd. Wir stellen fest, daß sich die

Lösung deutlich erwärmt. Nach einer Viertelstunde wird die Kohlendioxydzufuhr abgestellt und die Lösung anschließend filtriert.

Wir übergießen eine Probe des im Filter verbliebenen Rückstandes im Reagenzglas mit verdünnter Salzsäure. Der größte Teil des Rückstandes löst sich unter Kohlendioxydentwicklung (Calciumcarbonat).

Ein Teil des klaren Filtrats wird in einer Porzellanschale so weit eingedampft, bis sich beim Abkühlen ein weißes Salz abscheidet. Wir lösen eine Probe dieses Salzes im Reagenzglas in wenig Wasser, geben etwas verdünnte Salzsäure hinzu und prüfen mit Ba-

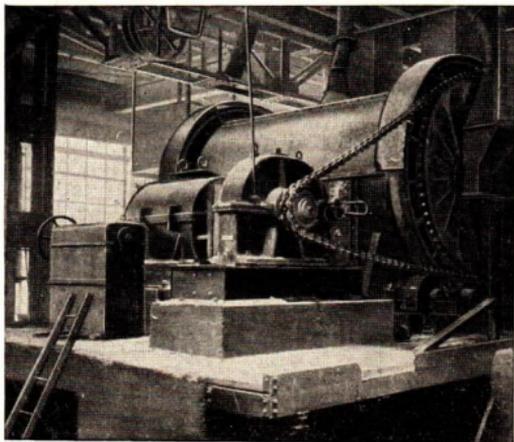


Abb. 41. Herstellung von Ammonsulfat. Die Abbildung zeigt eine Gipsmühle.

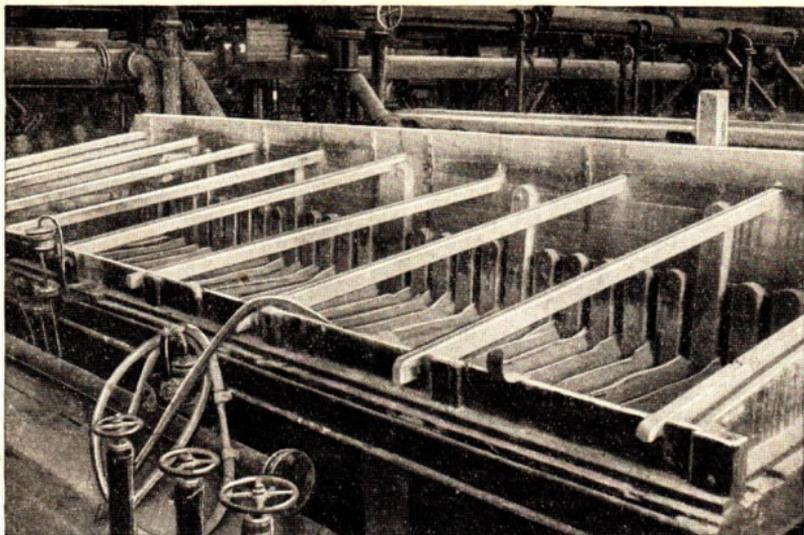


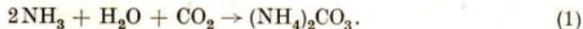
Abb. 42. Herstellung von Ammonsulfat.

Die Abbildung zeigt die Tauchfilter, in denen der Kalkschlamm abgetrennt wird.

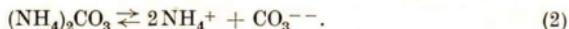
riumechloridlösung. Es entsteht ein weißer, unlöslicher Niederschlag von Bariumsulfat.

Eine andere Probe des Salzes wird im Reagenzglas mit etwas konzentrierter Natronlauge übergossen und schwach erwärmt. Es entweicht Ammoniak, das am Geruch und mit Salzsäure an der Bildung von Salmiakrauch erkannt wird. Das aus dem Filtrat abgeschiedene Salz ist Ammoniumsulfat.

Der Versuch zeigt: Eine Aufschlammung von Gips setzt sich mit Ammoniak und Kohlendioxyd zu Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat um. Dabei wird aus Ammoniak, Wasser und Kohlendioxyd zunächst Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, gebildet:



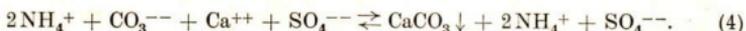
Ammoniumcarbonat ist in der Lösung in Ammoniumionen und Carbonationen dissoziiert:



Calciumsulfat ist wenig in Wasser löslich, das gelöste Salz ist praktisch vollständig in Calciumionen und Sulfationen gespalten:



Die Calciumionen setzen sich mit den Carbonationen zu sehr schwer löslichem Calciumcarbonat um, das aus der Lösung ausfällt:



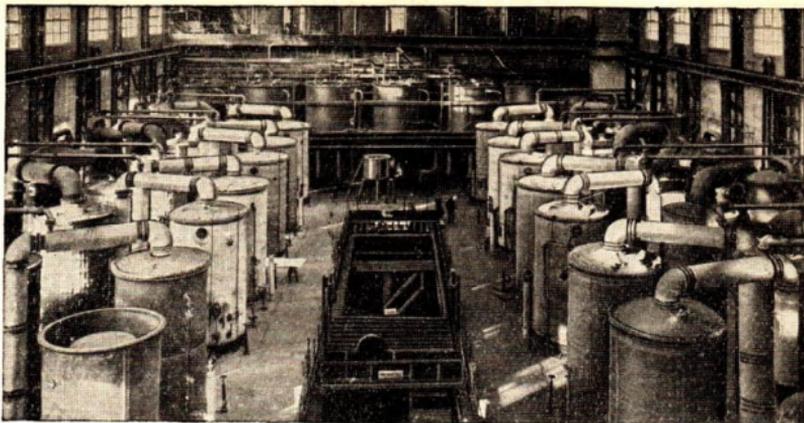


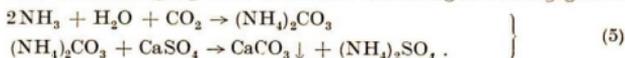
Abb. 43. Herstellung von Ammonsulfat.

Die Abbildung zeigt die Vakuumeindampferlei.

Das Gleichgewicht (3) wird dadurch dauernd gestört. Die von den Carbonationen abgefangenen Calciumionen werden ständig nachgebildet, indem sich weiteres Calciumsulfat auflöst. Die Reaktion (4) verläuft dadurch vollständig nach rechts und führt zur Bildung von Ammoniumsulfat.

Die Umsetzung von Gips und Ammoniumcarbonat zu Ammoniumsulfat wird industriell in großem Umfange ausgeführt (*Gips-Ammoniumsulfat-Verfahren*).

Staubförmig gemahlener Gips (Anhydrit) (Abb. 41) wird mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat zu einem Brei angerührt und in Umsatzbehältern zur Reaktion gebracht. Die Ammoniumcarbonatlösung wird aus dem Kohlendioxyd hergestellt, das bei der Reinigung des konvertierten Synthesegases in großen Mengen anfällt [§ 16 (5c)]. Der Gesamtvorgang wird durch die Gleichungen wiedergegeben:



Nach Beendigung der Reaktion, die einige Stunden dauert, wird der Kalkschlamm durch Tauchfilter (Abb. 42) abgetrennt und die Ammoniumsulfatlösung im Vakuum eingedampft (Abb. 43). Das ausgeschiedene Salz wird durch Zentrifugieren abgeschleudert und in Drehrohröfen getrocknet.

5. Die Bedeutung der Düngemittelproduktion. Das Ziel unserer Landwirtschaft besteht darin, bei allen Kulturen die Hektarerträge zu erhöhen. Zu diesem Zweck ist es unter anderem auch notwendig, unsere Landwirtschaft in steigendem Maße mit Mineraldünger zu versorgen. Unsere chemische Großindustrie hat die Aufgabe, die Rohstoffe für die industrielle Erzeugung von Mineraldünger zu beschaffen. Dazu werden nicht nur die vorhandenen großen industriellen Anlagen ausgebaut, sondern es werden auch neue Werke errichtet. Dadurch wird die Produktion von Düngemitteln stark ansteigen.

Welche gewaltige Bedeutung die Düngemittelproduktion für die Landwirtschaft hat, zeigt die Entwicklung in der Sowjetunion. Große chemische Werke versorgen die sozialistische Landwirtschaft mit Düngemitteln. Diese Produktion

wird noch stärker anwachsen. Auf dem XIX. Parteitag der Kommunistischen Partei der Sowjetunion wurde die Erhöhung der Produktion von Mineraldünger um 88 % gegenüber 1950 beschlossen. Durch diese gesteigerte Produktion wird der sowjetische Ackerbau immer qualifizierter, immer ergiebiger und liefert ständig größere Warenmengen. Im Laufe des Planjahr fünfundsiebenzig werden hierdurch und durch andere Maßnahmen der Agrotechnik die Bruttoernten an Getreide um 40 bis 50 %, die der Sonnenblumen um 50 bis 60 % und die an Zuckerrüben um 65 bis 70 % erhöht.

§ 18. Phosphor

1. Vorkommen des Phosphors. Außer Stickstoff, Kalium und Calcium benötigen unsere Kulturpflanzen zu ihrem Aufbau und zu ihrer Entwicklung Phosphorverbindungen, die ebenso wie die Stickstoffverbindungen dem Boden entnommen werden. Deshalb werden die Phosphorverbindungen ebenfalls als mineralischer Dünger dem Boden zugeführt.

Aus unseren bisherigen Beobachtungen kennen wir den Phosphor als ein Element, das sich unter großer Wärmeentwicklung mit dem Sauerstoff verbindet. Phosphor kommt daher in der Natur nicht in elementarem Zustand, sondern nur in Form von sauerstoffhaltigen Verbindungen vor.

Die wichtigsten Phosphormineralien sind der Phosphorit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, und der Apatit, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}; \text{F})_2$ (Abb. 44). Beide Mineralien enthalten als Hauptbestandteil das Calciumphosphat, ein Salz der Phosphorsäure H_3PO_4 . Große Phosphatlager finden sich in der Sowjetunion auf der Kola-Halbinsel am Weißen Meer, in Nordafrika (Marokko, Tunis, Algier) und in Nordamerika (Florida). Auch manche Eisenerze, vor allem die lothringische *Minette* und die schwedischen Eisenerze (*Magnetite*) enthalten Phosphate, die bei der Eisen- und Stahlgewinnung als wertvolles Nebenprodukt (*Thomasschlacke*) anfallen.

Für den pflanzlichen und tierischen Organismus ist die Phosphorsäure ein lebenswichtiger Aufbaustoff. Pflanzliches und tierisches Eiweiß enthalten organisch gebundenen Phosphor. Die Pflanzen nehmen das Element in Form von Phosphorsäure aus dem Boden auf und reichern es vor allem in den Samen an. Mit der pflanzlichen Nahrung gelangt die Phosphorsäure in den Tierkörper, wo sie besonders in den Knochen abgelagert wird. In den Zellkernen, im Blut, im Eidotter, in den Muskelfasern und in der Nerven- und Gehirnschicht sind phosphorhaltige organische Verbindungen vorhanden. Der Tierkörper scheidet die Phosphorsäure mit dem Stoffwechsel wieder aus; sie muß deshalb durch die Nahrung ständig wieder ergänzt werden.

2. Die Eigenschaften des elementaren Phosphors. Von dem elementaren Phosphor sind uns zwei Formen oder Modifikationen [9; § 19] bekannt, der sehr leicht entzündliche und sehr giftige weiße Phosphor, der meist in Stangenform geliefert



Abb. 44. Apatit.

(Das Original befindet sich im Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden.)

wird und stets unter Wasser in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden muß, und der weniger gefährliche rote Phosphor. Wir untersuchen die wichtigsten Eigenschaften der beiden Modifikationen des Phosphors.

Alle Versuche mit Phosphor sind mit der größten Vorsicht auszuführen. Der weiße Phosphor ist sehr feuergefährlich und äußerst giftig. Er verursacht sehr schwer heilende Brandwunden. Diese müssen, im Gegensatz zu anderen Brandwunden, zunächst gründlich mit Wasser und danach mit verdünnter Chlorkalklösung ausgewaschen werden. Während der Versuche mit Phosphor müssen verdünnte Chlorkalk- oder auch verdünnte Kupfersulfatlösung griffbereit stehen. Phosphordämpfe rufen gefährliche Erkrankungen (Phosphornekrosen), vor allem am Unterkiefer, hervor. Auch das Absperrwasser, unter dem der weiße Phosphor aufbewahrt wird, ist sehr giftig.

Versuch 104a: Wir nehmen mit der Tiegelzange eine Phosphorstange aus der Vorratsflasche und trocknen sie mit Filterpapier, ohne daß hierbei die Finger mit dem Phosphor in Berührung kommen. Von dem weißen Phosphor steigt an der Luft farbloser, dünner Rauch auf.

Versuch 104b: Wir beobachten die Phosphorstange im verdunkelten Zimmer. Die Oberfläche des weißen Phosphors leuchtet grünlich.

Bereits bei Zimmertemperatur wird der Phosphor an der Luft langsam oxidiert. Die dabei frei werdende Energie ist außer als Wärme auch als Licht zu beobachten. Das Leuchten des weißen Phosphors beruht auf einer langsamen Oxydation an der Oberfläche des Phosphors.

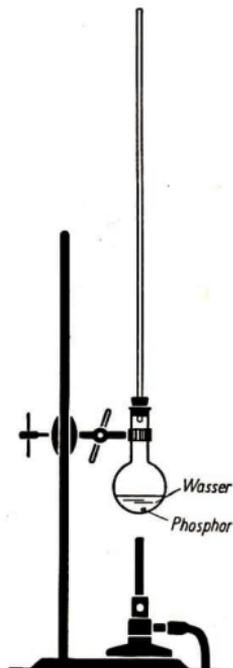
Wir beobachten das Verhalten des unter Luftabschluß, das heißt unter Wasser befindlichen weißen Phosphors bei erhöhter Temperatur.

Versuch 105: Ein erbsengroßes Stück weißer Phosphor wird in einen kleinen Rundkolben (etwa 100 cm³) mit 50 cm³ Wasser gelegt. Durch den Verschlußstopfen des Kolbens ist ein ungefähr 80 cm langes und mindestens 1 cm weites Glasrohr lotrecht geführt (Abb. 45). Das Wasser wird langsam erhitzt. Der Phosphor schmilzt in dem warmen Wasser (Schmelzpunkt 44,1°C).

Wenn das Wasser zu sieden beginnt, beobachten wir weiter im verdunkelten Zimmer. In dem Glasrohr entsteht ein grüner Lichtfleck, der sich langsam nach oben bewegt. Schließlich züngelt aus dem Rohr eine fahlgrüne leuchtende Flamme in die Luft. Bei heller Beleuchtung ist nur der aus dem Rohr ausströmende und sich teilweise kondensierende Wasserdampf zu sehen.

Abb. 45. Oxydation von Phosphordampf durch Luftsauerstoff.

Das Wasser des Kolbens, in dem ein kleines Stück weißer Phosphor liegt, wird im verdunkelten Raum zum Sieden erhitzt. Dabei verdampfen gleichzeitig mit dem Wasser Spuren von Phosphor. Der entweichende Wasserdampf wird zunächst im Steigrohr kondensiert. Dort wird infolge der Oxydation des mitgerissenen Phosphordampfes durch den Luftsauerstoff eine grüne Leuchterscheinung sichtbar, die mit fortschreitender Dampftwicklung im Rohr emporsteigt und schließlich eine grüne Flamme am Rohrende bildet. Wird der Brenner abgestellt, so wandert der grüne Lichtfleck rohrabwärts in den Kolben.



Weißer Phosphor schmilzt bereits bei $44,1^{\circ}\text{C}$; sein Siedepunkt liegt bei 280°C . Der Phosphor verdampft jedoch schon merklich bei der Siedetemperatur des Wassers. Bringt man daher weißen Phosphor in siedendes Wasser, so wird von dem Wasserdampf gleichzeitig Phosphordampf mitgeführt. Bei der Kondensation des Wasserdampfes kommt der Phosphor mit der Luft in Berührung und wird oxydiert. Mit der Oxydation ist das grüne Leuchten verbunden.

Dieser Vorgang dient zum Nachweis geringer Mengen des weißen Phosphors.

Versuch 106: Wir werfen ein kleines Stück trockenen, weißen Phosphor in ein trockenes Reagenzglas, das sofort mit einem Wattebausch verschlossen wird, und erhitzen den Boden des Glases mit kleiner Flamme. Der Phosphor schmilzt, flammt dann kurz auf, erlischt aber bald wieder, da der Sauerstoff in dem Glas schnell verbraucht wird. Bei weiterem Erhitzen verdampft der Phosphor. Der Dampf verdichtet sich an der Glaswand zu flüssigem, gelbem Phosphor. Der nichtverdampfte Phosphor und ein Teil des an der Wand abgesetzten Phosphors sind rot gefärbt.

Beim Erhitzen unter Sauerstoffabschluß auf 250 bis 300°C wird der weiße Phosphor in roten Phosphor umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt bereits sehr langsam bei Zimmertemperatur unter dem Einfluß des Lichts. Auch die meist gelbliche Färbung des reinen, weißen Phosphors ist auf die Einwirkung des Lichts zurückzuführen. Der rote Phosphor ist bei allen Bedingungen die beständige Form, der weiße Phosphor die unbeständige Form des Elements.

Versuch 107: Wir legen auf das eine Ende eines etwa 20 cm langen Blechstreifens ein kleines Stück weißen Phosphor, auf das andere Ende etwas roten Phosphor und erhitzen die Mitte des Bleches mit kleiner Flamme. Der weiße Phosphor entzündet sich sehr bald, der rote dagegen erst nach längerer Zeit.

Weißer Phosphor entzündet sich an der Luft bereits bei etwa 50°C , während die Entzündungstemperatur des roten Phosphors bei 400°C liegt.

Versuch 108: Wir schütteln in einem Reagenzglas ein kleines Stück weißen Phosphor und in einem anderen die gleiche Menge roten Phosphor mit je 2 bis 3 cm^3 Schwefelkohlenstoff. (Vorsicht! Keine offene Flamme, da der Schwefelkohlenstoff mit der Luft ein explosives Gemisch bildet!) Der weiße Phosphor löst sich schnell, der rote Phosphor bleibt unverändert.

Weißer Phosphor ist in Wasser nur in geringen Spuren löslich; er löst sich dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff. Der rote Phosphor ist in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Versuch 109: Wir übergießen einen Bausch Holzwole oder zerknülltes Filterpapier auf einer Blech- oder Steinunterlage mit der in Versuch 108 hergestellten Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff. Die Stoffe entzünden sich nach kurzer Zeit von selbst und verbrennen.

Der Phosphor scheidet sich aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in sehr feiner Verteilung ab. Die Oxydation, die das Leuchten des weißen Phosphors bewirkt, findet dadurch an einer großen Oberfläche statt. Die dabei frei werdende Wärme leitet die Entzündung des Phosphors ein. Roter, pulverförmiger Phosphor entzündet sich trotz feiner Verteilung nicht von selbst an der Luft. Diese Beobachtung zeigt, daß der weiße Phosphor die reaktionsfähigere und energiereichere Form des Elements darstellt.

Die verschiedenen Eigenschaften der beiden Modifikationen des elementaren Phosphors sind in Tab. 12 (S. 108) noch einmal nebeneinander aufgeführt.

Tabelle 12
Weißer und roter Phosphor

Modifikation	Dichte g/cm ³	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Entzündungstemperatur	Löslichkeit		Giftigkeit
					in Wasser	in Schwefelkohlenstoff	
Weißer Phosphor	1,82	44,1°C	280°C	50°C	nur spurenweise löslich	gut löslich	sehr giftig
Roter Phosphor	2,2	590°C (43 at)	sublimiert	400°C	nicht löslich	nicht löslich	nicht giftig

3. Die Darstellung und Verwendung des elementaren Phosphors.

Versuch 110: 3 g feingepulverte und getrocknete Knochenasche werden mit 0,6 g trockenem Magnesiumpulver in einer Reibschale sorgfältig vermischt. Das Gemenge wird in ein trockenes, schräg eingespanntes, schwerschmelzbares Reagenzglas gefüllt, das mit einem Wattebausch verschlossen wird. Wir erhitzen das Gemisch mit der Gasflamme, bis es aufglüht und damit den Eintritt einer Reaktion anzeigt. Nach dem Abkühlen entfernen wir den Wattestopfen im verdunkelten Zimmer, so daß Luft in das Glas eindringen kann. Die Wandung des Glases leuchtet auf. Die Leuchterscheinung wird kräftiger, wenn man die Innenwand des Glases mit einem Eisendraht kratzt. Der feste Glührückstand wird im verschlossenen Reagenzglas für einen weiteren Versuch aufbewahrt.

Der Versuch zeigt: Das in der Knochenasche enthaltene Calciumphosphat wird bei hoher Temperatur vom Magnesium reduziert. Dabei entsteht elementarer, dampfförmiger Phosphor, der sich an der Wand des Reaktionsgefäßes als weißer Phosphor niederschlägt und bei Luftzutritt an der Leuchterscheinung erkannt werden kann.

Calciumphosphat wird bei hoher Temperatur auch von Kohlenstoff zu elementarem Phosphor reduziert. Diese Umsetzung wird zur industriellen Gewinnung von Phosphor aus natürlich vorkommenden Phosphaten verwendet.

Der elementare weiße Phosphor dient als Ausgangsstoff zur Gewinnung einiger Phosphorverbindungen, die in der organisch-chemischen Industrie gebraucht werden. Die Metallindustrie verarbeitet weißen Phosphor zu Phosphorlegierungen, vor allem zu Phosphorbronze. Die Hauptmenge des weißen Phosphors wird durch Erhitzen unter Luftabschluß in roten Phosphor umgewandelt, der vor allem zur Herstellung der Reibflächen von Zündholzschächten und in geringem Umfang ebenfalls für metallurgische Zwecke verwendet wird.

Zündhölzer: Die ersten Zündhölzer, die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts hergestellt wurden, enthielten in der Zündmasse weißen Phosphor, meist im Gemisch mit Salpeter als Sauerstoffspender und brennbaren Bindemitteln. Diese Zündhölzer waren sehr giftig. Seit dem Beginn dieses Jahrhunderts werden die sogenannten Sicherheitshölzer hergestellt, die nicht giftig sind. Ihre Zündmasse besteht aus Kaliumchlorat (Sauerstoffträger), Antimontrisulfid (brennbare Masse) und Bindemitteln. Nur die Reibfläche, nicht der Kopf des Zündholzes, enthält roten Phosphor, Glaspulver und ein Bindemittel. Beim Anstreichen wird etwas Phosphor losgerissen, der mit dem Sauerstoff des Kaliumchlorats verbrennt. Als Holz ist saugfähiges und harzarmes Pappelholz besonders geeignet.

Es wird mit Paraffin getränkt und erhält eine Imprägnierung mit Natrium- oder Ammoniumphosphat, die das Nachglühen des erlöschten Holzes verhindert.

4. Phosphide; Phosphorwasserstoff.

Versuch 111: Wir übergießen den festen Glührückstand, der bei der Reduktion des Calciumphosphats im Versuch 110 entstanden ist, in einem Becherglas unter dem Abzug mit wenig Wasser. Es entweicht ein farbloses Gas, das sich teilweise an der Luft von selbst entzündet und zu weißem Rauch verbrennt.

Bei der Reduktion von Calciumphosphat durch Magnesium entstehen neben elementarem Phosphor noch Verbindungen der Metalle Calcium und Magnesium mit Phosphor, nämlich das Calciumphosphid Ca_3P_2 und das Magnesiumphosphid Mg_3P_2 . Beide Metallphosphide reagieren mit Wasser:



Dabei entsteht neben den Oxyden beziehungsweise Hydroxyden der Metalle gasförmiger Phosphorwasserstoff von der Zusammensetzung PH_3 , der Phosphin genannt wird. Die Zusammensetzung der Phosphide und die Bildung von Phosphin (PH_3) entspricht der Zusammensetzung der Nitride und der Bildung von Ammoniak bei der Umsetzung mit Wasser. Phosphin ist ein sehr giftiges, unangenehm riechendes Gas; es ist im Gegensatz zu Ammoniak leicht entzündlich, sehr wenig in Wasser löslich und besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften.

§ 19. Die Phosphorsäure und ihre Salze; Phosphordüngemittel

1. Phosphorperoxyd und Phosphorsäure. Wir untersuchen die Verbrennungsprodukte des weißen und des roten Phosphors.

Versuch 112a: Auf einen kleinen Tigeldeckel aus Porzellan, der auf einer sauberen, trockenen Glasplatte auf kurzen Glasstäben liegt, legen wir ein erbsengroßes Stück weißen Phosphor, das mit Filterpapier abgetrocknet worden ist. Das Ganze steht unter einem großen Becherglas (1 bis 2 Liter). Der Rand des Glases liegt an einer Stelle auf einer dünnen, gebogenen Glasröhre, durch die Sauerstoff unter das Glas geleitet wird (Abb. 46). Der Phosphor wird durch Berührung mit einem heißen Draht entzündet. Zu diesem Zweck wird das Becherglas kurz zur Seite gekippt und dann wieder auf die Glasplatte zurückgestellt. Der Phosphor verbrennt in der mit Sauerstoff angereicherten Luft zu einem dichten, weißen Rauch, der sich zum größten Teil auf der Glasplatte als weiße Schicht absetzt.

Versuch 112b: Wir führen den gleichen Versuch mit rotem Phosphor aus. Es entsteht das gleiche Verbrennungsprodukt.

Versuch 112c: Wir schaben sofort nach Beendigung der Verbrennung einen Teil des weißen Verbrennungsproduktes von der Glasplatte und bringen es in eine gut ausgetrocknete Pulverflasche mit Schliffstopfen.

Versuch 112d: Der auf der Platte zurückgebliebene Rest zerfließt bald durch Wasseraufnahme aus der Luft.

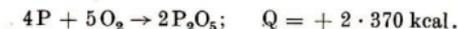
Weißer und roter Phosphor verbrennen bei einem Luft- oder Sauerstoffüberschuß unter



Abb. 46. Verbrennen von Phosphor in sauerstoffreicher Luft.

Weißer und roter Phosphor verbrennen bei Sauerstoffüberschuß zu Phosphorperoxyd, das sich als weißes, schneeartiges Pulver an den Wänden des Verbrennungsraumes absetzt. Phosphorperoxyd ist stark hygroskopisch und zerfließt sehr schnell an der Luft infolge Wasseraufnahme.

großer Wärmeentwicklung zu dem gleichen Oxyd von der Zusammensetzung P_2O_5 , das Phosphorpentoxyd genannt wird:



Phosphorpentoxyd ist ein weißes, schneeartiges Pulver, das sofort Wasser anzieht und bindet. Es wird in der chemischen Praxis als sehr wirksames Trocken- und Wasserentziehungsmittel verwendet. Es nimmt nicht nur die geringsten Spuren Wasserdampf auf, sondern vermag auch anderen Stoffen das in ihnen chemisch gebundene Wasser zu entziehen oder aus ihnen Wasser abzuspalten.

Versuch 113a: Wir werfen eine kleine Menge des im letzten Versuch dargestellten Phosphorpentoxyds in zwei kleine Bechergläser (100 cm³), die zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt sind. Das Phosphorpentoxyd löst sich unter Zischen und Erwärmung auf. Die Lösung reagiert sauer. (Phosphorsäure.)

Versuch 113b: Eine andere Probe der frischen Lösung wird durch Zugabe von wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert, das unter Kohlendioxydentwicklung von der Säure gelöst wird. Wir setzen Silbernitratlösung hinzu. Es entsteht ein weißer Niederschlag.

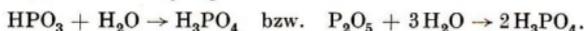
Versuch 113c: Wir erhitzen die Lösung des zweiten Glases einige Minuten zum Sieden. Nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat entsteht bei Zugabe von Silbernitratlösung ein gelber Niederschlag.

Versuch 113d: Wir prüfen die nichterhitzte Lösung nach längerem Stehen mit Silbernitratlösung. Es fällt ein gelber Niederschlag aus.

Phosphorpentoxyd löst sich unter Aufzischen und Wärmeentwicklung in Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Dabei bildet sich zunächst eine Säure der Zusammensetzung HPO_3 , die Metaphosphorsäure genannt wird:



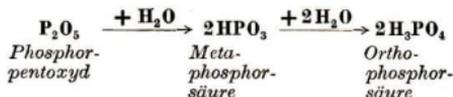
Die Metaphosphorsäure geht durch weitere Bindung von Wasser in die Orthophosphorsäure H_3PO_4 über:



Aus den Lösungen der Salze der Metaphosphorsäure entsteht bei Zugabe von Silbernitratlösung ein weißer Niederschlag von Silbermetaphosphat $AgPO_3$; aus den Salzlösungen der Orthophosphorsäure fällt bei Zugabe von Silbernitrat gelbes Silberphosphat Ag_3PO_4 aus.

Zusammenfassung:

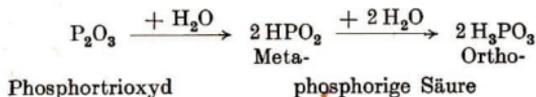
Weißer und roter Phosphor verbrennen bei genügender Sauerstoffzufuhr unter großer Wärmeentwicklung zu weißem, stark hygroskopischem Phosphorpentoxyd. Phosphorpentoxyd verbindet sich energisch mit Wasser über Metaphosphorsäure zu der beständigen Orthophosphorsäure.



Das Phosphorpentoxyd ist das Anhydrid der Orthophosphorsäure.

Bei ungenügender Sauerstoffzufuhr und niedriger Temperatur verbrennt der Phosphor zu dem sauerstoffärmeren Phosphortrioxyd P_2O_3 . Phosphortrioxyd

ist das Anhydrid der phosphorigen Säure, die in einer Metaform (HPO_2) und in einer Orthoform (H_3PO_3) bekannt ist.

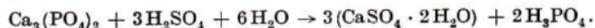


Zwischen den Formeln der Sauerstoffverbindungen des Phosphors und des Stickstoffs bestehen auffällige Übereinstimmungen. Die Oxyde des Phosphors P_2O_3 und P_2O_5 entsprechen den Oxyden des Stickstoffs N_2O_3 und N_2O_5 . Die Sauerstoffsäuren des Stickstoffs HNO_2 (salpetrige Säure) und HNO_3 (Salpetersäure) entsprechen der Metaform der phosphorigen Säure (HPO_2) und der Phosphorsäure (H_3PO_3).

2. Die industrielle Gewinnung der Phosphorsäure. Die wichtigste Säure des Phosphors ist die Orthophosphorsäure, die auch Phosphorsäure genannt wird. Als Ausgangsstoffe für die industrielle Gewinnung dieser Säure werden die natürlich vorkommenden Phosphate, Phosphorit und Apatit, verwendet. Zur Herstellung der Phosphorsäure sind zwei Verfahren im Gebrauch, die als das Naßverfahren und das Trockenverfahren oder auch als nasser und trockener Aufschluß bezeichnet werden.

Im Naßverfahren wird die Phosphorsäure aus hochprozentigen Phosphaten durch Schwefelsäure freigemacht.

Das feinermahlene Rohphosphat wird im Gegenstrom mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei freie Phosphorsäure und Calciumsulfat (Gips) entstehen:

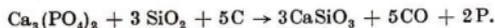


Der wenig lösliche Gips wird durch Filter abgetrennt und mit Ammoniak und Kohlendioxyd weiter zu Ammonsulfat verarbeitet (§ 17; (4)).

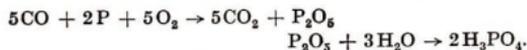
Die Phosphorsäure hat einen Gehalt von 20 bis 25% P_2O_5 ; sie ist nicht rein und enthält noch Calcium- und Sulfationen. Sie kann in Bleikesseln mit Dampf auf 50% konzentriert werden. Die nach dem Naßverfahren hergestellte Phosphorsäure wird meist zu Mineraldüngemitteln (Ammonium- und Alkaliphosphaten) verarbeitet.

Im Trockenverfahren stellt man aus den Phosphatmineralien zunächst elementaren Phosphor her. Dieser wird sofort zu Phosphorpentoxyd verbrannt, das mit Wasser zu Phosphorsäure verbunden wird.

Die Rohphosphate werden mit Koks und Sand im elektrischen Ofen zusammenschmolzen. Dabei wird das Phosphat zu elementarem Phosphor reduziert (§ 18; (3)):



Das aus dem Ofen abströmende Gasgemisch, das aus Phosphordampf und Kohlenmonoxyd besteht, wird mit einem Luftüberschuß zu Phosphorpentoxyd und Kohlendioxyd verbrannt. Das Phosphorpentoxyd wird in 50%iger Phosphorsäure gelöst oder durch feinerstäubtes Wasser in Phosphorsäure übergeführt.



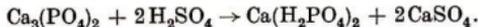
Man erhält eine 85- bis 90%ige Phosphorsäure von bedeutend höherem Reinheitsgrad als beim Naßverfahren. Sie dient zur Herstellung von technischen Phosphaten und ebenfalls zur Fabrikation von Düngemitteln.

3. Die Salze der Phosphorsäure. Da die Phosphorsäure H_3PO_4 in ihrem Molekül drei Wasserstoffatome enthält, bildet sie drei Reihen von Salzen; die Bezeichnungsweise ist aus den folgenden Beispielen ersichtlich:

Beispiel:

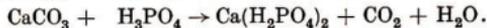
NaH_2PO_4 Natriumdihydrogenphosphat (primäres Natriumphosphat) (wasserlöslich)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Calciumdihydrogenphosphat (primäres Calciumphosphat) (wasserlöslich)
Na_2HPO_4 Dinatriumphydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat) (wasserlöslich)	CaHPO_4 Calciumhydrogenphosphat (sekundäres Calciumphosphat) (in Wasser sehr wenig löslich; löslich in schwachen Säuren)
Na_3PO_4 Trinatriumphosphat (tertiäres Natriumphosphat) (wasserlöslich)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Tricalciumphosphat (Calciumphosphat) (tertiäres Calciumphosphat) (nur in starken Säuren löslich)

4. Phosphordüngemittel. Die ersten Phosphordüngemittel entstanden auf Grund der Arbeiten Liebig's. Er führte das im Apatit oder Phosphorit vorkommende unlösliche Tricalciumphosphat durch Einwirkung von Schwefelsäure in das wasserlösliche Calciumdihydrogenphosphat über:



Durch diesen „Aufschluß“ des Apatits entsteht ein Gemisch von Calciumdihydrogenphosphat und Calciumsulfat. Es wird als Superphosphat bezeichnet und stellt wegen seines Gehaltes an wasserlöslichem Phosphat ein geeignetes Düngesalz für schnellwachsende Pflanzen dar, die einen großen Bedarf an leicht aufnehmbarer Phosphorsäure haben.

Der Aufschluß der unlöslichen Phosphate kann statt mit Schwefelsäure auch mit anderen Säuren erreicht werden. Für phosphorsäurearme und carbonatreiche Phosphate ist hochprozentige Phosphorsäure geeignet. Durch Behandlung mit Phosphorsäure werden sowohl das Tricalciumphosphat als auch das im Mineral enthaltene Calciumcarbonat in lösliches Calciumdihydrogenphosphat übergeführt:



Das Endprodukt besteht im wesentlichen aus Calciumdihydrogenphosphat ohne den Gipsgehalt des Superphosphats; es wird deshalb als Doppelsuperphosphat bezeichnet.

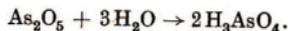
Verwendet man zum Aufschluß der natürlichen Phosphate die Salpetersäure, so erhält man Gemische von Calciumdihydrogenphosphat und Calciumnitrat, die Nitrophosphate genannt werden.

Nach einem anderen Verfahren wird Ammoniak in Phosphorsäurelösungen eingeleitet. Dadurch entsteht das sekundäre Ammoniumphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, *Diammoniumphosphat*), das zur Herstellung von Mischdüngern verwendet wird. Der bekannteste Mischdünger enthält 40 Teile Diammoniumphosphat und 60 Teile Ammonsulfat. Große Bedeutung haben die sogenannten Volldünger, die Stickstoff-, Phosphor- und Kalisalze in einem bestimmten Verhältnis enthalten. Hierher gehören der *Nitrophoska-Volldünger*, der aus Ammoniumnitrat, Kaliumsulfat und Diammoniumphosphat zusammengestellt wird, und der *Hakaphos*, ein Gemisch von Harnstoff, Kaliumnitrat und Diammoniumphosphat.

Neben den verschiedenen Aufschlußverfahren mit Säuren wurde im ersten Drittel dieses Jahrhunderts eine andere Methode entwickelt, nach der die in den Phosphatmineralien enthaltene Phosphorsäure in eine für die Pflanzen verwertbare Form übergeführt wird. Man hatte erkannt, daß das wasserlösliche Calciumdihydrogenphosphat im Ackerboden in eine wasserunlösliche Form umgewandelt wird; diese wird aber von den organischen Säuren, welche die Wurzelfasern der Pflanzen ausscheiden, zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wird von den Pflanzen aufgenommen. Da diese von den Pflanzen verwertbare Form des Phosphats in 2%iger Citronensäure löslich ist, wird sie als die citratlösliche Form bezeichnet. Es ist also nur nötig, die Mineralphosphate bis zur citratlöslichen Form aufzuschließen. Hierzu werden die Rohphosphate im Gemisch mit Soda, Kalk und Alkalisilikaten in Drehrohröfen bei 1000 bis 1200° C zum Sintern erhitzt. Auf diese Weise können auch Rohphosphate mit niedrigem Phosphorsäuregehalt verarbeitet werden. Der im Drehrohröfen entstandene „*Klinker*“ wird nach dem Abkühlen fein zermahlen. Man bezeichnet die so hergestellten Produkte als Glühphosphate oder Thermophosphate.

In den letzten Jahren gelang es, Rohphosphate mit Abfallsalzen der Kaliindustrie, zum Beispiel mit dem Magnesiumchlorid, bei Temperaturen unter 1000° C aufzuschließen und dann weiter zu Thermophosphaten zu verarbeiten. Dadurch wurde die Herstellung dieses wichtigen Mineraldüngemittels in unserer Deutschen Demokratischen Republik erheblich gesteigert. Der volkswirtschaftliche Vorteil dieser modernen Methode besteht darin, daß die für die Herstellung von Superphosphat notwendige Schwefelsäure für andere wichtige chemisch-technische Verfahren verwendet werden kann. Das neue Verfahren bedeutet, daß je Tonne Phosphorsäure zwei Tonnen Schwefelkies eingespart werden können, die für die Gewinnung der Schwefelsäure notwendig sind. Gleichzeitig werden je Tonne Phosphorsäure 2,8 Tonnen Kaliumsulfat oder 2,3 Tonnen Natriumsulfat für die Verwendung in der Landwirtschaft, in der Industrie oder für den Export frei. Das Verfahren liefert Magnesiumphosphate mit 19 bis 22 % Phosphorsäure. Das neue Düngemittel entsteht als körnige, granuliert Masse und wird in dieser Form auf den Acker gestreut. Die Düngewirkung ist gegenüber den pulverförmigen Düngemitteln verbessert. Der körnige Magnesiumphosphatdünger ist besonders günstig für Böden mit Magnesiummangel, wie er häufig bei saurer Bodenreaktion vorliegt. Durch die Anwendung von granuliertem Dünger steigern wir die Hektarerträge erheblich. Diese wichtige Methode haben wir aus der sowjetischen Landwirtschaft übernommen. Die sowjetischen Gelehrten Maximow und Michantjew haben festgestellt, daß nur 50 bis 70 kg von granuliertem Superphosphat gegenüber 200 kg nicht granulierten Superphosphats eine Ertragssteigerung bei Winterweizen und -roggen bis um 8 dz je ha erzielen.

Durch Oxydationsmittel, zum Beispiel durch konzentrierte Salpetersäure, wird das Arsen trioxyd zu Arsen pentoxyd As_2O_5 oxydiert, das sich in Wasser zu Arsensäure H_3AsO_4 löst.



Die Salze der Arsensäure heißen Arsenate.

Arsentrioxyd wird zur Herstellung von Rattengiften und von Calciumarsenat verwendet, das zur Schädlingsbekämpfung in der Forstwirtschaft dient. In der Zahnheilkunde wird Arsentrioxyd zum Abtöten der Zahnerven gebraucht. Organische Arsenverbindungen finden medizinische Verwendung.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Arsen zu gasförmigem, sehr giftigem Arsenwasserstoff AsH_3 (Arsin). Arsenwasserstoff verbrennt an der Luft zu Arsentrioxyd und Wasser. Leitet man Arsenwasserstoff durch ein von außen mit dem Gasbrenner erhitztes Glasrohr, so wird die Verbindung thermisch in die Elemente zersetzt. Das Arsen bildet dabei einen glänzenden schwarzen Niederschlag an der Glaswand (Arsenspiegel).

3. Antimon. Antimon kommt in elementarem Zustand nur selten vor. Das wichtigste Antimonerz ist der Grauspießglanz Sb_2S_3 , der auch in Deutschland gefunden wird. Große Lager dieses Erzes befinden sich in der Volksrepublik China.

Das gewöhnliche Antimon ist ein grau glänzendes sprödes Metall. Daneben gibt es eine nichtmetallische gelbe aber sehr unbeständige Form des Antimons, die dem weißen Phosphor und dem gelben Arsen entspricht.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Antimon zu weißem Antimontrioxyd Sb_2O_3 . Antimontrioxyd löst sich in Alkalilauge zu Salzen der antimionigen Säure, die Antimonite genannt werden ($\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaSbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Von konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird Antimon-3-oxyd unter Bildung von Antimon-3-sulfat, Antimon-3-nitrat beziehungsweise Antimon-3-chlorid gelöst.

Durch wiederholtes Abdampfen von metallischem Antimon mit konzentrierter Salpetersäure entsteht gelbes Antimonpentoxyd Sb_2O_5 . Durch Zusammenschmelzen von Antimonpentoxyd und Metalloxyden entstehen Antimonate, die sich von einer der Orthophosphorsäure entsprechenden Antimonsäure H_3SbO_4 ableiten.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Antimon zu gasförmigem Antimonwasserstoff (SbH_3). Die Verbindung ist wenig beständig; sie zerfällt beim Erhitzen leicht wieder in die Elemente.

Das Antimonmetall wird vielfach als härtender Bestandteil von Legierungen verwendet, unter denen das Letternmetall der Buchdruckereien und die Weißgußlagermetalle die wichtigsten sind. Das Antimontrisulfid Sb_2S_3 wird in der Zündholzfabrikation verarbeitet [§ 18]; das Antimonpentasulfid Sb_2S_5 (Goldschwefel) dient zum Vulkanisieren und Färben des Kautschuks.

4. Wismut. Als weiteres Element gehört in diesen Zusammenhang das Wismut, ein rötlich-weiß glänzendes Metall. Es kommt sowohl gediegen als auch in Verbindungen mit Schwefel und Sauerstoff als Wismutglanz Bi_2S_3 und Wismutocker Bi_2O_3 vor (Erzgebirge).

Wismut schmilzt bereits bei 271°C . Es wird zur Herstellung von leicht schmelzbaren Legierungen verwendet, zum Beispiel dem Roseschen und dem Woodschen Metall (4 Teile Wismut, 2 Teile Blei, 1 Teil Zinn und 1 Teil Cadmium). Diese Legierungen dienen als Lötmetalle, zur Herstellung elektrischer Sicherungen und von Sicherheitsringen für Dampfkessel.

Bei Rotglut verbrennt Wismut mit bläulicher Flamme zu Wismuttrioxyd Bi_2O_3 , das von Säuren zu Wismutsalzen gelöst wird. In Laugen ist Wismuttrioxyd nicht löslich; es verhält sich also nur wie ein basisches Oxyd.

§ 21. Die Stickstoffgruppe.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut und ihrer wichtigsten Verbindungen sind in Tab. 13 zusammengestellt. Wir erkennen aus der Übersicht, daß die entsprechenden Verbindungen der fünf Elemente gleichartig zusammengesetzt sind. In dem physikalischen und chemischen Verhalten der Elemente und ihrer Verbindungen tritt, wie bei den Halogenen, eine deutliche Abstufung mit steigendem Atomgewicht hervor. Man faßt deshalb die fünf Elemente zu einer Gruppe zusammen, die als die Stickstoffgruppe bezeichnet wird.

Bei den Elementen tritt der metallische Charakter mit steigendem Atomgewicht immer deutlicher hervor. Stickstoff ist ein reines Nichtmetall, ebenso der weiße und rote Phosphor. Der Phosphor besitzt aber auch eine metallische Form¹⁾. Vom Arsen und Antimon kennt man je eine deutlich unterscheidbare metallische und nichtmetallische Form, wobei die metallischen Formen jeweils die wesentlich beständigeren sind. Wismut ist ein ausgesprochenes Metall.

Gegenüber Sauerstoff sind die Elemente vorwiegend drei- und fünfwertig. Bei den Trioxyden nimmt der saure Charakter mit steigendem Atomgewicht ab, während die basischen Eigenschaften im gleichen Sinne zunehmen. Stickstofftrioxyd und Phosphortrioxyd sind nur Säureanhydride. Der beim Arsen-trioxyd neben dem sauren nur schwach ausgeprägte basische Charakter ist beim Antimontrioxyd deutlich verstärkt. Wismuttrioxyd besitzt nur noch basische Eigenschaften.

Die Pentoxyde sind sämtlich Säureanhydride. Auch bei ihnen nimmt der Säurecharakter mit wachsendem Atomgewicht ab. Die Salpetersäure, die sich vom Distickstoffpentoxyd (N_2O_5) ableitet, ist eine sehr starke Säure; die folgenden Säuren sind wesentlich schwächer. Die Antimonsäure ist eine äußerst schwache Säure.

Die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen nimmt mit steigendem Atomgewicht deutlich ab. Die beim Ammoniak (NH_3) ausgeprägte basische Natur ist beim Phosphin (PH_3) nur noch sehr wenig und bei den folgenden Wasserstoffverbindungen nicht mehr festzustellen.

Das erste Element der Gruppe, der Stickstoff, nimmt wie bei den Halogenen das Fluor, eine gewisse Sonderstellung ein. So hat der Stickstoff in seinen wichtigsten Sauerstoffverbindungen (Stickstoffoxyd NO und Stickstoff-

¹⁾ Wird weißer Phosphor unter Luftabschluß auf 200°C und unter dem sehr hohen Druck von etwa 12000 at erhitzt, so entsteht der metallische schwarze Phosphor (Wichte 2,7). Er besitzt gutes elektrisches Leitvermögen und ist bei Zimmertemperatur in reinem Zustand haltbar; bei den geringsten Verunreinigungen durch weißen Phosphor geht er in diesen über.

dioxyd NO_2) Wertigkeiten, die bei den anderen Elementen nicht in den Oxyden vorkommen. Besonders deutlich dagegen tritt der Gruppencharakter bei den drei Elementen Phosphor, Arsen und Antimon hervor.

Tabelle 13
Die Stickstoffgruppe

	Stickstoff N	Phosphor P	Arsen As	Antimon Sb	Wismut Bi
Atomgewicht	14,008	30,98	74,91	121,76	209,00
Dichte und Modifikationen	0,96 ¹⁾ Nichtmetall	weiß 1,82, rot 2,20	gelb (nicht met.) 1,97, grau (metallisch) 5,72	gelb (nicht met.) unbeständig, metallisch 6,69	metallisch 9,80 Metall
Metallcharakter nimmt zu →					
Schmelzpunkt	-210,5°C	w: 44,1°C r: 590°C (43 at)	817°C (36 at)	630,5°C	271°C
Siedepunkt	-195,8°C	w: 280°C r: sublimiert	sublimiert bei ~ 620°C	1640°C	1560°C
Sauerstoff-Verbindungen: Tri-Oxyde	N_2O_3 stark sauer	P_2O_3 sauer	As_2O_3 schwachsauer (basisch)	Sb_2O_3 sauer und basisch	Bi_2O_3 basisch
Lösung in Wasser	HNO_2 salpetrige Säure	HPO_2 phosphorige Säure	HAsO_2 arsenige Säure	HSbO_2 antimonige Säure	
Säurecharakter der Trioxyde nimmt ab Basencharakter der Trioxyde nimmt zu →					
Pentoxyde	N_2O_5 stark sauer	P_2O_5 sauer	As_2O_5 sauer	Sb_2O_5 schwach sauer	$(\text{Bi}_2\text{O}_5 ?)$
Lösung in Wasser	HNO_3 sehr starke Säure	H_3PO_4	H_3AsO_4	(H_3SbO_4) sehr schwache Säure	(HBiO_3)
Säurecharakter der Pentoxyde nimmt ab →					
Wasserstoffverbindung	NH_3 (Ammoniak)	PH_3 (Phosphin)	AsH_3 Arsenwasserstoff	SbH_3 Antimonwasserstoff	BiH_3 Wismutwasserstoff
beständig Beständigkeit der Wasserstoffverbindung nimmt ab →					

¹⁾ Fester Stickstoff beim Schmelzpunkt.

IV. KAPITEL

Die Schwefelgruppe

§ 22. Der elementare Schwefel

1. Vorkommen. Der Schwefel ist ein in der belebten und unbelebten Natur weitverbreitetes Nichtmetall. Er kommt in elementarer Form in manchen vulkanischen Gebieten in größeren Lagern vor. Die wichtigsten Fundstätten befinden sich in der Sowjetunion (Gebiet von Kuibyschew und in Mittelasien), in Nordamerika (Louisiana und Texas), in Japan (Hokkaido) und in Italien (Sizilien).

In gebundenem Zustand kommt der Schwefel in der unbelebten Natur besonders in den Sulfiden (Verbindungen von Schwefel mit Metallen) und in den Sulfaten (Salze der Schwefelsäure) vor.

Die natürlich vorkommenden Metallsulfide oder sulfidischen Erze, die große industrielle Bedeutung haben, werden nach ihrem Aussehen in Kiese, Glanze und Blenden unterteilt.

Die Kiese sind helle, messing- oder bronzefarbene, metallisch aussehende Mineralien. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind der Pyrit (FeS_2), auch Eisenkies oder Schwefelkies genannt, der meist würfelförmige, goldgelb glänzende Kristalle bildet, und der bronzefarbene Kupferkies (CuFeS_2), der eine auffallende bunte Färbung zeigt.

Die Glanze sehen ebenfalls metallisch aus, sind jedoch grau oder silberartig glänzend. Das bekannteste Mineral dieser Art ist der Bleiglanz (PbS), der silbergraue würfelförmige Kristalle bildet.

Die Blenden sehen meist durchscheinend und nicht metallisch aus. Typische Blenden sind der rote Zinnober (HgS) und die gelb- oder schwarzbraune Zinkblende (ZnS), die teilweise glasartig glänzende Kristalle bildet.

Die am häufigsten vorkommenden Schwefelverbindungen sind die Sulfate. Ihre wichtigsten Vertreter sind in der Tabelle 14 zusammengefaßt.

Das Meerwasser enthält durchschnittlich 0,09% Schwefel, und zwar hauptsächlich in Form von gelöstem Calcium-, Magnesium- und Natriumsulfat.

Der Schwefel gehört zu den für den pflanzlichen und tierischen Organismus lebensnotwendigen Elementen. Die Eiweißkörper enthalten 0,8 bis 2,4% Schwefel. Die Pflanzen nehmen den Schwefel in Form von Sulfaten aus dem Erdboden auf. Der üble Verwesungsgeruch wird durch Schwefelverbindungen verursacht, die bei der Fäulnis von Eiweißstoffen entstehen.

Die aus pflanzlichen Stoffen entstandenen Mineralkohlen (Braunkohle und Steinkohle) enthalten 1 bis 1,5% Schwefel, teils in Form von organischen Verbindungen, teils als Schwefelkies.

Tabelle 14
Die wichtigsten natürlich vorkommenden Sulfate

Chemischer Name	Mineralogische Bezeichnung	Formel	Verwendung
Calciumsulfat	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Abgüsse, Stuckarbeiten, Verbände. Düngemittelherstellung, Schwefelsäureproduktion
	Anhydrit	CaSO_4	
Magnesiumsulfat	Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Papierfabrikation (Füllmittel); Schwefelsäureproduktion
	Bittersalz	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Arzneimittel
	Kainit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Düngemittelherstellung
Bariumsulfat	Schwerspat Baryt	BaSO_4	Malerfarbe (Permanentweiß); Papierindustrie
Natriumsulfat	Glaubersalz	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Glasfabrikation, Textil- und Papierindustrie

2. Physikalische Eigenschaften und allotrope Modifikationen des Schwefels.
Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Schwefel ein fester Stoff von der Härte 2,5 und charakteristischer hellgelber Farbe (schwefelgelb). Er ist geruch- und geschmacklos und so spröde, daß er in der Reibschale leicht zu einem feinen Pulver zerstoßen werden kann. Schwefel ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Alkohol und Äther schwer, in Schwefelkohlenstoff dagegen leicht löslich. (Bei 22° C lösen sich in 100 g Schwefelkohlenstoff 46,1 g Schwefel, in 100 g Benzol dagegen nur 1,7 g Schwefel.)

Versuch 114: 2 g feinpulverisierter Schwefel werden im Reagenzglas mit etwa 8 bis 10 cm³ Schwefelkohlenstoff einige Minuten geschüttelt. Die Lösung wird in eine flache Glasschale filtriert und mit Filterpapier bedeckt, so daß das Lösungsmittel langsam verdunstet. Es bleiben durchsichtig gelbe, pyramidenförmige Schwefelkristalle zurück. (Bei der Durchführung des Versuchs dürfen keine offenen Flammen im Raume sein.)

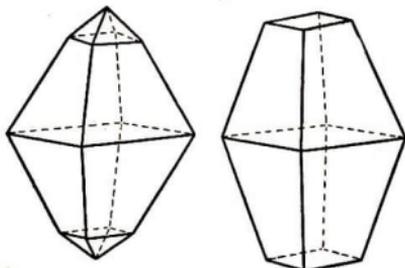


Abb. 47. Kristallformen des rhombischen Schwefels (α -Schwefel).

Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff kristallisiert der Schwefel in durchsichtigen Doppelpyramiden mit rhombischer Grundfläche (Abb. 47) aus. Diese Modifikation des Schwefels wird rhombischer Schwefel oder α -Schwefel genannt. Ihre Dichte beträgt 2,06g/cm³, ihr Schmelzpunkt 113° C.

Versuch 115: Ein Ton- oder Porzellantiegel oder ein kleines Becherglas wird zur Hälfte mit Schwefelstücken gefüllt und langsam zur Schmelze erhitzt. Wir lassen die Schmelze abkühlen, bis an der Oberfläche eine dünne Schicht erstarrt ist. Die feste Haut wird entlang dem Tiegelrand mit einem Messer durchschnitten und dann abgehoben. Der darunter befindliche noch flüssige Schwefel wird schnell in kaltes Wasser gegossen. Aus dem im Schmelzgefäß zurückgebliebenen Schwefel entstehen zahlreiche nadelförmige durchsichtige Kristalle, die nach längerer Zeit undurchsichtig gelb werden.

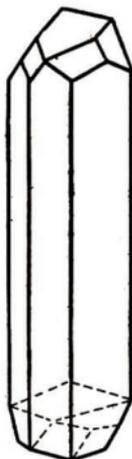


Abb. 48. Kristallform des monoklinen Schwefels (β -Schwefel).

Geschmolzener Schwefel erstarrt bei langsamer Abkühlung in langen, dünnen nadelförmigen Kristallen (Abb. 48). Diese Form des Schwefels wird als monokliner Schwefel oder β -Schwefel bezeichnet. Die gelbbraunen nadelartigen Kristalle sind zunächst klar und durchsichtig. Nach einigen Stunden werden sie allmählich trübe und undurchsichtig hellgelb. Wie die mikroskopische Beobachtung zeigt, bilden sich in den Nadeln sehr kleine Kriställchen von hellgelbem α -Schwefel. Infolge der Lichtbrechung an den Flächen dieser kleinen Kristalle erscheinen die Nadeln trübe. Der monokline oder β -Schwefel wandelt sich also bei Zimmertemperatur langsam in rhombischen oder α -Schwefel um. Die nadelförmigen Kristalle des β -Schwefels behalten zwar ihre äußere Form bei, ihr Kristallgefüge (Kristallgitter; 9, § 19) geht jedoch in das des α -Schwefels über. Durch genaue Messungen hat man festgestellt, daß sich der Übergang bei Temperaturen unter $95,6^\circ\text{C}$ vollzieht. Oberhalb dieser Temperatur bleiben die Kristalle des β -Schwefels unverändert durchsichtig. Ihre Dichte beträgt $1,96\text{ g/cm}^3$; sie schmelzen bei 119°C .

Wir prüfen nun, ob sich auch umgekehrt der α -Schwefel beim Erwärmen über $95,6^\circ\text{C}$ in β -Schwefel umwandelt.

Versuch 116: In ein Reagenzglas werden einige durchsichtige Kristalle von rhombischem Schwefel (von Versuch 114) gelegt.

In ein zweites Reagenzglas geben wir zu der gleichen Menge von α -Schwefel etwas β -Schwefel. Wir erhalten β -Schwefel, indem wir ein kleines Stück Stängenschwefel auf einem Porzellanscherben durch schwaches Erwärmen schmelzen. Das wiedererstartete Schwefelkörnchen besitzt längere Zeit das Kristallgefüge des β -Schwefels.

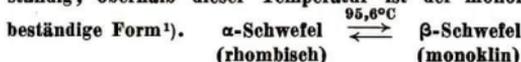
Beide Reagenzgläser werden 15 Minuten lang in siedendes Wasser gestellt. Danach schütten wir den Inhalt beider Gläser auf weißes Papier und betrachten die Kristalle. Die im ersten Glas erwärmten Kristalle des α -Schwefels sind in ihrer Farbe unverändert und durchsichtig geblieben. Dagegen sind die rhombischen Kristalle des α -Schwefels, die zusammen mit dem β -Schwefel erhitzt wurden, undurchsichtig und schwefelgelb geworden. Die Trübung zeigt an, daß sich das Kristallgefüge des rhombischen Schwefels verändert hat und teilweise in das des β -Schwefels übergegangen ist. Wird der rhombische Schwefel allein erhitzt, so ist eine Trübung meist erst nach stundenlangem Erhitzen zu beobachten.

Der Versuch zeigt: α -Schwefel kann auch in β -Schwefel umgewandelt werden, und zwar findet der Vorgang oberhalb $95,6^\circ\text{C}$ statt. Die langsam verlaufende Umwandlung wird beschleunigt, wenn der α -Schwefel mit β -Schwefel in Berührung gebracht wird. Auch beim Übergang von α -Schwefel in β -Schwefel bleibt,

wie bei dem umgekehrten Vorgang (Versuch 115), die äußere Form der Kristalle erhalten. Die Änderung im Kristallgitter ist auch hierbei durch die Trübung der vorher durchsichtigen Kristalle zu erkennen.

Zusammenfassung:

Der feste elementare Schwefel bildet zwei verschiedene Kristallformen oder allotrope Modifikationen, die α -Schwefel und β -Schwefel genannt werden. Beide Formarten sind wechselseitig ineinander umwandelbar. Der rhombisch kristallisierende α -Schwefel ist jedoch nur unterhalb 95,6° C beständig; oberhalb dieser Temperatur ist der monokline β -Schwefel die



Wir beobachten nun das Verhalten des geschmolzenen Schwefels bei verschiedenen Temperaturen.

Versuch 117: Ein größeres Reagenzglas (ungefähr 100 cm³) wird zu etwa einem Viertel mit erbsengroßen Stücken Stängenschwefel gefüllt, der unter ständigem Schütteln mit sehr kleiner Flamme zum Schmelzen erhitzt wird. Die Schmelze ist zunächst honiggelb und dünnflüssig. Sie wird mit steigender Temperatur langsam dunkler und dickflüssiger. Bei Temperaturen um 200° C ist die dunkelbraune Schmelze so zähflüssig, daß sie aus dem umgekehrt gehaltenen Reagenzglas nicht herausfließt. Bei weiterem Erhitzen (oberhalb 250° C) nimmt die Zähigkeit allmählich wieder ab. Die wieder dünnflüssig gewordene schwarzbraune Schmelze siedet bei 444,6° C.

Hält man eine kleine Porzellanschale über die Mündung des Reagenzglases, so setzt sich der orangefarbene Schwefeldampf an der Porzellanschale als feinverteilter hellgelber Schwefel ab.

Die dunkelbraune Schmelze erstarrt beim langsamen Abkühlen wieder zu kristallinem gelbem Schwefel.

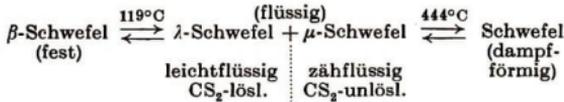
Versuch 118a: Wir erhitzen Schwefel in einem Reagenzglas zum Sieden, lassen etwas abkühlen und gießen die noch dünnflüssige Schmelze in kaltes Wasser. Es entsteht eine braune elastische Masse, der sogenannte plastische Schwefel, der jedoch bald wieder fest und nach einigen Tagen spröde und gelb wird.

Versuch 118b: Schüttelt man eine Probe des gerade fest gewordenen und auf Zimmertemperatur abgekühlten Schwefels in Schwefelkohlenstoff, so wird nur ein Teil des Schwefels aufgelöst. Wir filtrieren vom Ungelösten ab und lassen das Lösungsmittel langsam verdunsten (wie Versuch 114). Es entstehen die Kristalle des rhombischen Schwefels.

Aus den Versuchen folgt: Wird geschmolzener Schwefel von einer Temperatur über 200° C plötzlich abgekühlt (*abgeschreckt*), so wird die Schmelze unterkühlt, und man erhält eine braune, zähelastische Form des Schwefels, den sogenannten plastischen Schwefel. Dieser ist nur zu einem gewissen Teil in Schwefelkohlenstoff löslich. Die Menge des löslichen Anteils hängt von der Temperatur der Schmelze beim Abschrecken ab. Das Verhalten der unterkühlten Schmelze zeigt, daß auch der geschmolzene Schwefel aus zwei verschiedenen Formen besteht, nämlich aus einer in Schwefelkohlenstoff löslichen Form, die λ -Schwefel genannt wird, und einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Form, die man als μ -Schwefel bezeichnet.

¹⁾ Vgl. hiermit das gegensätzliche Verhalten der Modifikationen des Phosphors, von denen der rote Phosphor bei allen Temperaturen die beständigere Formart ist [§ 18].

Diese beiden Modifikationen des geschmolzenen Schwefels sind die Ursache für das in Versuch 117 beobachtete Verhalten der Schwefelschmelze. Der wenig über dem Schmelzpunkt erhitzte Schwefel besteht zunächst aus gelbbraunem leichtflüssigem λ -Schwefel. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil des μ -Schwefels zu, der braun und sehr zähflüssig ist. Zwischen beiden Formen stellt sich ein Gleichgewicht ein, das sich mit steigender Temperatur zugunsten des μ -Schwefels verschiebt. Die Schmelze wird dadurch bei 200° C so zähflüssig, daß sie nicht mehr aus dem Gefäß ausfließt. Oberhalb 250° C wird die Schmelze wieder allmählich dünnflüssiger. Der Anteil des μ -Schwefels ist zwar weiter gestiegen, doch wirkt sich die durch die erhöhte Temperatur bedingte Abnahme der Zähigkeit stärker aus. Beim Siedepunkt 444,6° C enthält die Schmelze 40% μ -Schwefel.



Wird dampfförmiger Schwefel schnell abgekühlt (Versuch 117), so geht er sofort in festen, feinverteilten hellgelben Schwefel über, der als Schwefelblume oder Schwefelblüte bezeichnet wird. Bei langsamer Abkühlung verdichtet sich der Schwefeldampf zunächst zu einer dunkelbraunen Schmelze, die dann weiter zu kristallinem gelbem Schwefel erstarrt.

3. Die industrielle Gewinnung des Schwefels. Der größte Teil der Weltproduktion an Schwefel stammt aus den natürlichen Vorkommen des gediegenen Schwefels.

Ist der Schwefel im anstehenden Gestein eingelagert, so wird er aus dem bergmännisch abgebauten Schwefelgestein herausgeschmolzen. Nach einem veralteten Verfahren, das gelegentlich noch in Italien angewandt wird, wird das Schwefelgestein in großen Meilern, den sogenannten „Calcaronen“, entzündet. Ein Teil des Schwefels verbrennt zu Schwefeldioxyd. Durch die dabei freiwerdende Verbrennungswärme schmilzt der restliche Schwefel, den man abfließen und in Formen erstarren läßt (Rohschwefel). Die Ausbeute beträgt 50 bis 70% des im Gestein enthaltenen Schwefels. In neuerer Zeit werden gemauerte Öfen verwendet, die nach dem Prinzip der Kalkbrennöfen arbeiten [9; § 22] und mit Koks geheizt werden.

Der entstehende Rohschwefel enthält über 2% Asche. Die Reinigung erfolgt durch Destillation. Der Rohschwefel wird in gußeisernen Retorten zum

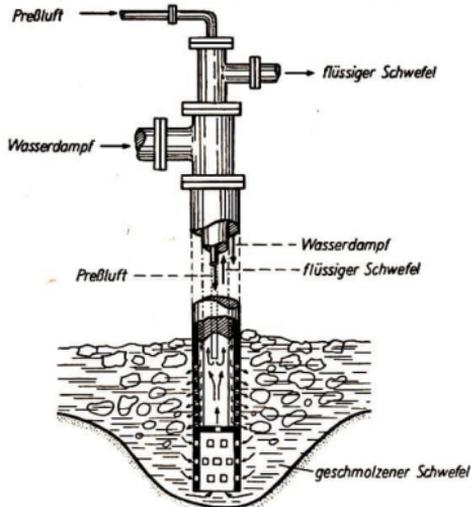


Abb. 49. Die Gewinnung von Schwefel nach dem Frasch-Verfahren.

Der im unterirdischen Gestein eingelagerte Schwefel wird durch überhitzten Wasserdampf geschmolzen und in flüssigem Zustand durch Prelluft an die Erdoberfläche gedrückt, wo er in großen Holzkästen erstarrt.

Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden in große Kammern abgeleitet, wo sie sich zum Teil an den Wänden als *Schwefelblüte* verdichten, zum Teil am Boden als flüssiger Schwefel absetzen. Dieser wird dann in hölzerne Formen abgelassen, wo er zu *Stangenschwefel* erstarrt.

Kann das schwefelhaltige Gestein nicht bergmännisch abgebaut werden, zum Beispiel wenn es unter lockerem Schwimmsand liegt, so wird der Schwefel nach einer modernen Methode mit überhitztem Wasserdampf von 170°C unterirdisch herausgeschmolzen. Durch heiße Druckluft wird der flüssige Schwefel an die Erdoberfläche befördert (Verfahren von Frasch; Abb. 49). Hier läßt man den bereits sehr reinen Schwefel in großen Holzkästen erstarren.

Neben der unmittelbaren Gewinnung von Schwefel aus seinen natürlichen Vorkommen als Element werden in immer steigendem Maße Verfahren zur Gewinnung des Schwefels aus seinen Verbindungen angewandt. Unsere Industrie deckt ihren Bedarf aus dem in den Mineralkohlen enthaltenen Schwefel. Bei der Verbrennung der Kohle geht der Schwefel im allgemeinen als Schwefeldioxyd in die Abgase. Bei der Vergasung und Entgasung der Kohle gelangt der Schwefel meist als Schwefelwasserstoff in die erzeugten Industriegase (Leuchtgas, Kokereigas, Generator- und Wassergas). Mit den Verfahren zur Gewinnung des Schwefels aus diesen Gasen werden wir uns in § 23 (3) und in § 26 beschäftigen.

4. Die industrielle Verwendung des Schwefels. Der Schwefel hat für die chemische Industrie eine sehr große Bedeutung.

Die Zellstoffproduktion verbraucht bedeutende Mengen von Schwefel zur Herstellung von Calciumhydrogensulfidlauge ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), die zum Aufschluß des Holzes dient. In der Zellwolle- und Kunstseidenindustrie werden große Mengen von Schwefelkohlenstoff benötigt, der ebenfalls aus elementarem Schwefel hergestellt wird.

Die Kautschukindustrie verbraucht Schwefel in großem Maßstab zum Vulkanisieren. Zur Herstellung von Weichgummi wird die erhitzte Kautschukmasse mit wenig Schwefel (bis zu 10%) vermengt; Hartgummi erhält man bei Zusatz größerer Mengen Schwefel (30 bis 40%).

In großem Umfang werden aus Schwefel Mittel für die Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und Pilzkrankheiten hergestellt (*Schwefelkalk* oder *Schwefelleber*).

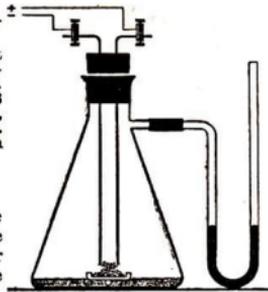
Kleinere Mengen Schwefel werden bei der Fabrikation von Zündhölzern und für medizinische Zwecke zur Herstellung von Medikamenten gebraucht. Schwefel dient ferner als Desinfektionsmittel in der Nahrungsmittelindustrie, in Brauereien und Kellereien. Zu diesem Zweck wird der Schwefel in den Gefäßen verbrannt; dabei entsteht gasförmiges Schwefeldioxyd, das keimtötend wirkt. Man sagt, die Behälter werden *geschwefelt*.

§ 23. Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd

1. Die Formel des Schwefeldioxyds. Wird Schwefel an der Luft erhitzt, so entzündet er sich bei etwa 250°C und verbrennt mit blauer Flamme zu einem farblosen, stechend riechenden Gas, das Schwefeldioxyd genannt wird. Wir wollen zunächst die Formel dieser Verbindung ermitteln. Zu diesem Zweck verbrennen wir Schwefel in einem abgeschlossenen Luft- oder Sauerstoffvolumen und stellen das Volumen des gasförmigen Verbrennungsproduktes fest.

Abb. 50. *Verbrennung von Schwefel in einem abgeschlossenen Luft- oder Sauerstoffvolumen.*

Der Boden der Saugflasche, die als Verbrennungsraum dient, ist mit trockenem Sand bedeckt. Der Schwefel wird auf einem Porzellandeckel durch einen elektrisch erhitzten Platindraht entzündet. Er verbrennt zu gasförmigem Schwefeldioxyd. Wenn das Gefäß abgekühlt ist, zeigt das angeschlossene Quecksilbermanometer an, daß der Druck im Verbrennungsraum unverändert geblieben ist. Das entstandene Schwefeldioxyd nimmt also den gleichen Raum ein wie der bei der Verbrennung verbrauchte Sauerstoff.



Versuch 119a: Als Verbrennungsraum dient eine mit Luft oder Sauerstoff gefüllte Saugflasche (etwa 1000 cm³), an die ein Quecksilbermanometer angeschlossen ist (Abb. 50). Der Boden der Flasche ist etwa 0,5 cm hoch mit trockenem Sand bedeckt.

Auf einem Porzellandeckel wird ein erbsengroßes Stück Schwefel bei geschlossener Flasche mit Hilfe eines elektrisch zum Glühen erhitzten Platindrachts entzündet. Während der Schwefel verbrennt, zeigt das Manometer infolge der Erwärmung des Gasraumes einen Überdruck von einigen Zentimetern Quecksilbersäule an. Nachdem der Schwefel verbrannt und die Apparatur vollständig abgekühlt ist, steht das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Manometers wieder gleich hoch. In dem Gefäß herrscht nach der Oxydation des Schwefels der gleiche Druck wie zu Beginn des Versuchs.

Versuch 119b: Der Versuch kann auch in einfacherer Form ausgeführt werden. Dabei wird der Schwefel auf einem Eisenlöffel, der an dem Verschlussstopfen der Flasche befestigt ist, entzündet und schnell in die Flasche eingeführt, die durch den Stopfen fest verschlossen wird. Bei dieser Versuchsanordnung nimmt die Quecksilbersäule meist nicht die gleiche Stellung ein wie bei Beginn des Versuchs. Das Manometer zeigt im allgemeinen einen geringen Unterdruck von einigen Millimetern Quecksilbersäule an. Diese Ungenauigkeit wird dadurch hervorgerufen, daß beim Eintauchen des brennenden Schwefels eine gewisse Luft- oder Sauerstoffmenge aus dem Verbrennungsraum entweicht.

Die Versuche 119 zeigen: Bei der Verbrennung von Schwefel in einem abgeschlossenen Luftraum bleibt das Volumen unverändert. Für jeden Raumteil Sauerstoff, der sich mit dem Schwefel verbindet, entsteht also ein gleichgroßer Raumteil Schwefeldioxyd.

Wir werten dieses Ergebnis mit Hilfe des Satzes von Avogadro aus [9; § 5]. Nach diesem Satz sind in den gleichen Raumteilen Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Aus der Anzahl Sauerstoffmoleküle, die bei der Verbrennung verbraucht worden sind, ist also eine gleichgroße Anzahl von Schwefeldioxydmolekülen entstanden. Wir wissen, daß der Sauerstoff aus zweiatomigen Molekülen O₂ besteht [9; § 6]. In jedes Molekül der Schwefel-Sauerstoff-Verbindung muß demnach ein Sauerstoffmolekül eingetreten sein, das heißt, in jedem Molekül Schwefeldioxyd müssen zwei Atome Sauerstoff gebunden sein. Die Verbindung hat also die Formel S₂O₂.

Die Anzahl x der Schwefelatome je Molekül Schwefeldioxyd ergibt sich aus dem Molekulargewicht der gasförmigen Verbindung, das mit Hilfe ihres Litergewichts ermittelt wird [9; § 7]. Das Litergewicht des Schwefeldioxyds kann mit dem in 9, § 7 (5) beschriebenen Verfahren bestimmt werden. 1 Liter Schwefeldioxyd wiegt im Normzustand 2,86 g. Daraus folgt für das Molekulargewicht der Wert $2,86 \cdot 22,4 = 64,06$ [9; § 7 (4)]. In einem Mol (d. h. in 64,06 g) Schwefel-

dioxyd sind x Grammatome Schwefel (also $x \cdot 32,06$ g) und 2 Grammatome Sauerstoff (d. h. $2 \cdot 16$ g) enthalten. Demnach gilt: $x \cdot 32,06 + 32 = 64,06$; daraus folgt $x = 1,00$. In einem Mol Schwefeldioxyd ist also 1 Grammatom Schwefel, in einem Molekül Schwefeldioxyd also 1 Atom Schwefel vorhanden. Die Formel des Schwefeldioxyds ist demnach SO_2 .

Bei der Verbrennung des Schwefels in Luft oder reinem Sauerstoff wird die Wärmemenge von 70,9 kcal je Mol Schwefeldioxyd frei; die Verbrennungsgleichung des Schwefels lautet also:



2. Die schweflige Säure und ihre Salze. Wir stellen die uns bereits bekannten Eigenschaften des Schwefeldioxyds zusammen und ergänzen sie durch weitere Beobachtungen.

Schwefeldioxyd ist leicht in Wasser löslich. Bei 760 Torr und 0°C löst 1 Rt Wasser rund 80 Rt Schwefeldioxyd, bei 20°C rund 40 Rt [8; § 8].

Die wäßrige Lösung des Schwefeldioxyds reagiert sauer (Rötung von Lackmusfarbstoff). Ein Teil des gelösten Schwefeldioxyds verbindet sich mit Wasser chemisch zu schwefliger Säure (H_2SO_3); das Schwefeldioxyd ist das Anhydrid der schwefligen Säure. Der Geruch der Lösung nach Schwefeldioxyd zeigt an, daß ein großer Teil des Gases nur physikalisch in dem Wasser gelöst ist. Erwärmt man die Lösung, so wird der Geruch stärker. Zwischen der schwefligen Säure und dem physikalisch gelösten Schwefeldioxyd besteht ein Gleichgewicht, das bei Zimmertemperatur zugunsten der linken Seite liegt:



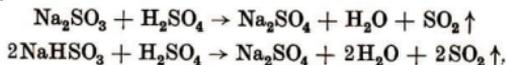
Beim Erhitzen entweicht Schwefeldioxyd aus der Lösung. Das Gleichgewicht zwischen der schwefligen Säure und dem physikalisch gelösten Schwefeldioxyd wird dadurch dauernd gestört und stellt sich ständig neu ein. Die Folge davon ist, daß in dem gleichen Maße die schweflige Säure in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt. Eine wasserfreie schweflige Säure ist infolgedessen aus der wäßrigen Lösung nicht darstellbar.

Die schweflige Säure löst unedle Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, die normalen Sulfite (Na_2SO_3 Natriumsulfit, BaSO_3 Bariumsulfit) und die Hydrogensulfite (NaHSO_3 Natriumhydrogensulfit, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ Calciumhydrogensulfit).

Versuch 120: Wir lassen in je einem Reagenzglas auf eine kleine Menge von festem Natriumsulfit oder Natriumhydrogensulfit konzentrierte Schwefelsäure tropfen. Aus beiden Salzen entweicht unter Aufschäumen Schwefeldioxyd, das am Geruch erkannt wird.

Die schweflige Säure ist eine schwache und leichtflüchtige Säure. Sie wird aus ihren Salzen von der starken und schwerflüchtigen Schwefelsäure verdrängt; dabei entstehen die Salze der Schwefelsäure und freie schweflige Säure, die in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt.

Beispiele:



Diese Reaktionen werden oft in Laboratorien zur Darstellung von reinem Schwefeldioxyd verwendet.

Versuch 121: Wir hängen einen feuchten mit Lackmusfarbstoff getränkten Streifen Filtrierpapier und einen mit Indigo getränkten Leinwandstreifen oder bunte Blumen in einen mit Schwefeldioxyd gefüllten, zugedeckten Standzylinder. Die Farbstoffe werden gebleicht.

Versuch 122: Läßt man die nach Versuch 121 gebleichten Streifen an der Luft liegen, so kehrt die ursprüngliche Farbe nach einiger Zeit wieder zurück.

Manche organischen Farbstoffe werden von Schwefeldioxyd und von schwefeliger Säure gebleicht. Dabei wird vielfach der Farbstoff reduziert und dadurch entfärbt (*Reduktionsbleiche*). Wird der reduzierte Farbstoff oxydiert, in Versuch 122 durch Luftsauerstoff, so bildet sich wieder der ursprüngliche Farbstoff zurück.

Die reduzierende Wirkung des Schwefeldioxyds wird beim Bleichen von Stroh, Seide und Wolle angewandt, ferner bei Stoffen, die durch die Chlorbleiche chemisch angegriffen werden [§ 4]. Die bei der Reduktion durch Schwefeldioxyd entstehenden farblosen Verbindungen werden anschließend sofort mit Wasser aus den zu bleichenden Stoffen herausgespült; dadurch wird eine nachträgliche Oxydation der Farbstoffe vermieden.

3. Reduktion von Schwefeldioxyd. Das Schwefeldioxyd ist, wie nach der hohen Bildungswärme (70,9 kcal/Mol) zu erwarten ist, eine sehr beständige Sauerstoffverbindung. Sie wird daher nur von kräftigen Reduktionsmitteln chemisch verändert.

Versuch 123: Wir setzen einen Zylinder (etwa 300 cm³), der durch Luftverdrängung mit Schwefeldioxyd gefüllt wurde, auf einen doppelt so großen Zylinder von gleichem Durchmesser, der trockenen Wasserstoff enthält. Beide Gase werden durch mehrmaliges Umschwenken des Doppelzylinders vermischt. Danach werden die Zylinder wieder getrennt. Hält man über die Öffnung eine Flamme, so entzündet sich das Gasgemisch und brennt ruhig ab. An der Wand der Zylinder setzen sich ein Wasserbeslag und eine dünne Schicht Schwefel ab.

Schwefeldioxyd wird vom Wasserstoff zu Schwefel reduziert:

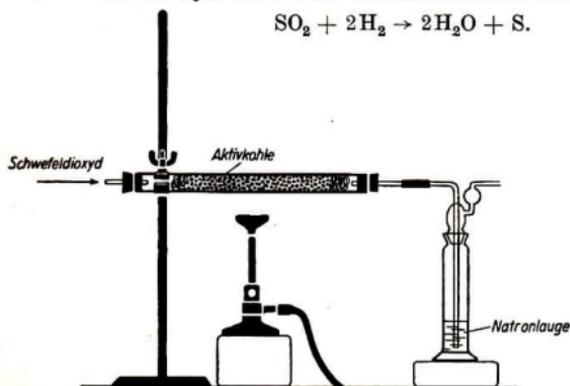


Abb. 51. Reduktion von Schwefeldioxyd durch Kohlenstoff.

Man leitet trockenes Schwefeldioxyd über körnige Aktivkohle oder Holzkohle, die in einem schwer-schmelzbaren Glasrohr zum Glühen erhitzt wird. Die Hauptmenge des Schwefeldioxyds wird von dem Kohlenstoff zu elementarem Schwefel reduziert, der sich an der kühleren Wand des Rohres (rechte Seite) absetzt. Das nicht reduzierte Schwefeldioxyd wird in der Waschflasche durch Natronlauge gebunden.

Versuch 124: Wir leiten einen langsamen Strom von trockenem Schwefeldioxyd, das durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Natriumsulfid hergestellt wird, durch ein 30 cm langes schwerschmelzbares Glasrohr, in dem sich eine etwa 10 cm lange Schicht Holzkohle (körnige Aktivkohle) befindet (Abb. 51). Die Kohle wird durch einen Brenner mit Schnittpfand aufsatz zum Glühen erhitzt. An dem kühleren rechten Teil des Glührohres scheidet sich Schwefel ab.

Schwefeldioxyd wird durch glühenden Kohlenstoff zu Schwefel reduziert:



Der in Versuch 124 beobachtete Vorgang wird industriell zur Gewinnung von Schwefel aus Abgasen mit geringem Schwefeldioxydgehalt durchgeführt. Das Schwefeldioxyd wird aus den Abgasen mit einem Gemisch aus Anilin und anderen organischen Kohlenstoffverbindungen herausgewaschen. Durch Erhitzen dieser Lösung wird das Schwefeldioxyd wieder ausgetrieben. Es wird dann in einen Generator über Koks geleitet, wo es bei 1000 bis 1200° C von dem Kohlenstoff zu elementarem Schwefel reduziert wird. Auf diese Weise können noch Abgase mit einem Schwefeldioxydgehalt bis zu 2% nutzbar gemacht werden.

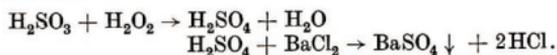
4. Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.

Versuch 125a: Einige Kubikzentimeter einer frisch hergestellten schwefeligen Säure, die man durch Einleiten von Schwefeldioxyd in destilliertes Wasser erhält, werden mit 1 cm³ verdünnter Salzsäure versetzt. Zu der Lösung geben wir 2 cm³ Bariumchloridlösung. Die Flüssigkeit bleibt klar oder es entsteht nur eine sehr schwache noch durchsichtige Trübung. Wir fügen nun einige Kubikzentimeter Wasserstoffperoxydlösung (3%ig) hinzu. Sofort fällt ein dichter weißer, sehr feinpulveriger Niederschlag von Bariumsulfat aus.

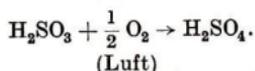
Versuch 125b: Wir gießen einige Kubikzentimeter schweflige Säure in einen mit Sauerstoff gefüllten Kolben (1000 cm³) und lassen ihn verschlossen ein bis zwei Tage stehen. Die Flüssigkeit wird danach wie bei a) mit verdünnter Salzsäure und Bariumchloridlösung versetzt. Wir beobachten eine deutliche Ausfällung von weißem Bariumsulfat.

Versuch 125c: Einige Kubikzentimeter schweflige Säure lassen wir in einem Becherglas offen an der Luft stehen. Nach einigen Tagen riecht die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefeldioxyd, sie rötet jedoch noch blaues Lackmuspapier. Wir geben nach dem Ansäuern Bariumchloridlösung hinzu. Es entsteht eine deutliche, jedoch schwächere Ausfällung von weißem Bariumsulfat.

Die Versuche zeigen: Die schweflige Säure wird durch Oxydationsmittel, zum Beispiel Wasserstoffperoxyd [9; § 17], zu Schwefelsäure oxydiert, die mit Hilfe von Bariumchlorid an der Bildung des weißen, schwerlöslichen Bariumsulfats erkannt werden kann:



Die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure erfolgt bereits durch Sauerstoff oder Luftsauerstoff (Versuch 125b und c), wenn dieser längere Zeit einwirkt:



Im Gegensatz zu der schwefligen Säure reagiert ihr Anhydrid, das Schwefeldioxyd, unter normalen Bedingungen nicht mit freiem Sauerstoff. Die Oxydation des Schwefeldioxyds mit Luft oder reinem Sauerstoff kann bei erhöhter Temperatur durch Katalysatoren, zum Beispiel durch Platinasbest oder Vanadium-5-oxyd oder Eisen-3-oxyd, beschleunigt werden.

Versuch 126: Eine kleine Flocke Platinasbest oder Eisen-3-oxidasbest, den man durch Verreiben von Asbest mit rotbraunem Eisen-3-oxyd herstellt, wird auf den Boden eines Reagenzglases gelegt. Wir leiten Sauerstoff, der durch eine Waschflasche mit schwefliger Säure strömt und dabei Schwefeldioxyd mitreißt, in das Reagenzglas. Das mit einem Wattebausch verschlossene und horizontal gehaltene Glas wird nun am Boden, wo der Platinasbest (Eisen-3-oxidasbest) liegt, erhitzt. In dem Glas entstehen dichte weiße Nebel. Nach dem Abkühlen beobachten wir an der Wand ölige Tropfen, die mit wenig Wasser (1 bis 2 cm³) abgespült werden. Die Flüssigkeit wird (bei Verwendung von Eisen-3-oxidasbest nach dem Filtrieren) mit Bariumchloridlösung in salzsaurer Lösung versetzt. Es entsteht der charakteristische weiße Niederschlag von Bariumsulfat, der die Bildung von Schwefelsäure anzeigt. Das Schwefeldioxyd wurde an dem erhitzten Katalysator zu Schwefeltrioxyd oxydiert, das als weißer Nebel sichtbar wurde und sich mit dem mitgeführten Wasserdampf zu Schwefelsäure umsetzte.

Schwefeldioxyd wird durch Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von Platin oder Eisen-3-oxyd katalytisch zu Schwefeltrioxyd oxydiert, das sich mit Wasser zu Schwefelsäure verbindet. Schwefeltrioxyd ist das Anhydrid der Schwefelsäure.

Versuch 127: Wir leiten Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch ein schwer-schmelzbares Glasrohr über erhitzten Platin- oder Eisen-3-oxidasbest (Abb. 52). Beide Gase werden vor dem Eintritt in das Katalysatorrohr durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Der an dem Katalysator ent-

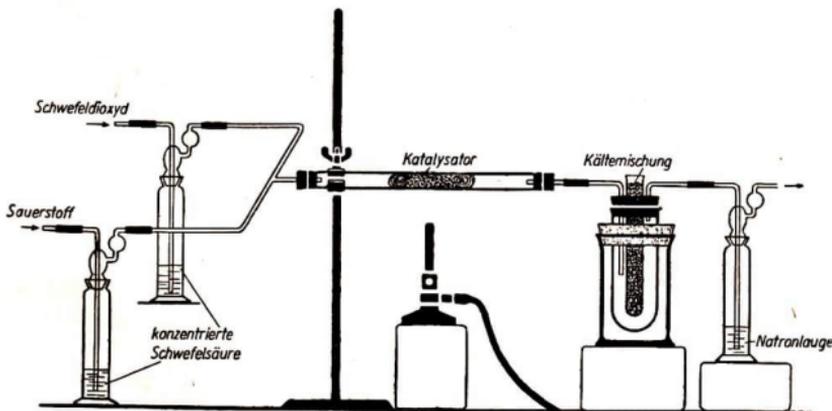


Abb. 52. Darstellung von festem Schwefeltrioxyd.

Man leitet ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefeldioxyd über Platin- oder Eisenoxidasbest, der in einem schwer-schmelzbaren Glasrohr erhitzt wird. Beide Gase werden vor dem Eintritt in das Katalysatorrohr durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Sie verbinden sich am Kontakt zum Teil zu Schwefeltrioxyd, das als weißer Rauch in dem Kühlgefäß sichtbar wird. An dem mit einer Kältemischung gefüllten Reagenzglas setzt sich festes Schwefeltrioxyd ab. Das nicht umgesetzte Schwefeldioxyd wird in der Waschflasche an Natronlauge gebunden.

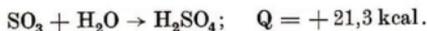
stehende weiße Rauch von Schwefeltrioxyd wird durch ein Kühlgefäß geleitet. An dieses ist eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche angeschlossen (Bindung des nicht umgesetzten Schwefeldioxyds).

An dem Kühlensatz scheidet sich festes Schwefeltrioxyd ab.

Nimmt man den Kühleinsatz aus der Apparatur, so bilden sich aus dem anhaftenden festen Schwefeltrioxyd an der Luft dichte weiße Nebel. Wir schaben mit dem Spatel etwas Schwefeltrioxyd von dem Kühleinsatz ab und bringen es in ein kleines Becherglas mit Wasser. Es löst sich unter heftigem Zischen und unter Wärmeentwicklung zu Schwefelsäure. Ein Zusatz von Bariumchloridlösung und Salzsäure erzeugt in der Flüssigkeit einen dichten weißen Niederschlag von Bariumsulfat.

Schwefeltrioxyd verdichtet sich bei Abkühlung zu „eisartigem“ Schwefeltrioxyd, das bei 16,8° C schmilzt und bei 44,8° C siedet. Bei Temperaturen unter 25° C wandelt es sich allmählich in die „asbestartige“ Form um, die aus weißen glänzenden Nadeln besteht und bei höherer Temperatur (etwa 40° C) schmilzt.

Schwefeltrioxyd verbindet sich unter großer Wärmeentwicklung mit Wasser zu Schwefelsäure:



Versuch 128: Verwendet man bei Versuch 127 Platinasbest als Katalysator, so läßt sich eine deutliche Abhängigkeit der Schwefeltrioxydbildung von der Temperatur beobachten. Wir erhitzen den Katalysator langsam auf 400 bis 500° C, ohne daß er zu glühen beginnt. In der Vorlage sammeln sich dichte Nebel von Schwefeltrioxyd an. Wird der Katalysator unter gleichzeitiger Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu heller Glut erhitzt, so läßt die Nebelbildung merklich nach. Stellt man die Heizung ab, so wird mit zunehmender Abkühlung des Katalysators die Nebelbildung zunächst wieder stärker, bis sie bei zu starker Abkühlung vollständig aufhört.

Die Umsetzung zwischen Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd führt zu einem Gleichgewicht,



Dieses Gleichgewicht verlagert sich mit steigender Temperatur zugunsten der linken Seite.

Das Gleichgewicht zwischen Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd bildet die Grundlage für die industrielle Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren. Das Gleichgewicht wird deshalb bei der Besprechung des industriellen Prozesses eingehend behandelt werden.

§ 24. Die Schwefelsäure und ihre Salze

1. Physikalische Eigenschaften, hygroskopisches Verhalten. Die im Laboratorium verwendete konzentrierte Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose und bei Zimmertemperatur ölig-zähe Flüssigkeit von der Dichte 1,84 g/cm³. Sie enthält etwa 96 bis 98 Gew.-% H₂SO₄. Mit abnehmender Konzentration sinkt die Dichte; sie beträgt für die 50%ige Säure 1,40 und für die verdünnte 10%ige Schwefelsäure etwa 1,07. Wird eine verdünnte Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so entweicht zunächst in der Hauptsache Wasserdampf. Der Siedepunkt steigt und bleibt bei 338° C konstant. Bei dieser Temperatur destilliert eine Säure über, die aus 98,3 Gew.-% H₂SO₄ und 1,7 Gew.-% Wasser besteht. Wasserfreie

100%ige Schwefelsäure kann daher nicht durch Eindampfen von verdünnter Säure erhalten werden, sondern nur dadurch, daß man eine entsprechende Menge Schwefeltrioxyd in konzentrierte Schwefelsäure einleitet.

Wasserfreie Schwefelsäure erstarrt bei $10,4^{\circ}\text{C}$; bereits ein geringer Wassergehalt setzt den Schmelzpunkt stark herab. Erhitzt man die wasserfreie Säure, so wird zunächst etwas Schwefeltrioxyd abgespalten. Bei 338°C siedet dann wieder 98,3%ige Schwefelsäure. Wird der Dampf weiter über den Siedepunkt erhitzt, so tritt zunehmend ein Zerfall in Schwefeltrioxyd und Wasser ein:



Dieser Vorgang stellt die Umkehrung der in Versuch 127 beobachteten Vereinigung von Schwefeltrioxyd und Wasser zu Schwefelsäure dar, die bei tiefen Temperaturen sehr energisch unter Wärmeentwicklung erfolgt. Oberhalb 450°C dagegen ist das Gleichgewicht vollständig nach der rechten Seite verschoben.

Leitet man Schwefeltrioxyd in wasserfreie Schwefelsäure ein, so wird weiteres Schwefeltrioxyd aufgenommen. Aus der so entstehenden Flüssigkeit entweicht beim Stehen an der Luft wieder Schwefeltrioxyd, das den Wasserdampf der Luft bindet und dichte Schwefelsäurenebel bildet. Eine schwefeltrioxydhaltige Schwefelsäure wird deshalb auch „rauchende Schwefelsäure“ genannt.

Die konzentrierte Schwefelsäure ist ebenso wie ihr Anhydrid (SO_3) stark hygroskopisch. Diese Eigenschaft wird dazu benutzt, Gase in Gaswaschflaschen, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt werden, zu trocknen. Das hygroskopische Verhalten der Schwefelsäure ist die Ursache für eine Reihe von physikalischen Vorgängen und chemischen Umsetzungen, die wir in den folgenden Versuchen beobachten.

Versuch 129: Zu 50 cm^3 Wasser, die sich in einem Meßzylinder von 100 cm^3 Inhalt befinden, lassen wir langsam und unter ständigem Umrühren 25 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure zufließen. Dadurch wird die Mischung auf etwa 80°C erwärmt. Das Volumen der so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure beträgt nur etwa 70 cm^3 ; es ist also kleiner als die Summe der Raumteile Wasser und Säure, die miteinander vermischt wurden.

Konzentrierte Schwefelsäure löst sich in jedem Verhältnis und unter starker Erwärmung in Wasser. Wird die Säure mit viel Wasser vermischt, so werden je Mol H_2SO_4 (d. h. $98 \text{ g H}_2\text{SO}_4$) rund 20 kcal entwickelt. Gleichzeitig wird das Volumen merklich verkleinert (*Volumenkontraktion*), da die Säure das Wasser chemisch unter Bildung von Hydraten bindet (z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Monohydrat; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Dihydrat). Will man konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser verdünnen, so muß man die Säure langsam und unter Umrühren in das Wasser einfließen lassen. Gießt man aber Wasser in konzentrierte Schwefelsäure, so wird das Wasser, das wegen seiner geringeren Dichte an der Oberfläche bleibt, zum Sieden erhitzt; dabei wird mit dem entweichenden Wasserdampf meist auch Säure verspritzt; die Glasgefäße können infolge der plötzlichen Erwärmung zerspringen.

Versuch 130: Wir füllen ein Becherglas (100 cm^3) zur Hälfte mit zerkleinertem Eis und gießen 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure hinein. Die Mischung wird mit einem Thermometer umgerührt. Wir beobachten eine starke Abkühlung; das Thermometer zeigt etwa -12°C an.

Wird konzentrierte Schwefelsäure dadurch verdünnt, daß man sie auf Eis gießt, so tritt keine Erwärmung ein, sondern die Temperatur sinkt unter 0° C. Infolge der hygroskopischen Wirkung der Säure schmilzt das Eis schnell. Dabei werden je Mol Wasser (d. h. je 18 g) 1,44 kcal verbraucht. Da die aufzuwendende Schmelzwärme der Eismenge größer ist als die freiwerdende Lösungswärme der zugegebenen Schwefelsäure, so tritt eine merkliche Temperaturniedrigung ein. Man kann auf diese Weise eine Kältemischung herstellen.

Versuch 131: Holz, Papier, Leinwand, Zucker werden mit je einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure betupft. Die Stoffe werden unter Abscheidung von Kohlenstoff geschwärzt und schnell zerstört.

Viele organische Stoffe und Verbindungen werden von konzentrierter Schwefelsäure meist unter Abscheidung von Kohlenstoff chemisch zersetzt. Die konzentrierte Schwefelsäure entzieht den Stoffen den gebundenen Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser und zerstört dadurch die Moleküle.

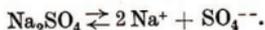
Konzentrierte Schwefelsäure ist häufig bräunlich gefärbt. Diese Färbung rührt meist von Staubteilchen oder anderen Verunreinigungen her, die in der Säure durch Wasserentzug verkohlen. Diese verunreinigte Säure nennt man „*rohe Schwefelsäure*“.

Zusammenfassung:

Konzentrierte Schwefelsäure ist stark hygroskopisch. Sie wird daher als Trockenmittel für Gase und zur Entfernung von Wasser aus Reaktionsgemischen verwendet. Sie zerstört organische Stoffe, indem sie den Verbindungen die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser entzieht.

2. Sulfate; analytischer Nachweis. Die Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, die Sulfate von der Formel $Me^I_2SO_4$ und die Hydrogensulfate Me^IHSO_4 (Me^I = einwertiges Metall). Die Hydrogensulfate sind nur von den Alkalimetallen (Na, K) bekannt; sie sind in Wasser leicht löslich. Auch die meisten neutralen Sulfate sind in Wasser löslich. Das Calciumsulfat ($CaSO_4$) ist wenig, Bleisulfat ($PbSO_4$) und besonders das Bariumsulfat ($BaSO_4$) sind sehr schwer löslich. In den wäßrigen Lösungen sind die Salze der Schwefelsäure in Metallionen und Sulfationen dissoziiert.

Beispiel:

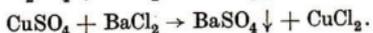
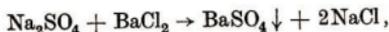


Versuch 132: Wir versetzen in verschiedenen Reagenzgläsern je einige Kubikzentimeter verdünnter Lösungen von Sulfaten (z. B. Natriumsulfat, Kupfersulfat, Aluminiumsulfat, Zinksulfat) mit 1 cm³ Bariumchloridlösung. In jeder Lösung entsteht ein Niederschlag von feinverteiltem weißem Bariumsulfat. Die Niederschläge werden auch nach Zugabe von verdünnter Salzsäure nicht gelöst.

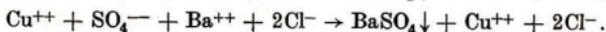
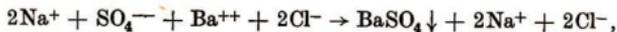
Der gleiche Niederschlag entsteht durch Zugabe von Bariumchlorid zu verdünnter Schwefelsäure.

Das in Wasser schwerlösliche Bariumsulfat, das sich zum Unterschied von anderen schwerlöslichen Bariumverbindungen auch in Salzsäure nicht auflöst, dient zum analytischen Nachweis der Sulfationen.

Beispiele:



Die chemischen Vorgänge, die durch die beiden Gleichungen gekennzeichnet sind, werden dann besonders deutlich, wenn wir die Gleichungen als Ionengleichungen schreiben:



Dabei erkennen wir, daß die aus dem gelösten Sulfat stammenden Metallionen und die Chlorionen des Bariumchlorids an der Reaktion nicht teilnehmen. Die Umsetzung besteht darin, daß sich die Sulfationen mit den Bariumionen zu un-dissoziiertem Bariumsulfat vereinigen:



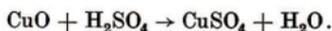
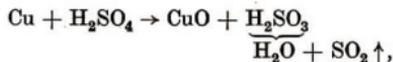
Bariumionen sind ein Reagenz auf Sulfationen. Sulfationen werden aus einer Lösung durch Bariumionen als Bariumsulfat ausgefällt.

3. Die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure. Wir wissen, daß verdünnte Schwefelsäure die unedlen Metalle (z. B. Magnesium, Aluminium, Zink, Eisen) unter Wasserstoffentwicklung zu Sulfaten auflöst. Die edlen Metalle hingegen, wie z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, werden von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. Die Sulfate dieser edlen Metalle können durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Metalloxyde (Kupferoxyd, Quecksilberoxyd) dargestellt werden.

Wir wollen nun konzentrierte Schwefelsäure auf einige Metalle einwirken lassen.

Versuch 133: Im Reagenzglas wird blankes Kupferblech mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. In der Kälte findet keine Reaktion statt. Beim Erhitzen wird das Metall schwarz. Gleichzeitig wird Schwefeldioxyd entwickelt, das wir an seinem stechenden Geruch erkennen. Das Kupferblech reagiert mit der heißen Säure. Aus der Lösung entstehen beim Eindunsten Kristalle des blauen, wasserhaltigen Kupfersulfats.

Wir erkennen aus Versuch 133: Kupfer wird von heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Kupfersulfat gelöst. Das dabei entstehende Schwefeldioxyd zeigt an, daß die Schwefelsäure reduziert wird. Das Kupfer wird zunächst von der Säure zu schwarzem Kupferoxyd (CuO) oxydiert, das von weiterer Säure in Kupfersulfat übergeführt wird. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer finden also folgende Umsetzungen statt:



Die Gleichung für den Gesamtvorgang ergibt sich durch Addition dieser beiden Gleichungen; sie lautet:



In der gleichen Weise werden auch die noch edleren Metalle Quecksilber und Silber von heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in ihre Sulfate übergeführt. Die in diesen Umsetzungen erkennbare oxydierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure entspricht dem chemischen Verhalten der konzentrierten Salpetersäure [§ 14], deren Oxydationswirkung die der Schwefelsäure jedoch bedeutend übertrifft.

Versuch 134a: Eiserne Nägel werden von verdünnter Schwefelsäure (1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure auf 12 cm³ Wasser) unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. (Nachweis des Wasserstoffs durch den beim Verbrennen entstehenden Wasserbeschlag.)

Versuch 134b: In einem Parallelversuch werden die Nägel im Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Bei normaler Temperatur findet keine Gasentwicklung statt. Wir erwärmen vorsichtig und beobachten die Temperatur der Säure mit einem Thermometer. Erst oberhalb 180°C wird ein Gas entwickelt, das wir am Geruch als Schwefeldioxyd erkennen.

Aus den beiden Versuchen erkennen wir: Verdünnte Schwefelsäure löst Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf. Konzentrierte Schwefelsäure dagegen greift das unedle Metall Eisen in der Kälte nicht an. Man sagt: *Das Eisen wird passiviert*. Konzentrierte Schwefelsäure kann also in eisernen Behältern aufbewahrt werden.

Wir prüfen jetzt, ob konzentrierte Schwefelsäure auch auf nichtmetallische Elemente einwirkt.

Versuch 135: Im Reagenzglas werden etwa 1g pulverisierter Schwefel mit 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Es entweicht Schwefeldioxyd, das an seinem stechenden Geruch erkennbar ist.

Versuch 136: Im Reagenzglas wird wie im Versuch 135 grob zerstoßene Holzkohle (besser körnige Aktivkohle) mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Das entweichende Gas riecht nach Schwefeldioxyd. Wir halten ein mit Kalkwasser ausgespültes Becherglas über die Öffnung des Reagenzglases. Die Trübung des Kalkwassers zeigt an, daß bei der Umsetzung gleichzeitig Kohlendioxyd gebildet wird.

Die Versuche 135 und 136 zeigen: Konzentrierte Schwefelsäure oxydiert auch Nichtmetalle. Die Gleichungen für die Reaktionen lauten:



Weitere Beispiele für die Oxydationswirkung der konzentrierten Schwefelsäure haben wir bereits in den Versuchen 6 und 7a [§ 1] kennengelernt. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Bromide und Jodide entstehen die gasförmigen Verbindungen Bromwasserstoff (HBr) und Jodwasserstoff (HJ); diese werden zum großen Teil von der Schwefelsäure zu elementarem Brom beziehungsweise Jod oxydiert, wobei die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und sogar bis zu Schwefelwasserstoff reduziert wird.

Zusammenfassung:

Verdünnte Schwefelsäure löst unedle Metalle unter Wasserstoffentwicklung zu Sulfaten. Die chemisch edlen Metalle reagieren mit verdünnter Schwefelsäure nicht. Mit steigender Konzentration der Säure tritt bei Erwärmung neben der Säurewirkung in steigendem Maße die Oxydationswirkung der

Schwefelsäure hervor. Heiße konzentrierte Schwefelsäure reagiert mit Kupfer, Quecksilber und Silber, indem sie die Metalle zunächst oxydiert und die Oxyde dann zu Sulfaten löst. Die Schwefelsäure wird dabei reduziert, und zwar zu schwelliger Säure beziehungsweise Schwefeldioxyd. Auch manche Nichtmetalle (Kohlenstoff, Schwefel) und Halogenwasserstoffverbindungen werden von konzentrierter Schwefelsäure oxydiert.

4. Wirkung der Schwefelsäure auf Salze anderer Säuren. Sulfate entstehen, wenn verdünnte oder konzentrierte Schwefelsäure auf Metalle oder Metalloxyde einwirkt [§ 24 (3)]. Sulfate entstehen ferner, wenn konzentrierte Schwefelsäure, die einen hohen Siedepunkt hat und daher schwerflüchtig ist, auf die Salze der leichter flüchtigen Säuren einwirkt. Die wichtigsten bisher behandelten Umsetzungen dieser Art sind in der Tabelle 15 zusammengestellt:

Tabelle 15
Einwirkung der Schwefelsäure auf Salze anderer Säuren

Salze	Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure (Beispiel)
Carbonate	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \underbrace{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2}_{\text{Kohlensäure}} \uparrow$ [9; § 21]
Chloride	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{in der Kälte}} \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$ $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{in der Hitze}} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl} \uparrow$ [10; § 1 u. 2]
Chlorate	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{HClO}_3$ [10; § 4]
Nitrate	$2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HNO}_3$ [10; § 14]
Sulfite	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \underbrace{\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2}_{\text{schwellige Säure}} \uparrow$ [10; § 23]

Bei der Umsetzung entstehen das Sulfat oder Hydrogensulfat und bei Gegenwart von Wasser die leichter flüchtige Säure oder deren Anhydrid.

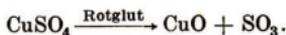
Die Umsetzung mit Schwefelsäure wird in manchen Fällen zur industriellen Gewinnung von Säuren aus ihren Salzen verwendet.

5. Thermische Zersetzung von Sulfaten. Wir untersuchen das Verhalten einiger Sulfate bei höheren Temperaturen.

Versuch 137a: Gepulvertes blaues wasserhaltiges Kupfersulfat wird im Reagenzglas zunächst mit kleiner Flamme erhitzt. Aus dem Salz entweicht Wasserdampf, der sich zum Teil an der Glaswand zu Tröpfchen verdichtet. Das kristallisierte blaue Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) geht unter Abgabe des Kristallwassers in wasserfreies, farbloses Kupfersulfat (CuSO_4) über [8; § 9 (10)].

Versuch 137b: Das entwässerte Kupfersulfat wird weiter mit der heißen Gasflamme zum Glühen erhitzt. Aus der Mündung des Glases entweichen weiße Nebel (Schwefeltrioxyd). Als Glührückstand bleibt schwarzes Kupfer-2-oxyd.

Kupfersulfat wird beim Erhitzen nach Abgabe des Kristallwassers in Kupfer-2-oxyd und Schwefeltrioxyd zersetzt:



Das Schwefeltrioxyd wird bei den hohen Temperaturen zum größten Teil thermisch in Schwefeldioxyd und Sauerstoff gespalten.

Auch Eisen-2-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) werden nach Abgabe des Kristallwassers bereits bei beginnender Rotglut in Schwefeltrioxyd und in die entsprechenden Metalloxyde gespalten. Calciumsulfat und Bariumsulfat dagegen werden erst bei Temperaturen über 1000°C thermisch zersetzt. Natriumsulfat und Kaliumsulfat schmelzen unzersetzt bei 884°C beziehungsweise 1074°C .

§ 25. Die Verwendung und industrielle Gewinnung der Schwefelsäure

1. Die Verwendung der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist eine Verbindung, die für die gesamte chemische Industrie von grundlegender Bedeutung ist. Sie bildet einen Grundstoff, der für sehr viele chemische Verfahren unentbehrlich ist und entsprechend dem Bedarf im eigenen Werk erzeugt oder von anderen Werken bezogen wird. Große Mengen Schwefelsäure werden zur Produktion von Düngemitteln (Superphosphat und Ammonsulfat) verbraucht. Bedeutende Mengen werden in der Kunststoff- und Zellstoffindustrie, zum Zeilen von Metallen und für die Herstellung von Bleiakkumulatoren benötigt. Schwefelsäure dient ferner zur Gewinnung von reinem Natriumsulfat für die Glasindustrie. Viele andere Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Flußsäure, Essigsäure, werden zum Teil noch mit Hilfe der Schwefelsäure hergestellt. In steigendem Maße wird Schwefelsäure zur Reinigung des Erdöls und des Steinkohlen- und Braunkohlenteers verwendet. Konzentrierte Schwefelsäure wird, oft zusammen mit konzentrierter Salpetersäure, für viele Verfahren der organisch-chemischen Industrie, zum Beispiel für die Herstellung von Sprengstoffen und pharmazeutischen Produkten, gebraucht. Konzentrierte Schwefelsäure und Oleum werden in der Teerfarbenindustrie benötigt. In allen chemischen Laboratorien gehört die Schwefelsäure zu den am meisten gebrauchten Chemikalien.

Der Bedarf an Schwefelsäure ist infolge der vielen Verwendungsmöglichkeiten außerordentlich groß. Es ist deshalb notwendig, die Produktion an Schwefelsäure beständig zu steigern. In unserer Deutschen Demokratischen Republik werden die vorhandenen Anlagen vergrößert; neue Anlagen, zum Beispiel die Schwefelsäureanlage in Wolfen, sind entstanden.

2. Das chemische Problem der Schwefelsäuregewinnung. Die Salze der Schwefelsäure, vor allem das Calciumsulfat (Gips) und das Magnesiumsulfat (Bittersalz), sind in der Natur weit verbreitet.

Es ist aber nicht möglich, die Schwefelsäure auf die gleiche Weise wie die Salzsäure und die Salpetersäure aus ihren Salzen zu gewinnen [§§ 2, 14], da die Salzsäure und die Salpetersäure leichtflüchtige Säuren sind, die aus den Chloriden beziehungsweise Nitraten durch die schwerer flüchtige Schwefelsäure bereits bei niedrigen Temperaturen verdrängt werden. Es gibt zwar schwerer flüchtige

Säuren als die Schwefelsäure, zum Beispiel die Kieselsäure. Eine Umsetzung der Kieselsäure mit Sulfaten erfolgt jedoch erst bei so hoher Temperatur, daß die Schwefelsäure dabei thermisch zersetzt wird. Sie zerfällt oberhalb 300°C in Wasser und in ihr Anhydrid Schwefeltrioxyd, das selbst oberhalb 400°C in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zersetzt wird.

Es ist daher nur möglich, die Schwefelsäure auf dem Weg über ihr Anhydrid, das Schwefeltrioxyd, zu gewinnen. In allen Verfahren zur Erzeugung von Schwefelsäure wird Schwefeltrioxyd durch Oxydation von Schwefeldioxyd hergestellt und mit Wasser zu Schwefelsäure umgesetzt.

Bei der industriellen Durchführung kommt es darauf an, die unter normalen Bedingungen sehr langsam verlaufende Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd so zu lenken, daß genügend große Mengen des Endproduktes in möglichst kurzer Zeit gebildet werden. Dabei werden im wesentlichen zwei Verfahren durchgeführt: 1. Das *Kontaktverfahren*, bei dem die Oxydation des Schwefeldioxyds durch Katalysatoren beschleunigt wird, und 2. das ältere *Bleikammerverfahren*, in dem Stickstoffoxyde als Sauerstoffüberträger verwendet werden.

Das Schwefeldioxyd wird für beide Verfahren in einem besonderen Röstprozeß gewonnen, den wir zunächst behandeln werden.

3. Die Gewinnung von Schwefeldioxyd aus sulfidischen Erzen. Als Rohstoffe für das Schwefeldioxyd werden im allgemeinen die sulfidischen Erze, vor allem Pyrit, daneben auch Zinkblende, Kupferkies und Bleiglanz verwendet.

Die ergiebigsten Eisenkiesvorkommen in der Deutschen Demokratischen Republik liegen bei Elbingerode im Mittelharz. Dort werden hochwertige Erze mit 42 bis

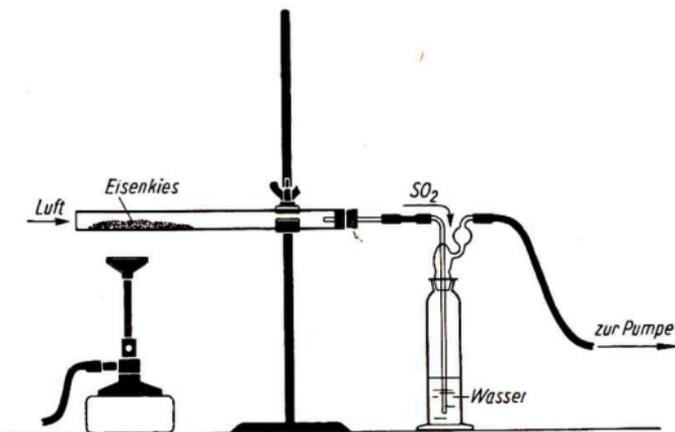


Abb. 53. Rösten von Pyrit.

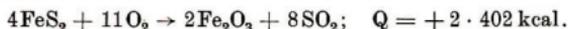
Eine dünne Schicht von pulverisiertem metallisch glänzendem Pyrit wird im Luftstrom in einem schwerschmelzbaren Rohr erhitzt („geröstet“). Über dem glühenden Eisenkies beobachtet man eine bläuliche Flamme. Das in den Röstgasen enthaltene Schwefeldioxyd wird zum Teil in dem Wasser der Waschflasche gelöst, wobei schweflige Säure entsteht (Rötung von blauem Lackmusfarbstoff). Im Glühröhr bleibt ein rotbraunes Pulver (Eisenoxyd Fe_2O_3) zurück.

45% Schwefel- und 40 bis 42% Eisengehalt abgebaut¹⁾. Auch das kiesärmere Nebengestein mit 20 bis 22% Schwefelkies wird verwertet, wobei es in neuen Aufbereitungsanlagen auf 42 bis 45% Schwefelkies angereichert wird. Ferner erhalten wir schwefelkieshaltige Konzentrate bei der Verarbeitung der blei- und zinkhaltigen Erze des sächsischen Erzgebirges und des Harzes. Auch aus Braun- und Steinkohlenlagerstätten wird Schwefelkies gewonnen.

Das Ausgangsmaterial wird unter Luftzutritt erhitzt. Wir beobachten den Vorgang im Laboratoriumsversuch.

Versuch 138: In einem schwerschmelzbaren Glasrohr wird pulverisierter Pyrit im Luftstrom zum Glühen erhitzt (Abb. 53). An das Glühröhr ist eine Waschflasche mit Wasser angeschlossen, das mit blauem Lackmusfarbstoff gefärbt ist. Über dem glühenden Eisenkies entsteht durch den verbrennenden Schwefel eine niedrige bläuliche Flamme. Die Reaktion bleibt auch in Gang, wenn die Heizung abgestellt wird. Der Lackmusfarbstoff wird gerötet, das Wasser in der Flasche riecht stark nach Schwefeldioxyd. Der metallisch glänzende Pyrit wird in rotbraunes Eisen-3-oxyd (Fe_2O_3) umgewandelt. Ein Teil des Schwefeldioxyds wird meist von dem entstehenden Eisen-3-oxyd katalytisch zu Schwefeltrioxyd oxydiert, das in der Waschflasche als dichter Nebel über dem Wasser sichtbar wird.

Das Erhitzen von Erzen unter Luftzutritt wird allgemein als Rösten bezeichnet. Die sulfidischen Erze werden durch Rösten unter Abgabe von Schwefeldioxyd in die Metalloxyde übergeführt. So entstehen beim Rösten von Pyrit Eisen-3-oxyd und Schwefeldioxyd. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Das Abrösten des Pyrits wird meist in sogenannten Röstöfen verschiedener Konstruktionen durchgeführt. In den älteren Öfen ließen sich nur grobstückige und griesige Erze abrösten; in den modernsten Apparaturen werden auch sehr feinkörnige und sogar staubartige Erze verarbeitet. Dadurch werden die Kiese viel besser genutzt. Diese Röstapparate tragen dazu bei, die Produktion an Schwefelsäure wirtschaftlicher zu gestalten als das mit den früheren Ofenkonstruktionen möglich war. Außerdem wird die bei der Oxydation freiwerdende Wärmeenergie zur Dampf- und Energieerzeugung genutzt.

Zwei noch vielfach angewandte Ofentypen sind der „*Mehretagenofen*“ (Abb. 54) und der „*Drehrohrofen*“ (Abb. 55).

Der Mehretagenofen besteht aus einem Stahlblechzylinder, der innen mit Schamottesteinen ausgekleidet ist; er hat einen Durchmesser von 3,5 bis 6,5 m und eine Höhe von 5 bis 11 m. In dem Schacht sind meist 7 bis 9 *Horde* oder *Etagen*, ebenfalls aus Schamotte, waagrecht übereinander angeordnet. In der Längsachse des Ofens befindet sich eine weite, drehbare Hohlwelle, an der Rührarme mit auswechselbaren Kratzern aus widerstandsfähigem Chromstahl befestigt sind. Die Rührarme und die Hohlwelle werden mit Luft, selten noch mit Wasser, gekühlt. Der auf 5 bis 7 mm zerkleinerte Eisenkies gelangt durch eine Aufgabevorrichtung auf den offenen, obersten Herd, wo er durch die strahlende Wärme von den darunterliegenden Horde vorgetrocknet wird. Von unten her strömt Luft in geregelter Menge in den Ofen ein.

Der Ofen wird durch ein Kohlenfeuer zunächst auf Rotglut erhitzt, wodurch der Eisenkies entzündet und der Röstprozeß eingeleitet wird. Die stark exotherme Reak-

¹⁾ Pyrit (FeS_2) enthält höchstens 53% Schwefel und 47% Eisen. Bei dem in der Natur vorkommenden Pyrit sind Schwefel- und Eisengehalt niedriger.

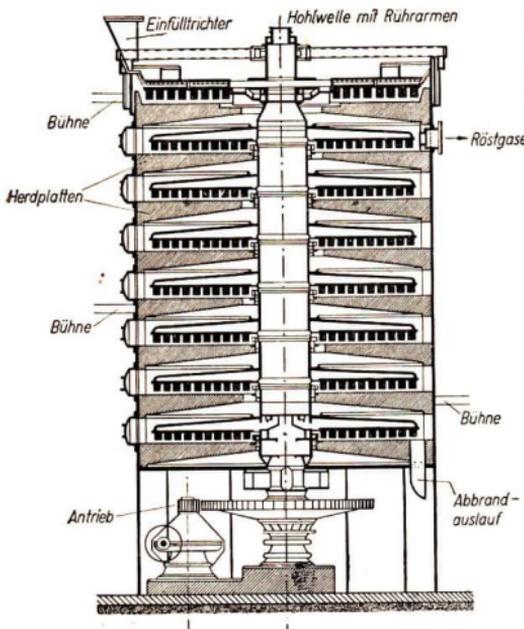


Abb. 54. Kiesrösten (mechanischer Mehretagenofen).

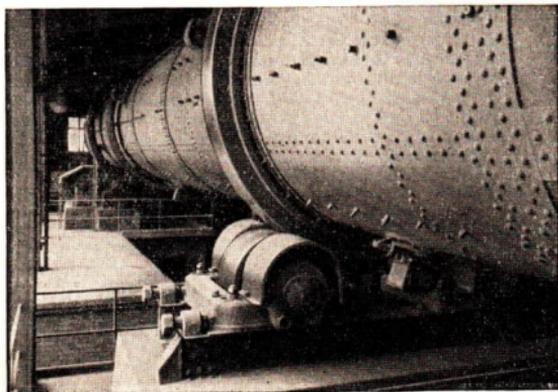
tion bleibt dann ohne weitere zusätzliche Heizung in Gang. Durch die Rührvorrichtung wird der Eisenkies im Zickzack über die einzelnen Etagen durch den Ofen bewegt und zugleich ständig umgerührt, so daß die gesamte Masse gleichmäßig mit der entgegenströmenden Luft in Berührung kommt. Dabei wird also das Erz auf einer Etage von innen nach außen, auf der nächsten von außen nach innen und so fort bewegt. Durch Öffnungen in der Herdsohle, die einmal innen, einmal außen angeordnet sind, gelangt das Röstgut in die darunter gelegene Etage.

Auf diese Weise durchläuft das Röstgut im Gegenstrom zur Luft alle Stockwerke und gelangt vollständig abgeröstet auf die unterste Etage. Auch der Mehretagenofen arbeitet wie sehr viele Apparaturen der chemischen Großtechnik nach dem Gegenstromprinzip, das wir bereits bei der Behandlung der Schachtofen als ein Grundprinzip der chemischen Technologie kennengelernt haben [9; § 22].

Das den Ofen verlassende Röstgut, der „Abbrand“, besteht bei der Abröstung von Pyrit überwiegend aus Eisen-3-oxyd. Es enthält neben 1 bis 3% Schwefel meist noch geringe Mengen verschiedener Schwermetallverbindungen (Oxyde, Sulfate und Sulfide zum Beispiel des Kupfers, Bleis, Zinks usw.), aus denen die Metalle gewonnen werden. Die Eisenoxyde werden im Hochofen verhüttet.

Abb. 55. Drehrohröfen zum Abrösten von Eisenkies für die Gewinnung von Schwefelkies.

Die Abbildungen 55, 58, 59, 60b, 61 und 62 sind im VEB Thüringisches Kunstfaserverwerk „Wilhelm Pleck“ Schwarzta, aufgenommen worden.

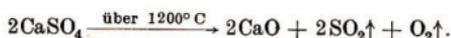


Die aus dem Pyrit entstehenden Röstgase, die den Ofen in Höhe des oberen Herdes durch Rohrleitungen verlassen, enthalten 6 bis 8% Schwefeldioxyd und 8 bis 11% Sauerstoff. Der Rest ist Stickstoff.

Der Drehrohrofen (Abb. 55) zum Rösten der Kiese sieht äußerlich dem Drehrohrofen ähnlich, den wir von der Zementherstellung kennen [9; § 26]. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die Luft durch Düsen eintritt, die auf dem Mantel des Ofens angebracht sind. Der Kies wird beim Drehen des Ofens durch Schaufeln nach oben gehoben und fällt in einem Schleier herab. Dadurch wird die mit der Luft reagierende Oberfläche des Erzes beträchtlich vergrößert und die Ausbeute erhöht; außerdem wird vermieden, daß der Kies durch die Hitze zusammenbackt.

4. Die Erzeugung von Schwefeldioxyd aus Calciumsulfat. Für den Ausbau unserer Friedenswirtschaft ist es besonders wichtig, zur Gewinnung des Schwefeldioxyds die in der Deutschen Demokratischen Republik in reichem Maße zur Verfügung stehenden natürlichen Sulfate nutzbar zu machen. Hierfür kommt in erster Linie das Calciumsulfat in Betracht, das als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (CaSO_4) ergebige Lager bildet und außerdem in den Salzlagern vorkommt. Das für die Schwefelsäureherstellung notwendige Schwefeldioxyd kann durch thermische Zersetzung dieses Sulfats dargestellt werden.

Calciumsulfat zerfällt erst bei Temperaturen oberhalb 1200°C . Die Gleichung für den Vorgang lautet:



Eine einfache Hitzespaltung ist wegen der hohen Zersetzungstemperatur unwirtschaftlich und technisch sehr schwierig. Man kann jedoch die Zersetzungstemperatur bis auf etwa 800°C herabdrücken, wenn man das Calciumsulfat mit Zuschlägen wie Aluminiumoxyd (Al_2O_3), Eisen-3-oxyd (Fe_2O_3) und Siliciumdioxyd (SiO_2) und mit Kohlenstoff in Form von Feinkoks vermennt und erhitzt.

Wir beobachten die Umsetzung, welche die Grundlage für das industrielle Verfahren bildet, im Laboratoriumsversuch.

Versuch 139: 40 Gew.-T. abgebundener Gips werden mit 10 Gew.-T. Sand, 14 Gew.-T. luftgetrocknetem geschlämmtm Lehm und 9 Gew.-T. Koks oder 5 Gew.-T. Holzkohlepulver vermennt. Die Bestandteile werden einzeln fein gepulvert und dann gut miteinander verrieben. Das Gemenge wird in einem Porzellanrohr geglüht. Die notwendigen hohen Temperaturen werden dadurch erreicht, daß wir das Rohr mit einem Wärmeschutzmantel (Abb. 56) umgeben. Das aus dem Glühröhr entweichende Gasmisch wird durch zwei Waschflaschen mit Wasser geleitet. Die Flüssigkeit riecht deutlich nach Schwefeldioxyd und rötet blauen Lackmusfarbstoff.

Im industriellen Verfahren (Müller-Kühne-Verfahren) wird das Gemisch aus Calciumsulfat (Gips und Anhydrit), Koks und Zuschlägen (Tonschiefer) in trockenem Zustand in Drehrohrofren gebrannt, wie sie zur Zementherstellung verwendet werden. Der Anteil der tonhaltigen Stoffe wird so bemessen, daß sie zusammen mit dem bei der Zersetzung entstehenden Calciumoxyd einen Portlandzement ergeben [9; § 26]. Das Verfahren heißt deshalb auch „Zement-Verfahren“.

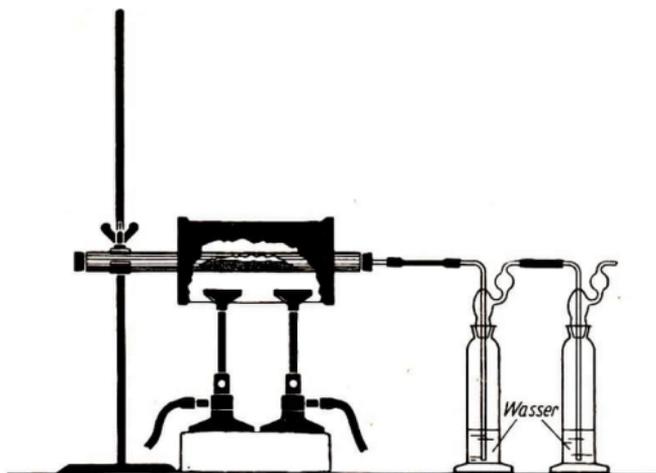


Abb. 56. Darstellung von Schwefeldioxyd durch thermische Zersetzung von Calciumsulfat. Ein Gemenge von Gips, Sand, Lehm und Koks wird in einem Porzellanrohr stark erhitzt. Das entweichende Gasgemisch enthält Schwefeldioxyd, das sich in dem Wasser der Waschflaschen zu schwefeliger Säure löst (Geruch und Rotfärbung von Lackmus).

Wichtig für den störungsfreien Ablauf des Prozesses und für die Güte des Zements ist vor allem das Mischungsverhältnis von Calciumsulfat und Koks. Man erhält im Drehrohrfen nur dann brauchbare Klinker, wenn einem Mol Calciumsulfat ein halbes Mol Kohlenstoff zugesetzt wird. Der Klinker bildet sich aus dem während des Brennens entstehenden Calciumoxyd und den Zuschlägen Aluminiumoxyd, Eisenoxyd und Siliciumdioxyd. Die Abgase enthalten, wie die Röstgase der Pyritöfen, etwa 6 bis 7% Schwefeldioxyd; sie werden nach der Entstaubung in die Kontaktanlage geleitet und zu Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure umgesetzt.

5. Schwefeldioxyd aus Kieserit. Gegenwärtig wird auch das Magnesiumsulfat, das als Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) in großen Mengen in unseren Kaliwerken anfällt, zur Gewinnung von Schwefeldioxyd für die Schwefelsäureproduktion verwendet. Magnesiumsulfat wird bei hohen Temperaturen durch Kohlenstoff zersetzt:



Versuch 140: 10 Gew.-T. geglähtes Magnesiumsulfat und 1 Gew.-T. ausgeglühte Aktivkohle werden in der Reibschale staubfein miteinander verrieben. Das Gemisch wird in ein Porzellanschiffchen gefüllt und in einem schwer schmelzbaren Glasrohr erhitzt. Das eine Ende des Schmelzrohres ist mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein kurzes Kapillarrohr geführt ist (Abb. 57). An das andere Ende der Röhre ist eine Waschflasche mit Wasser angeschlossen, das mit blauem Lackmusfarbstoff gefärbt ist. Wenn das Reaktionsgemisch rotglühend geworden ist, wird ein Luftstrom durch das Rohr gesaugt. Die Flüssigkeit in der Waschflasche wird nach kurzer Zeit rot gefärbt und riecht stark nach Schwefeldioxyd.

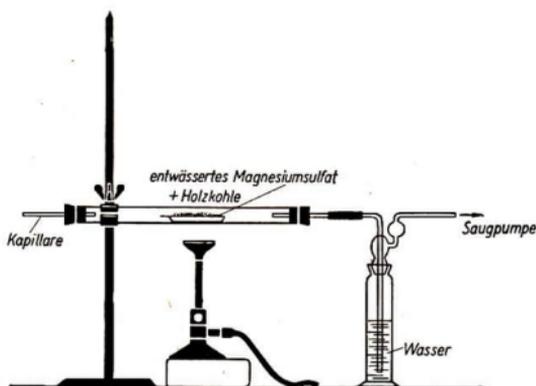


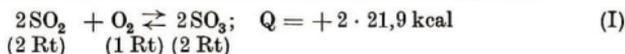
Abb. 57. Darstellung von Schwefeldioxyd aus Magnesiumsulfat.

Ein Gemenge von entwässertem Magnesiumsulfat und Holzkohle wird in einem schwerschmelzbaren Glasrohr erhitzt. Über das rotglühend vorhandene Reaktionsgemisch wird ein schwacher Luftstrom gesaugt. Die abströmende Luft enthält Schwefeldioxyd, das von dem Wasser der Waschflasche gelöst wird (Geruch u. Rötung von Lackmusbearb. Stoff).

Im großtechnischen Prozeß geschieht die thermische Zersetzung des Magnesiumsulfats in Etagenöfen, wie sie zum Abrösten von Eisenkies in Gebrauch sind (Abb. 54). Für den Prozeß können also bereits vorhandene industrielle Anlagen verwendet werden. Besonders bewährt hat sich ein Reaktionsgemisch von wasserfreiem (calcinertem) Magnesiumsulfat und Braunkohlenschwelkoks. Das anfallende Magnesiumoxyd kann weiter industriell genutzt werden, zum Beispiel zur Herstellung der sogenannten Steinholzfußböden.

6. Das Kontaktverfahren. Wir behandeln nun die Verfahren, nach denen aus dem Schwefeldioxyd die Schwefelsäure hergestellt wird. Bei der Gewinnung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren wird Schwefeldioxyd durch Luft-sauerstoff katalytisch zu Schwefeltrioxyd oxydiert, das mit einer entsprechenden Menge Wasser zu wasserfreier Schwefelsäure umgesetzt wird. Wir haben diese Reaktion in den Versuchen 126 bis 128 [§ 23] beobachtet, wobei Platinasbest oder Eisenoxyd als Katalysatoren verwendet wurden.

Die Grundlage für den technischen Prozeß bildet das Gleichgewicht:



Da die Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff ein exothermer Vorgang ist, muß sich das Gleichgewicht nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges [§ 16] mit steigender Temperatur zugunsten der linken Seite, das heißt der Ausgangsstoffe Schwefeldioxyd und Sauerstoff, verschieben.

Die Zahlen der Tabelle 16 zeigen die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur.

Tabelle 16

Vol.-% Schwefeltrioxyd im Gleichgewicht mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C	900° C
Vol.-% SO ₃	97,0	88,5	68,2	41,5	22,3	12,0

Aus der Tabelle 16 erkennen wir, daß die größte Ausbeute an Schwefeltrioxyd bei Temperaturen von 400° C oder darunter erreicht wird. Bei diesen Temperaturen ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich gering, das heißt, es dauert sehr lange, bis sich die im Gleichgewicht befindliche Menge Schwefeltrioxyd gebildet hat. Selbst bei Temperaturen um 600° C verläuft die Reaktion noch so langsam, daß man keine industriell verwertbare Ausbeute erhält. Man verwendet deshalb Katalysatoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigen.

Wird Platinasbest als Katalysator verwendet, so werden zwar bei 400 bis 450° C industriell brauchbare Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt, das Röstgas muß aber chemisch sehr rein sein. Der Platinkatalysator wird besonders durch Arsentrioxyd (As_2O_3) unwirksam gemacht (*vergiftet*). Das Arsentrioxyd entsteht beim Rösten der sulfidischen Erze, die oft durch geringe Mengen Arsen verunreinigt sind. Es kann nur durch verhältnismäßig teure und umständliche Verfahren aus den Röstgasen vollständig entfernt werden. Diese Reinigung ist in so weitgehendem Umfang nicht notwendig, wenn als Katalysator Eisenoxyd (Fe_2O_3) oder Vanadium-pentoxyd (V_2O_5) verwendet wird. Gegenwärtig dient meistens Vanadium-pentoxyd als Katalysator. Es liefert bei etwa 500° C befriedigende Ergebnisse und erfordert keine so sorgfältige Reinigung der Röstgase wie Platin.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Ausbeute an Schwefeltrioxyd erhöht wird, wenn im Ausgangsgemisch das Verhältnis des Sauerstoffs zum Schwefeldioxyd zugunsten des Sauerstoffs erhöht wird. Man verwendet deshalb meist ein Reaktionsgemisch aus Luft

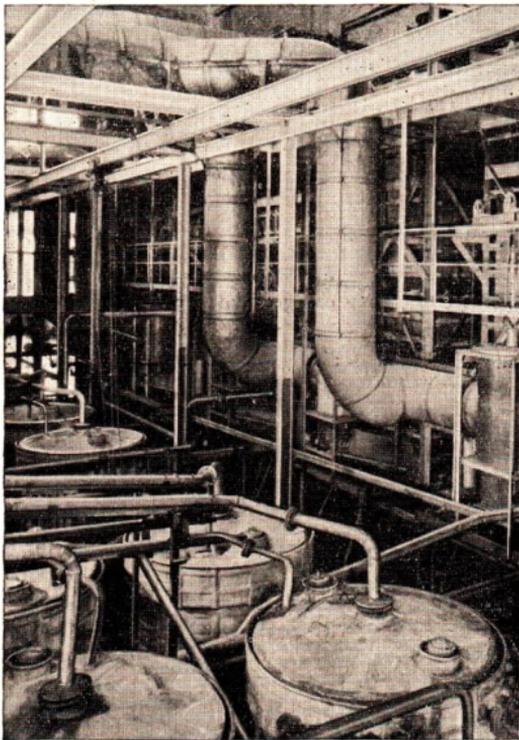


Abb. 58. Gaswaschanlage mit Bleikühlern.

In dieser Anlage wird das heiße Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch gekühlt, nachdem die groben Verunreinigungen in Staubsaugern abgefangen worden sind. Dabei fließt dem nach oben steigenden Gas in den Türmen verdünnte Schwefelsäure entgegen, die gleichzeitig mit der Kühlung den beim Rösten entstandenen geringen Anteil an Schwefeltrioxyd aufnimmt.

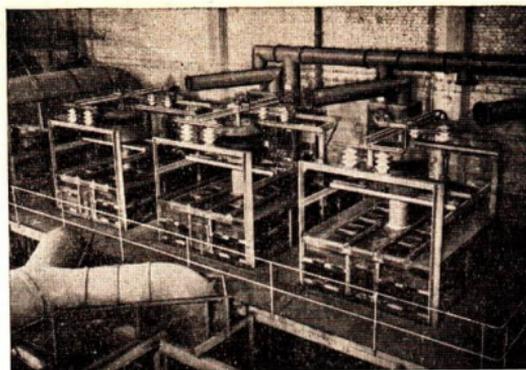


Abb. 59. *Elektronaßgasreinigung.*

In dieser Anlage werden die feinen Staubteilchen aus dem Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch entfernt.

und Schwefeldioxyd, das auf 2 Rtl Schwefeldioxyd nicht 1 Rtl Sauerstoff entsprechend Gleichung (I), sondern 3 Rtl Sauerstoff enthält.

Der technische Prozeß des Kontaktverfahrens setzt sich aus den folgenden Hauptarbeitsgängen zusammen:

1. Die Herstellung des Schwefeldioxyd-Luft-Gemisches,
2. Die Reinigung dieses Reaktionsgemisches,
3. Die Umsetzung des Reaktionsgemisches am Kontakt,
4. Die Umsetzung des gebildeten Schwefeltrioxyds zu Schwefelsäure.

1. Die Gewinnung des Schwefeldioxyd-Luft-Gemisches, die durch Abrösten sulfidischer Erze oder durch thermische Zersetzung von Gips oder Kieserit erfolgt, ist in den Abschnitten 3 bis 5 geschildert worden.

2. Das aus dem Röstofen kommende Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch ist stets mit festen Schwebstoffen (Flugstaub, Zink-, Blei-, Arsenverbindungen, Selen) beladen, die vor der Umsetzung am Kontakt entfernt werden müssen. Zu diesem Zweck wird das Gasgemisch zunächst in besonderen Türmen (Abb. 58) und Kühlanlagen gekühlt. Die Reinigung erfolgt meist in elektrischen Entstaubungsanlagen (Abb. 59). Die Röstgase werden durch vertikale Rohrsysteme oder horizontale Kammern geleitet, in denen ein hochgespanntes elektrisches Feld zwischen negativ geladenen Drähten und positiv geladenen Platten oder Drahtnetzen angelegt ist. Die Staubteile werden durch die Glimmentladung in der Umgebung der Drähte (*Ausströmerelektroden*) negativ aufgeladen und setzen sich an den großflächigen positiven Elektroden (*Sammel­elektroden*) ab. Das staubfreie Röstgas enthält oft noch gasförmige Verbindungen, die vor dem Eintritt in den Kontaktofen entfernt werden müssen. Zu diesen Verbindungen gehört besonders das Arsen­trioxyd. Das Röstgas wird in einer Reihe von Türmen durch Berieselung mit verdünnter Schwefelsäure so weit abgekühlt (etwa 40 bis 70° C), daß ein großer Teil dieser Verbindungen abgeschieden wird. Weiteres Arsen­trioxyd wird in der Naßgasreinigungsanlage entfernt, in der das in den Berieselungstürmen angefeuchtete Röstgas in elektrischen Feldern gereinigt wird. Das Arsen­trioxyd setzt sich in feinen Tröpfchen an den Niederschlagselektroden ab. Das nunmehr genügend gereinigte Röstgas wird in einem oder zwei Türmen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und zum Kontaktofen geleitet.

3. Das gereinigte Reaktionsgemisch durchläuft meist mehrere hintereinandergeschaltete Kontakttöfen (Abb. 60a und b), bis die technisch günstigste Umsetzung von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd erreicht ist (meist von 95 bis 98%). Die Ausbeute an Schwefeltrioxyd hängt wesentlich davon ab, daß eine bestimmte konstante

Temperatur eingehalten wird. Es ist daher besonders wichtig, die bei der Umsetzung am Kontakt entstehende Wärme (vgl. Gleichung I) abzuleiten, da sonst die Temperatur im Reaktionsraum zu hoch ansteigen würde. Im Innern der Kontaktöfen wird ein Wärmeaustausch durch eine zweckmäßige Anordnung und Verteilung des Katalysators auf Horden und in Röhren erreicht (*innerer Wärmeaustausch*). Weiterhin wird den heißen schwefeltrioxydhaltigen Gasen in den sogenannten Wärmeaustauschern, die zwischen die Kontaktöfen geschaltet sind, Wärme von dem noch kühlen Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch entzogen.

4. Leitet man Schwefeltrioxyd in Wasser, so entweicht ein beträchtlicher Teil wieder, ohne sich mit dem Wasser zu Schwefelsäure zu verbinden. Konzentrierte Schwefelsäure dagegen nimmt Schwefeltrioxyd restlos auf. Es entsteht dabei zunächst Pyroschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, die sich mit Wasser wieder zu Schwefelsäure umsetzt:

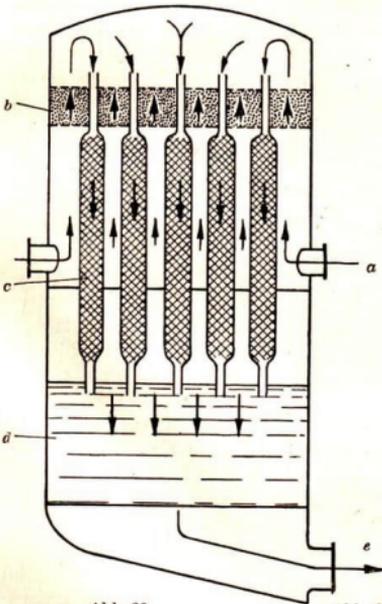


Abb. 60a.

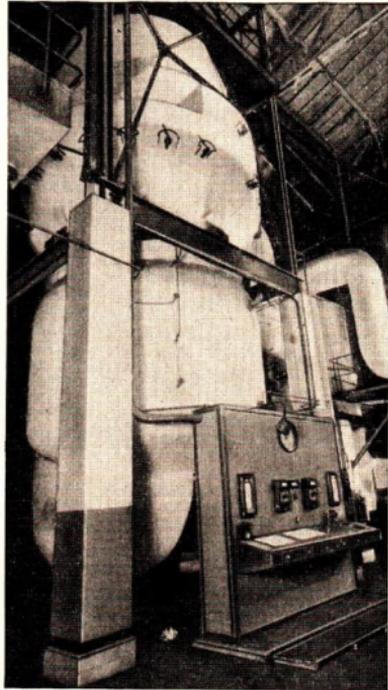


Abb. 60b.

Abb. 60. Kontaktöfen nach der Bauart Lurgi für die Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.

Abb. 60a zeigt die schematische Darstellung dieses Kontaktrofens. Die gereinigten Röstgase (SO_2 + Luft) treten bei *a* in den Kontaktöfen ein und strömen nach oben. Ein Teil des Schwefeldioxyds wird in dem Vorkontakt *b* zu Schwefeltrioxyd oxydiert. Das Gasgemisch strömt nun durch den röhrenförmigen Mittelkontakt *c*. Dabei findet ein Wärmeaustausch zwischen den nach abwärts gedrückten Gasen in den Röhren und den außerhalb der Röhre nach oben steigenden Röstgasen statt. Das Gasgemisch verläßt die Kontaktöhre und tritt in den Hauptkontakt *d* ein, wo der Rest des noch nicht oxydierten Schwefeldioxyds in Schwefeltrioxyd umgewandelt wird. Bei *e* verläßt das Schwefeltrioxyd den Kontaktöfen.

Abb. 60b zeigt die Gesamtanlage eines Kontaktrofens.

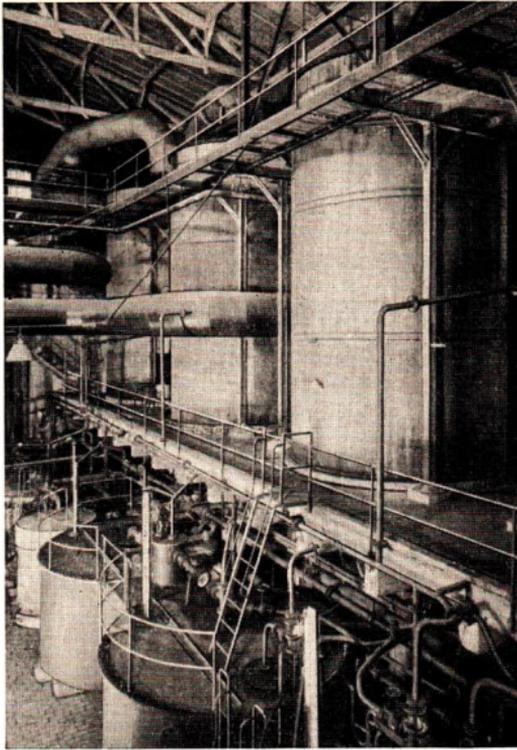


Abb. 61. Absorberanlage.

In dieser Anlage wird das Schwefeltrioxyd mit entgegenströmender Schwefelsäure verbunden. Die Türme sind zur Vergrößerung der Oberfläche mit Füllkörpern ausgefüllt.

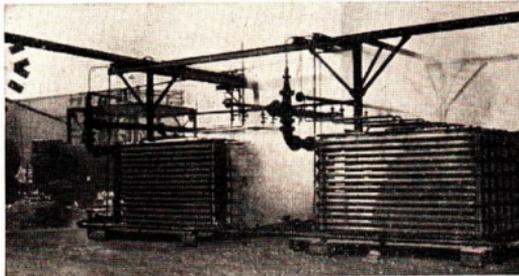


Abb. 62. Rieselkühler.

In diesen Kühlern wird die Schwefelsäure gekühlt.

Die Säure wird dadurch immer stärker konzentriert. Man leitet deshalb das vom Kontaktgefäß kommende Schwefeltrioxyd in 98%ige Schwefelsäure (Abb. 61), deren Konzentration durch eine entsprechende Wasserzufuhr konstant gehalten wird. In besonderen Kühlanlagen (Abb. 62) wird die Schwefelsäure gekühlt und dann in Tanks abgefüllt.

7. Das Bleikammerverfahren. Das zweite Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure aus dem Schwefeldioxyd ist das Bleikammerverfahren. Es hat seinen Namen von den mit Bleiblech ausgekleideten, oft sehr großen Reaktionsräumen, in denen das aus dem Röstofen kommende Schwefeldioxyd durch die stark oxydierend wirkende Salpetersäure beziehungsweise durch Stickstoffdioxyd (NO_2) in Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure übergeführt wird. Auf den Bleiwänden entsteht in kurzer Zeit eine dünne, aber sehr dichte Schutzschicht von Bleisulfat (PbSO_4).

Wir beobachten die in den Bleikammern stattfindende chemische Umsetzung im Laboratoriumsversuch.

Versuch 141: Durch eine mit schwefeliger Säure beschickte Waschflasche wird ein

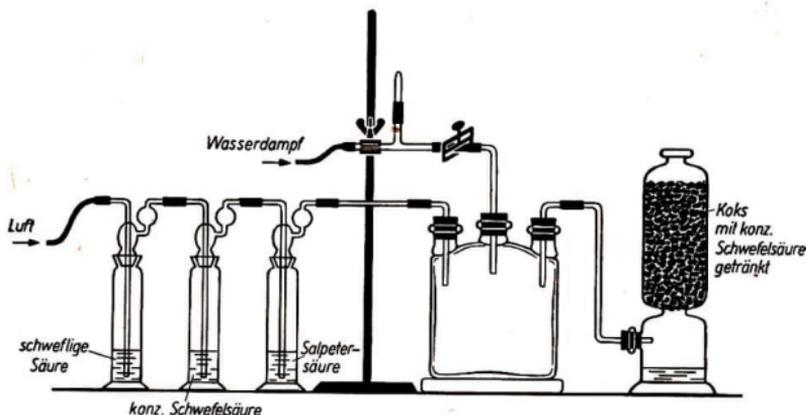
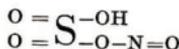


Abb. 63. Darstellung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren.

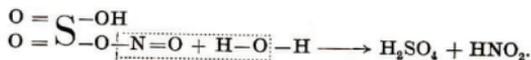
Das in der linken Waschflasche entstehende Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch wird durch Schwefelsäure getrocknet und dann durch Salpetersäure geleitet. Über der Salpetersäure entstehen braune Stickoxyde, die zusammen mit dem Schwefeldioxyd in die Woulffsche Flasche („Bleikammer“) strömen. Hier entstehen aus den trockenen Gasen zunächst die eisblumenartigen Bleikammerkristalle, die sich in dem eingeleiteten Wasserdampf zu Schwefelsäure („Kammersäure“) auflösen. Beim Durchgang durch den Trockenturm („Gloverturm“) werden die braunen Stickoxyde an Schwefelsäure gebunden.

Luftstrom geleitet, der aus der Säure Schwefeldioxyd mitreißt. Das Schwefeldioxyd-Luft-Gemisch wird getrocknet und strömt durch eine Waschflasche mit konzentrierter Salpetersäure und von da aus in eine trockene Woulffsche Flasche, in der sich die chemischen Vorgänge etwa entsprechend den Verhältnissen in den Bleikammern vollziehen (Abb. 63). An die Woulffsche Flasche ist ein mit Koksstückchen gefüllter Trockenturm angeschlossen. Diese Koksstückchen sind mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt. Durch den dritten Hals der Woulffschen Flasche führt eine Wasserdampfzuleitung, die zunächst noch abgesperrt ist. Über der Salpetersäure bilden sich beim Durchgang des Gasstromes braune Dämpfe. Sie zeigen an, daß die Salpetersäure reduziert wird. Der mit Stickoxyden durchsetzte Gasstrom gelangt in die Woulffsche Flasche (Bleikammer). Hier setzen sich an der Wand eisblumenartige Kristalle, die sogenannten Bleikammerkristalle (HSO_4NO) ab, die aus Nitrosylschwefelsäure,

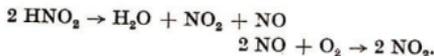


bestehen.

Nun leiten wir Wasserdampf in die Woulffsche Flasche; die Kristalle lösen sich auf und es entsteht Schwefelsäure:



Führt man genügend Wasserdampf zu, so bilden sich keine Kristalle mehr. Der Reaktionsraum wird mit dichten rotbraunen Dämpfen (NO_2) gefüllt:

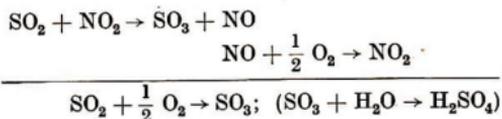


Die Stickoxyde gelangen mit dem Gasstrom in den Koksturm (*Gay-Lussac-Turm*). Dort werden die braunen Stickoxyde von der über dem Koks verteilten konzentrierten Schwefelsäure gebunden; die mit Stickoxyden beladene Schwefelsäure wird als „nitrose Säure“ bezeichnet. Die aus dem Turm entweichenden Gase sind farblos.

Wir versetzen eine Probe der im Koksturm abgetropften nitrosen Säure im Prüfglas mit Wasser; die gebundenen Stickoxyde entweichen als rotbraune Dämpfe.

Eine Anlage zur Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren ist in Abbildung 64 schematisch dargestellt.

In den Bleikammern setzt sich das Schwefeldioxyd der Röstgase mit Luft und Wasser in Gegenwart von Stickstoffoxyden zu Schwefelsäure um, die sich auf den schalenförmigen Böden der Kammern, dem *Bleikammerschiff*, ansammelt (*Kammersäure*). Die chemischen Vorgänge, die sich dabei abspielen, sind noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Schematisch kann die sauerstoffübertragende Wirkung der Stickstoffoxyde durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden:



Die aus den Bleikammern abströmenden Gase bestehen nur noch aus dem Luftstickstoff, der von den Röstgasen übriggeblieben ist, und aus den Stickstoffoxyden, den sogenannten *nitrosen Gasen*. Diese werden zur Oxydation neuer Röstgase in den Prozeß zurückgeführt. Dazu leitet man die Abgase der Bleikammern durch den Gay-Lussac-Turm (Abb. 64), wo die nitrosen Gase von kalter, entgegenrieselnder Schwefelsäure gebunden werden. Die mit den Stickstoffoxyden beladene Schwefelsäure wird als „nitrose Säure“ im Fuß des Gay-Lussac-Turms gesammelt, von wo sie in den Glover-Turm geleitet wird.

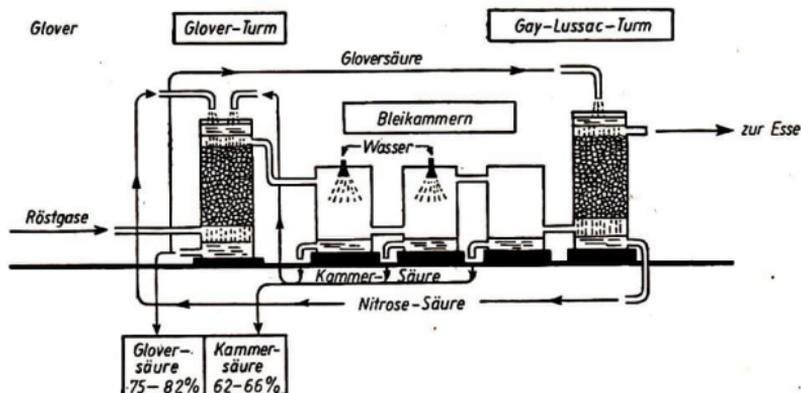


Abb. 64. Die Gewinnung der Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren (schematische Darstellung)

In den Glover-Türmen wird die herabrieselnde nitrose Säure von entgegenströmenden heißen Röstgasen (Gegenstromprinzip) wieder in Schwefelsäure und Stickstoffdioxid zerlegt. Dieses Stickstoffdioxid oxydiert sofort einen geringen Teil des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid, wobei es selbst zu Stickstoffmonoxid reduziert wird. Das bereits im Glover-Turm gebildete Schwefeltrioxid löst sich in der herabtropfenden Schwefelsäure, deren Konzentration sich dadurch vergrößert (*Gloversäure*). Der Hauptteil des Schwefeldioxids strömt zusammen mit der Luft und dem wieder zu Stickstoffdioxid oxydierten Stickstoffmonoxid in die Bleikammern, wo die Kammersäure, eine etwa 65%ige Schwefelsäure, entsteht. Die nitrosen Gase kehren dann über den Gay-Lussac-Turm und den Glover-Turm in den Prozeß zurück, so daß man theoretisch mit der einmal hinzugegebenen Menge Salpetersäure beliebige Mengen Schwefeldioxid oxydieren könnte.

In der Praxis jedoch sind Verluste an nitrosen Gasen nicht zu vermeiden. Ein Teil des Stickstoffdioxids wird in den Bleikammern zu Distickstoffoxyd (N_2O) und sogar bis zum Stickstoff (N_2) reduziert, die sich unter den bestehenden Bedingungen nicht mehr mit Sauerstoff verbinden und im Gay-Lussac-Turm nicht absorbiert werden. Deshalb wird im Glover-Turm eine entsprechende Menge von Salpetersäure oder nitrosen Gasen hinzugegeben. Es ist das Ziel unserer Werkstätten, durch sorgfältige Betriebsüberwachung die Verluste an Salpetersäure so niedrig wie möglich zu halten. Diese Verluste dürfen 0,5 bis 1% der erzeugten Schwefelsäuremenge nicht überschreiten.

Das Bleikammerverfahren liefert unmittelbar Kammersäure mit 62 bis 66% und Gloversäure mit 75 bis 82% H_2SO_4 . Daraus gewinnt man eine 93- bis 97%ige Schwefelsäure durch Eindampfen, indem man zum Beispiel die wasserhaltige Säure in einem Turm in feiner Verteilung den heißen Verbrennungsgasen einer Generatorgasflamme entgegenrieseln läßt.

Das Bleikammerverfahren wurde in den letzten Jahrzehnten durch die Entwicklung neuer Kammerformen vervollkommen. Statt der flachen quaderförmigen, mit Bleiblech ausgekleideten Hohlkammern verwendet man jetzt meist Systeme von Türmen, die mit säurefestem Material (Füllkörper) beschickt sind (*Turmverfahren*). In diesen hohen Reaktionsräumen vollziehen sich die chemischen Vorgänge zwischen den Röstgasen und den Stickoxyden mit größerer Geschwindigkeit und besserer Ausbeute. Durch die so erzielte Verbesserung in der Ausbeute und durch die Verwendung billigeren Werkstoffs an Stelle von Blei haben die Stickoxyd-Verfahren (Bleikammer- oder Turmverfahren) ihren Platz neben dem modernen Kontaktverfahren behauptet.

In den meisten Ländern erfolgt die Schwefelsäureproduktion gegenwärtig sowohl nach dem Stickoxyd-Verfahren als auch nach dem Kontaktverfahren. Als Großverbraucher der 60- bis 80%igen Turm- und Kammersäure steht die Düngemittelindustrie (Superphosphat und Ammonsulfat) an erster Stelle, welche diese mittelkonzentrierte Säure unmittelbar verbraucht [§§ 17 und 19]. Der Vorteil der Kontaktanlagen besteht darin, daß sie reine, hochkonzentrierte Säure liefern. Die Kontaktsäure ist für weite Transporte besser geeignet, da sie als konzentrierte Schwefelsäure die eisernen Transportbehälter weniger angreift als 60- bis 80%ige Schwefelsäure [Versuch 134]. Sie wird in der Hauptsache von der organisch-chemischen Großindustrie, besonders von den Farbenwerken und den pharmazeutischen Betrieben verlangt.

§ 26. Schwefel und Metalle; Schwefelwasserstoff

1. Umsetzungen von elementarem Schwefel mit Metallen. Wir behandeln nun die Metallverbindungen des Schwefels, die Sulfide, und untersuchen zunächst das Verhalten des elementaren Schwefels gegenüber einigen Metallen.

Versuch 142a: Ein Stück Schwefel oder ein Häufchen Schwefelpulver wird auf ein blankes Kupferblech gelegt und mit einem Uhrglas bedeckt. Nach ein bis zwei Tagen ist das Metall an der Berührungsstelle mit dem Schwefel geschwärzt.

Versuch 142b: Wir lösen Schwefel in Schwefelkohlenstoff und bringen einen Tropfen auf ein blankes Kupferblech. Das Lösungsmittel verdunstet schnell. Auf dem Blech bleibt ein Fleck von schwarzem Kupfersulfid zurück.

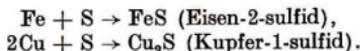
Versuch 142c: Unter den gleichen Bedingungen wie bei a und b bildet Schwefel mit Silber (Silberblech oder -münze) schwarzes Silbersulfid.

Manche Metalle, wie Kupfer und Silber, verbinden sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit festem oder gelöstem Schwefel zu Sulfiden.

Versuch 143: Ein Gemisch von 4 Gew.-T. feinpulverisiertem Schwefel und 7 Gew.-T. Eisenpulver wird in ein schräg eingespanntes Reagenzglas geschüttet. Der Boden des Glases wird mit dem Brenner erhitzt, bis die Masse voll aufglüht. Die Feuererscheinung schreitet ohne weitere Erwärmung von außen durch das Reaktionsgemisch fort. Nach dem Erkalten wird das Reagenzglas zerschlagen und die entstandene dunkelbraune Verbindung für weitere Versuche aufbewahrt (Versuch 146).

Versuch 144: Wir erhitzen in einem Reagenzglas etwas Schwefel zum Sieden und halten in den aufsteigenden Schwefeldampf ein angewärmtes dünnes Kupferblech. Das Metall verbindet sich unter Aufglühen mit dem Schwefel zu blauschwarzem bröckligem Kupfersulfid.

Die Versuche 143 und 144 zeigen: Die Metalle Eisen und Kupfer verbinden sich in erhitztem Zustand unter Feuererscheinung mit Schwefel:



In der gleichen Weise setzen sich Gemische von Zink und Blei mit Schwefel beim Erwärmen zu Sulfiden (Zinksulfid ZnS , Bleisulfid PbS) um. (Die entsprechenden Versuche mit Gemischen von Aluminium- oder Magnesiumpulver und Schwefel verlaufen unter heftigen Explosionen und dürfen im Laboratorium der Schule nicht durchgeführt werden!)

Zusammenfassung:

Viele Metalle verbinden sich bereits bei wenig erhöhter Temperatur mit elementarem Schwefel zu Sulfiden. Oft verläuft diese Umsetzung unter Erscheinungen (Aufglühen, Feuererscheinung), die man auch bei der Verbrennung (Oxydation) dieser Metalle beobachtet.

2. Schwefelwasserstoff. Wir prüfen nun das Verhalten des elementaren Schwefels gegenüber Wasserstoff.

Versuch 145: In einem vertikal eingespannten Reagenzglas werden 2 g Schwefel mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Wenn der Schwefeldampf etwa

$\frac{2}{3}$ des Glases ausfüllt, leiten wir durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das etwa 1 cm über der Oberfläche des Schwefels endet, Wasserstoff ein. Das abströmende Gas riecht sehr unangenehm. Ein Streifen Filterpapier, das mit einer 10%igen Lösung von Bleinitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) oder Bleiacetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) getränkt ist, wird über der Mündung des Glases schwarzbraun gefärbt.

Schwefel verbindet sich in dampfförmigem Zustand bei höherer Temperatur mit Wasserstoff zu einem Gas von der chemischen Zusammensetzung H_2S , das Schwefelwasserstoff genannt wird und durch einen äußerst unangenehmen, ekelerregenden Geruch auffällt.

Filterpapier, das mit einer Bleisalzlösung getränkt ist (sogenanntes *Bleipapier*), wird von Schwefelwasserstoff geschwärzt. Diese Reaktion dient neben dem charakteristischen Geruch zur Erkennung von Schwefelwasserstoff.

Versuch 146: Wir übergießen in einem Reagenzglas ein kleines Körnchen Eisensulfid oder Kupfersulfid (von Versuch 143 und 144) mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Es entweicht ein farbloses Gas, das sich durch den Geruch und die Schwärzung von Bleipapier als Schwefelwasserstoff erweist.

Schwefelwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von verdünnten Säuren, zum Beispiel Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Sulfide:



Diese Umsetzung wird oft zur Darstellung von Schwefelwasserstoff (Abb. 65) benutzt. Wir untersuchen nun die Eigenschaften dieses Gases.

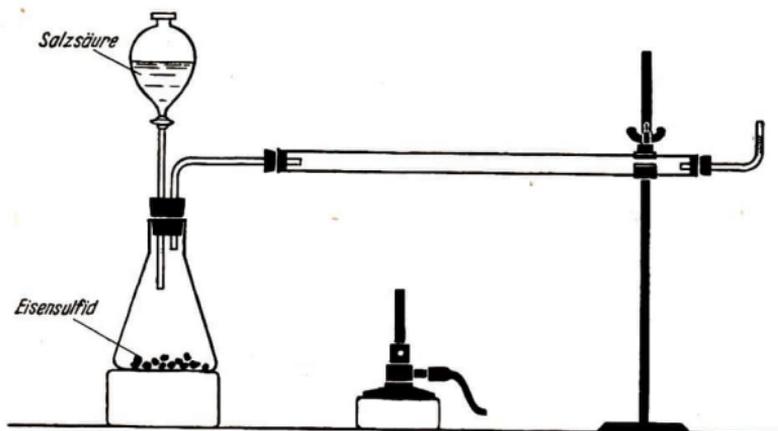


Abb. 65. Darstellung und Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs.

Der aus dem Eisensulfid durch Einwirkung von Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoff wird, nachdem die Luft aus der Apparatur verdrängt ist, entzündet und verbrennt mit leuchtend blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser (Nachweis durch die Bildung eines Wasserbeschlages und von Schwefeldioxydnebel in einem trockenen Becherglas, das über die Flamme gehalten wird). Wird der linke Teil des Glasrohres mit einem Brenner erhitzt, so wird der Schwefelwasserstoff thermisch in die Elemente zersetzt. Am rechten Teil des Rohres scheidet sich Schwefel ab, die Flamme verliert ihre blaue Farbe.

Versuch 147a: In einem Erlenmeyerkolben lassen wir Salzsäure auf Eisensulfid tropfen und leiten das entstehende Gas durch eine schwerschmelzbare Glasröhre (20 cm), die durch einen Stopfen mit rechtwinkligem, spitz ausgezogenem Ableitungsrohr verschlossen ist. Der ausströmende Schwefelwasserstoff wird, nachdem die Luft aus der Apparatur verdrängt ist, entzündet; er verbrennt mit leuchtend blauer Flamme.

Versuch 147b: Ein trockenes Becherglas, das über die Schwefelwasserstoffflamme gehalten wird, beschlägt an der Innenwand. Es bildet sich Wasser. Gleichzeitig entstehen stechend riechende Nebel, die blaues, feuchtes Lackmuspapier röteln (*Schwefeldioxyd*).

Versuch 147c: Hält man eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale in die Schwefelwasserstoffflamme, so wird an der kalten Porzellanwand gelber Schwefel abgeschieden.

Versuch 147d: Die schwerschmelzbare Glasröhre wird jetzt nahe der Eintrittsstelle des Schwefelwasserstoffs mit dem Gasbrenner erhitzt. Die Flamme verliert ihre charakteristische blaue Farbe. Gleichzeitig setzt sich in dem kühleren Teil der Röhre nahe der Austrittsstelle feinverteilter gelber Schwefel ab.

Wir erkennen aus den Beobachtungen des Versuchs 147: Schwefelwasserstoff verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser. (Versuch 147b.) Wird die Schwefelwasserstoffflamme abgekühlt, zum Beispiel dadurch, daß man sie gegen einen kalten Gegenstand richtet (Versuch 147c), so verbrennt der Schwefelwasserstoff nur unvollständig, ein Teil des Schwefels scheidet sich unverbrannt aus der Flamme ab. Den gleichen Vorgang beobachtet man, wenn der Schwefelwasserstoff bei ungenügender Sauerstoffzufuhr verbrennt.

Bei höheren Temperaturen zerfällt Schwefelwasserstoff zum Teil in die Elemente Wasserstoff und Schwefel (Versuch 147d).

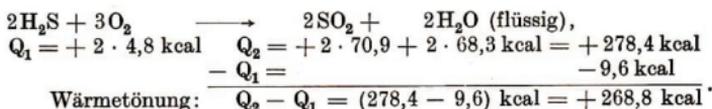
Wir stellen die Gleichungen für diese Vorgänge auf: Die Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen und die thermische Zersetzung der Verbindung wird durch die Gleichung



wiedergegeben.

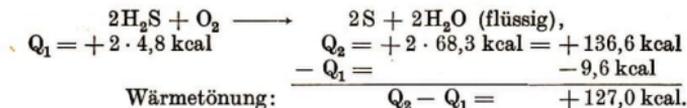
Die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs beträgt nur 4,8 kcal/Mol. Daraus erklärt sich, daß Schwefelwasserstoff beim Erhitzen weitgehend in Schwefel und Wasserstoff zerlegt wird; bei 1000° C ist bereits rund ein Viertel der Verbindung in die Elemente zerfallen.

Die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs (Versuch 147b) wird unter Berücksichtigung der Bildungswärmen durch die folgende Gleichung gekennzeichnet:



Bei der vollständigen Verbrennung von einem Mol Schwefelwasserstoff werden demnach 134,4 kcal Wärme erzeugt.

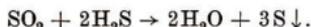
Wird die Schwefelwasserstoffflamme abgekühlt (Versuch 147c) oder ist nicht genügend Sauerstoff vorhanden, so verbrennt der Schwefelwasserstoff unvollständig. Dabei wird elementarer Schwefel abgeschieden.



Bei der unvollständigen Verbrennung von einem Mol Schwefelwasserstoff werden nur 63,5 kcal entwickelt.

Versuch 148: Wir setzen einen durch Luftverdrängung mit Schwefeldioxyd gefüllten Standzylinder (300 cm³) auf einen doppelt so großen Zylinder von gleichem Durchmesser, der pneumatisch mit Schwefelwasserstoff gefüllt wurde, und entfernen die Verschlussplatten. An der Wandung der Gefäße entsteht ein Überzug von gelbem Schwefel.

Schwefeldioxyd wird von Schwefelwasserstoff zu Schwefel reduziert:



Dieser Vorgang wird für die industrielle Gewinnung von elementarem Schwefel häufig angewandt [§ 22].

Auch gegenüber anderen Sauerstoffverbindungen wirkt Schwefelwasserstoff als kräftiges Reduktionsmittel. So wird konzentrierte Schwefelsäure von Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure reduziert. Dabei scheidet sich Schwefel ab:



Schwefelwasserstoff kann deswegen nicht mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden; im Laboratorium wird dazu entwässertes Calciumchlorid verwendet.

3. Physikalische Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, das sich durch Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten läßt, die bei $-60,8^\circ\text{C}$ siedet und bei $-85,6^\circ\text{C}$ erstarrt. 1 l Schwefelwasserstoff wiegt im Normzustand 1,526 g; das Gas ist also schwerer als Luft (1,293 g/l).

Schwefelwasserstoff ist in Wasser löslich. Von 1 Rt Wasser werden bei 20°C und 760 Torr 2,61 Rt Schwefelwasserstoff gelöst. Die Lösung, die Schwefelwasserstoffwasser genannt wird, riecht nach Schwefelwasserstoff und ist wenig haltbar. An der Luft und im Licht wird die Lösung allmählich unter Schwefelabscheidung zersetzt; sie muß deswegen im Dunkeln und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

4. Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Organismus. Versuche mit Schwefelwasserstoff müssen mit großer Vorsicht unter dem Abzug oder im Freien ausgeführt werden, da das Gas sehr giftig ist. Es lähmt das Zentralnervensystem und das Atemzentrum. Schon 2 mg (etwa 1,3 cm³) Schwefelwasserstoff in einem Liter Luft wirken tödlich; 0,5 mg/l sind bei längerem Einatmen lebensgefährlich. Allerdings ist der Geruch des Schwefelwasserstoffs so auffällig, daß noch 1 cm³ dieses Gases in 100 Litern Luft wahrgenommen wird. Wenn man die Wirkung des Gases rechtzeitig erkennt, so können Schädigungen durch Einatmen von frischer Luft vermieden werden.

5. Salze des Schwefelwasserstoffs. Die wäßrige Lösung des Schwefelwasserstoffs rötet blauen Lackmusfarbstoff wenig. Sie hat die Eigenschaften einer sehr schwachen zweibasigen Säure:



Das Gleichgewicht liegt bei Zimmertemperatur weitgehend auf der linken Seite. Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen, die Hydrogensulfide von der Zusammensetzung Me^1HS und die Sulfide von der Zusammensetzung Me_2S (wobei Me^1 ein einwertiges Metall bedeutet). Die Hydrogensulfide sind sämtlich leicht in Wasser löslich. Die Sulfide der Alkalimetalle (z. B. Na_2S , K_2S) und der Erdalkalimetalle (z. B. MgS , CaS) sind farblose, in Wasser lösliche Salze. Die Sulfide der Schwermetalle sind in Wasser schwer löslich. Einige werden sogar von verdünnten Säuren nicht gelöst. Diese Metalle können daher durch Schwefelwasserstoff aus ihren Salzlösungen als Sulfide ausgefällt und infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit voneinander getrennt werden. Diese Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs und der Sulfide ist besonders für die analytische Chemie wichtig.

6. Die industrielle Bedeutung des Schwefelwasserstoffs. Schwefelwasserstoff entsteht vor allem bei der Herstellung von Industriegasen aus der Kohle (Leuchtgas, Kokereigas, Braunkohlen- und Steinkohlengas, Generatorgas, Wassergas). Verbrennt man die Industriegase oder verwendet man sie für Synthesen, zum Beispiel für die Ammoniaksynthese, so muß der Schwefelwasserstoff als schädlicher Bestandteil entfernt werden. Er bildet den wichtigsten Rohstoff zur Herstellung von Schwefel [§ 22].

Eines der ältesten Verfahren zur Schwefelgewinnung aus Schwefelwasserstoff ist die Umsetzung mit Eisen-3-hydroxyd, das den Schwefelwasserstoff in den sogenannten Trockenreinigern zu Eisen-3-sulfid bindet. Das Eisen-3-sulfid wird durch den Luftsauerstoff wieder in das Hydroxyd zurückverwandelt; dabei entsteht freier Schwefel [§ 22 (3)]:



Der Schwefel wird entweder mit Lösungsmitteln, zum Beispiel Schwefelkohlenstoff (CS_2) oder Ammoniumsulfid ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$), herausgelöst und aus den Lösungen als elementarer Schwefel gewonnen. Häufig wird die Reinigungsmasse (Eisen-3-hydroxyd und Schwefel) unter Luftzufuhr erhitzt (*abgeröstet*). Der Schwefel verbrennt dabei zu Schwefeldioxyd, das in den Zellstoffabriken zur Herstellung von Calciumhydrogensulfidlauge ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$) [§ 22 (4)] oder zur Produktion von Schwefelsäure weiterverarbeitet wird.

Teerfreie Gase können auch mit Hilfe von Aktivkohle entschwefelt werden. Wir beobachten diesen Vorgang in der in Abbildung 66 dargestellten Versuchsanordnung.

Versuch 149: Wir stellen Schwefelwasserstoff aus Eisensulfid und Salzsäure in einem Gasentwickler oder im Kippschen Apparat dar. Der Schwefelwasserstoffstrom wird mit einem dreimal so starken Luftstrom vereinigt. Das Gasmisch wird durch ein mit entwässertem Calciumchlorid beschicktes U-Rohr getrocknet und dann durch eine Schicht A-Kohle geleitet, deren Temperatur mit einem Thermometer beobachtet wird. Die Temperatur der Kohle steigt nach kurzer Zeit schnell an. Auf der Kohle wird Schwefel abgeschieden, und in dem Gefäß hinter dem Kohlerohr wird Wasser kondensiert.

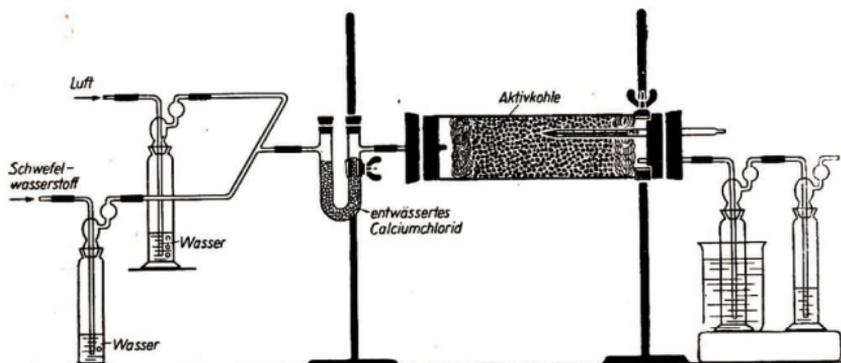


Abb. 66. Katalytische Oxydation von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle.

Ein Gemenge von 1 Rt Schwefelwasserstoff und 3 Rt Luft wird mit entwässertem Calciumchlorid getrocknet und durch eine Schicht A-Kohle geleitet. Hier wird der Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser oxydiert. Die Temperatur der katalytisch wirkenden A-Kohle steigt infolgedessen schnell an. Der Schwefel wird auf der Kohle abgeschieden, das Wasser wird in der gekühlten (linken) Waschflasche kondensiert. In der rechten Waschflasche wird der nicht umgesetzte Schwefelwasserstoff durch Alkallauge gebunden.

Der Versuch zeigt: Schwefelwasserstoff wird von Luftsauerstoff an aktiver Kohle katalytisch zu Schwefel und Wasser oxydiert.



Das *Aktivkohle-Verfahren* eignet sich besonders zur Reinigung von Generatargas und Wassergas mit einem Gehalt bis zu 25 g Schwefel je Kubikmeter. Es dient daher zur Entschwefelung von großen Mengen dieser Gase, die für die Ammoniakherstellung verwendet werden. Das Synthesegas wird mit der zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs notwendigen Luftmenge vermischt und dann bei etwa 40° C durch den mit A-Kohle gefüllten Gasreiniger geleitet. Der an der Kohle abgeschiedene Schwefel wird in regelmäßigen Abständen mit Schwefelkohlenstoff oder Ammoniumsulfidlösungen extrahiert und aus den Lösungen rein gewonnen [§ 16].

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff beruht darauf, den Schwefelwasserstoff aus den Gasgemischen mit wäßrigen Lösungen der Alkalisalze organischer Säuren (Aminosäuren) herauszuwaschen. Diese Lösungen binden den Schwefelwasserstoff in der Kälte und geben ihn beim Erhitzen wieder ab.

Nach diesem Prinzip arbeitet das *Alkacid-Verfahren*. In einem Gaswäscher wird dem Industriegas bei niedriger Temperatur von der entgegenrieselnden Waschlösung der Schwefelwasserstoff entzogen. Beim Erhitzen gibt die Lösung den aufgenommenen Schwefelwasserstoff wieder ab, der nun in konzentrierter Form katalytisch zu Schwefel oxydiert wird. Bei dem sogenannten *Claus-Verfahren* wird als Katalysator Bau xit verwendet. Das Prinzip dieses Verfahrens wird durch den folgenden Versuch veranschaulicht (Abb. 67).

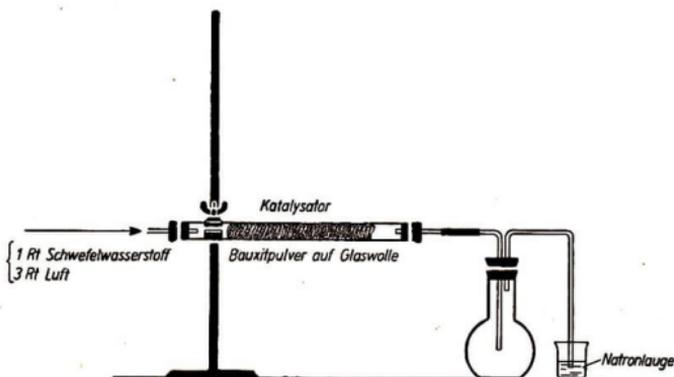
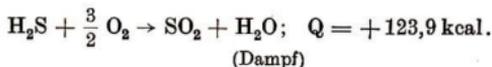


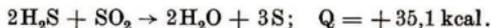
Abb. 67. Katalytische Oxidation von Schwefelwasserstoff mit Luft in Gegenwart von Bauxit. Man leitet ein Gemisch von 3 Rtl Luft und 1 Rtl Schwefelwasserstoff über feinverteiltes Bauxitpulver, das zunächst schwach erwärmt wird. Der Schwefelwasserstoff wird dabei katalytisch zu Wasser und Schwefel oxydiert. Ein Teil des Schwefels setzt sich an der Wand des Katalysatorrohres ab, ein anderer Teil gelangt mit dem Wasserdampf in den Kolben.

Versuch 150: Schwefelwasserstoff wird mit der dreifachen Menge Luft vermischt und durch ein schwerschmelzbares Glasrohr geleitet, in dem Bauxitpulver über Glaswolle verteilt ist. Der Katalysator wird zunächst durch Befächeln mit der Flamme schwach erwärmt. Bald darauf setzt die Reaktion ein, wobei der Katalysator stellenweise aufglüht. An der Wand der Röhre wird Schwefel abgeschieden, in dem Kolben hinter dem Rohr wird das Wasser kondensiert. Die Temperatur steigt so weit, daß ein Teil des Schwefels mit dem Wasserdampf in den Kolben übergeht. Wir verstärken die Luftzufuhr. Der Katalysator glüht hell auf. Aus dem Kolben entweicht Schwefeldioxyd, das an seinem stechenden Geruch erkannt wird.

In dem verbesserten Claus-Verfahren erfolgt die Oxydation des aus den Kohlen gasen abgetrennten Schwefelwasserstoffs in zwei Stufen. Zunächst wird ein Drittel des Schwefelwasserstoffs mit Luft in einem Verbrennungsofen vollständig zu Schwefeldioxyd verbrannt:



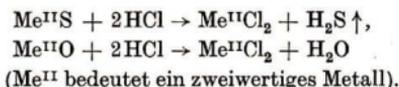
Die bei diesem stark exothermen Vorgang frei werdende Wärme wird zur Dampferzeugung verwendet. Das im Verbrennungsofen entstandene Schwefeldioxyd wird zusammen mit den restlichen zwei Dritteln Schwefelwasserstoff in dem Claus-Kontaktoven über Bauxit als Katalysator geleitet, wobei die beiden Gase sich zu Schwefel und Wasser umsetzen:



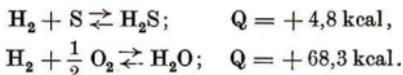
Der Schwefel, der sich in flüssigem Zustand am Boden des Claus-Ofens ansammelt, hat bereits einen hohen Reinheitsgrad (99,5%).

7. Sulfide und Oxyde. Im 1. Abschnitt dieses Paragraphen haben wir gesehen, daß die Reaktionen zwischen dem Schwefel und den Metallen oft unter ähnlichen äußeren Erscheinungen wie die Verbrennung (Oxydation) der Metalle erfolgt. Auch die formelmäßige Zusammensetzung der Sulfide stimmt oft mit der Zusammensetzung der Oxyde überein. So entsprechen zum Beispiel dem Bleisulfid PbS das Bleioxyd PbO und den Kupfersulfiden Cu₂S (Kupfer-1-sulfid) und CuS (Kupfer-2-sulfid) die Kupferoxyde Cu₂O (rotes Kupfer-1-oxyd) beziehungsweise CuO (schwarzes Kupfer-2-oxyd).

Die meisten Metallsulfide werden von verdünnten Säuren aufgelöst; dabei entstehen ein Salz und die Wasserstoffverbindung des Schwefels, der Schwefelwasserstoff. Diese Umsetzung entspricht der Einwirkung von Säuren auf Metalloxyde, wobei ebenfalls ein Salz und die Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs, das Wasser, gebildet werden:

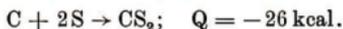


Auch die beiden Wasserstoffverbindungen, der Schwefelwasserstoff und das Wasser, ähneln einander in ihrem chemischen Verhalten. Beide können synthetisch aus den Elementen hergestellt und thermisch wieder gespalten werden:



Aus dem großen Unterschied in den Bildungswärmen beider Verbindungen folgt, daß sich die Wasserstoff-Schwefelverbindung langsam bildet und leicht thermisch spalten läßt, während die Wassersynthese explosiv verläuft und das Wasser selbst bei hohen Temperaturen nur wenig zersetzt wird [9; § 13].

Die uns als gutes Lösungsmittel bekannte Kohlenstoff-Schwefel-Verbindung, der Schwefelkohlenstoff (CS₂, Kohlenstoffdisulfid), entspricht in ihrer Formel dem Kohlendioxyd (CO₂). Schwefelkohlenstoff entsteht, wenn Schwefeldampf über hocherhitzte Holzkohle (900° C) geleitet wird:



Die Darstellung von Schwefelkohlenstoff ist im Gegensatz zu der stark exothermen Bildung des Kohlendioxyds (C + O₂ → CO₂; Q = + 94 kcal) ein endothermer Vorgang.

§ 27. Selen und Tellur; die Gruppe der Chalkogene

1. Elementares Selen. Im Jahre 1817 entdeckte der schwedische Chemiker Berzelius im Bleikammerschlamm der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik ein neues Element, das er Selen nannte. Es findet sich spurenweise, meist gebunden an Metalle, in manchen sulfidischen Erzen und gelangt beim Abrösten dieser Erze zusammen mit dem Schwefeldioxyd als Selendioxyd in geringer Menge in die Bleikammern [§ 25 (7)]. Hier wird es von dem Schwefeldioxyd zu elementarem Selen reduziert (SeO₂ + 2SO₂ → 2SO₃ + Se), das sich als roter Niederschlag absetzt und zusammen mit anderen Verunreinigungen den Bleikammerschlamm bildet.

Elementares Selen bildet wie der Schwefel verschiedene Modifikationen. Bei der Reduktion des Selendioxyds entsteht es als rotes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist und sich in dunkelroten monoklinen Kristallen aus der Lösung abscheidet. Beim Erhitzen auf Temperaturen um 200° C wandelt es sich in das graue metallische Selen um, das im Schwefelkohlenstoff nicht löslich ist und im Gegensatz zu der roten Form den elektrischen Strom leitet. Im Dunkeln ist die Leitfähigkeit sehr gering; sie nimmt aber beim Belichten bis etwa auf das Tausendfache zu und geht im Dunkeln wieder zurück. (Anwendung in der *Selenphotozelle*).

2. Selenverbindungen. Die Verbindungen des Selens haben Ähnlichkeit mit den Schwefelverbindungen. Selen verbrennt mit blauer Flamme zu Selendioxyd (SeO_2), das bei Zimmertemperatur weiße nadelförmige Kristalle bildet, die sich in Wasser zu seleniger Säure lösen. Durch starke Oxydationsmittel wird die selenige Säure (H_2SeO_3) in die Selensäure (H_2SeO_4) übergeführt. Konzentrierte Selensäure verhält sich in vieler Hinsicht wie konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4). Sie ist eine ölige, stark hygroskopische Flüssigkeit, die organische Stoffe unter Abscheidung von Kohlenstoff zerstört. Selensäure wirkt bedeutend stärker oxydierend als Schwefelsäure. Sie oxydiert Metalle und löst die Oxyde zu Selenaten. Die Selenate entsprechen in ihren Eigenschaften den Sulfaten, wirken aber stärker oxydierend als die Sulfate und geben bereits beim Erhitzen Sauerstoff ab.

Mit Metallen verbindet sich das Selen zu Seleniden, aus denen sich mit Säuren der sehr giftige Selenwasserstoff entwickelt (z. B. $\text{FeSe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{Se} \uparrow$). Die wäßrige Lösung des Selenwasserstoffs reagiert stärker sauer als Schwefelwasserstoffwasser; sie wird durch Luftsauerstoff leicht zu Selen oxydiert, das sich als rotes Pulver abscheidet. Selenwasserstoff fällt aus Metallsalzlösungen die den Sulfiden entsprechenden Metallselenide aus, die in Wasser schwer löslich sind. Selenverbindungen sind sehr giftig.

3. Tellur. Das Selen hat außer mit dem Schwefel große Ähnlichkeit mit dem Tellur. Das Tellur kommt seltener als Selen in sulfidischen Erzen vor. Es wird auch in gediegenem Zustand gefunden. Elementares Tellur ist silberweiß und metallisch glänzend. Es leitet den elektrischen Strom sehr wenig; die Leitfähigkeit nimmt bei Belichtung zu, jedoch in geringerem Maße als beim Selen.

Tellur verbrennt an der Luft zu festem, weißem Tellurdioxyd (TeO_2), das in Wasser nur wenig löslich ist. Dieses Oxyd besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften; es löst sich in starken Laugen unter Bildung von Telluriten, den Salzen der tellurigen Säure (H_2TeO_3), und ebenfalls in starken Säuren, wobei Tellursalze entstehen.

Durch starke Oxydationsmittel werden das Tellur und die tellurige Säure zu Tellursäure (H_6TeO_6 , d. h. $\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) oxydiert; sie ist eine sehr schwache Säure, die oberhalb 300° C in ihr Anhydrid, das gelbe Tellurtrioxyd (TeO_3), übergeht.

Tellurwasserstoff (H_2Te) entsteht entsprechend dem Selen- und Schwefelwasserstoff aus Telluriden und Säuren; Tellurwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm knoblauchartig riechendes Gas, das sehr leicht zersetzt werden kann.

Tellurverbindungen sind mit Ausnahme des Tellurwasserstoffs weniger giftig als Selenverbindungen.

Tabelle 17
Gruppeneigenschaften der Chalkogene

	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur
Atomgewicht	16,0000	32,07	78,96	127,61
Dichte g/cm ³	1,27 ¹⁾	2,07 rhombisch 1,96 monoklin	4,82 metallisch 4,47 nichtmetallisch	6,25 metallisch 6,0 nichtmetallisch
Farbe	hellblau	gelb	metallisch grau nichtmetallisch rot	metallisch silberweiß nichtmetallisch braun
Schmelzpunkt	- 218,9° C	rhombisch: 119° C monoklin: 119° C	metallisch: 220° C nichtmetallisch: 144° C	452° C
		→ Metallcharakter nimmt zu →		
Sauerstoffverbindungen: (Wertigkeit gegen Sauerstoff 4 und 6)				
Dioxyde		SO ₂ , sauer H ₂ SO ₃ , schwefl. Säure	SeO ₂ , sauer H ₂ SeO ₃ , selenige Säure	TeO ₂ , sauer und basisch H ₂ TeO ₃ , tellurige Säure
Trioxyde		SO ₃ H ₂ SO ₄ , Schwefelsäure; sehr starke Säure schwach oxydierend	SeO ₃ H ₂ SeO ₄ , Selenensäure; starke Säure stark oxydierend	TeO ₃ H ₂ TeO ₄ (TeO ₃ · 3 H ₂ O) Tellursäure sehr schwache Säure
		→ Säurecharakter der Oxyde nimmt ab →		
Wasserstoffverbindungen (Wertigkeit gegen Wasserstoff 2)				
Formel	H ₂ O (Wasser)	H ₂ S (Schwefelwasserstoff)	H ₂ Se (Selenwasserstoff)	H ₂ Te (Tellurwasserstoff)
Schmelzpunkt	0,0° C	- 85,6° C	- 60,4° C	- 51° C
Siedepunkt	100,0° C	- 60,8° C	- 41,5° C	- 1,8° C
Bildungswärme	+ 68,3 kcal/Mol sehr beständig	+ 4,8 kcal/Mol beständig	- 18,5 kcal/Mol wenig beständig	- 34,2 kcal/Mol sehr unbeständig
		→ Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen nimmt ab →		
Metallverbindungen	Oxyde	Sulfide	Selenide	Telluride

1) Fester Sauerstoff beim Schmp.

4. Die Gruppe der Chalkogene. Die Ausführungen über die Elemente Selen und Tellur zeigen, daß beide dem Schwefel sehr ähnlich sind. Auch zwischen Sauerstoff und Schwefel bestehen hinsichtlich der Metall- und Wasserstoffverbindungen gewisse Ähnlichkeiten [§ 26 (7)]. Auf Grund dieser Tatsachen faßt man die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur zu einer Elementengruppe zusammen, die man die Schwefelgruppe oder die Gruppe der Chalkogene (*Erzbildner*) nennt. Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Elemente und ihrer Verbindungen sind in der Tabelle 17 noch einmal nebeneinandergestellt.

Die Übersicht zeigt, daß sich die Eigenschaften der Elemente und ihrer entsprechenden Verbindungen in der Reihenfolge der ansteigenden Atomgewichte abstufen. Der Sauerstoff unterscheidet sich als erstes Element der Gruppe stärker von den übrigen drei Elementen, zwischen denen die Ähnlichkeit deutlicher hervortritt. Die gleiche Feststellung haben wir auch bei den Anfangselementen der Halogen- und der Stickstoffgruppe gemacht. Der Sauerstoff nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als er nur zweiwertig auftritt, während Schwefel, Selen und Tellur in ihren Sauerstoffverbindungen maximal sechswertig sind.

V. KAPITEL

Das Massenwirkungsgesetz

§ 28. Die Reaktionsgeschwindigkeit

1. Aufgabe. Jedes chemische Gleichgewicht ist außer von den beteiligten Stoffen abhängig von den äußeren Bedingungen, das heißt von der Temperatur des Reaktionsraumes und von dem dort herrschenden Druck. Die Methoden, nach denen ein Stoff industriell gewonnen wird, werden vor allem durch diese Bedingungen bestimmt. Man muß sie so wählen, daß das Gleichgewicht von der Seite der Ausgangsstoffe möglichst weit nach der Seite des Endstoffes, der produziert werden soll, verlagert wird. Für die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens ist außerdem entscheidend, daß sich das Gleichgewicht innerhalb kurzer Zeit einstellt, das heißt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorgangs genügend groß ist. An den Beispielen des Ammoniakgleichgewichts beim Haber-Bosch-Verfahren [§ 16] und des Schwefeldioxyd-Schwefeltrioxyd-Gleichgewichts beim Kontaktverfahren [§ 25] haben wir gesehen, wie wichtig es ist, alle Bedingungen für das Gleichgewicht zu erforschen.

Es soll nun untersucht werden, welcher Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Stoffumsatz einer chemischen Umsetzung besteht.

2. Das Maß der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ eines chemischen Vorgangs ist gekennzeichnet durch den Stoffumsatz, der in der Volumeneinheit des Reaktionsraumes (z. B. 1 l) während der Zeiteinheit (z. B. 1 s) stattfindet.

Als Beispiel betrachten wir die Synthese des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff beziehungsweise die thermische Zersetzung des Wassers in die Elemente [9, § 13, § 18].



Wir nehmen an, daß 2 Rt Wasserstoff und 1 Rt Sauerstoff in dem abgeschlossenen Reaktionsraum von einem Liter miteinander reagieren. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist durch die Anzahl der Wassermoleküle bestimmt, die in einer Sekunde gebildet werden. Einzelne Moleküle kann man jedoch nicht zählen. Als meßbare Masseneinheit wird deshalb das Grammolekül oder das Mol verwendet, weil in einem Mol eines jeden Stoffes die gleiche Anzahl von

¹⁾ Der Begriff „Geschwindigkeit“ wird hier anders definiert als in der Physik. Wir verweisen auf das Lehrbuch der Physik für die Oberschule, 9. Schuljahr. Berlin: Volk und Wissen Volkseigener Verlag, 1953, § 11 (2).

Molekülen enthalten ist [9; § 4]. Die Anzahl der bei einer Reaktion gebildeten Moleküle ist also proportional der Zahl der entstehenden Mole. Die gleiche Überlegung gilt auch, wenn umgekehrt in dem Reaktionsraum Wasserdampf thermisch zersetzt wird. Die Anzahl der bei der Hitzespaltung zerlegten Wassermoleküle ist dann proportional der Zahl der umgesetzten Mole. Wir setzen deshalb allgemein fest:

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird gemessen durch die Anzahl der Mole, die je Sekunde in einem Reaktionsraum von einem Liter gebildet oder zersetzt werden.

3. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Stoffe. Es soll nun untersucht werden, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl der im Reaktionsraum vorhandenen Mole, das heißt von der Konzentration der Stoffe, abhängt. Wir nehmen an, daß zwischen den vier Stoffen A , B , C und D eine chemische Reaktion stattfindet, die durch die folgende Reaktionsgleichung gekennzeichnet ist:



Hierbei beschränken wir uns zunächst auf Vorgänge, bei denen die Ausgangs- und Endstoffe sämtlich gasförmig sind oder sämtlich in flüssigem Zustand (z. B. in verdünnten Lösungen) vorliegen. Stoffsysteme dieser Art nennt man *homogene Systeme*.

Wir betrachten zunächst nur den von links nach rechts einseitig verlaufenden Vorgang



und nehmen an, daß in einem abgeschlossenen Reaktionsraum eine bestimmte Menge der Ausgangsstoffe A und B vorhanden ist. Wir wissen, daß ihre Moleküle in dauernder Bewegung sind [kinetische Gastheorie, Brownsche Molekularbewegung [9; § 5 (7) (8)]. Ständig stoßen dabei Moleküle von A und B zusammen. Nur durch diese Zusammenstöße ist es möglich, daß die Moleküle der Stoffe A und B chemisch miteinander reagieren und sich zu den Molekülen der Stoffe C und D umsetzen. Allerdings führt nicht jeder Zusammenprall eines A -Teilchens mit einem B -Teilchen zu einer chemischen Umsetzung. Eine chemische Umsetzung findet nur dann statt, wenn besonders energiereiche Teilchen aufeinandertreffen. Je größer jedoch die Gesamtzahl der Molekülzusammenstöße ist, desto größer ist auch der Anteil der zur Reaktion führenden Zusammenstöße. Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist demnach proportional der Anzahl z der in einer Sekunde stattfindenden Zusammenstöße zwischen den A -Molekülen und den B -Molekülen:

$$v \sim z \quad \text{oder} \quad v = kz, \quad (1)$$

wobei k ein Proportionalitätsfaktor ist. Nun wissen wir aus zahlreichen Beobachtungen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Der Proportionalitätsfaktor hängt also von der Temperatur des Reaktionsraumes ab. Mit zunehmender Temperatur wächst die Geschwindigkeit der Gasmoleküle und damit ihre kinetische Energie. Dadurch wird in jeder Zeiteinheit die Zahl der Zusammenstöße, die eine chemische Reaktion bewirken, stark vergrößert. Der Proportionalitätsfaktor k nimmt daher mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Für jede Temperatur hat k einen bestimmten festen Wert.

Wir nehmen nun an, daß die Temperatur des Reaktionsraumes konstant bleibt. Bei einer bestimmten Geschwindigkeit der Moleküle ist die Anzahl der in einer Sekunde erfolgenden Zusammenstöße zwischen den Molekülen von A und B um so größer, je mehr von ihnen in dem Reaktionsraum vorhanden sind. Die Zahl der Zusammenstöße zwischen A -Molekülen und B -Molekülen hängt also von der Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit ab, das heißt von der Konzentration der Stoffe.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt seien x Moleküle A und y Moleküle B in der Volumeneinheit vorhanden. Wird die Anzahl der A -Moleküle je Raumeinheit vervielfacht (verdoppelt, verdreifacht, ver- n -facht), während die Menge der B -Moleküle konstant bleibt, so wird die Zahl der Zusammenstöße zwischen A - und B -Molekülen im gleichen Verhältnis vervielfacht (d. h. ebenfalls verdoppelt, verdreifacht, ver- n -facht). Die Zahl z der Molekülzusammenstöße wächst also bei gleichbleibender Konzentration von B proportional der Konzentration von A . Bezeichnen wir die Konzentration des Stoffes A mit $[A]$ ¹⁾, so gilt

$$z \sim [A]. \quad (2)$$

Wird die Konzentration des Stoffes B verändert und dabei die des Stoffes A konstant gehalten, dann gilt auf Grund einer entsprechenden Überlegung: Die Zahl der Zusammenstöße ist bei gleichbleibender Konzentration des Stoffes A proportional der Konzentration des Stoffes B , also

$$z \sim [B]. \quad (3)$$

Werden die Konzentrationen von A und B gleichzeitig verändert, indem beispielsweise $[A]$ auf das n -fache und $[B]$ auf das m -fache vergrößert werden, so wächst die Zahl der Zusammenstöße auf das $n \cdot m$ -fache, also proportional dem Produkt aus den Konzentrationen der beiden Molekülarten. Es gilt demnach die Gleichung:

$$z = k' [A] [B], \quad (4)$$

wo k' ein Proportionalitätsfaktor ist.

Setzt man den Ausdruck (4) für z in die Gleichung (1) ein, so ergibt sich:

$$v = k \cdot k' [A] [B] = K [A] \cdot [B],$$

wenn $K = k \cdot k'$ gesetzt wird. Da k temperaturabhängig ist, ändert auch K seinen Wert im gleichen Sinne wie k mit der Temperatur.

Auf die Moleküle gelöster Stoffe, die innerhalb des Flüssigkeitsvolumens beweglich sind, lassen sich die gleichen Überlegungen anwenden wie auf die Moleküle gasförmiger Stoffe. Für homogene Systeme gilt daher allgemein:

Die Geschwindigkeit v einer chemischen Reaktion ist proportional dem Produkt der Konzentrationen der an dieser Reaktion beteiligten Stoffe. Für eine Umsetzung zwischen zwei Stoffen A und B gilt daher:

$$v = K [A] [B];$$

K ist ein von der Temperatur abhängiger Proportionalitätsfaktor, dessen Betrag mit steigender Temperatur wächst.

¹⁾ Das Zeichen $[A]$ bedeutet hier und im folgenden die molare Konzentration, das heißt die Anzahl der Mole des Stoffes A in einem Liter.

Durch unsere Überlegungen haben wir ein sehr wichtiges Gesetz gefunden, das große Bedeutung für die Durchführung chemisch-technologischer Prozesse hat.

4. Experimentelle Bestätigung des Ergebnisses. Als Beispiel für die experimentelle Bestätigung des theoretisch abgeleiteten Gesetzes beobachten wir die Einwirkung einer verdünnten Wasserstoffperoxydlösung (H_2O_2) auf eine verdünnte wäßrige Lösung der Jodwasserstoffsäure (HJ). Dabei wird die Säure zu elementarem Jod oxydiert und das Wasserstoffperoxyd zu Wasser reduziert:



Setzt man dem Reaktionsgemisch Stärkelösung hinzu, so wird Jodstärke gebildet; dadurch wird die Flüssigkeit mit fortschreitender Reaktion immer tiefer blau gefärbt [§ 1]. Die Reaktionszeit vom Beginn der Umsetzung (Zusammengießen der beiden Lösungen) bis zur Bildung einer gewissen Jodmenge (Übereinstimmung mit der Farbtiefe einer Vergleichslösung) können wir messen. Die Reaktionszeit ist der Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional.

Wir prüfen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der reagierenden Stoffe, indem wir verschieden stark konzentrierte Lösungen von Jodwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxyd aufeinander einwirken lassen.

Herstellung der Stammlösungen.

Versuch 151a: Für die Messungen werden die folgenden Stammlösungen verwendet:

Ia. Eine 1%ige angesäuerte Kaliumjodidlösung.

1 g Kaliumjodid (KJ) wird in einen 100-cm³-Meßkolben geschüttet und in etwa 80 cm³ destilliertem Wasser aufgelöst. Dazu geben wir 6 cm³ einer einmolaren Salzsäure. (Eine einmolare Salzsäure enthält 1 Mol = 36,45 g Chlorwasserstoff in einem Liter Säure.) Die angesäuerte Kaliumjodidlösung wirkt wie eine wäßrige Lösung von Jodwasserstoffsäure:



Die angesäuerte Lösung wird mit weiterem destilliertem Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt.

Ib. Eine 0,1%ige angesäuerte Kaliumjodidlösung.

Mit einer Pipette werden 10 cm³ der Lösung Ia in einen 100-cm³-Meßkolben gegeben und mit destilliertem Wasser bis zur Marke des Kolbens aufgefüllt. Die Lösungen Ia und Ib werden erst unmittelbar vor der Ausführung der Meßreihen A und B hergestellt.

IIa. Eine (etwa) 1%ige Wasserstoffperoxydlösung.

Die in der Praxis verwendete Wasserstoffperoxydlösung ist etwa 3%ig. 30 cm³ einer frischen Lösung werden mit der doppelten Menge destilliertem Wasser verdünnt.

IIb. Eine (etwa) 0,1%ige Wasserstoffperoxydlösung.

10 cm³ der Lösung IIa werden in einem 100-cm³-Meßkolben auf 100 cm³ verdünnt.

III. Eine 1%ige Stärkelösung.

1 g Kartoffelstärke wird in der Reibschale mit wenig Wasser verrieben. Die Aufschlämmung wird in 100 cm³ siedendes Wasser gegeben und nach einigen Minuten filtriert.

IV. Eine Vergleichslösung von blauer Jodstärke.

Wir geben in einen Meßzylinder (von mindestens 200 cm³) zu 50 cm³ Jodwasser [§ 1 Versuch 13] 5 cm³ der abgekühlten Stärkelösung III und füllen die entstehende tiefblaue Lösung mit destilliertem Wasser auf 200 cm³ auf.

Messung der Reaktionszeiten.

Versuch 151b: Meßreihe A: In vier Reagenzgläser (18 mm × 180 mm), die mit 1a, 2a, 3a, 4a numeriert sind, werden je 10 cm³ der 0,1%igen Wasserstoffperoxydlösung IIb und 1 cm³ der Stärkelösung III gefüllt. Diese Wasserstoffperoxydlösungen gleicher Konzentration werden mit angesäuerten Kaliumjodidlösungen verschiedener Konzentration versetzt.

An vier weiteren Reagenzgläsern (Nr. 1b, 2b, 3b, 4b) wird mit angeklebten Papierstreifen der Stand von 10 cm³ markiert. Wir geben nun 1 cm³ der Lösung 1a in das Glas Nr. 1b, 2 cm³ in Nr. 2b, 4 cm³ in Nr. 3b und 8 cm³ in Nr. 4b. Jedes dieser vier Gläser wird bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. In den Gläsern 1b, 2b, 3b, 4b sind dadurch je 10 cm³ angesäuerte Kaliumjodidlösung von verschiedener Konzentration, nämlich von 0,1%, 0,2%, 0,4% und 0,8% enthalten. Wir geben die Kaliumjodidlösung des Glases 1b in die Wasserstoffperoxydlösung des Glases 1a und schwenken das verschlossene Glas um, damit beide Lösungen vermischt werden. Das Glas wird neben ein gleich großes Reagenzglas gestellt, das bis zur gleichen Höhe mit der Vergleichslösung IV gefüllt ist. Beide Gläser werden in der Durchsicht gegen einen hellen Hintergrund beobachtet. Als Beginn der Reaktion wird das Zusammengießen der Lösungen gerechnet. Wir messen die Zeit, bis die blaue Farbe des Reaktionsgemisches mit der blauen Farbe der Vergleichslösung übereinstimmt. Dabei ist zu beachten, daß die verwendeten Lösungen gleiche Temperatur haben.

Die Ergebnisse einer Meßreihe sind in Tabelle 18 zusammengestellt:

Tabelle 18

Versuchsreihe A: Einwirkung von Jodwasserstoffsäure verschiedener Konzentration auf Wasserstoffperoxydlösungen gleicher Konzentration (Temperatur: 17° C)

Versuch Nr.	H ₂ O ₂ -Lösung		KJ-Lösung (angesäuert)		Reaktionszeit in s	
	Volumen cm ³	Konzentration %	Volumen cm ³	Konzentration %		Mittel
1	10	0,1	10	0,1	135 128 130	131
2	10	0,1	10	0,2	70 63 65	66
3	10	0,1	10	0,4	30 34 32	32
4	10	0,1	10	0,8	17 15 15	16

In Abbildung 68 sind die gemeinsamen Werte der Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Jodwasserstoffsäure in ein Koordinatensystem

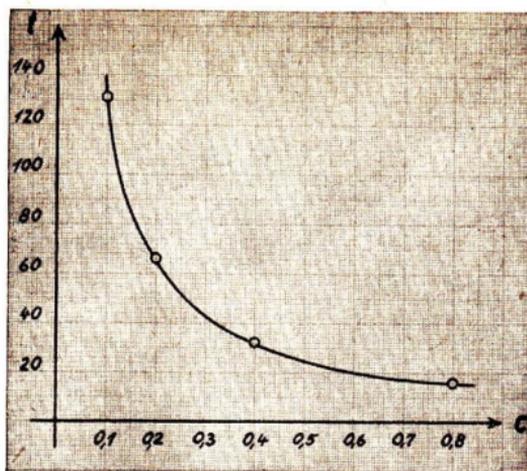


Abb. 68. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure verschiedener Konzentration auf Wasserstoffperoxydlösungen gleicher Konzentration (Tab. 18).

t = Reaktionszeit in Sekunden.
 c = prozentuale Konzentration der Jodwasserstoffsäure.

eingetragen. Die erhaltenen Punkte und Werte aus weiteren Messungen liegen im Mittel auf der in dem Diagramm gezeichneten Hyperbel. Zwischen der Reaktionszeit t und der Konzentration c_{HJ} besteht also die Beziehung $t \sim \frac{1}{c_{\text{HJ}}}$ oder $t = \frac{a}{c_{\text{HJ}}}$, wobei a ein Proportionalitätsfaktor ist.

Wir erkennen aus den Ergebnissen der Versuchsreihe A: Die Reaktionszeit nimmt in dem gleichen Verhältnis ab wie die Konzentration der Jodwasserstoffsäure zunimmt.

Versuch 151c: Meßreihe B: Wir beobachten in der gleichen Weise wie in Versuch 151b die Einwirkung von Wasserstoffperoxydlösungen verschiedener Konzentration auf gleichkonzentrierte Lösungen von Jodwasserstoffsäure. In vier Reagenzgläser Nr. 1a, 2a, 3a, 4a werden je 10 cm^3 der 0,1%igen angesäuerten Kaliumjodidlösung 1b gefüllt und mit je 1 cm^3 Stärkelösung III versetzt. In vier weiteren Gläsern Nr. 1b, 2b, 3b, 4b wird die Lösung IIa des Wasserstoffperoxyds zu Lösungen mit den Konzentrationen 0,1%, 0,2%, 0,4% und 0,8% verdünnt. Je eine der Lösungen der Gläser 1b, 2b, 3b, 4b wird zu einer der Lösungen in 1a, 2a, 3a, 4a gegossen. Wir messen die Zeit, bis die Intensität der Blaufärbung und mit der Farbe der Vergleichslösung (IV) übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Meßreihe sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Stellt man die Werte der Meßreihe B graphisch dar, so ergibt sich die gleiche Kurve wie bei der Meßreihe A (Abb. 68).

Aus den Ergebnissen der Versuchsreihe B folgt: Die Reaktionszeit nimmt in dem gleichen Verhältnis ab wie die Konzentration der Wasserstoffperoxydlösung zunimmt. Bei gleichbleibender Konzentration der Jodwasserstoffsäure wächst die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Wasserstoffperoxydlösung.

Tabelle 19

Versuchsreihe B: Einwirkung von Wasserstoffperoxydlösungen verschiedener Konzentration auf Jodwasserstoffsäure gleicher Konzentration ($t = 17^\circ \text{C}$)

Versuch Nr.	H_2O_2 -Lösung		KJ-Lösung (angesäuert)		Reaktionszeit in s	
	Volumen cm^3	Konzentration %	Volumen cm^3	Konzentration %		Mittel
1	10	0,1	10	0,1	132 129 130	130
2	10	0,2	10	0,1	64 68 66	66
3	10	0,4	10	0,1	32 30 32	31
4	10	0,8	10	0,1	16 17 17	17

Durch die Meßreihen A und B wird das im Abschnitt 3 theoretisch abgeleitete Gesetz durch Versuche bestätigt:

Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst proportional mit der Konzentration jeder der an der Reaktion beteiligten Molekulararten.

5. Die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur. Wir untersuchen die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

Versuch 152: In drei Reagenzgläser werden je 10 cm^3 der 0,1%igen Wasserstoffperoxydlösung IIb gefüllt. Wir geben je 1 cm^3 Stärkelösung III hinzu. Drei weitere Reagenzgläser werden mit je 10 cm^3 der 0,1%igen angesäuerten Kaliumjodidlösung Ib gefüllt. Je ein Glas der ersten Gruppe wird zusammen mit je einem Glas der zweiten Gruppe und einem Glas, das 20 cm^3 der Vergleichslösung IV enthält, in Wasserbäder von verschiedener Temperatur (40°C , 30°C , 20°C) gestellt. Wenn die Lösungen die jeweilige Badtemperatur angenommen haben, wird die Kaliumjodidlösung zu der Wasserstoffperoxydlösung gegossen. Die Reaktionszeit wird wie in Versuch 151b bestimmt. Einige Messungen sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20

Einwirkung einer Wasserstoffperoxydlösung (10 cm^3 ; 0,1%) auf eine angesäuerte Kaliumjodidlösung (10 cm^3 ; 0,1%) bei verschiedenen Temperaturen

Aus den Ergebnissen der Meßreihe von Versuch 152 erkennen wir: Wird die Temperatur um 10°C erhöht, so sinkt die Reaktionszeit bei der Oxydation von Jodwasser-

Versuch Nr.	Temperatur	Reaktionszeit in s
1	20°C	102
2	30°C	48
3	40°C	25

stoffsäure durch Wasserstoffperoxyd etwa auf die Hälfte. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges wächst demnach bei einer Temperaturerhöhung von 10° auf rund das Doppelte.

Die Erfahrung zeigt, daß chemische Reaktionen bei einer Temperaturerhöhung um 10° im Durchschnitt zwei- bis dreimal schneller verlaufen. Bei 20°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit daher etwa 2^2 bis 3^2 , also 4- bis 9mal größer als bei 0°C .

Die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur führt häufig dazu, daß exotherme Reaktionen explosionsartig verlaufen.

Wir betrachten als Beispiel die Bildung von Wasser aus einem Knallgasgemisch (2 Rt Wasserstoff und 1 Rt Sauerstoff) [9; § 2].

Das Reaktionsgemisch ist bei Temperaturen unter 400°C sehr beständig. Bei der Entzündungstemperatur (etwa 500°C) ist die Reaktionsgeschwindigkeit bereits sehr hoch. Die frei werdende Reaktionswärme [9; § 13] erhöht die Temperatur und steigert damit die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Setzt daher die Reaktion an einer Stelle des Knallgasgemisches ein, so wird die gesamte Menge innerhalb sehr kurzer Zeit, das heißt explosionsartig, umgesetzt.

6. Katalysatoren. Nach der im Abschnitt 5 besprochenen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur könnte man annehmen, daß es möglich ist, jede chemische Umsetzung durch Temperaturerhöhung beliebig zu beschleunigen. Bei manchen industriell wichtigen Vorgängen, wie zum Beispiel bei der Ammoniaksynthese und beim Schwefelsäurekontaktverfahren, scheidet diese Möglichkeit jedoch aus, weil die Reaktionsprodukte (Ammoniak beziehungsweise Schwefeltrioxyd) bei höheren Temperaturen wieder in die Ausgangsstoffe zersetzt werden (§§ 16, 25). In solchen Fällen versucht man, die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe von Katalysatoren zu beeinflussen. Katalysatoren vergrößern oder verkleinern die Reaktionsgeschwindigkeit; sie verschieben aber niemals ein chemisches Gleichgewicht zugunsten einer bestimmten Seite der Umsetzung.

Beschleunigt ein Katalysator eine chemische Reaktion, so spricht man von einem positiven Katalysator (z. B. die Wirkung von Platinasbest, Vanadiumpentoxyd oder Eisen-3-oxyd bei der katalytischen Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd [§ 25 (6)]). Katalysatoren, die chemische Vorgänge verzögern, nennt man negative Katalysatoren oder auch Stabilisatoren (z. B. Zusatz von Harnstoff oder Phosphorsäure zu Wasserstoffperoxydlösungen zur Erhöhung der Haltbarkeit [9; § 17 (1)]). Ein Katalysator ist nach Ablauf der Reaktion, die er beeinflußt hat, qualitativ und quantitativ unverändert.

7. Chemische Vorgänge bei Beteiligung fester Stoffe. Wir haben bisher den Ablauf chemischer Vorgänge zwischen nur gasförmigen oder nur flüssigen Stoffen behandelt. Ihre Moleküle bewegen sich frei und regellos im Reaktionsraum (homogene Systeme). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird wesentlich von der Konzentration der Stoffe bestimmt, das heißt von der Anzahl ihrer Moleküle in der Raumeinheit.

Wir betrachten nun Reaktionen, bei denen außer Gasen oder Flüssigkeiten noch feste Stoffe beteiligt sind. Beispiele hierfür sind die Verbrennung von Kohlenstoff in einem Luft- oder Sauerstoffvolumen oder die Einwirkung einer Säure auf ein Metall. Man bezeichnet Stoffsysteme, bei denen die Reaktionsteilnehmer in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen, als heterogen.

Die Moleküle der festen Stoffe sind im Gegensatz zu den Gasen und Flüssigkeiten nicht gleichmäßig über den gesamten Reaktionsraum verteilt. Zusammenstöße zwischen den verschiedenartigen Molekülen und damit chemische Umsetzungen können sich nur an der Oberfläche des festen Stoffes vollziehen. Die Anzahl der in der Zeiteinheit reagierenden Moleküle, das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit, wird demnach um so größer sein, je größer die Oberfläche des festen Stoffes ist. Die Reaktion wird ferner um so schneller verlaufen, je mehr Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle in einer Sekunde auf jeden Teil der Oberfläche des festen Stoffes auftreffen. Die Anzahl der aufprallenden Teilchen wächst mit der Zahl der Moleküle, die in der Raumeinheit vorhanden sind, das heißt mit der Konzentration des gasförmigen oder des flüssigen Stoffes. Es ist also zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem heterogenen System von der Oberfläche der festen und der Konzentration der gasförmigen oder flüssigen Reaktionsteilnehmer beeinflusst wird.

Wir prüfen diese Überlegungen im Versuch. Als Beispiel nehmen wir die Einwirkung von Salzsäure auf Magnesium.

Versuch 153a: In 50 cm³ einer einmolaren Salzsäure geben wir 0,2 g Magnesiumspäne. Das Metall löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in der Säure auf. Das Reaktionsgemisch wird während des Vorgangs mit einem Glasstab umgerührt. Wir bestimmen die Zeit vom Beginn der Reaktion bis zur beendeten Auflösung des Metalls.

Versuch 153b: Der Versuch wird in derselben Weise wie in Versuch 153a mit der gleichen Menge Magnesiumpulver und dem gleichen Volumen gleichkonzentrierter Salzsäure wiederholt.

Die Daten und Ergebnisse eines Versuchs sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21
Einwirkung von 50 cm³ einmolarer Salzsäure auf 0,2 g Magnesium von verschiedenem Zerteilungsgrad

Versuch Nr.	Metall	Reaktionszeit in s
1	Magnesiumspäne 0,2 g	120
2	Magnesiumpulver 0,2 g	28

Versuch 154: In kleinen Bechergläsern werden je 0,2 g Magnesiumspäne in gleichen Raumteilen überschüssiger Salzsäure von verschiedenen Konzentrationen aufgelöst. Bei jeder Reaktion wird die Zeit vom Beginn der Reaktion bis zur beendeten Auflösung des Metalls gemessen.

Die Daten und Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22
Einwirkung von Salzsäure verschiedener Konzentration auf je 0,2 g Magnesiumspäne

Versuch	Säure (Konz. Salzsäure : Wasser)	Reaktionszeit in s
1	1 : 1	8
2	1 : 2	14
3	1 : 4	23

Wir erkennen aus den Versuchen 153 und 154: Die Reaktion zwischen dem festen Stoff Magnesium und dem in der Flüssigkeit gelösten Stoff Salzsäure verläuft um so schneller, je höher die Konzentration des gelösten Stoffes und je feiner die Verteilung des festen Stoffes, das heißt je größer seine Oberfläche ist.

8. Zusammenfassung:

Die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Vorgänge hängt ab von der Konzentration der an der Umsetzung beteiligten Stoffe und von der Temperatur des Reaktionsraumes. Eine Vergrößerung der Konzentration bewirkt eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Im gleichen Sinne wirkt eine Erhöhung der Temperatur.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Katalysatoren beeinflusst. Bei Umsetzungen, an denen feste Stoffe beteiligt sind (heterogene Systeme), ist die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer, je größer die Oberfläche der festen Stoffe ist.

§ 29. Das Massenwirkungsgesetz

1. Die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. Wir betrachten ein im chemischen Gleichgewicht befindliches System, das durch die allgemeine Gleichung



dargestellt wird. Wir setzen voraus, daß es sich um ein homogenes Stoffsystem handelt, daß also alle an der Reaktion beteiligten Stoffe in gasförmigem oder flüssigem Zustand oder in gelöster Form vorliegen.

Durch den Doppelpfeil wird ausgedrückt, daß sich unter bestimmten äußeren Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen zwei Reaktionen einstellt. Die von links nach rechts verlaufende Umsetzung $A + B \rightarrow C + D$, die von den Ausgangsstoffen A und B zu den Endstoffen C und D führt, wollen wir die *Hinreaktion* nennen. Gleichzeitig vollzieht sich der in umgekehrter Richtung verlaufende Vorgang $C + D \rightarrow A + B$, der als die *Rückreaktion* bezeichnet wird.

Der Gleichgewichtszustand zwischen den Stoffen A , B , C und D ist dadurch gekennzeichnet, daß ein äußerlich erkennbarer Massenumsatz nicht mehr stattfindet. Die chemische Reaktion ist jedoch nicht zum Stillstand gekommen. In jeder Sekunde werden durch die Zusammenstöße zwischen A - und B -Molekülen eine bestimmte Zahl von Molekülen der Stoffe C und D neu gebildet (*Hinreaktion*). Gleichzeitig aber werden durch die Zusammenstöße zwischen bereits vorhandenen C - und D -Molekülen in jeder Sekunde eine gleich große Zahl dieser Teilchen wieder in die Moleküle der Stoffe A und B zurückgeführt (*Rückreaktion*) [9; § 18]. Das zwischen den Stoffen A , B , C und D bestehende dynamische Gleichgewicht ist also dadurch charakterisiert, daß die Geschwindigkeit v_1 der Hinreaktion gleichgeworden ist der Geschwindigkeit v_2 der Rückreaktion:

$$v_1 = v_2. \quad (1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkt der Konzentrationen der an der Umsetzung beteiligten Molekülararten [§ 28 (3) (4)]. Demnach gilt für v_1 :

$$v_1 = k_1 [A] \cdot [B]. \quad (2)$$

Entsprechend gilt für v_2 :

$$v_2 = k_2 [C] \cdot [D]. \quad (3)$$

Wir setzen die Ausdrücke für v_1 und v_2 in Gleichung (1) ein:

$$k_1 [A] \cdot [B] = k_2 [D] \cdot [C]. \quad (4)$$

Formt man die Gleichung so um, daß die Proportionalitätsfaktoren k_1 und k_2 auf einer Seite der Gleichung allein stehen, so ergibt sich:

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2} = k. \quad (5)$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung steht im Zähler das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe, im Nenner das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe. Der Quotient k aus den Proportionalitätsfaktoren k_1 und k_2 auf der rechten Seite der Gleichung wird die Gleichgewichtskonstante der Reaktion genannt. Sie hängt, da k_1 und k_2 nur von der Temperatur abhängen [§ 28 (3)], ebenfalls nur von der Temperatur ab.

Für eine bestimmte Temperatur hat die Gleichgewichtskonstante einen festen Wert. Gleichung (5) besagt, daß bei gleichbleibender Temperatur im Gleichgewichtszustand das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe, konstant ist. Gleichung (5) ist der mathematische Ausdruck für ein grundlegendes Naturgesetz, das Massenwirkungsgesetz. Dieses Gesetz ist von größter Bedeutung nicht nur für die allgemeine Chemie, sondern auch für die chemische Technologie. Bei der Entwicklung neuer technologischer Verfahren und bei der Verbesserung der vorhandenen Produktionsweisen sind die Folgerungen, die sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergeben, sehr wichtig. Wir werden das noch an einigen Beispielen zeigen [§ 30].

Das Gesetz wurde 1867 von dem norwegischen Mathematiker Guldberg und dem norwegischen Chemiker Waage ausgesprochen:

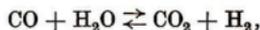
Befindet sich ein homogenes System $A + B \rightleftharpoons C + D$ im chemischen Gleichgewicht, so besitzt der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Endstoffe und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe für jede Temperatur einen bestimmten für die Reaktion charakteristischen Wert k .

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = k$$

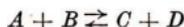
k wird die Gleichgewichtskonstante des Systems genannt.

Die Konzentrationen der einzelnen an der Reaktion beteiligten Moleküllarten, die meist in Mol/Liter angegeben werden, können im Gleichgewichtszustand verschiedene Werte annehmen. Der Quotient aus den Produkten der Konzentrationen aber behält seinen Wert bei, vorausgesetzt, daß die Temperatur des Systems unverändert bleibt. Wird die Konzentration eines Bestandteils im Gleichgewicht, zum Beispiel $[A]$, verändert, so werden dadurch die Werte der übrigen Glieder im Zähler und Nenner ebenfalls verändert, jedoch so, daß der Wert des Bruches erhalten bleibt.

Beispiel: Für die Gleichgewichtsreaktion der Wassergaskonvertierung



die der allgemeinen Reaktionsform



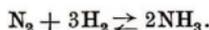
entspricht, lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = k.$$

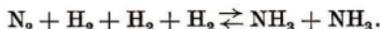
Wir behandeln noch den Fall, daß in der chemischen Gleichung eines Vorgangs ein Stoff mit mehreren Molekülen vertreten ist, zum Beispiel



Beispiel:



Wir schreiben die Gleichung in der Form:



Das Massenwirkungsgesetz lautet dann:

$$\frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]} = k$$

oder

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = k.$$

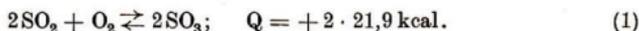
Aus dem Beispiel folgt: Tritt ein Stoff in der Reaktionsgleichung mit 2, 3, ..., n Molekülen auf, so muß die Konzentration dieses Stoffes in der Massenwirkungsgleichung in die 2-te, 3-te, ..., n -te Potenz erhoben werden.

§ 30. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Kontaktverfahren

der Schwefelsäuregewinnung und auf die Ammoniaksynthese

1. Aufgabe. Wir wollen nun an einigen Beispielen zeigen, welche große Bedeutung das Massenwirkungsgesetz für die chemische Praxis hat. Es werden dabei Gleichgewichte behandelt, die für die chemische Großtechnik besonders wichtig sind, und zwar das Schwefeldioxyd-Schwefeltrioxyd-Gleichgewicht und das Gleichgewicht der Ammoniaksynthese.

2. Das Schwefelsäurekontaktverfahren. Das Schwefeldioxyd-Schwefeltrioxyd-Gleichgewicht bildet die Grundlage für die industrielle Gewinnung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren:



Das Massenwirkungsgesetz für dieses Gleichgewicht lautet:

$$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = k. \quad (2)$$

Nach der Reaktionsgleichung (1) führt 1 Rtl Sauerstoff 2 Rtl Schwefeldioxyd vollständig in Schwefeltrioxyd über. Beim industriellen Großprozeß verwendet man jedoch ein Reaktionsgemisch, das einen Überschuß an Sauerstoff enthält [§ 25 (6)]. Diese Maßnahme läßt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes begründen.

Erhöht man in dem Gemisch der Ausgangsstoffe Schwefeldioxyd und Sauerstoff die Konzentration des Sauerstoffs, so wird der Faktor $[\text{O}_2]$ im Nenner (Gleichung 2) vergrößert. Der Wert von k bleibt jedoch der gleiche. Die Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd müssen sich infolgedessen so ändern, daß der Quotient der linken Seite von (2) seinen Wert beibehält. Die Konzentration des Schwefeldioxyds nimmt ab; es verbinden sich weitere Anteile Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd, dessen Konzentration damit gleichzeitig wächst. Die Abnahme von $[\text{SO}_2]$ und die Zunahme von $[\text{SO}_3]$ gleichen die Erhöhung von $[\text{O}_2]$ aus, so daß der Quotient von (2) konstant bleibt.

Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt also: Durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Ausgangsgemisch wird das Gleichgewicht nach der Seite des Schwefeltrioxyds verschoben, die Ausbeute an Schwefeltrioxyd wird vergrößert.

Wir lösen die Gleichung (2) nach $[\text{SO}_3]$ auf und erhalten:

$$[\text{SO}_3] = \sqrt{k} \cdot [\text{SO}_2] \cdot \sqrt{[\text{O}_2]}.$$

Bezeichnet man die Wurzel aus der Gleichgewichtskonstanten mit k_1 , so lautet die Endgleichung:

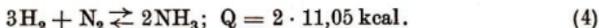
$$[\text{SO}_3] = k_1 [\text{SO}_2] \cdot \sqrt{[\text{O}_2]}. \quad (3)$$

Gleichung (3) besagt: Im Gleichgewichtszustand wächst die Konzentration des Schwefeltrioxyds proportional der Konzentration des Schwefeldioxyds und proportional der Wurzel aus der Konzentration des Sauerstoffs.

Wenn wir beachten, daß von den beiden Ausgangsstoffen des Kontaktverfahrens, Schwefeldioxyd und Luft, das Schwefeldioxyd der wertvollere Bestandteil ist, so folgt aus den Überlegungen zur Gleichung (3): Das Schwefeldioxyd kann durch einen Überschuß des unbegrenzt vorhandenen Rohstoffes Luft (Sauerstoff) in stärkerem Maße in das gewünschte Endprodukt Schwefeltrioxyd übergeführt werden; dadurch wird im Endergebnis die Ausbeute an Schwefeltrioxyd gesteigert.

Die Röstgase des Pyrits bestehen im Durchschnitt zu 7 bis 8 Vol.-% aus Schwefeldioxyd, zu 10% aus Sauerstoff und zu 82 bis 83% aus Stickstoff. Wenn man Pyrit mit sauerstoffangereicherter Luft abröstet, so wird die Sauerstoffkonzentration der Röstgase bei gleichem Gehalt an Schwefeldioxyd vergrößert. Das bewirkt nach dem Massenwirkungsgesetz eine weitere verbesserte Ausnutzung des Schwefeldioxyds. Von dieser Möglichkeit wird bereits in modernen Betrieben Gebrauch gemacht.

3. Ammoniaksynthese. Ein weiteres Beispiel dafür, wie man die Wirtschaftlichkeit eines chemischen Prozesses auf Grund der Erkenntnisse aus dem Massenwirkungsgesetz verbessern kann, bildet die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren.



Aus dem Prinzip von Le Chatelier [§ 16 (3)] folgt, daß eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe verschiebt und daß durch Druckerhöhung die Hinreaktion gefördert wird. Beim Haber-Bosch-Verfahren wendet man vor allem den für die Ausbeute günstigen Einfluß der Druckerhöhung an. Die Ammoniaksynthese wird bei einem Druck von etwa 200 at durchgeführt.

Wir wenden nun das Massenwirkungsgesetz auf das Ammoniakgleichgewicht (4) an. Es lautet:

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} = k. \quad (5)$$

Die Konzentration eines Gases, das heißt die Anzahl Mole je Volumeneinheit, ist bei konstanter Temperatur proportional dem Druck im Reaktionsraum. Der Gesamtdruck eines Gasgemisches setzt sich aus den Teildrücken seiner Bestandteile zusammen. Die Konzentration eines jeden Bestandteils ist demnach proportional seinem Teildruck. Bezeichnet man die Teildrücke der einzelnen gasförmigen Reaktionsteilnehmer mit p_{NH_3} , p_{N_2} und p_{H_2} , so ist:

$$[\text{NH}_3] = c \cdot p_{\text{NH}_3}, \quad [\text{N}_2] = c \cdot p_{\text{N}_2}, \quad [\text{H}_2] = c \cdot p_{\text{H}_2},$$

wobei c den Proportionalitätsfaktor bedeutet.

Setzt man diese Ausdrücke in (5) ein und multipliziert mit c^2 , so ergibt sich:

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} = c^2 k = k_p. \quad (6)$$

Die mathematische Form des Massenwirkungsgesetzes bleibt also die gleiche; die Gleichgewichtskonstante nimmt einen anderen, ebenfalls konstanten Wert k_p an.

Wir betrachten das Gleichgewicht, das zwischen Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck, zum Beispiel 1 at, besteht. Wird bei gleichbleibender Temperatur der Gesamtdruck erhöht, zum Beispiel auf 100 at, so würde nach den physikalischen Gasgesetzen der Druck eines jeden Bestandteils in dem Gasgemisch auf das Hundertfache steigen, das heißt

$$\frac{(100 p_{\text{NH}_3})^2}{(100 p_{\text{H}_2})^3 (100 p_{\text{N}_2})} = \frac{100^2 \cdot p_{\text{NH}_3}}{100^3 p_{\text{H}_2} \cdot 100 p_{\text{N}_2}} = \frac{1}{10000} k_p.$$

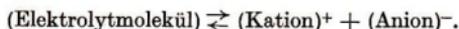
Der Wert des Bruches nimmt also unter den angegebenen Voraussetzungen auf den zehntausendsten Teil ab. Der Quotient behält aber nach dem Massenwirkungsgesetz seinen Wert bei. Daher wächst der Teildruck des Ammoniaks (Zähler) im Verhältnis zu den Teildrücken des Stickstoffs und des Wasserstoffs (Nenner) bedeutend stärker an. Das Gleichgewicht wird also mit steigendem Druck stark zugunsten der Hinreaktion, das heißt im Sinne einer erhöhten Ausbeute an Ammoniak verschoben.

Auf Grund des Prinzips von Le Chatelier konnte die Verlagerung des Ammoniakgleichgewichts durch Druckerhöhung qualitativ bestimmt werden; mit

Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ist es außerdem möglich, die mengenmäßige Steigerung der Ausbeute an Ammoniak für eine bestimmte Druckerhöhung quantitativ zu berechnen.

§ 31. Ionengleichgewichte und Massenwirkungsgesetz

1. Konzentration einer Elektrolytlösung und Dissoziationsgrad. Zahlreiche Prozesse der anorganischen chemischen Industrie verlaufen in wäßriger Lösung; dabei handelt es sich meist um Ionenreaktionen. Bei der Behandlung der Ionentheorie [§ 11] hatten wir gesehen, daß die Moleküle der Elektrolyte in wäßriger Lösung zum Teil in Ionen zerfallen sind und daß sich zwischen den nicht dissoziierten Molekülen und den Ionen ein Gleichgewicht einstellt:



Die Lage des Gleichgewichtes wird durch den Dissoziationsgrad gekennzeichnet; darunter versteht man das Verhältnis der Zahl der dissoziierten Moleküle zu der Anzahl der Moleküle vor dem Zerfall.

Wir fragen zunächst, wie sich die Konzentration einer Elektrolytlösung auf den Dissoziationsgrad auswirkt. Für die Untersuchung verwenden wir das Kupfer-2-chlorid.

Kupfersalzlösungen, zum Beispiel Kupfersulfat (CuSO_4) und Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), sind durch ihre blaue Farbe gekennzeichnet, die von den in wäßriger Lösung vorhandenen Kupferionen herrührt¹⁾. Das feste kristallisierte blaue Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [8; § 9] verliert beim Erhitzen über 200°C das Kristallwasser; die blauen Kristalle zerfallen dabei zu einem weißen Pulver von wasserfreiem Kupfersulfat. Das Kupfer-2-chlorid bildet kleine grüne Kristalle. Wir untersuchen die Eigenfarbe der Moleküle des Kupfer-2-chlorids und die Farbe der wäßrigen Salzlösung.

Versuch 155a: 1 g kristallisiertes Kupfer-2-chlorid wird in einem trockenen Reagenzglas mit kleiner Flamme erhitzt. Aus den Kristallen entweicht unter Knistern Wasserdampf, der sich zum Teil an der oberen kühlen Wand des Glases zu Tröpfchen verdichtet. Die grünen Kristalle gehen in eine gelbbraune pulvrige Masse über.

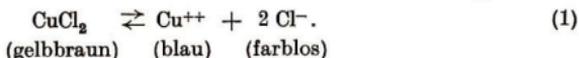
Versuch 155b: Wir betupfen das entwässerte Salz, das in eine trockene Porzellanschale geschüttet wird, mit einigen Tropfen Wasser. Die befeuchteten Stellen nehmen wieder die grüne Farbe der Kristalle an.

Jedes Molekül des kristallisierten Kupfer-2-chlorids enthält zwei Moleküle Kristallwasser ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [8; § 9 (10) Vers. 50], die beim Erhitzen entweichen. Das wasserfreie Salz besitzt die gelbbraune Farbe der CuCl_2 -Moleküle.

Versuch 156: Wir lösen etwa 1 g kristallisiertes Kupfer-2-chlorid in wenig Wasser auf; es entsteht eine dunkelgrüne Lösung.

¹⁾ Genaue Untersuchungen haben ergeben, daß in den wäßrigen Lösungen der Kupfer-2-salze jedes der doppelt positiv geladenen Kupferionen (Cu^{++}) vier Moleküle Wasser anlagert und Ionen von der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ bildet. Diese sogenannten Komplexionen bewirken die charakteristische blaue Farbe der Kupfer-2-salzlösungen. In unseren Gleichungen verwenden wir für die Kupferionen die vereinfachte Schreibweise Cu^{++} .

Eine konzentrierte Lösung von Kupfer-2-chlorid ist tiefgrün gefärbt. Die Farbe entsteht als Mischfarbe aus den gelbbraunen undissoziierten Molekülen und den in der wäßrigen Lösung gebildeten blauen Kupferionen.



Versuch 157: Wir verdünnen in einem Reagenzglas 1 cm³ der dunkelgrünen Kupferchloridlösung, indem wir aus einer Pipette langsam Wasser hinzuließen lassen. Die Farbe der Lösung schlägt von dunkelgrün in hellblau um.

Die grüne Farbe einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kupfer-2-chlorid geht beim Verdünnen in ein reines Blau über. Der Farbumschlag zeigt an, daß beim Verdünnen die Anzahl der blauen Kupferionen zunimmt; das Gleichgewicht (1) wird also zugunsten der Ionenseite verschoben, das heißt der Dissoziationsgrad nimmt zu¹⁾.

Untersuchungen an anderen Elektrolyten verschiedener Konzentrationen haben zu dem gleichen Ergebnis geführt. Allgemein gilt:

Je höher die Konzentration einer Elektrolytlösung ist, desto geringer ist der Dissoziationsgrad. Mit zunehmender Verdünnung der Lösung nimmt auch der Dissoziationsgrad des Elektrolyts zu.



2. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die elektrolytische Dissoziation. Die in der wäßrigen Lösung eines Elektrolyts vorhandenen Moleküle und Ionen bilden ein homogenes System, auf das wir das Massenwirkungsgesetz anwenden können.

Bezeichnet man allgemein die bei der Dissoziation entstehenden positiven Kationen mit A^+ , die negativen Anionen mit B^- und die undissoziierten Elektrollytmoleküle mit AB , so wird das Gleichgewicht in der Elektrolytlösung dargestellt durch die Gleichung:



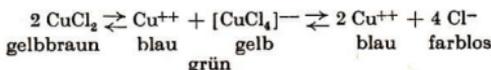
Das Massenwirkungsgesetz lautet für diese Gleichung

$$\frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = K_d \quad (3)$$

Die von der Temperatur abhängige Gleichgewichtskonstante K_d wird bei einem Ionengleichgewicht als die Dissoziationskonstante bezeichnet.

Gleichung (3) besagt: Wird ein Elektrolyt in Wasser gelöst, so stellt sich zwischen den undissoziierten Molekülen AB und den Ionen A^+ und B^- ein Gleich-

¹⁾ In der konzentrierten grünen Kupfer-2-chloridlösung sind außerdem, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, gelbe Komplexe von der Zusammensetzung CuCl_4^- vorhanden, die bei der Verdünnung in einfache Kupferionen (Cu^{++}) und Chlorionen (Cl^-) dissoziieren:



gewicht ein. Dabei nimmt der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen von Kation und Anion und aus der Konzentration der nicht zerfallenen Moleküle einen festen Zahlenwert K_d an. Dieser Wert bleibt konstant, wenn die Temperatur der Lösung sich nicht ändert. Wird die Konzentration einer Teilchenart, zum Beispiel die der Moleküle, verändert, indem man die Lösung durch Zugabe von weiterem Elektrolyten konzentriert, so ändert sich die Konzentration jeder Ionenart, und zwar so, daß der Quotient der Gleichung (3) seinen Wert beibehält. Die Dissoziationskonstante verändert im Gegensatz zum Dissoziationsgrad weder mit der Konzentrierung noch mit der Verdünnung der Elektrolytlösung ihren Wert.

3. Die Beeinflussung der Dissoziation durch Veränderung der Konzentration einer Ionenart. Wir untersuchen nun, wie sich das Ionengleichgewicht ändert, wenn die Konzentration einer Ionenart geändert wird. Als Beispiel verwenden wir die Lösung des Kupfer-2-chlorids, da eine Veränderung des Gleichgewichts an der Farbänderung der Lösung zu erkennen ist.

Versuch 158a: Wir geben in fünf Reagenzgläser je 2 cm³ einer konzentrierten dunkelgrünen Kupfer-2-chloridlösung und verdünnen jede Probe mit der gleichen Menge Wasser, bis die Lösung die blaue Farbe der Kupferionen angenommen hat.

Eine der verdünnten Lösungen wird als Vergleichslösung beiseite gestellt.

Versuch 158b: Die Lösung des ersten Glases wird mit etwa 1 cm³ konzentrierter Salzsäure (HCl) versetzt. Die Flüssigkeit wird deutlich grün gefärbt.

Versuch 158c: Zu der Lösung des zweiten Glases geben wir 1 bis 2 cm³ einer gesättigten Kaliumchloridlösung (KCl). Der blaue Farbton schlägt in grün um.

Versuch 158d: Zu den beiden letzten Gläsern werden 1 bis 2 cm³ einer gesättigten Lösung Kaliumchlorat (KClO₃) beziehungsweise Kaliumsulfat (K₂SO₄) hinzugefügt. In beiden Fällen bleibt die blaue Farbe erhalten.

Versetzt man eine verdünnte blaue Lösung von Kupfer-2-chlorid mit konzentrierter Salzsäure oder gesättigter Kaliumchloridlösung, so wird dadurch die Konzentration der Chlorionen in der Lösung erhöht. Dabei färbt sich die Lösung deutlich grün. Die Farbänderung zeigt an, daß der Anteil der blauen Kupferionen in der Lösung zurückgegangen und die Zahl der Kupfer-2-chlorid-Moleküle gestiegen ist.

Die Erklärung für diesen Vorgang folgt aus dem Massenwirkungsgesetz. Für das Gleichgewicht:



lautet das Gesetz

$$\frac{[\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{CuCl}_2]} = K_d. \quad (5)$$

Vergrößert man die Konzentration der Chlorionen, also den Faktor [Cl⁻] im Zähler, dann muß der Wert des Faktors [Cu⁺⁺], der Kupferionenkonzentration, kleiner und der Wert des Nenners, die Molekülkonzentration, größer werden, damit der Wert des Bruches konstant bleibt. Das bedeutet, daß das Gleichgewicht (4) nach der Molekülseite verlagert, daß also die Dissoziation zurückgedrängt wird.

Aus der Gleichung (5) folgt weiter, daß der Zusatz einer fremden Ionenart (Versuch 158d) keinen Einfluß auf das Gleichgewicht ausübt. Allgemein gilt:

Die Dissoziation eines Elektrolyten wird nur durch Zusätze verringert, welche die Konzentration einer seiner Ionenarten erhöhen.

In den Versuchen 159 und 160 beobachten wir weitere Beispiele für die Wirkung gleichioniger Zusätze auf Elektrolytlösungen.

Versuch 159: Zu einer gesättigten Natriumchloridlösung werden einige Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben. In der Lösung entsteht ein feinkristalliner Niederschlag von Natriumchlorid, der sich nach Zusatz von Wasser wieder auflöst.

Versuch 160: Je einige Kubikzentimeter einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat (KClO_3) werden in verschiedenen Reagenzgläsern tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von

- a) Natriumchlorat (NaClO_3),
- b) Kaliumchlorid (KCl) und
- c) Natriumchlorid (NaCl)

versetzt.

Bei den Versuchen a und b werden winzige Kristalle von Kaliumchlorat aus der Lösung ausgefällt, die sich bei Zugabe von Wasser auflösen. Ein Zusatz von Natriumchloridlösung (Versuch c) ergibt keinen Niederschlag.

Die Versuche 159 und 160 zeigen: Aus einer gesättigten Kochsalzlösung wird durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure, das heißt durch Erhöhung der Chlorionenkonzentration, festes Kochsalz ausgefällt. In einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat entsteht nach Zugabe von konzentrierten Lösungen von Natriumchlorat (Vergrößerung der Konzentration der Chlorationen) oder von Kaliumchlorid (Vergrößerung der Konzentration der Kaliumionen) ein Niederschlag von Kaliumchlorat. Auch der Ablauf dieser Reaktionen ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz. Für das Gleichgewicht



lautet die Massenwirkungsgleichung

$$\frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl}]} = K_d.$$

Wird die Konzentration der Chlorionen vergrößert, so wird, da der Quotient konstant bleibt, die Konzentration der Natriumionen verkleinert und die Konzentration der Natriumchloridmoleküle vergrößert. Die Lösung wird dadurch übersättigt; ein Teil des Kochsalzes fällt als Niederschlag aus (Versuch 159).

Für die Kaliumchloratlösung gelten die Gleichungen:



und

$$\frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{ClO}_3^-]}{[\text{KClO}_3]} = K.$$

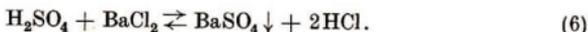
Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, daß durch die Erhöhung der Konzentration der Kaliumionen oder Chlorationen das Gleichgewicht zugunsten der Kalium-

chloratmoleküle verlagert wird. In der dadurch übersättigten Lösung entsteht ein Niederschlag von Kaliumchlorat.

Aus den Versuchen ergibt sich also:

Aus einer gesättigten Lösung kann ein Elektrolyt durch gleichionige Zusätze teilweise ausgefällt werden.

4. Folgerungen für analytische Fällungsreaktionen. Die Ausfällung eines Elektrolyten aus einer gesättigten Lösung durch gleichionige Zusätze ist besonders wichtig für chemische Fällungsanalysen. Wir betrachten als Beispiel die Ausfällung von Bariumsulfat aus Lösungen von Schwefelsäure oder von Sulfaten durch Zugabe von Bariumchloridlösungen [§ 24]. Die Reaktion wird durch die folgende Molekül- beziehungsweise Ionengleichung wiedergegeben:



Die Sulfationen verbinden sich mit den Bariumionen zu Bariumsulfatmolekülen. Infolge der äußerst geringen Löslichkeit des Bariumsulfats ist die Lösung sehr schnell übersättigt; Bariumsulfatmoleküle fallen daher aus.

Nach Gleichung (6) setzt sich ein Mol Schwefelsäure mit einem Mol Bariumchlorid um. Gibt man zu einer Schwefelsäurelösung die gerade notwendige Menge Bariumchlorid und trennt den Niederschlag durch Filtrieren ab, so wird aus dem Filtrat durch Zusatz von weiterem Bariumchlorid erneut Bariumsulfat ausgeschieden. Es sind also nicht alle in der Lösung vorhandenen Sulfationen als Bariumsulfat ausgefällt worden. Da der Niederschlag von Bariumsulfat aus einer übersättigten Bariumsulfatlösung entsteht, bleibt eine gesättigte Lösung von Bariumsulfat zurück. Für das in der Lösung bestehende Gleichgewicht (7) gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{SO}_4^{--}] \cdot [\text{Ba}^{++}]}{[\text{BaSO}_4]} = K_d.$$

Wird nun die Konzentration der Bariumionen durch einen Überschuß an Bariumchlorid erhöht, so wird das Gleichgewicht nach der Molekülseite verschoben. Dadurch wird die Konzentration an Sulfationen verringert; weitere Bariumsulfatmoleküle scheiden sich aus der gesättigten Lösung ab. Die Sulfationen werden so praktisch vollständig mit dem Niederschlag aus der Lösung entfernt. Wenn daher der Gehalt einer Lösung an Sulfationen quantitativ durch Wägung des Bariumsulfatniederschlages bestimmt werden soll, so muß ein genügend großer Überschuß an Bariumchlorid zu der Sulfatlösung hinzugefügt werden.

Diese Zusammenhänge gelten allgemein für alle Fällungsreaktionen, die besonders für die analytische Chemie wichtig sind:

Soll eine Ionenart möglichst vollständig aus einer Lösung ausgefällt werden, so muß das Fällungsmittel im Überschuß vorhanden sein, und zwar in um so größerer Menge, je mehr das Fällungsprodukt löslich ist.

VI. KAPITEL

Die Alkali- und Erdalkalimetalle

§ 32. Vorkommen der Alkali- und Erdalkalimetalle

1. Die Elemente der beiden Gruppen. Die Metalle Natrium (Na) und Kalium (K), von denen wir eine Reihe Verbindungen bereits kennen, sind die wichtigsten Vertreter einer Gruppe von chemisch ähnlichen Elementen, die Alkalimetalle genannt werden. Zu dieser Gruppe gehören außerdem die Elemente Lithium (Li), Rubidium (Rb), Caesium (Cs) und Francium (Fr).

Unter dem Namen Erdalkalimetalle faßt man eine Gruppe von Elementen zusammen, zu denen die besonders wichtigen Metalle Magnesium und Calcium, ferner Beryllium (Be), Barium (Ba), Strontium (Sr) und Radium (Ra) gehören. Die Oxyde und Hydroxyde dieser Metalle nehmen in ihrem chemischen

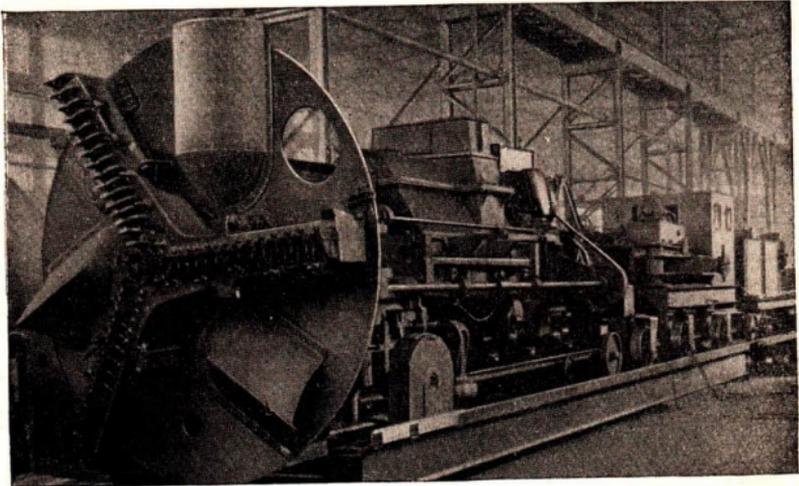


Abb. 69. Streckenauffahrschne.

Der bergmännische Abbau der Salzgesteine ist weitgehend mechanisiert. Bereits die Strecken, das heißt die Zugänge von dem senkrecht nach unten führenden Schacht zum Abbaufeld, werden mit Maschinen in das Gestein gebohrt. Die Abbildung zeigt eine Streckenauffahrschne. Der Messerkopf im Vordergrund hat einen Durchmesser von 3 m. Die am Messerkopf angebrachten Schaufeln nehmen das Bohrgut auf, das mit Förderbändern transportiert wird.

Verhalten eine Mittelstellung zwischen den Oxyden und Hydroxyden der Alkalimetalle und denen der sogenannten „Erdmetalle“ (z. B. Aluminium) ein. Daraus leitet sich die Bezeichnung „Erdalkalimetalle“ für die Elemente jener Gruppe ab.

2. Das Vorkommen von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium. Die wichtigsten Elemente der beiden Gruppen sind Natrium und Kalium sowie Magnesium und Calcium. Sie kommen infolge ihrer großen chemischen Reaktionsfähigkeit nicht elementar in der Natur vor. Ihre Verbindungen sind jedoch im Meerwasser, in den Salzlagern und in zahlreichen Gesteinen und Mineralien weit verbreitet. In den Gesteinen findet man diese Elemente in wasserunlöslichen Silicatmineralien vor (Feldspäte, Glimmer). Diese Mineralien werden bei der Verwitterung durch das Wasser chemisch zersetzt. Dadurch entstehen wasserlösliche Verbindungen der vier Elemente, die im Boden versickern und zum Teil in das Flußwasser und von da aus weiter in das Meer gelangen. Der durchschnittliche Gehalt des Meerwassers an Kaliumverbindungen beträgt nur rund 2 bis 3 Prozent des Gehalts an Natriumchlorid, obwohl beide Elemente etwa in gleicher Menge in der Erdrinde vorhanden sind. Die bei der Verwitterung entstehenden löslichen Kaliumverbindungen werden im Gegensatz zu den Natriumverbindungen zum größten Teil vom Erdboden adsorbiert und von den Pflanzen aufgenommen. Die Asche der Landpflanzen enthält das aufgenommene Kalium als Kaliumcarbonat. Die Strand- und Meerpflanzen nehmen vorwiegend Natriumverbindungen auf, die in der Asche als Natriumcarbonat vorhanden sind.

3. Die Entstehung und Bedeutung der Salzlager in Deutschland. Deutschland besitzt ausgedehnte Salzlagerstätten, von denen die ergiebigsten im Gebiet zwischen der Werra, Weser, Aller und Saale (Halle, Staßfurt, Aschersleben, Hannover) liegen.

Außer diesen Hauptlagerstellen finden wir Kali- und Steinsalzvorkommen im Niederrhein-Becken, in Nordbayern, Schwaben, in der Oberrheinischen Tiefebene und in den Alpen. Die Entstehung der Salzlager ist noch nicht in allen

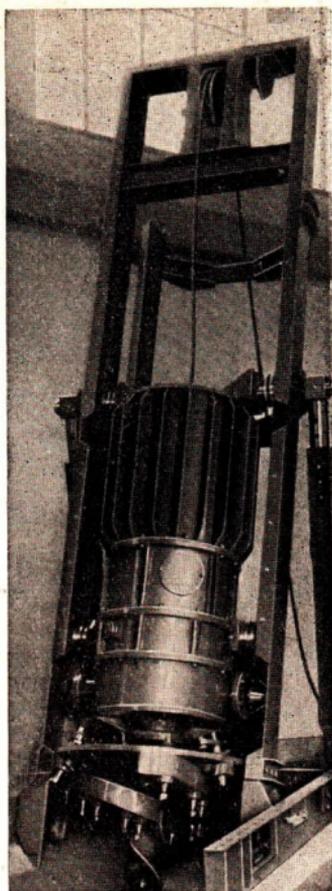


Abb. 70. Rollochbohrmaschine.

Mit der im VVB Abus entwickelten Rollochbohrmaschine werden die Verbindungsstrecken, auf denen das abgebaute Mineral zur Rollochstrecke rutscht, in das Gebirge getrieben. Die Rollochstrecke (vgl. Abb. 74) ist eine Förderstrecke im Liegenden des Lagers, auf der das Mineral zum Weitertransport gesammelt wird.

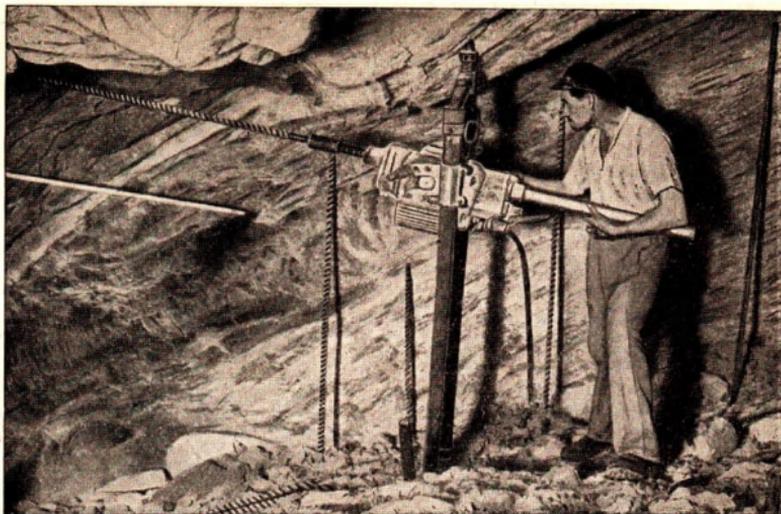


Abb. 71. Spansäulenbohrmaschine.

Das Rohsalz wird in den Bergwerken unserer Deutschen Demokratischen Republik vor allem durch Schießarbeit gewonnen. Mit elektrischen Bohrmaschinen werden die Löcher in das Salzgestein gebohrt, in denen die Sprengmittel eingebracht werden. Unsere Abbildung zeigt einen Häuer an der elektrischen Spansäulenbohrmaschine.

Einzelheiten geklärt. Zeitlich sind die meisten Lager im Zechstein gebildet worden; die Salzlager der Alpen, in Schwaben und in Nordbayern entstanden in der Trias, die Lagerstätten in der Oberrheinischen Tiefebene im Tertiär. Es ist sicher, daß die deutschen Salzlager durch Verdunstung des Wassers in abgeschnürten Teilen des Weltmeers gebildet wurden. Im Laufe der Jahrtausende entstanden

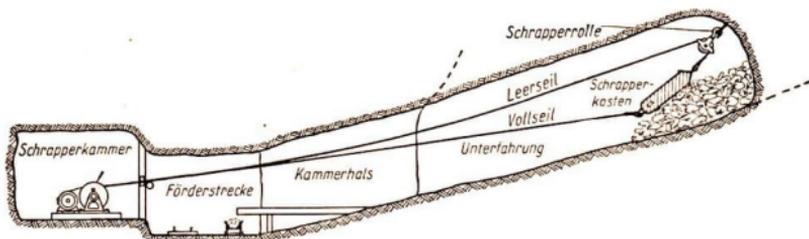


Abb. 72. Schrappieranlage.

Die in der Abbildung schematisch dargestellte Schrappieranlage dient dazu, das abgesprengte Rohsalz zur Förderstrecke zu schleppen. Der Vorteil dieses modernen Verfahrens besteht nicht nur in einer wesentlich höheren Abbauleistung gegenüber der Handförderung, sondern vor allem auch darin, daß die Körperkräfte der Kumpel geschont werden. Ein Bergmann bedient von der Schrapperkammer aus die gesamte Anlage, die bis zu 60 t Förderleistung je Stunde hat gegenüber nur 1,5 t im Handbetrieb.

aus diesen Meeresteilen durch Verdunstung des Wassers und durch die Einwirkung gebirgsbildender Kräfte die Salzlagerstätten.

Die Salze schieden sich aus der Lösung nacheinander entsprechend ihrer Konzentration und Löslichkeit ab. Zuerst wurde das am schwersten lösliche Calciumcarbonat (CaCO_3), das aus dem leichtlöslichen Calciumhydrogencarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) entstand, und das ebenfalls schwerlösliche Calciumsulfat in Form von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (CaSO_4) abgelagert. Diese beiden Salze bilden daher die unterste Schicht der eigentlichen Salzlager. Darüber wurde in einer mächtigen Schicht die Hauptmenge des Natriumchlorids abgeschieden, die man das „ältere Steinsalz“ nennt. Diese teilweise mehrere hundert Meter mächtige Steinsalzschiefer ist in Abständen von 10 bis 12 cm von dünnen, nur wenige Millimeter starken Anhydritschnüren durchzogen. Man bezeichnet sie als „Jahresringe“ und erklärt ihr Entstehen damit, daß das Steinsalz in der Hauptsache im Winter, der Anhydrit dagegen vorwiegend im Sommer auskristallisierte. Über dem älteren Steinsalz haben sich zusammen mit dem restlichen Natriumchlorid die leichter löslichen und daher länger in Lösung gebliebenen Magnesium- und Kaliumsalze als Polyhalit ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Carnallit ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) abgeschieden. In den Anfängen des Salzbergbaus, als es nur um die Gewinnung des Steinsalzes ging, wurden die in den obersten Schichten enthaltenen Kalium- und Magnesiumsalze als *Abraumsalze* bezeichnet, da sie zuerst „abgeräumt“ werden mußten. Nachdem man durch die Untersuchungen Justus von Liebig's [§ 17] erkannt hatte, wie wichtig die Kaliumsalze für das Wachstum der Pflanzen sind, erlangten die

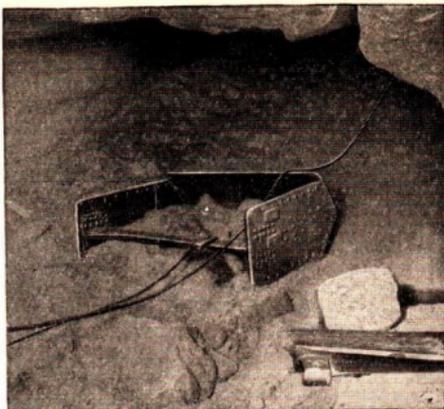


Abb. 73. Schrapperkasten. Vgl. Abb. 72.



Abb. 74. Kollochstrecke.

Die Abbildung zeigt, wie das Gestein am Ende des Rolllochs (vgl. Abb. 70) in Förderwagen abgefüllt wird.

Abraumsalze große Bedeutung als mineralische Düngemittel; das ursprüngliche Abfallprodukt wurde zu einem der wertvollsten Erzeugnisse des Salzbergbaus.

Die Abraumsalze der mitteldeutschen Salzlager sind von einer Erdschicht („Salzton“) bedeckt, über der sich eine zweite, weniger mächtige Salzablagerung befindet. Auch sie ist durch die Verdunstung von Salzseen entstanden. Dabei wurden in der gleichen Reihenfolge Anhydrit, Steinsalz und schließlich Kalium- und Magnesiumsalze abgelagert. Das Steinsalz dieser Ablagerungen wird als „jüngeres Steinsalz“ bezeichnet.

Bei der Überdeckung mit jüngeren Gesteinen (Buntsandstein, Muschelkalk im Tertiär und Diluvium) kamen die Salzablagerungen unter die Einwirkung höherer Drücke und in den Bereich höherer Temperaturen. Bei Gebirgsbewegungen stieg das plastisch werdende Salzgestein an manchen Stellen in das Deckgebirge in Form von „Salzhorsten“ empor.

Die Kalisalze werden bergmännisch abgebaut. Der Abbau, der bis in Tiefen von 900 m vorstößt, geschieht im allgemeinen durch Sprengungen. Die Förderung des Gesteins von der Abbaustelle bis zur Aufbereitung ist weitgehend mechanisiert. In den Abbildungen 69 bis 76 ist das Wesentliche dieser Förderung zu erkennen.

Die geförderten Kalirohsalze werden bei genügend hohem Gehalt an Kalium in feingemahlenem Zustand nach der Aufbereitung als Düngemittel verwendet. Kaliarme, vielfach aber auch kalireiche Rohsalze werden auf hochprozentiges Kaliumchlorid und Kaliumsulfat verarbeitet.



Abb. 75. Ladewagen.

Nicht alle Transportarbeit unter Tage kann mechanisiert werden. Es ist gelegentlich notwendig, das abgesprengte Gestein mit der Hand zu schaufeln. Damit auch diese körperlich schwere Arbeit unter größtmöglicher Schonung der Kräfte durchgeführt wird, haben unsere Aktivisten den in der Abbildung dargestellten Ladewagen konstruiert. Nur der niedrige Kasten wird mit Schaufelarbeit gefüllt. Die Leistungssteigerung mit Hilfe des Ladewagens beträgt 20 bis 30 Prozent.

Die in den großen Salzlageren der Deutschen Demokratischen Republik gewonnenen Kalisalze sind wertvolle Rohstoffe für die Versorgung unserer Landwirtschaft mit Mineraldünger. Sie bilden außerdem ein wichtiges Exportgut.

Das bekannteste Natriumsalz ist das Kochsalz. Es wird vor allem aus dem jüngeren Steinsalz gewonnen, das einen höheren Reinheitsgrad als das ältere Steinsalz besitzt. Ein Teil der Förderung wird in den Betrieben der Lebensmittelversorgung und in den Haushalten als Speisesalz verbraucht. Kochsalz ist ferner ein vielseitig verwendeter chemischer Rohstoff, vor allem für die Gewinnung von Chlor, Salzsäure, Ätznatron [§34] und Soda [§35]. Die für unsere Volkswirtschaft notwendige bedeutende Steigerung der Ätznatron- und Sodaproduktion erfordert eine entsprechende Steigerung der Steinsalzförderung, da das Koch-

salz eine der wesentlichen Grundlagen für die Erzeugung dieser Chemikalien bildet.

4. Die selteneren Alkali- und Erdalkalimetalle. In vielen Silicatgesteinen tritt als Begleiter des Natriums und Kaliums spurenweise ein ihnen ähnliches Element auf, das Lithium. Es gehört ebenfalls zu den Alkalimetallen.

Durch die Verwitterung der lithiumhaltigen Gesteine gelangt das Metall in Form seiner Verbindungen in den Ackerboden, wo es in äußerst geringer Konzentration weit verbreitet ist. Von manchen Pflanzen (Tabak, Runkelrüben, Holunder) wird es bevorzugt aufgenommen.

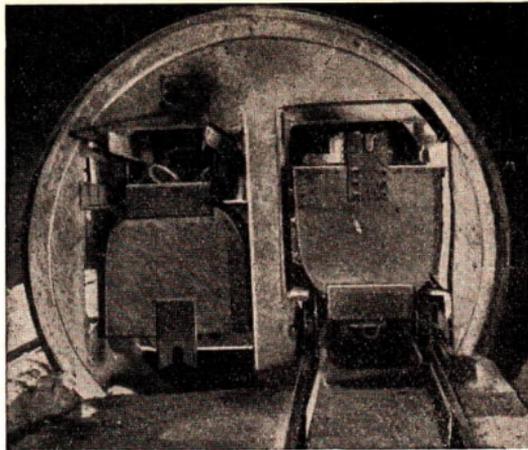


Abb. 76. *Kreiselwipper.*
Im Kreiselwipper werden die Förderwagen entleert.

Die Hauptminerale des Erdalkalimetalls Barium sind der Schwerspat (BaSO_4), der in Deutschland in größeren Lagern vorkommt, und der Witherit (BaCO_3). Diese Minerale bilden die Ausgangsstoffe für die Gewinnung industriell wichtiger Bariumverbindungen. Da das mineralische Bariumsulfat nicht so fein zerrieben werden kann, wie es für technische Zwecke notwendig ist, wird es industriell hergestellt. Bariumsulfat wird in großen Mengen als Füllmaterial für Papier und als weiße Malerfarbe benötigt.

Zu den Erdalkalimetallen gehören ferner das Strontium und das Beryllium.

Das Strontium findet sich spurenweise als Begleiter des Calciums in einigen Carbonaten. Die wichtigsten Strontiumminerale sind der Strontianit (SrCO_3) und der Cölestin (SrSO_4). Das Hauptmineral des Berylliums ist der Beryll, ein Beryllium-Aluminium-Silicat, das zu den Halbedelsteinen gehört. Smaragd und Aquamarin sind farbige Abarten des Berylls.

§ 33. Die Herstellung und Verwendung der Alkali- und Erdalkalimetalle

1. Die Schmelzflußelektrolyse von Natriumhydroxyd. Die Alkali- und Erdalkalimetalle sind chemisch besonders reaktionsfähige Elemente, die sich vor allem schnell und unter großer Energieentwicklung mit Sauerstoff und anderen nichtmetallischen Elementen, wie mit den Halogenen und dem Schwefel, verbinden. Es ist daher schwierig, die Metalle aus ihren Sauerstoffverbindungen oder Salzen durch Reduktionsmittel darzustellen. Auch bei der Elektrolyse wäßriger Alkalisalzlösungen werden an der Kathode nicht die Metalle selbst abgeschieden,

sondern es entstehen ihre Hydroxyde [§ 8 (5)]. Dagegen erhält man die Metalle Natrium und Kalium, wenn man die wasserfreien geschmolzenen Hydroxyde elektrolysiert. Diese Art der Elektrolyse bezeichnet man als Schmelzflußelektrolyse.

Wir beobachten die Schmelzflußelektrolyse des Natriumhydroxyds in einem Versuch.

Versuch 161: In einem Eisentiegel wird, möglichst unter dem Abzug, festes Natriumhydroxyd geschmolzen. Das Ätznatron schäumt zunächst stark, wobei stets etwas von dem Inhalt in sehr feinen Anteilen aus dem Tiegel verspritzt. Die Augen müssen deshalb auf jeden Fall durch eine Brille geschützt werden. Bei der Beobachtung der Schmelze hält man eine genügend große Glasscheibe als Schutz gegen Ätznatronspritzer vor das Gesicht.

Wenn die Schmelze nicht mehr schäumt, werden die Elektroden eingeführt. Als Anode dient ein ringförmig gebogener Eisendraht, der etwa 0,5 cm tief in die Schmelze gesenkt wird. Als Kathode wird in die Mitte des Ringes ein starker Eisendraht (z. B. eine Stricknadel) eingesetzt, der axial durch ein etwa 1 cm weites Glasrohr geführt ist. Das untere Ende des Glasrohres ist mit einem zylindrisch gebogenen engmaschigen Eisendrahtnetz umhüllt, das in die Schmelze eintaucht (Abb. 77). Das Netz trennt die Anode von der Kathode. Nachdem die Schmelze so weit abgekühlt ist, daß sie an der Tiegelwand bereits zu erstarren beginnt, wird ein Gleichstrom von 4 bis 6 A durch die Schmelze geschickt. Während des Stromdurchganges wird der Tiegel mit kleiner Flamme erwärmt, so daß die Schmelze gerade noch flüssig bleibt.

Nach dem Einschalten des Stromes wird die Schmelze zwischen dem Anodenring und dem Drahtnetz durch eine Gasentwicklung aufgebläht. Die Blasen zerplatzen oft mit scharfem Knall. (Vorsicht! Tiegel nur in einer Entfernung von mindestens einem Meter und unter Schutz der Augen und des Gesichts beobachten!) Nach etwa fünf Minuten wird der Strom abgeschaltet. Wir nehmen zuerst den Anodenring aus der Schmelze, auf der häufig geschmolzenes

Natrium schwimmt. Wir führen einen Eisenlöffel unter das Drahtnetz der Kathode, heben diese zusammen mit dem Löffel aus der Schmelze und tauchen sie sofort in ein Glas mit Paraffinöl. In der erstarrten Schmelze findet man kleine metallisch glänzende Natriumstücke. Wir brechen sie vorsichtig aus der Schmelze heraus, zerschneiden sie mit einem Messer (Beobachtung des Metallglanzes) und werfen die Stückchen in eine Schale mit Wasser, wo das Natrium unter Aufzischen (Bildung von Wasserstoff) mit dem Wasser reagiert.

Wir erkennen aus diesem Versuch: Die Schmelze von Natriumhydroxyd leitet den elektrischen Strom

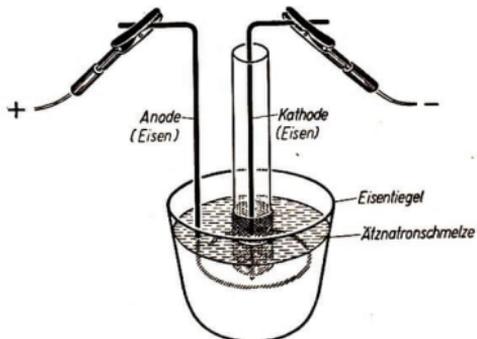


Abb. 77. Schmelzflußelektrolyse von Natriumhydroxyd.

In die Ätznatronschmelze, die in einem Eisentiegel mit kleiner Flamme flüssig gehalten wird, werden als Anode ein ringförmiger Eisendraht und als Kathode ein Eisendraht gesenkt, der von einem Glasrohr umgeben ist. Über das untere Ende dieser Röhre ist ein Drahtnetz zylindrisch geschoben, der in die Schmelze zwischen Kathode und Anode eintaucht. Die Schmelze wird mit 4 bis 6 A elektrolysiert. Zwischen dem Anodenring und dem Drahtnetz werden Gasblasen gebildet, die oft mit scharfem Knall zerplatzen (Tiegel nur mit Augen- und Gesichtsschutz aus mindestens 1 m Entfernung beobachten!). An der Kathode wird metallisches Natrium abgeschleden.

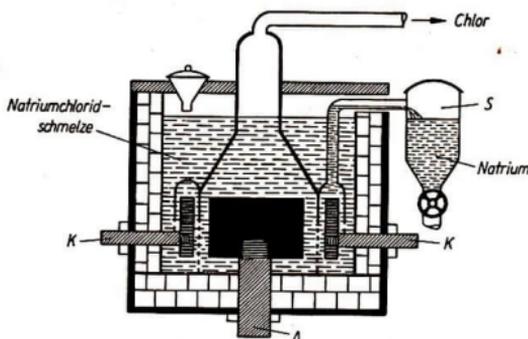


Abb. 78. Schmelzflußelektrolyse von Natriumchlorid in der Downs-Zelle.

A Graphitanode; K ringförmige Eisenkathode. Das an der Anode entwickelte Chlorgas strömt durch eine Eisenblechglocke ab, an der ein Drahtnetz zur Abtrennung der Elektrodenräume befestigt ist. Das an der Kathode entstehende geschmolzene Natrium, das leichter als die Kochsalzschmelze ist, fließt in das Sammelgefäß S über.

aus Kochsalzlösungen hergestellt werden muß [§ 34 (4)]. Die für die technische Durchführung nachteilige, wesentlich höhere Schmelztemperatur des Natriumchlorids, die etwa 800°C beträgt, wird durch Zusatz von Calciumchlorid um etwa 200°C herabgesetzt.

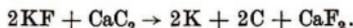
In Abbildung 78 ist die für das industrielle Verfahren verwendete Downs-Zelle schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem mit feuerfesten Steinen ausgekleideten Kessel, der die mit Calciumchlorid versetzte Kochsalzschmelze von etwa 600°C aufnimmt. Die zentral angebrachte Anode aus Graphit ist von einer zylindrischen Eisenkathode ringförmig umgeben. An der Kathode entsteht das Natriummethall, an der Anode wird Chlorgas entwickelt.

Das von der Anode aufsteigende Chlorgas ist besonders rein und trocken. Es entweicht durch eine eiserne Haube, welche die Anode überdeckt und deren unterer Rand die zylindrische Kathode rinnenförmig überwölbt. In der Wölbung sammelt sich das an der Kathode entstehende flüssige Natrium an, das spezifisch leichter als die Schmelze ist. Durch ein Steigrohr wird das flüssige Metall einem Sammelbehälter zugeführt. Von dem unteren Rand der Haube hängen Metallnetze herab, welche als *Diaphragma* die Anode gegen die Kathode abschirmen. Sie verhindern, daß sich die Elektrolysenprodukte während des Prozesses vereinigen.

Reines Natrium ist ein silberweißes, sehr weiches Metall von der Dichte 0,97 g/cm³. Es schmilzt bei 97,8°C und siedet bei 883°C. Das Metall wird unter Luftabschluß in Petroleum aufbewahrt.

Metallisches Natrium dient hauptsächlich zur Herstellung von Natriumperoxyd (Na₂O₂), Natriumamid (NaNH₂) und Natriumcyanid (NaCN). Natriumperoxyd wird zu Wasch- und Bleichmitteln verarbeitet. Natriumamid wird in der organisch-chemischen Industrie (z. B. zur Erzeugung des Indigofarbstoffs) gebraucht. Natriumcyanid ist für die Gold- und Silbergewinnung notwendig (Cyanidlaugerei). Natrium dient ferner als Legierungsmetall für manche Eisen- und Bleilegerungen.

3. Kalium und Lithium. Metallisches Kalium kann wie das Natrium durch Schmelzflußelektrolyse dargestellt werden. Gegenwärtig wird es hauptsächlich nach dem sogenannten Carbidverfahren erzeugt, bei dem Kaliumfluorid (KF) mit Calciumcarbid (CaC₂) bei Temperaturen von 1000 bis 1100°C umgesetzt wird:



Das silberweiße wachswache Metall hat industriell keine Bedeutung. Außer für wissenschaftliche Arbeiten im chemischen Laboratorium wird es in geringen Mengen zur Herstellung von Alkaliphotozellen für die Tonfilm- und Fernseh-technik verwendet.

Das Alkalimetall Lithium wird wie das Natrium durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids dargestellt. Lithium ist mit einer Dichte von nur $0,534 \text{ g/cm}^3$ das leichteste aller festen Elemente. Es wird in geringen Mengen als Zusatz zu bestimmten Blei- und Aluminiumlegierungen verwendet, deren Härte und Festigkeit es wesentlich erhöht.

4. Die Gewinnung und Verwendung des Magnesiums. Von den Erdalkalimetallen wird nur das Magnesium in großen Mengen industriell erzeugt und als metallischer Werkstoff verwendet. Es wird gegenwärtig zum größten Teil durch die Schmelzflußelektrolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid gewonnen.

Versuch 162a: Herstellung des Elektrolyten: 40 g kristallisiertes Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) werden zusammen mit 15 g Kaliumchlorid (KCl), 6 g Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und mit möglichst wenig Wasser (etwa 20 cm^3) in einer Porzellanschale gelöst und unter Umrühren zur Trockne eingedampft. Das weiße Gemenge wird längere Zeit bei 150°C im Trockenschrank getrocknet. Dabei wird das Magnesiumchlorid entwässert.

Versuch 162b: Schmelzflußelektrolyse: Der getrocknete Elektrolyt wird in einem Porzellantiegel über einem Teclu-Brenner geschmolzen. Der Tiegel wird durch ein in der Mitte eingesetztes, passend geschnittenes Stück Asbestpappe, das mit einer Nadel siebartig durchlöchert worden ist, in zwei Elektrodenräume unterteilt. Nachdem der Elektrolyt geschmolzen ist, tauchen wir in die eine Tiegelhälfte einen Graphitstab als Anode und in die andere einen dicken Eisendraht als Kathode ein. Auf den Rand des Tiegels wird ein Zylinder aus Asbestpappe aufgesetzt (Abbildung 79). Wir leiten einen Gleichstrom von 5 bis 7 A durch die Schmelze, die mit kleiner Flamme flüssig gehalten wird. Während der Elektrolyse wird in den Kathodenraum Kohlendioxyd geleitet, das die Luft über der Schmelze verdrängen soll.

Versuch 162c: Nachbehandlung: Nach 20 bis 30 min wird der Strom abgeschaltet, und die Elektroden werden aus dem Tiegel herausgenommen. Die Schmelze wird nach Zugabe von Calciumfluoridpulver (Flußspat, CaF_2) mit einem langen Eisendraht nochmals durchgerührt. Dann läßt man die

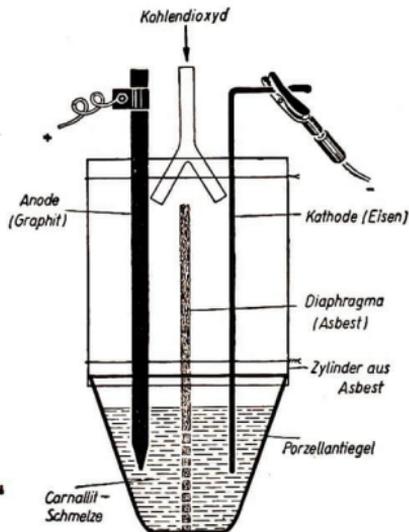
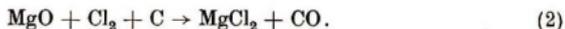


Abb. 79. Darstellung von Magnesium durch Schmelzflußelektrolyse von Carnallit. Die Carnallitschmelze wird mit 5 bis 7 A in einem Tiegel elektrolysiert, über dessen Rand ein Zylinder aus Asbestpappe aufgesetzt ist. Anoden- und Kathodenraum sind durch siebartig durchlöcherte Asbestpappe getrennt. Während der Elektrolyse wird die Luft über der Schmelze durch Kohlendioxyd verdrängt.

Schmelze abkühlen. Wir stellen nach einiger Zeit die Kohlendioxydzufuhr ab und lösen die erstarrte Masse in Wasser. Es bleiben kleine Magnesiumstücke zurück, die zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol (Brennspiritus) abgespült werden.

Für die industrielle Schmelzflußelektrolyse wird oft gereinigter wasserfreier Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) verwendet. Es ist jedoch schwierig, das Salz vollständig zu entwässern. Man stellt deshalb das wasserfreie Magnesiumchlorid aus Magnesit (MgCO_3) her, das man im elektrischen Ofen thermisch zersetzt (1). Das dabei entstehende Magnesiumoxyd wird zugleich mit Koks reduziert und mit Chlor zu Magnesiumchlorid umgesetzt (2):



Die Elektrolyse wird in geschlossenen Zellen mit Graphitanoden und Eisenkathoden durchgeführt. Das an der Anode entwickelte Chlor wird zur Bereitung von neuem Magnesiumchlorid verwendet. Das an der Kathode entstehende Magnesium steigt an die Oberfläche der Schmelze, wo es mit Sieblöffeln abgeschöpft wird. Das so erhaltene Rohmagnesium wird durch Umschmelzen gereinigt.

Nach einem neueren Verfahren wird metallisches Magnesium durch Reduktion von Magnesiumoxyd mit Koks im elektrischen Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von 2000°C dampfförmig dargestellt:



Der Metalldampf wird mit kaltem Wasserstoff auf 200°C abgeschreckt, damit die Umkehrreaktion (Rückbildung der Ausgangsstoffe Magnesiumoxyd und Kohlenstoff) weitestgehend vermieden wird. Dabei setzt sich das Magnesium als Staub ab, der anschließend durch Vakuumdestillation gereinigt wird.

Das Magnesium ist ein silberweißes Leichtmetall von der Dichte $1,74 \text{ g/cm}^3$, das bei 650°C schmilzt und bei 1100°C siedet. Reines Magnesiummetall wird technisch nicht verwendet. Große Bedeutung haben die zahlreichen Magnesiumlegierungen, zu deren Herstellung die Hauptmenge des Metalls verbraucht wird.

Legierungen mit einem Gehalt von 90% und mehr Magnesium und Zusätzen von Aluminium, Zink, Kupfer, Mangan werden als Elektronmetalle bezeichnet. Sie besitzen bei der geringen Dichte von rund $1,8 \text{ g/cm}^3$ hervorragende Festigkeitseigenschaften und lassen sich leicht verarbeiten. Diese Legierungen werden vor allem in der Flugzeug-, Fahrzeug- und Maschinenindustrie verwendet, zum Beispiel für den Bau von Motoren- und Getriebegehäusen, Ölwannen, Brems- und Anlaufträgern. Die Elektronmetalle sind ferner geeignet zur Herstellung von Schreib- und Rechenmaschinen, für Photoapparate und andere optische Geräte. Die Magnesiumlegierungen sind chemisch ziemlich widerstandsfähig gegen Säuren und Laugen; an der Luft überziehen sie sich mit einer dünnen zusammenhängenden Oxydschicht. Sie werden jedoch im allgemeinen von Chlor und von Salzwasser (Seewasser) angegriffen. Ausreichend wasserfest ist eine Legierung von 98% Magnesium und 2% Mangan.

5. Beryllium, Calcium, Strontium und Barium. Beryllium, Calcium und Strontium werden durch Elektrolyse der geschmolzenen Salze, hauptsächlich der Chloride und Fluoride, dargestellt, Barium durch Reduktion von Bariumoxyd mit Aluminium oder Silicium. Nur das Calcium und Beryllium werden als Metalle verwendet, und zwar zur Herstellung bestimmter Legierungen. Beryllium dient

insbesondere als Legierungsbestandteil für Schwermetalle, die dadurch stark gehärtet werden.

Zusammenfassung:

Die Alkalimetalle werden durch Schmelzflusselektrolyse ihrer wasserfreien Hydroxyde oder Chloride dargestellt. Die Erdalkalimetalle gewinnt man meist durch Elektrolyse geschmolzener Salze (Chloride und Fluoride).

§ 34. Die Oxyde und Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle

1. Die Oxyde der Alkalimetalle. Die blanken Oberflächen der Metalle Natrium und Kalium überziehen sich an feuchter Luft schnell mit einer weißgrauen Kruste von Natriumhydroxyd beziehungsweise Kaliumhydroxyd. Die Metalle müssen deshalb unter Luftabschluß in Paraffinöl oder Petroleum aufbewahrt werden. In Petroleum bildet sich auf dem Natrium eine gelbbraune, auf dem Kalium eine blaugraue Kruste. Diese Überzüge entstehen durch Umsetzung der Metalle mit den im Petroleum enthaltenen Sauerstoffverbindungen.

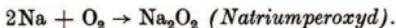
Erwärmt man die Alkalimetalle an der Luft, so entzünden sie sich und verbrennen mit hellem Licht. Wir betrachten die bei der Verbrennung von Natrium und Kalium entstehenden Oxyde.

Versuch 163 a: Ein etwa haselnußgroßes Stück Natrium, das mit Filterpapier abgetrocknet und sorgfältig entrindet worden ist, wird in eine aus Aluminiumblech gebogene Rinne gelegt und im Abzug erhitzt. Das Natrium schmilzt zunächst zu einer silberartig glänzenden Kugel. Das Blech wird so bewegt, daß sich das flüssige Metall in einer dünnen Schicht über die Länge der Rinne ausbreitet. Bei weiterem Erhitzen verbrennt das Natrium unter Ausendung von hellem, gelbem Licht. Das Verbrennungsprodukt bildet auf der Unterlage eine festhaftende weißgelbe Kruste.

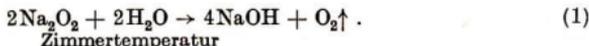
Versuch 163 b: Wir lassen die abgekühlte Rinne mit dem Verbrennungsprodukt in ein schräg eingespanntes, mit Wasser gefülltes Reagenzglas gleiten. Die Kruste löst sich in Wasser auf. Dabei entwickelt sich ein Gas, das mit der Spanprobe als Sauerstoff erkannt wird. Die Lösung reagiert stark basisch. Ein Tropfen der Lösung fühlt sich zwischen den Fingern wie eine starke Seifenlösung (Natronlauge) an.

Versuch 164: Der gleiche Versuch wird mit Kalium durchgeführt. Das Kalium verbrennt mit leuchtend violetter Flamme zu einem bräunlichen Oxyd, das sich in Wasser ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung zu einer starken Lauge löst.

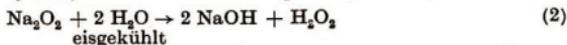
Natrium verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit hellem, gelbem Licht. Bei genügendem Sauerstoffzutritt entsteht dabei das schwach gelb gefärbte Natriumperoxyd:



Natriumperoxyd setzt sich mit Wasser unter Sauerstoffabgabe zu Natriumhydroxyd um, das sich unter Wärmeentwicklung in Wasser zu Natronlauge löst:



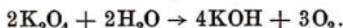
Wird das Natriumperoxyd in eisgekühltes Wasser eingetragen, so wird nur sehr wenig Sauerstoff entwickelt, da sich das Natriumperoxyd unter diesen Bedingungen mit Wasser zu Natriumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd verbindet:



Der in Gleichung (2) dargestellte Vorgang findet primär auch statt, wenn das Natriumperoxyd auf Wasser von Zimmertemperatur einwirkt. Die Eiskühlung verhindert die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, das bei Erwärmung der Lösung schnell in Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Natriumperoxyd wird industriell durch Verbrennen von metallischem Natrium in sauerstoffreicher Luft dargestellt. Es wird wegen seiner dem Wasserstoffperoxyd ähnlichen Wirkung vor allem als Zusatz zu vielen Wasch- und Bleichmitteln verwendet.

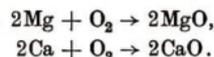
Metallisches Kalium verbrennt an der Luft mit hellem violetterm Licht zu einem orangefarbenen sauerstoffreichen Oxyd von der Zusammensetzung K_2O_4 ; dieses verbindet sich mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung zu Kaliumhydroxyd, das sich in Wasser zu Kalilauge löst:



2. Die Oxyde der Erdalkalimetalle. Auch die Erdalkalimetalle verlieren an der Luft ihren Metallglanz und überziehen sich mit einer weißen Oxydschicht. Diese ist beim Magnesium so dicht, daß das Metall dadurch vor weiterer Einwirkung der Luft geschützt wird. (Passivierung des Magnesiummetalls.) Metallisches Calcium dagegen wird besonders in feuchter Luft vollständig in weißes Calciumhydroxyd umgewandelt.

Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom verbrennen die Erdalkalimetalle mit hellem Licht zu Oxyden von der Zusammensetzung MeO , wobei Me ein zweiwertiges Metall bedeutet.

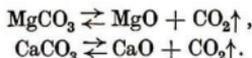
Beispiele:



Von den Erdalkalimetallen sind ebenfalls Peroxyde von der Form MeO_2 bekannt. Im Gegensatz zu den Peroxyden der Alkalimetalle entstehen diese Peroxyde nicht beim Verbrennen der Metalle. Von ihnen hat nur das Bariumperoxyd BaO_2 eine gewisse Bedeutung [9; § 17 (3)]. Es wird zur Herstellung von Zündsätzen, ferner für Bleich- und Desinfektionszwecke und zur Darstellung von Wasserstoffperoxyd verwendet.

Die Oxyde der Erdalkalimetalle entstehen ferner, wenn Erdalkalicarbonate thermisch gespalten werden [9; § 21 (6)].

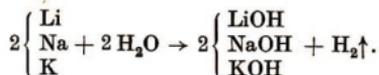
Beispiele:



Die Zersetzungstemperaturen der Carbonate steigen in der Reihenfolge $Be-Mg-Ca-Sr-Ba$ an. Die Temperatur, bei der der Druck des entweichenden Kohlendioxyds 1 at erreicht, beträgt beim Magnesiumcarbonat $540^\circ C$, beim Calciumcarbonat $900^\circ C$ und beim Bariumcarbonat $1350^\circ C$.

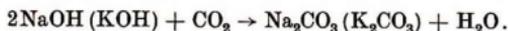
Von den Erdalkalioxyden besitzt vor allem das Calciumoxyd große Bedeutung für unsere Industrie. Es wird durch Brennen von Kalkstein gewonnen (Branntkalk [9; § 22]). Magnesiumoxyd, das durch thermische Zersetzung von Magnesiumcarbonat und Magnesiumsulfat hergestellt wird, sintert bei Temperaturen um $1700^\circ C$ zu einer festen Masse zusammen, die zu feuerfesten Steinen (*Magnesiasteine* zur Ausmauerung von Öfen) verarbeitet wird und als *Sintermagnesia* zur Herstellung von Laboratoriumsgeräten dient.

3. Die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Alkalimetalle reagieren bereits bei Zimmertemperatur mit Wasser, wobei Wasserstoff und die Alkali-hydroxyde entstehen [7; § 23].



Die Heftigkeit der Reaktion nimmt in der Reihenfolge Lithium—Natrium—Kalium zu. Bei der Umsetzung von Kalium mit Wasser ist die frei werdende Reaktionswärme so groß, daß der Wasserstoff sofort entzündet wird [7; § 22].

Die Alkali-hydroxyde lösen sich sehr leicht und unter großer Wärmeentwicklung in Wasser auf. Dabei entstehen die stark ätzend wirkenden Alkalilaugen (Natronlauge NaOH, Kalilauge KOH), in denen die Alkali-hydroxyde weitgehend dissoziiert sind ($\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$). Die Laugen reagieren infolge der großen Konzentration an Hydroxylionen stark alkalisch. Der basische Charakter nimmt ebenfalls in der Reihenfolge Lithium—Natrium—Kalium zu. Beim Eindampfen der Laugen bleiben die festen Alkali-hydroxyde, die auch Ätzalkalien genannt werden, als farblose und sehr stark hygroskopische Stoffe zurück. Festes Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd zerfließen nach kurzer Zeit an der Luft infolge Wasseraufnahme; dabei wird gleichzeitig das Kohlendioxyd der Luft zu Natriumcarbonat beziehungsweise Kaliumcarbonat gebunden:



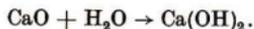
Von den Erdalkalimetallen reagiert das Magnesium erst bei höheren Temperaturen mit Wasser [7; § 16]. Calcium und Barium dagegen reduzieren Wasser bereits bei Zimmertemperatur zu Wasserstoff und gehen dabei über die Oxyde in die Hydroxyde über [7; § 22].



Die Umsetzung verläuft jedoch wesentlich langsamer als bei den Alkalimetallen.

Die Hydroxyde der Erdalkalimetalle entstehen außerdem bei der Einwirkung von Wasser auf die betreffenden Oxyde.

Beispiel:



Die Löslichkeit der Erdalkali-hydroxyde ist wesentlich geringer als die der Alkali-hydroxyde. Sie nimmt vom Magnesium, dessen Hydroxyd nur sehr wenig in Wasser löslich ist, über Calcium zum Barium zu. Magnesiumhydroxyd ist eine sehr schwache, Calciumhydroxyd eine mittelstarke Base. Die Lösung des Bariumhydroxyds (*Barytwasser*) ähnelt in ihrem Basencharakter bereits den Alkalilaugen.

Calciumhydroxyd entsteht als Löschkalk bei der Einwirkung von Wasser auf Branntkalk [9; § 22 (5)].

Das Ätznatron wird nach einem älteren Verfahren durch Umsetzung von Löschkalk mit Lösungen von Natriumcarbonat (Soda) hergestellt:



Das Verfahren wird auch als die *Kaustifizierung der Soda* bezeichnet; das Ätznatron wird deshalb gelegentlich „kaustische Soda“ genannt. In der modernen Industrie wird die Hauptmenge des Ätznatrons durch Elektrolyse konzentrierter Kochsalzlösungen gewonnen.

4. Die Chloralkali-Elektrolyse. Bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung wird an der Anode Chlor abgeschieden; an der Kathode entweicht Wasserstoff, und in der Elektrolysezelle entsteht in der Umgebung der Kathode Natronlauge, die mit der Kochsalzlösung vermischt ist [§ 8 (5)]. Es ist das Ziel der industriellen Elektrolyse, das gebildete Natriumhydroxyd in guter Ausbeute und möglichst rein, das heißt chlorionfrei, zu gewinnen. Man muß deshalb verhindern, daß das anodisch entwickelte Chlor sich mit der Natronlauge rückläufig zu Natriumchlorid, Natriumhypochlorit oder Natriumchlorat umsetzt.

Bei einem Teil der gegenwärtig in der Industrie angewandten Verfahren (den sogenannten Diaphragmaverfahren) werden der Kathoden- und der Anodenraum der Elektrolysezelle durch eine poröse Scheidewand (*Diaphragma*) voneinander getrennt. Das Diaphragma setzt dem Strom einen nur geringen Widerstand entgegen, verhindert jedoch, daß das gasförmige Chlor in den Kathodenraum eindringt.

Wir beobachten das Prinzip des Diaphragmaverfahrens im Laboratoriumsversuch.

Versuch 165: In ein breites Becherglas (500 cm³) wird eine konzentrierte Kochsalzlösung gefüllt, die mit einigen Tropfen Phenolphthalein und Kaliumjodidstärkelösung [9; § 16] versetzt ist. In die Lösung tauchen wir einen Graphitstab als Anode und einen Eisenstab als Kathode. In ein zweites, gleich großes Becherglas wird ein poröser Tonzylinder (Diaphragma) gestellt. Tonzylinder und Becherglas werden mit derselben Kochsalzlösung bis zur gleichen Höhe angefüllt. In die Lösung des Becherglases taucht eine Eisenkathode. Der Tonzylinder wird mit einem Stopfen verschlossen, durch den eine Graphitanode und ein Gasableitungsrohr geführt werden. Beide Zellen werden hintereinandergeschaltet und mit einer Gleichstromquelle von etwa 10 Volt verbunden (Abb. 80). Der Strom wird eingeschaltet. In der ersten Zelle entwickelt sich an beiden Elektroden ein Gas. Nach etwa einer Minute färbt sich die Lösung in der Umgebung der Anode blau. Das dort abgeschiedene Chlor scheidet aus der Kaliumjodidstärkelösung Jod aus, das mit der Stärke blaue Jodstärke [§ 1 (8)] bildet. Die Flüssigkeit in der Nähe der Kathode wird von der gebildeten Natronlauge rot gefärbt.

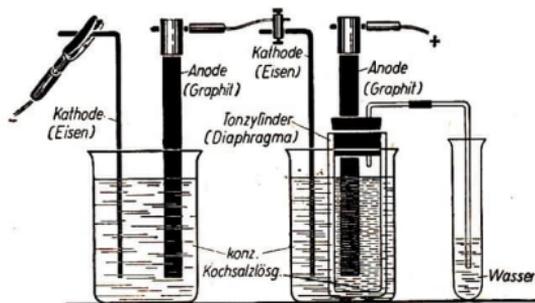


Abb. 80. Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung.

Der Kochsalzlösung werden einige Tropfen Phenolphthalein und Kaliumjodidstärkelösung zugesetzt. In beiden Zellen wird an der Eisenkathode Wasserstoff entwickelt; die Lösung in der Umgebung der Kathoden färbt sich rot (Nachweis der gebildeten Natronlauge). Im linken Glas sind an der Anode Chlorbläschen und die Bildung von blauer Jodstärke zu beobachten. Im rechten Glas entweicht Chlor aus dem Tonzylinder; außerhalb des Diaphragmas ist die Lösung chlorfrei.

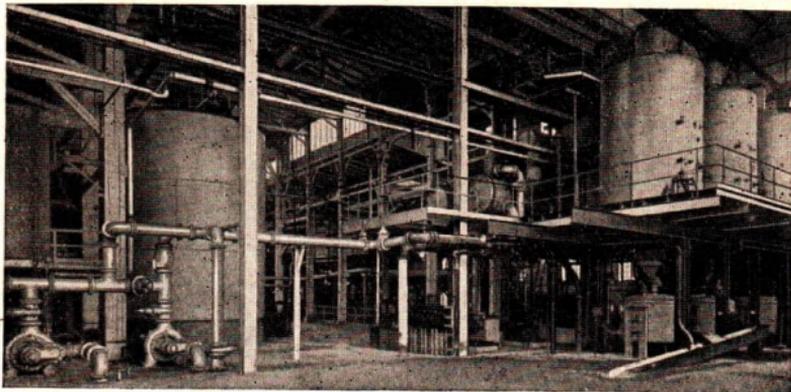


Abb. 81. Vakuumapparate zum Eindampfen der im Diaphragmaverfahren hergestellten Natronlauge. Die vorgewärmte, einzudampfende salzhaltige Lauge tritt im unteren Teil des Apparates in einen Heizkörper im Innern eines Kessels (in der Abbildung rechts oben) ein und wird durch Dampf erhitzt, der von oben im Gegenstromprinzip um die laugenhaltigen Rohre des Heizkörpers strömt. Das während des Eindampfens ausgefallene Salz gelangt in Filterkästen (in der Abbildung rechts unten) und wird dort abgezogen.

Im zweiten Becherglas ist an der Kathode ebenfalls eine Gasentwicklung (Wasserstoff) und Rotfärbung der Lösung (Bildung von Natronlauge) zu beobachten. Aus dem Ableitungsrohr des Tonzylinders entweicht Chlor. Wir entnehmen aus dem Zylinder mit einer Pipette eine Flüssigkeitsprobe. Sie ist blau gefärbt. Außerhalb des Diaphragmas tritt jedoch keine Blaufärbung ein (Abwesenheit von Chlor).

Das industrielle Diaphragmaverfahren wird meist mit horizontal angeordneten Elektroden durchgeführt. Als Diaphragma dient eine Schicht Asbestwolle, die mit Schwerspat (BaSO_4) durchsetzt ist. In der modernen Industrie wird als Diaphragma eine Schicht Asbestpapier guter Qualität mit großem Erfolg verwendet.

Die im Kathodenraum gebildete verdünnte kochsalzhaltige Natronlauge (etwa 10 bis 15% NaOH) wird im industriellen Verfahren in Vakuumapparaten (Abb. 81) eingedampft. Bei der Konzentrierung fällt das Natriumchlorid aus und wird bis auf geringe Mengen aus der Lauge entfernt. Dieses Natriumchlorid wird wieder gelöst und für die Elektrolyse benutzt.

In vielen chemischen Betrieben, zum Beispiel in der Kunststoffindustrie, wird jedoch eine möglichst kochsalzfreie Natronlauge gewünscht. Diese Forderung erfüllt das *Quecksilberverfahren*. Als Kathode dient hierbei eine Quecksilberschicht, die sich mit dem abgeschiedenen Natrium zu einer Natrium-Quecksilber-Legierung, einem Natriumamalgam, verbindet. Das Natriumamalgam wird in einem von der Elektrolysezelle getrennten Raum durch Wasser wieder zersetzt. Dabei reagiert das Natrium mit dem Wasser unter Bildung von Wasserstoff und chemisch reiner Natronlauge. Das natriumfreie Quecksilber wird in den Elektrolyseprozess zurückgeführt. Die Laugenkonzentration kann sehr hoch getrieben werden.

Die chemischen Vorgänge beim Quecksilberverfahren werden durch den folgenden Versuch veranschaulicht.

Versuch 166: In ein breites Becherglas (500 cm³) wird ein kleiner mit Quecksilber gefüllter Porzellantiegel gestellt. In das Quecksilber wird eine beiderseits offene Glasröhre getaucht, durch die ein starker Eisendraht (z. B. eine Stricknadel) in das Quecksilber eingeführt wird (Abb. 82). Wir gießen nun eine konzentrierte Kochsalzlösung, die wieder mit Phenolphthalein und Kaliumjodidstärkelösung versetzt ist, in das Becherglas und senken einen Graphitstab in die Lösung. Das Quecksilber wird über den Eisendraht als Kathode, der Graphitstab als Anode mit einer Gleichstromquelle (10 Volt) verbunden. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung in der Umgebung der Anode blau (Nachweis von Chlor durch Bildung von blauer Jodstärke). An der Quecksilberkathode werden erst nach längerer Elektrolysedauer rote Schlieren sichtbar.

Der Strom wird abgeschaltet. Wir nehmen den Tiegel mit dem Quecksilber aus dem Becherglas, gießen die Kochsalzlösung vorsichtig ab und spülen die Oberfläche des Quecksilbers mit destilliertem Wasser ab. Das Quecksilber wird in ein Reagenzglas gegossen und mit destilliertem Wasser, dem etwas Phenolphthalein zugesetzt ist, geschüttelt. Aus dem Quecksilber steigen Gasbläschen (Wasserstoff) auf, wobei die Flüssigkeit stark gerötet wird (Nachweis der Natronlauge). Das bei der Elektrolyse gebildete Natriumamalgam wird durch Wasser wieder zersetzt, wobei sich das Natrium mit dem Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff umsetzt, während das Quecksilber zurückbleibt.

Eine moderne industrielle Anlage für das Quecksilberverfahren ist in Abbildung 83b dargestellt. Abbildung 83a zeigt schematisch die Arbeitsweise dieser Apparatur. Das mit dem negativen Pol der Stromquelle leitend verbundene Quecksilber fließt während der Elektrolyse langsam über den schwach geneigten Boden der Zelle. Das Quecksilber ist von einer gesättigten Kochsalzlösung überschiedet, in die horizontal angeordnete Graphitanoden tauchen. Auf dem Wege durch die Zelle nimmt das Quecksilber das an ihm abgeschiedene Natrium auf. Aus der Wanne fließt ein etwa 0,2%iges Natriumamalgam ab. Es wird in eine parallel zur Elektrolysezelle angeordnete Zersetzungswanne geleitet, wo es mit reinem Wasser im Gegenstrom zur Reaktion kommt. Aus dem Zersetzer fließt eine etwa 40%ige reine Natronlauge ab. Das am entgegengesetzten Ende austretende natriumfreie Quecksilber wird durch eine Pumpvorrichtung von neuem als Kathodenmaterial der Elektrolyse zugeführt.

Das Kaliumhydroxyd (Ätzkali) wird entsprechend dem Ätznatron durch Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen gewonnen. Die erzeugten Mengen sind jedoch wegen der geringeren industriellen Bedeutung wesentlich kleiner. Ätzkali wird hauptsächlich in der Seifenindustrie zur Herstellung von Schmierseife verwendet.

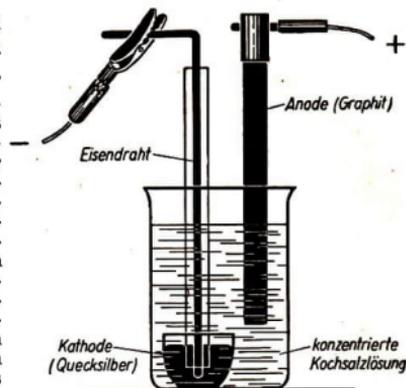


Abb. 82. Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung mit einer Quecksilberkathode.

Die Kochsalzlösung, die mit Phenolphthalein und Kaliumjodidstärkelösung versetzt ist, färbt sich nach kurzer Elektrolysedauer an der Anode blau (Nachweis von Chlor). An der Kathode wird das Natrium von dem Quecksilber zu Natriumamalgam gebunden; erst nach längerem Stromdurchgang tritt hier Rotfärbung (Bildung von Natronlauge) ein.

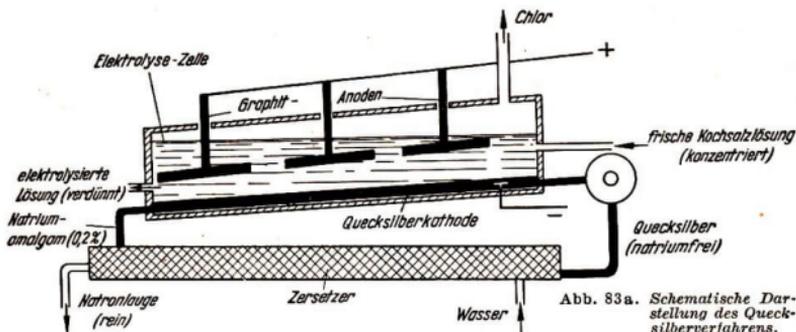


Abb. 83a. Schematische Darstellung des Quecksilberverfahrens.

Werden die Alkalichloride mit nahe beieinanderliegenden und nicht durch ein Diaphragma getrennten Elektroden elektrolysiert, so wird die an der Kathode gebildete Alkalilauge durch den entweichenden Wasserstoff mit dem an der Anode entstehenden Chlorgas vermischt. Je nach der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten verbindet sich das Chlor mit der Lauge zu Hypochlorit, Chlorat oder Perchlorat [§ 4]. Nach diesem Verfahren werden gegenwärtig hauptsächlich die Chlorate und Perchlorate der Alkalimetalle hergestellt, während die Hypochlorite weiterhin durch Einleiten von Chlor in kalte Natronlauge erzeugt werden.

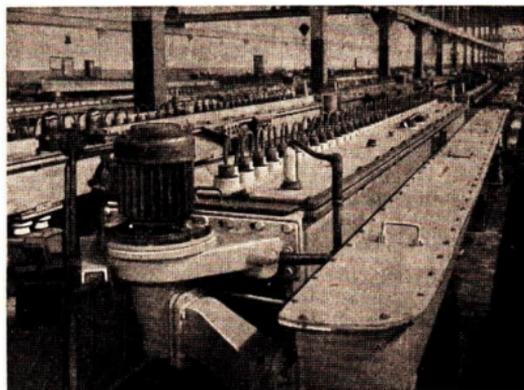


Abb. 83b. Industrielle Anlage für das Quecksilberverfahren.

5. Die Verwendung der Endprodukte aus der Chloralkali-Elektrolyse. Das Ätznatron ist eine der wichtigsten Chemikalien für die chemische Großindustrie. Große Mengen werden in der Waschmittelindustrie zur Herstellung von Kernseifen und Waschmitteln verbraucht. Beträchtliche Mengen werden in der Celluloseindustrie zur Gewinnung der Cellulose aus dem Holz und zur Fabrikation der Kunstseide nach dem Viskoseverfahren benötigt. Natronlauge wird ferner in großem Maßstab zur Reinigung von Fetten und Mineralölen verwendet. Weitere Verbraucher sind die Farbstofffabriken und chemischen Betriebe, in denen die Natronlauge zur Darstellung bestimmter Natriumsalze benötigt wird. Die Produktion an Ätznatron wird in unserer Industrie beständig erhöht. Setzen wir die Produktion im Jahre 1950 gleich 100%, so betrug sie am Ende des ersten Volkswirtschaftsplanes, 1951, bereits 123%.

Bei allen Verfahren der Chloralkali-Elektrolyse zur Herstellung von Ätznatron entstehen als Nebenprodukte Wasserstoff und Chlor, deren Mengen mit der Erhöhung dieser Produktion zunehmen. Der nahezu chemisch reine Wasserstoff wird zum Beispiel für die Ammoniaksynthese, für die Härtung von Fetten und Ölen und zum autogenen Schweißen und Schneiden verwendet. Das anfallende Chlor muß nutzbringend mit verarbeitet werden. Ein großer Teil des Chlors wird mit Wasserstoff synthetisch zu Chlorwasserstoff und Salzsäure umgesetzt. Weitere bedeutende Mengen werden an gelöschtem Kalk zu Chlorkalk gebunden oder das Chlor wird durch Druck oder Kälte verflüssigt und dann für Bleichzwecke und für Synthesen in der Kunstfaserindustrie verwendet. Auch die organische chemische Industrie benötigt bedeutende Mengen Chlor (z. B. für Kunststoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol).

6. Zusammenfassung: Die Alkalimetalle Natrium und Kalium bilden beim Verbrennen in einer Sauerstoffatmosphäre Peroxyde. Das Alkalimetall Lithium und die Erdalkalimetalle verbinden sich beim Verbrennen mit dem Sauerstoff zu einfachen Oxyden. Die Oxyde der Erdalkalimetalle entstehen außerdem bei der thermischen Zersetzung der Carbonate.

Die Peroxyde und die Oxyde beider Metallgruppen verbinden sich mit Wasser zu Hydroxyden. Die Hydroxyde der Alkalimetalle und die der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium entstehen bereits bei der Einwirkung dieser Metalle auf kaltes Wasser.

Die festen Alkalihydroxyde (Ätznatron, Ätzkali) sind hygroskopisch und daher leicht in Wasser löslich. Die Lösungen sind starke Basen. Die Hydroxyde der Erdalkalimetalle sind in Wasser wenig löslich; die Lösungen reagieren ebenfalls basisch, jedoch nicht so stark wie die der Alkalihydroxyde.

Das Calciumhydroxyd (Löschkalk) wird in großen Mengen aus dem Branntkalk gewonnen. Die industriell besonders wichtige Natronlauge wird durch die Elektrolyse von Kochsalzlösungen (Chloralkalielektrolyse) oder durch Einwirkung von Löschkalk auf Sodalösung (Kautifizierung der Soda) hergestellt.

§ 35. Die wichtigsten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle; die Soda

1. Übersicht über die wichtigsten Salze. Die wichtigsten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, die wir zum größten Teil bereits bei der Behandlung anderer Elemente kennengelernt haben, sind in der Tabelle 23 mit kurzen Hinweisen über ihr Vorkommen, ihre Darstellung und ihre Verwendung zusammengestellt.

2. Die Löslichkeit der Salze. Die meisten Salze der Alkalimetalle sind in Wasser sehr leicht löslich. Eine auffallende Ausnahme bildet das Lithium, dessen Carbonat und Phosphat schwer löslich sind.

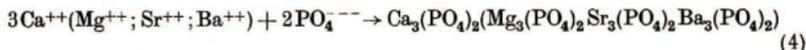
Die Löslichkeit der Alkalisalze nimmt im allgemeinen in der Reihenfolge Lithium—Natrium—Kalium zu. Von den für die chemische Praxis wichtigen Alkalisalzen sind das Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) und das Kaliumperchlorat (KClO_4) in der Kälte weniger gut löslich. Aus kalt gesättigten Lösungen werden daher Natriumionen von Hydrogencarbonationen und Kaliumionen von Perchlorationen ausgefällt (analytischer Nachweis von Kaliumionen).



Tabelle 23
Die wichtigsten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle
a) Formel und Bezeichnung
b) Vorkommen, Gewinnung, Verwendung
(*) Ausgangsstoff für die Herstellung vieler anderer Verbindungen des betreffenden Elements

	Chloride	Nitrate	Sulfate	Carbonate
Na	<p>a) NaCl Natriumchlorid (Kochsalz) (*)</p> <p>b) Vork.: Salzlager. Verwendung: Chemischer Rohstoff zur Gewinnung von Chlor; Salzsäure, Atznatron, Soda [10; § 32 (3)]</p>	<p>a) NaNO₃ Natriumnitrat (Natronsalpeter)</p> <p>b) Vork. u. Gewinnung: Chilesalpeter; Luftnatriumsalpeter [10; § 17] Verwendung: Düngemittel</p>	<p>a) Na₂SO₄ Natriumsulfat (Glaubersalz)</p> <p>b) Verwendung: Glasindustrie [9; § 25] Textilindustrie; Farb- und Papierfabrikation</p>	<p>a) Na₂CO₃ Natriumcarbonat (Soda)</p> <p>b) Gewinnung: Ammonium-Soda, Verfahren; Verwendung: Glas, Seifen, Metallherstellung, Lebensmittelbedriebe und Haushalt [9; § 21, Tab. 19; § 35 (3)]</p>
K	<p>a) KCl Kaliumchlorid (*)</p> <p>b) Gewonnen aus Kalisalzen der Salzlager; Rohstoff zur Darstellung von Azkalk, Landwirtschaft [10; § 32 (3)]</p>	<p>a) KNO₃ Kaliumnitrat (Kalisalpeter)</p> <p>b) Dargestellt aus KCl und NaNO₃ [10; § 17]. Düngemittel; Keramische Industrie, Metallurgie, Konservierung von Fleisch (Pökeln)</p>	<p>a) K₂SO₄ Kaliumsulfat</p> <p>b) Dargestellt aus Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat (Kieserit); Düngemittel</p>	<p>a) K₂CO₃ Kaliumcarbonat, Pottasche</p> <p>b) Dargestellt durch Einleiten von Kohlendioxid in Kallauge, Glas- und Seifenindustrie [9; § 21, 25]</p>
Mg	<p>a) MgCl₂ Magnesiumchlorid (*)</p> <p>b) Gewonnen aus den Endlaugen der Kalisalzlager; Rohstoff durch die Steigerung der Löslichkeit durch Schmelzflektrolyse; Magnesiummetall (Streichzement) aus konz. MgCl₂-Lösung und Magnesiumoxyd und Xyolith für Steinholzfußböden.</p>	<p>a) Mg(NO₃)₂ Magnesiumnitrat</p>	<p>a) MgSO₄ Magnesiumsulfat</p> <p>b) Vork.: Bestandteil der Salzlager und Kalksasse. Aufschluß von Rohstoffphosphaten [10; § 19] Rohstoff für die neuzeitliche Schwefelsäureproduktion [10; § 25 (5)]</p>	<p>a) MgCO₃ Magnesiumcarbonat (*)</p> <p>b) Vork.: als Magnesit (MgCO₃) u. Dolomit (CaCO₃·MgCO₃) verwendet zur Herstellung feuerfester Steine, zum Ausfritteln der Konverter (Stahlgewinnung). Rohstoff für die Herstellung des Magnesiummetalls; Füllstoff für Papier und Kautschuk; mediz. Pulver, Putzpulver (Magnesia alba)</p>
Ca	<p>a) CaCl₂ Calciumchlorid</p>	<p>a) Ca(NO₃)₂ Calciumnitrat (Kalksalpeter)</p> <p>b) Dargestellt aus Salpetersäure und Kalkstein; verwendet als Düngemittel</p>	<p>a) CaSO₄ Calciumsulfat</p> <p>b) Vork.: Gips (CaSO₄ · 2 H₂O) und Anhydrit (CaSO₄). Verwendung: Stuck- u. Estrich-Gips; Düngemittel; Papierindustrie; Rohstoff für das Gips-Schwefelsäure-Verfahren [10; § 25 (4)]</p>	<p>a) CaCO₃ Calciumcarbonat (*)</p> <p>b) Vork.: Kalkstein, Marmor. Verwendung: Rohstoff für Branntkalk, Mörtel und Zement [9; § 22, 26] Glasindustrie [9; § 25]. Düngemittel [10; § 21, Tab. 19]</p>
Ba	<p>a) BaCl₂ Bariumchlorid</p> <p>b) Verwendung: in der Tonwarenindustrie; Stahlverarbeitung (Härtung)</p>	<p>a) Ba(NO₃)₂ Bariumnitrat</p> <p>b) Verwendung: Zusatz für Spezialgläser</p>	<p>a) BaSO₄ Bariumsulfat</p> <p>b) Vork.: Schwerepat. Verwendung: Anstrichfarben (Permanenzweiß, Lithopone); Papierfabrikation (Füllstoff)</p>	<p>a) BaCO₃ Bariumcarbonat (*)</p> <p>b) Vork.: Witherit. Verwendung: Ausgangsstoff zur Herstellung des Metalls; Glasindustrie [9; § 25]</p>

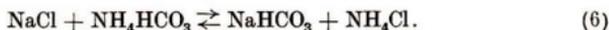
Von den Erdalkalimetallen sind die Chloride und Nitrate in Wasser leicht löslich. Die Carbonate und Phosphate dagegen sind sehr wenig löslich. Von den Sulfaten sind das Berylliumsulfat und das Magnesiumsulfat löslich, die Sulfate von Calcium, Strontium und Barium dagegen schwer löslich. Besonders schwer löslich sind das Bariumsulfat und das Calciumcarbonat. Die Ionen der Erdalkalimetalle werden daher sämtlich durch Carbonat- und Phosphationen, teilweise auch durch Sulfationen aus ihren wäßrigen Lösungen ausgefällt:



Die Niederschläge dieser Salze dienen in der analytischen Chemie zum Nachweis der betreffenden Ionenarten [§ 31 (4)].

3. Die Soda. Neben dem Natriumchlorid (Kochsalz) ist das Natriumcarbonat, die Soda, das industriell wichtigste Salz des Natriums. Es ist in der Asche vieler Seestrand- und Salzsteppenpflanzen enthalten und kommt in größeren Mengen in einigen Seen, vor allem in Ostafrika und Kalifornien, vor. Diese natürlichen Vorkommen reichen aber keineswegs aus, den gewaltigen Bedarf an Soda zu decken. Soda wird zum überwiegend größten Teil industriell hergestellt.

Unsere chemische Industrie geht bei der Produktion der Soda von einheimischen Rohstoffen aus, und zwar vom Natriumchlorid (Kochsalz) und vom Calciumcarbonat (Kalkstein). Eine einfache Umsetzung zwischen diesen beiden Salzen in wäßriger Lösung ist wegen der Unlöslichkeit des Calciumcarbonats nicht möglich. Auch die Kohlensäure beziehungsweise ihr Anhydrid, das Kohlendioxyd, das bei der thermischen Zersetzung des Calciumcarbonats entsteht, wirkt auf das Natriumchlorid nicht ein, da die Salzsäure die schwerer flüchtige Säure ist. Von den in Wasser leicht löslichen Salzen der Kohlensäure setzt sich jedoch das Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) mit dem leichtlöslichen Natriumchlorid zu Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumchlorid um:



Dabei fällt das weniger lösliche Natriumhydrogencarbonat zum großen Teil aus der Lösung aus. Diese Umsetzungen bilden die Grundlage für das Solvay-Soda-Verfahren, nach dem der größte Teil der industriell erzeugten Soda hergestellt wird. In eine gesättigte Kochsalzlösung werden Ammoniak und Kohlendioxyd eingeleitet. Dabei entsteht in der Lösung Ammoniumhydrogencarbonat, das durch das gelöste Natriumchlorid zum größten Teil in das weniger lösliche Natriumhydrogencarbonat übergeführt wird (Gleichung 6). Wir beobachten den Vorgang im Laboratoriumsversuch.

Versuch 167 a: Durch ein Gemisch von 2 Rt gesättigter Kochsalzlösung und 1 Rt konzentrierter Ammoniaklösung (25%iges Ammoniak), das in ein etwa 40 cm langes zylindrisches Glasgefäß (z. B. eine schmale Gasmeßglocke von 300 cm³) gefüllt ist, wird von unten her ein kräftiger Kohlendioxydstrom geleitet (Abb. 84). Auf das Zuleitungsrohr wird ein sogenannter Ausströmerstein (oder eine Gasfilternutsche) gesetzt, wie man ihn für die Durchlüftung von

Aquarien verwendet; dadurch wird eine sehr feine Verteilung des Kohlendioxydgases in der Flüssigkeit erreicht. Aus dem Ableitungsrohr treten nur vereinzelte Kohlendioxydblase aus. Damit die Temperatur der Lösung bei der Umsetzung nicht über 30°C steigt, wird das Reaktionsgefäß zur Kühlung in einen mit Wasser gefüllten Zylinder gestellt, in den entsprechend kaltes Wasser nachgefüllt wird. Nach etwa 40 min fällt aus der Lösung ein weißes grobkristallines Salz aus. Die Kohlendioxydzuleitung wird nun abgestellt. Das ausgefallene Salz wird von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt und getrocknet, indem man es zwischen Filtrierpapier preßt.

Versuch 167b: Ein Teil des getrockneten Salzes wird in einem schwerschmelzbaren Reagenzglas, das mit einem Ableitungsrohr versehen ist, erhitzt. Aus dem Salz entweichen Wasserdampf (Wasserniederschlag an dem kühleren Teil des Glases) und Kohlendioxyd, das in einem Zylinder durch Luftverdrängung aufgefangen und mit Kalkwasser oder Barytwasser nachgewiesen wird.

Versuch 167c: Eine Probe des im Reagenzglas geglühten Salzes wird mit verdünnter Salzsäure übergossen. Unter Aufschäumen entsteht Kohlendioxyd (Nachweis durch Barytwasser).

Aus den Beobachtungen b und c folgt, daß das bei a ausgefallene Salz Natriumhydrogencarbonat ist. Es geht beim Erhitzen (Versuch b) unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser in das normale Natriumcarbonat über:



das beim Übergießen mit Salzsäure Kohlendioxyd entwickelt



Bei der großtechnischen Produktion der Soda geht man nach Möglichkeit von gesättigten Salzsolen aus, die im Salzlager bereitete und hochgepumpt werden. In diese Lösungen wird unter Kühlung zunächst die ausreichende Menge Ammoniak eingeleitet. Die Lösung wird anschließend mit Kohlendioxyd, das im Kalkbrennofen erzeugt wird, unter einem Druck von 2 bis 3 at gesättigt. Ammoniak und Kohlendioxyd setzen sich mit dem Wasser der Lösung zu Ammoniumhydrogencarbonat um, welches das gelöste Natriumchlorid in Natriumhydrogencarbonat überführt:

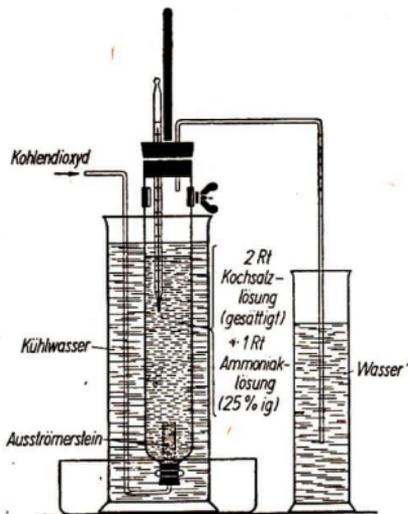
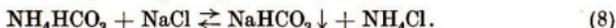


Abb. 84. Darstellung von Natriumhydrogencarbonat (Solvay-Soda-Verfahren).

Durch eine ammoniakalische Natriumchloridlösung wird Kohlendioxyd geleitet, das durch einen Ausströmerstein in der Lösung fein verteilt wird. Durch den Kühlwassermantel wird die Temperatur unter 30°C gehalten. Nach etwa 40 Minuten fällt aus der Lösung grobkristallines Natriumhydrogencarbonat aus, das abgetrennt und durch Glühen in wasserfreie Soda übergeführt wird.

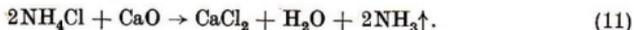
Natriumhydrogencarbonat fällt infolge seiner geringeren Löslichkeit aus dem Reaktionsgemisch als grobkristallines Salz aus. Es wird durch Filter von der Lösung abgetrennt und durch Zentrifugierung getrocknet. Durch Glühen (*Calcinieren*) wird dann das Natriumhydrogencarbonat in kristallwasserfreie oder calcinierte Soda übergeführt:



Das bei der Calciniierung anfallende Kohlendioxyd wird in die Kochsalzlösung zurückgeführt. Dadurch ist die Hälfte des in dem Prozeß verbrauchten Kohlendioxyds zurückgewonnen. Die andere Hälfte wird durch Brennen von Kalkstein erzeugt:



Der dabei entstehende Branntkalk dient zur Zurückgewinnung des in den Prozeß eingeführten Ammoniaks, das bei der Hydrogencarbonatbildung zu Ammoniumchlorid gebunden wurde:



Die schwerflüchtige Calciumbase verdrängt die leichtflüchtige Ammoniumbase aus ihrem Salz [§ 15 (3)]. Das aus dem Kochsalz stammende Chlor geht in das Calciumchlorid über.

Addiert man die mit 2 erweiterten Gleichungen (7) und (8) zu den Gleichungen (9), (10) und (11), so erhält man als Endgleichung für den Gesamtprozeß:



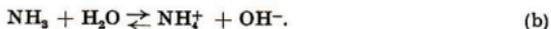
Wir erkennen aus dieser Gleichung: Die Soda ist aus den Rohstoffen Kochsalz und Kalk hergestellt worden. Nur diese beiden Stoffe werden verbraucht und müssen neu in den Prozeß eingeführt werden. Die anderen Stoffe dagegen, vor allem das Ammoniak, werden nicht verbraucht, sondern kehren fast ohne Verluste in den Vorgang zurück. In der Praxis ist ein geringer Verlust an Ammoniak nicht zu vermeiden; er wird durch Zugabe von Ammoniumsulfat ausgeglichen. Außerdem wird für den Prozeß eine bestimmte Menge Kohle zur Calciniierung der Soda und zum Brennen des Kalks benötigt.

Das Solvay-Verfahren ist ein besonders gutes Beispiel für ein Verfahren, das den Grundforderungen der Wirtschaftlichkeit entspricht. Als Ausgangsstoffe werden Verbindungen verwendet (Natriumchlorid, Calciumcarbonat), die in großen Mengen vorhanden und verhältnismäßig einfach zu gewinnen sind. Das Ammoniak bleibt mit nur geringen Verlusten im Prozeß.

Wir wollen nun die Chemie des Solvay-Verfahrens vom Standpunkt der Ionentheorie aus betrachten. Das Natriumchlorid ist in wäßriger Lösung weitgehend in Natriumionen und Chlorionen dissoziiert:



Das in die Kochsalzlösung eingeleitete Ammoniak bildet mit dem Wasser positiv geladene Ammoniumionen und negativ geladene Hydroxyionen:



Das Kohlendioxyd löst sich in Wasser zu Kohlensäure (H_2CO_3), die als schwache Säure nur wenig in Wasserstoffionen (H^+) und Hydrogencarbonationen dissoziiert:



Die hierbei gebildeten Wasserstoffionen vereinigen sich nahezu restlos mit den Hydroxylionen der Ammoniumbase zu undissoziierten Wassermolekülen:



Das durch die Entfernung der Wasserstoffionen gestörte Gleichgewicht (c) stellt sich immer wieder von neuem ein, indem weitere H_2CO_3 -Moleküle dissoziieren. Dadurch nimmt die Konzentration der Hydrogencarbonationen (HCO_3^-) ständig zu. In den Lösungen sind also noch die Ionen



enthalten, aus denen die Salze



entstehen können. Von diesen ist das Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) das am wenigsten lösliche Salz. Die aus dem Kochsalz stammenden Natriumionen werden infolgedessen von den Hydrogencarbonationen zum größten Teil als Natriumhydrogencarbonatmoleküle ausgefällt:



Die im Solvay-Verfahren erhaltene wasserfreie (calcierte) Soda ist ein hygroskopisches weißes Pulver, das an feuchter Luft Wasser aufnimmt. Aus einer wäßrigen Sodalösung kristallisiert bei Temperaturen unter 32°C ein Salz der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ aus, das Kristallsoda genannt wird. Diese bildet große farblose Kristalle, die an der Luft einen Teil ihres Kristallwassers verlieren und sich dabei mit einer weißen Kruste überziehen.

Große Mengen Soda werden zur Glaserzeugung gebraucht. Weitere Großverbraucher sind die Betriebe der Seifen- und Waschmittelindustrie, ferner die Färbereien, Bleichereien und Wäschereien der Textilindustrie. Auch die metallurgische Industrie verwendet Soda, zum Beispiel bei der Entschwefelung des Roheisens, das aus eisenarmen Erzen gewonnen wird. Die Soda dient auch als Ausgangsstoff zur Gewinnung anderer technisch wichtiger und in größerem Maßstab dargestellter Natriumverbindungen, zum Beispiel Natriumphosphat, Wasserglas (Natriumsilicat), Borax. Soda wird ferner zur Enthärtung des für industrielle Zwecke gebrauchten Nutzwassers verwendet [§ 36]. Die Soda wird außerdem durch Kaustifizierung auf Ätznatron verarbeitet.

Der immer größer werdende Bedarf an Soda erfordert eine ständige Steigerung der Sodaproduktion. Zu diesem Zweck werden die bereits bestehenden Anlagen beträchtlich erweitert. Außerdem werden neue Sodabetriebe errichtet. Dadurch wurde bereits im Volkswirtschaftsplan 1951 die Produktion an Soda gegenüber 1950 um 18% auf 118% gesteigert und im Volkswirtschaftsplan 1952 um 57% gegenüber 1951 erhöht.

4. Kaliumcarbonat (Pottasche). Das der Soda entsprechende Kaliumsalz, die Pottasche, kann nicht nach einem dem Solvay-Soda-Prozeß entsprechenden Verfahren dargestellt werden, da das Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) im Gegensatz zum Natriumhydrogencarbonat leicht in Wasser löslich ist. Das Kaliumcarbonat wird hauptsächlich durch Einleiten von Kohlendioxyd in Kalilauge gewonnen, die man durch Elektrolyse von Kaliumchloridlösung erhält:



Das Kaliumcarbonat ist ein farbloses, stark hygroskopisches Salz. Die Hauptmenge wird in der Glasindustrie [9; § 25] und in der Seifenindustrie zur Erzeugung von Schmierseifen verarbeitet.

§ 36. Die Härte des Wassers

1. Die Wirkungen und die Bestimmung der Wasserhärte. Die natürlichen Wässer (Grundwasser, Oberflächenwasser, Quellwasser) sind im allgemeinen durch Schwebstoffe, Bakterien und gelöste organische und anorganische Stoffe verunreinigt. Das durch Klärung, Filterung und Entkeimung gereinigte Wasser enthält stets noch Calcium- und Magnesiumsalze, die hauptsächlich als Hydrogencarbonate und Sulfate gelöst sind. Diese Salze, deren Menge mit der Beschaffenheit des Gesteinsuntergrundes wechselt, bewirken die sogenannte *Härte des Wassers*.

Beim Trinkwasser stört ein Gehalt an Kalksalzen im allgemeinen nicht; er ist aus biologischen Gründen sogar notwendig. Für die Verwendung des Wassers zu Nutzzwecken dagegen, zum Beispiel beim Dampfkesselbetrieb, wirkt sich die Härte des Wassers sehr nachteilig aus. In dem zum Sieden erhitzten Kesselspeisewasser entstehen aus den gelösten Hydrogencarbonaten ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) die schwerlöslichen Carbonate, die sich als Kesselstein an den Kessel- und Rohrleitungswänden absetzen. Der Kesselstein ist im Vergleich zu den Metallen ein sehr schlechter Wärmeleiter. Er verursacht einen bedeutend erhöhten, nutzlosen Brennstoffverbrauch und gefährliche Überhitzungen der Kesselwand, wodurch Ausbeulungen der Bleche oder sogar Explosionen entstehen können. Es ist der Technik gelungen, diese Betriebsstörungen weitestgehend auszuschalten. In den modernen Betrieben wird das Nutzwasser chemisch untersucht und enthärtet. Die folgenden Versuche veranschaulichen die chemischen Grundlagen der hierfür verwendeten Untersuchungsmethoden und Verfahren.

Versuch 168a: Für die Untersuchungen stellen wir uns die folgenden Lösungen her:

1. Eine Seifenlösung durch Auflösen von 2 g Kernseife in 100 cm³ warmem, destilliertem Wasser.
2. Ein hartes, calciumhydrogencarbonathaltiges Wasser. Hierzu wird durch Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), das in einer Waschflasche mit der gleichen Menge destilliertem Wasser verdünnt ist, Kohlendioxyd geleitet, bis der Niederschlag von Calciumcarbonat wieder gelöst ist [9; § 21 Versuch 57a].
3. Ein hartes, sulfathaltiges Wasser. Eine kalt gesättigte Lösung von gebranntem Gips in destilliertem Wasser (sogenanntes *Gipswasser*) wird mit der doppelten Menge von destilliertem Wasser verdünnt.

Versuch 168b: 20 cm³ destilliertes Wasser werden in einem Reagenzglas (18 · 180 mm) mit 2 cm³ der Seifenlösung geschüttelt. Über der Flüssigkeit entsteht eine mehrere Zentimeter hohe Schicht von haltbarem Seifenschaum.

Versuch 168c: 20 cm³ des harten, hydrogencarbonathaltigen Wassers werden mit 4 cm³ der Seifenlösung versetzt. Es fällt ein flockiger Niederschlag aus. Wir filtrieren und geben zu dem Filtrat nochmals 2 cm³ Seifenlösung, die noch eine Trübung hervorrufen. Erst nach Zusatz weiterer Seifenlösung entsteht beim Schütteln ein haltbarer Schaum (Gesamtverbrauch an Seifenlösung etwa 8 cm³).

In gleicher Weise werden

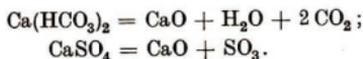
Versuch 168d: 20 cm³ des verdünnten Gipswassers und

Versuch 168e: 20 cm³ einer etwa 1%igen Magnesiumsulfatlösung mit je 4 cm³ Seifenlösung versetzt. In beiden Flüssigkeiten entstehen flockige Niederschläge, die durch Filtrieren getrennt werden. Den Filtraten müssen noch 2 bis 4 cm³ Seifenlösung zugesetzt werden, bevor beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht.

Aus den Versuchen erkennen wir: In hartem Wasser entstehen bei Zugabe von Seifenlösung flockige Niederschläge von schwerlöslicher Calciumseife und Magnesiumseife. Erst nachdem alle Calcium- und Magnesiumionen ausgefällt sind, bildet sich beim Schütteln ein haltbarer Seifenschaum.

Mit Hilfe der Menge verbrauchter Seifenlösung wird die Härte des Wassers bestimmt. Man versetzt zu diesem Zweck eine abgemessene Wassermenge so lange mit einer Seifenlösung von bekanntem Gehalt, bis beim Schütteln ein bleibender Schaum entsteht.

Die Härte des Wassers wird durch die Menge Calciumoxyd (CaO) angegeben, die den gelösten Mengen Calciumhydrogencarbonat und -sulfat entspricht



Wasser hat den Härtegrad 1° DH (*Deutscher Härtegrad*), wenn 10 mg CaO in einem Liter Wasser enthalten sind. Der Menge 10 mg CaO entspricht die äquivalente Menge 7,19 mg MgO. Wasser bis zu 10 Härtegraden wird als weich, von 10 bis 25° DH als mittelhart, von 25 bis 40° DH als hart und über 40° DH als sehr hart bezeichnet.

Aus den Versuchen 168 folgt ferner: Hartes Wasser ist ungeeignet für das Waschen, da ein großer Teil der Seife für die Ausfällung der Calcium- und Magnesiumionen verbraucht wird, bevor die Reinigungswirkung durch Schaumbildung eintritt. In 1 m³ Wasser von 10° DH fallen 1,6 bis 2 kg Seife als Kalkseife aus und werden dadurch nicht genutzt. Für die seifenverbrauchenden Betriebe der Textilindustrie, für die Wäschereien und für jeden Haushalt ist es notwendig, die nachteilige Wirkung des harten Wassers auszuschalten.

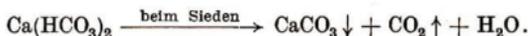
2. Die vorübergehende und die bleibende Härte des Wassers.

Versuch 169a: Wir erhitzen 20 cm³ des in Versuch 168a hergestellten hydrogencarbonathaltigen harten Wassers im Reagenzglas 5 bis 10 min lang zum Sieden. Die Flüssigkeit wird dabei getrübt, da das gelöste Calciumhydrogencarbonat unter Abgabe von Kohlendioxyd in das schwerlösliche Calciumcarbonat umgewandelt wird. Wir filtrieren die trübe Flüssigkeit. Das klare Filtrat wird mit 2 cm³ Seifenlösung versetzt. Es fällt keine Kalkseife aus; beim Schütteln bildet sich sofort ein haltbarer Seifenschaum.

Versuch 169b: In der gleichen Weise werden 20 cm³ des calciumsulfathaltigen harten Wassers (Versuch 168a) erhitzt. Die Flüssigkeit bleibt klar. Bei Zugabe von Seifenlösung wird wie in Versuch 168d Calciumseife ausgeflockt. Es bildet sich erst dann Schaum, wenn alle Calciumionen ausgefällt sind.

Versuch 169c: Ein Gemisch von je 10 cm³ der beiden in Versuch 168a hergestellten harten Wasserarten wird 5 bis 10 min lang bis zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird dabei getrübt. (Ausfällung von Calciumcarbonat.) Wir filtrieren und versetzen das klare Filtrat mit 2 cm³ Seifenlösung. Es fällt Calciumseife aus, jedoch in geringerer Menge (etwa die Hälfte) als bei b. Bei weiterem Zusatz von Seife schäumt die Lösung beim Schütteln.

Die Versuche zeigen: Die von dem gelösten Calciumhydrogencarbonat herführende Härte wird durch längeres Sieden des Wassers beseitigt. Dabei wird aus dem Hydrogencarbonat in der Hitze unter Abgabe von Kohlendioxyd das sehr schwer lösliche Calciumcarbonat gebildet:



Das Magnesiumhydrogencarbonat verhält sich wie das Calciumhydrogencarbonat. Calciumsulfat und Magnesiumsulfat dagegen bleiben auch in der Siedehitze in Lösung.

Die durch die Hydrogencarbonate des Calciums und Magnesiums bewirkte Härte, die Carbonathärte, wird beim Sieden des Wassers beseitigt. Man nennt sie deshalb die vorübergehende oder temporäre Härte.

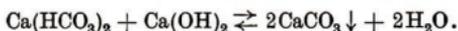
Die durch Calcium- und Magnesiumsulfat bedingte Härte, die Sulfathärte, bleibt in der Siedehitze bestehen und wird als die bleibende oder permanente Härte bezeichnet.

3. Die chemische Enthärtung des Wassers. Aus technischen Gründen ist es meist nicht möglich, die Carbonathärte durch längeres Sieden zu beseitigen. Man verwendet dann zur Enthärtung Zusätze von Chemikalien, mit denen die Calcium- und Magnesiumionen ausgefällt werden, bevor das Wasser als Nutzwasser verwandt wird.

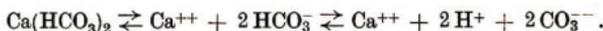
Wir beobachten die Umsetzungen, auf denen ein vielfach angewandtes Enthärtungsverfahren beruht, im Versuch.

Versuch 170: Zu 20 cm³ des carbonathaltigen harten Wassers, das mit etwas Phenolphthalein versetzt ist, wird tropfenweise klares Kalkwasser (Ca(OH)₂) gegeben. Die Lösung wird zunächst gerötet, aber beim Umschütteln wieder farblos. Gleichzeitig entsteht ein Niederschlag von Calciumcarbonat. Erst nachdem alles Calciumcarbonat ausgefällt ist, bleibt die Rötung bestehen.

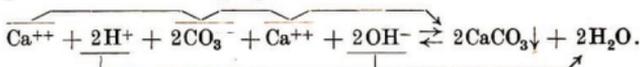
Bei der Einwirkung von Calciumhydroxyd (Kalkwasser) auf gelöstes Calciumhydrogencarbonat werden die Calciumionen als Calciumcarbonat ausgefällt:



Wir erhalten eine bessere Einsicht über die Vorgänge, wenn wir die Ionenreaktionen betrachten. Das Calciumhydrogencarbonat dissoziiert in Calciumionen und Hydrogencarbonationen, die zum Teil weiter in Wasserstoffionen und Carbonationen zerfallen.



Die Wasserstoffionen werden von den Hydroxylionen des Calciumhydroxyds zu undissoziiertem Wasser gebunden und dadurch laufend aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Carbonationen vereinigen sich mit den Calciumionen zu schwerlöslichem Calciumcarbonat, das aus der Lösung ausfällt. Die Iongleichung für den Gesamtvorgang lautet dann:

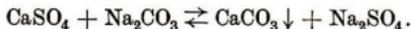


Entsprechende Gleichungen gelten für das Magnesiumhydrogencarbonat.

Die Carbonathärte kann durch Zusatz von Calciumhydroxyd (Löschkalk) beseitigt werden.

Versuch 171: Zu 20 cm³ calciumsulfathaltigem Wasser (vom Versuch 168a) geben wir 3 cm³ einer gesättigten Natriumcarbonatlösung. Es fällt schwerlösliches Calciumcarbonat aus. In dem klaren Filtrat entsteht beim Schütteln mit 2 cm³ Seifenlösung ein beständiger Schaum.

Die im Versuch 171 beobachtete Umsetzung wird durch die Gleichung wiedergegeben:



Auch für diesen Vorgang bilden wir die Ionengleichung:



Für das Magnesiumsulfat gelten entsprechende Gleichungen.

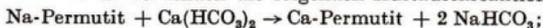
Die Sulfathärte wird durch Zugabe von Sodalösung beseitigt, deren Carbonationen die Calcium- und Magnesiumionen ausfällen.

Auf den in den Versuchen 170 und 171 beobachteten Umsetzungen beruht die Enthärtung des Wassers durch das sogenannte Kalk-Soda-Verfahren. Hierbei werden dem Wasser, nachdem der Härtegrad festgestellt worden ist, durch einstellbare Dosierungsvorrichtungen die notwendige Menge Calciumhydroxyd zur Beseitigung der Carbonathärte und die ausreichende Menge Soda zur Entfernung der Sulfathärte zugesetzt. Ein Teil des dabei entstehenden Bodenschlammes (CaCO₃) wird in einem Klärraum abgesetzt, der Rest wird durch Filter getrennt.

Mit dem Kalk-Soda-Verfahren kann die Härte auf 0,5 bis 1° DH herabgesetzt werden. Diese Enthärtung genügt jedoch für das Speisewasser moderner Hochdruckkessel noch nicht. Eine wirksamere Enthärtung bis zu 0,1° DH wird mit tertiärem Natriumphosphat Na₃PO₄ · 10 H₂O (Trinatriumphosphat) erreicht (§ 35, Gleichung (4)).

Ein modernes Enthärtungsverfahren geht davon aus, daß bestimmte Natrium-Aluminiumsilicatminerale (Zeolithe) Kristallgitter bilden, in denen die Alkalionen durch Erdalkalitionen ausgetauscht werden können. Man kann diese Silicate künstlich durch Zusammenschmelzen von Kaolin (Porzellanerde), Feldspat und Soda herstellen. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhält man den sogenannten Natriumpermutit. Läßt man auf Natriumpermutit eine Lösung einwirken, die Calcium- oder Magnesiumionen enthält, so werden diese gegen die Natriumionen des Permutits ausgetauscht. Der Natriumpermutit wandelt sich dabei in Calciumpermutit um. Wirken auf Calciumpermutit Natriumionen ein, zum Beispiel in Form einer gesättigten Kochsalzlösung, so entsteht wieder Natriumpermutit. Die Anwendung des Natriumpermutits ermöglicht eine vollständige Beseitigung der Calcium- und Magnesiumionen aus dem harten Wasser.

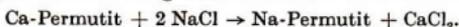
Das zu enthärtende Wasser wird durch Zylinder geleitet, die mit körnigem Natriumpermutit gefüllt sind. Dabei finden die folgenden Austauschreaktionen statt.



allgemein:

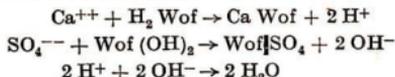


Der Ionenaustausch ist beendet, wenn sämtliche Natriumionen durch Calciumionen ausgetauscht sind. Der Calciumpermutit kann dann regeneriert werden, indem man eine gesättigte Kochsalzlösung durch das Filter fließen läßt:



Gegenüber dem Kalk-Soda-Verfahren und anderen ähnlichen chemischen Verfahren hat das Permutitverfahren den Vorteil größerer technischer Einfachheit. So benötigt man beim Permutitverfahren keine Dosierungsvorrichtungen und braucht die Schwankungen in der Wasserhärte nicht zu berücksichtigen.

Ein weiteres neues Austauschverfahren ist das Wofatit-Verfahren, bei dem als Austauschmasse verschiedene Kunstharze verwendet werden. Wofatite können zum Enthärten des Wassers gebraucht werden. In diesem Filter werden, wie beim Permutit, Calcium- und Magnesiumionen gegen Natriumionen ausgetauscht. Es sind ferner Wofatitmassen entwickelt worden, mit denen Kationen (z. B. Ca^{++} , Mg^{++} , Na^{+}) gegen Wasserstoffionen (H^{+}) und Anionen (z. B. SO_4^{-} , CO_3^{-} , Cl^{-}) gegen Hydroxyionen (OH^{-}) ausgetauscht werden können.



Man kann also mit Wofatitfiltern das Wasser nicht nur enthärten, sondern auch entsalzen. Die erschöpften Filter können durch Behandlung mit Säuren und Laugen wieder gebrauchsfähig (regeneriert) werden.

§ 37. Die Spektralanalyse

1. Flammenfärbung. Bringt man eine kleine Menge eines Natriumsalzes (z. B. NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3) mit Hilfe eines Platindrahtes oder eines ausgeglühten Magnesiastäbchens in die nichtleuchtende Gasflamme, so wird diese sofort intensiv gelb gefärbt. (Vgl. auch den Versuch 163 in § 34.) Die Flammenfärbung ist unabhängig von den in den Salzen enthaltenen Säureresten; sie ist eine charakteristische Eigenschaft für das Element Natrium.

Kaliumverbindungen färben die Gasflamme violett. (Vgl. auch den Versuch 164 in § 34.) Auch bei den Kaliumsalzen ist die Flammenfärbung unabhängig von dem Säurerest. Die Flammenfärbungen können zur Erkennung und zum Nachweis der beiden Elemente Natrium und Kalium dienen. Verdampft man eine Natriumverbindung zusammen mit einer Kaliumverbindung, so wird das vom Kalium ausgesandte violette Licht von dem stärkeren gelben des Natriums verdeckt. Die violette Flammenfärbung wird jedoch sichtbar, wenn man die Flamme durch ein blaues Kobaltglas betrachtet, welches das gelbe Natriumlicht absorbiert.

Auch das Lithium und die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium rufen charakteristische Flammenfärbungen hervor:

Element	Flammenfärbung
Lithium	tiefrot
Natrium	gelb
Kalium	violett
Calcium	gelbrot
Strontium	rot
Barium	grün

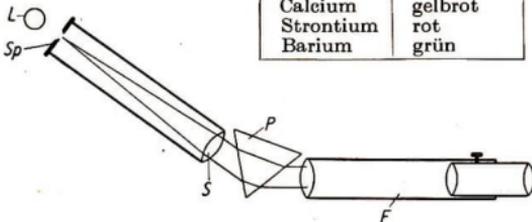


Abb. 85. Prismenspektralapparat.

In der Brennebene der Sammellinse S befindet sich der Spalt Sp , der von der Lichtquelle L beleuchtet wird. Das aus S austretende parallele Lichtbündel wird bei der Brechung durch das Prisma P spektral zerlegt und fällt in das Fernrohr F .

2. Die Linienspektren der Alkali- und Erdalkalimetalle. Es ist nicht möglich, allein mit der Flammenfärbung sicher festzustellen, ob nur ein oder ob mehrere Elemente die Färbung der Flammen verursachten. Eindeutige Aussagen sind erst möglich, wenn das Spektrum des ausgesandten Lichts mit Hilfe eines Spektralapparates festgestellt wird.

Abbildung 85 zeigt schematisch den Aufbau eines Prismenspektralapparates (Spektroskop). Die wesentlichen Teile sind das Spaltrohr mit dem Spalt *Sp*, das Prisma *P*, das Fernrohr und die Lichtquelle *L*.

Wird der Spalt mit dem weißen Licht einer Glühlampe beleuchtet, so sieht man im Fernrohr ein breites zusammenhängendes farbiges Lichtband, ein Spektrum¹.

Läßt man dagegen das von einer gefärbten Gasflamme ausgesandte Licht durch den Spalt in den Spektralapparat fallen, so erscheinen im Gesichtsfeld des Fernrohrs einzelne farbige Linien auf dunklem Grund. Glühende Dämpfe erzeugen im Gegensatz zu leuchtenden festen Körpern (Glühdraht) nicht ein zusammenhängendes Spektrum, sondern ein Linienspektrum.

In Abbildung 86 sind einige Linienspektren wiedergegeben. Das Spektrum des Natriums besteht aus einer einzelnen hellen gelben Linie. Das Kalium zeigt im Spektrum eine kräftige rote und eine schwache violette Linie. Das Lithium ist durch eine leuchtende rote Linie gekennzeichnet, die näher an der gelben Natriumlinie liegt als die rote Linie des Kaliums. Beim Calcium treten besonders eine ziegelrote und eine grüne Linie hervor. Das Spektrum des Strontiums enthält eine auffallende hellblaue Linie und einige Linien im gelben und roten Bereich. Die grüne Farbe des Bariumdampfes rührt von mehreren hellen grünen Spektrallinien her.

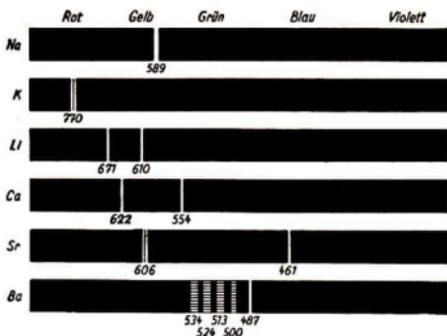


Abb. 86. Linienspektren einiger Alkali- und Erdalkalimetalle.



3. Die Spektralanalyse. Die Untersuchung der Linienspektren hat ergeben:

Jedes chemische Element sendet unter gleichen Bedingungen, das heißt bei gleicher Verdampfungsart und -temperatur, ein bestimmtes, ihm eigenes Linienspektrum aus, unabhängig davon, ob das Element allein oder in Verbindung mit anderen Elementen vorliegt. Ein Element kann also in seinem Linienspektrum eindeutig erkannt und nachgewiesen werden.

Auf dieser Tatsache beruht das Verfahren der Spektralanalyse:

Ist der zu untersuchende Stoff fest oder flüssig, so wird er durch Erhitzen in einen glühenden Dampf umgewandelt. Gasförmige Stoffe werden unter sehr geringem Druck in Glasröhrchen gefüllt und durch hohe elektrische Spannungen zum Leuchten angeregt (Abb. 87). Das von dem glühenden Dampf oder dem leuchtenden Gas ausgesandte Licht wird im Spektralapparat zerlegt. Man vergleicht die gefundenen Linien mit den unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Linienspektren der Elemente und stellt fest, welche Elemente in dem untersuchten Stoff enthalten sind.

Die Spektralanalyse ist ein außerordentlich empfindliches Analysenverfahren. Meist genügen zu exakten Bestimmungen bereits Bruchteile eines

Abb. 87. Spektralrohr (Geissler-Rohr, Plücker-Rohr).

¹ Vgl. Lehrbuch der Physik für die Oberschule, 10. Schuljahr. Berlin: Volk und Wissen Volkseigener Verlag, 1953, S. 86.

Milligramms von dem zu untersuchenden Stoff. Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit ist die Spektralanalyse besonders geeignet, seltene Elemente nachzuweisen, die in so geringen Mengen anderen Elementen beigemengt sind, daß ihr Nachweis durch die chemische Analyse nicht möglich oder nicht eindeutig ist [§ 41 (2), (4)].

Die Spektralanalyse wurde von den Deutschen Kirchhoff und Bunsen im Jahre 1860 als Untersuchungsmethode in die Chemie eingeführt. Bald darauf entdeckten die beiden Forscher mit diesem Verfahren im Dürkheimer Mineralwasser zwei neue Elemente, das Caesium (Cs) und das Rubidium (Rb). Beide Elemente besitzen große Ähnlichkeit mit dem Alkalimetall Kalium.

Spektralanalytische Verfahren werden in der Forschung und in der Produktion vielseitig verwendet. In der Metallurgie wird mit Hilfe der Spektralanalyse sehr schnell die Zusammensetzung einer Legierung (z. B. eines Stahls) ermittelt und die Qualität eines Metalls geprüft (z. B. chemische Reinheit). Aus der Intensität der photographierten Spektrallinien ergibt sich die quantitative Zusammensetzung der Legierung. Das Verfahren beansprucht nur einen Bruchteil der Arbeitszeit, die für die Durchführung einer quantitativen Analyse notwendig ist. Auch in anderen Betrieben (Lebensmittelprüfung, pharmazeutische Industrie, Farbstoffherstellung) werden spektralanalytische Untersuchungen zur Betriebs- und Gütekontrolle vorgenommen.

§ 38. Die Gruppeneigenschaften der Alkali- und Erdalkalimetalle

1. Die Gruppe der Alkalimetalle. Die Untersuchung der Alkalimetalle und ihrer Verbindungen hat gezeigt, daß diese Metalle eine Gruppe chemisch ähnlicher Elemente bilden. Ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in der Tabelle 24 zusammengestellt.

Tabelle 24
Gruppeneigenschaften der Alkalimetalle

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Caesium
Atomgewicht	6,940	22,997	39,096	85,48	132,91
Dichte (g/cm ³)	0,534	0,97	0,86	1,52	1,87 flüss. 2,40 fest
Schmelzpunkt	179° C	97,8° C	63,5° C	39,0° C	28,5° C
Siedepunkt	1340° C	883° C	760° C	696° C	708° C
Einwirkung der Metalle auf kaltes Wasser	$2\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MeOH} + \text{H}_2 \uparrow$ → Heftigkeit der Umsetzung nimmt zu →				
Hydroxyde	LiOH basisch	NaOH	KOH	RbOH sehr stark basisch	CsOH sehr stark basisch
	→ Stärke der Base nimmt zu →				

Wie bei den bereits besprochenen Elementengruppen (Halogene [§ 6], Stickstoffgruppe [§ 21], Chalkogene [§ 27]) ist auch bei den Alkalimetallen eine deutliche Abstufung der physikalischen und chemischen Eigenschaften mit zunehmendem Atomgewicht zu beobachten.

Die Alkalimetalle reduzieren bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zu Wasserstoff, wobei sie selbst in die Hydroxyde übergehen [§ 34]. Die Heftigkeit dieser Umsetzung nimmt in der Richtung vom Lithium zum Caesium, das

heißt mit steigendem Atomgewicht, zu. Auch die Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff wächst im gleichen Sinne.

Alle Alkalihydroxyde sind starke Basen; ihre Stärke nimmt mit wachsendem Atomgewicht zu.

In ihren Verbindungen sind die Alkalimetalle stets einwertig. Ihre Salze sind im allgemeinen leicht in Wasser löslich [§ 35]. Eine Ausnahme bildet das Anfangsglied der Gruppe, das Lithium, dessen Carbonat und Phosphat schwer löslich sind. Auch in seinem sonstigen Verhalten (wesentlich geringere Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser, weniger große Löslichkeit des Hydroxyds) unterscheidet sich das Lithium stärker von den übrigen Gliedern der Gruppe. Bei den bisher besprochenen Gruppen nahmen ebenfalls die Anfangsglieder eine gewisse Sonderstellung gegenüber den übrigen Gruppenelementen ein.

2. Die Gruppe der Erdalkalimetalle. Auch die Erdalkalimetalle bilden eine Gruppe chemisch ähnlicher Elemente. Ihre wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 25 aufgeführt, aus der eine ähnliche Abstufung der Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht wie bei den Alkalimetallen zu erkennen ist.

Tabelle 25
Gruppeneigenschaften der Erdalkalimetalle

	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium
Atomgewicht . . .	9,013	24,32	40,08	87,63	137,36
Dichte g/cm ³ . . .	1,86	1,74	1,54	2,60	3,74
Schmelzpunkt . . .	1285° C	650° C	845° C	757° C	710° C
Siedepunkt . . .	2970° C	1100° C	1439° C	1326° C	1696° C
Hydroxyde . . .	Be(OH) ₂ schwach basisch und sauer	Mg(OH) ₂ schwach basisch	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂ stark basisch
	→ Löslichkeit und Basencharakter nehmen zu →				

In ihren Verbindungen sind die Erdalkalimetalle stets zweiwertig. Ihre Hydroxyde sind in Wasser nur wenig löslich; die Löslichkeit nimmt in der Richtung vom Beryllium zum Barium hin zu [§ 34 (3)].

Das Berylliumhydroxyd (Be(OH)₂) besitzt sowohl schwach basische als auch schwach saure Eigenschaften. Es wird von starken Säuren zu Berylliumsalzen gelöst. Gegenüber starken Basen hingegen verhält es sich hier wie ein schwach saures Hydroxyd, das Salze einer Berylliumsäure (Beryllate) bildet. Alle anderen Erdalkalihydroxyde reagieren basisch, und zwar nimmt der basische Charakter mit steigendem Atomgewicht zu.

Von den Salzen sind die Chloride und Nitrate leicht in Wasser löslich. Die Löslichkeit der Sulfate nimmt mit steigendem Atomgewicht ab [§ 35].

Die Anfangsglieder Beryllium und Magnesium bilden auch bei dieser Gruppe gewisse Ausnahmen; Calcium, Strontium und Barium dagegen zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine enge Zusammengehörigkeit.

VII. KAPITEL

Das Periodensystem der Elemente

§ 39. Die Aufstellung des Periodensystems

1. **Erste Ansätze einer Systematik der Elemente.** Bei den bisher besprochenen Elementen haben wir außer den wichtigsten Tatsachen über ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Verwendung auch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften und die ihrer Verbindungen kennengelernt. Dabei haben wir erkannt, daß zwischen bestimmten Elementen chemische und physikalische Beziehungen bestehen. Vergleicht man die einzelnen Elemente miteinander, so erhalten wir folgende Ergebnisse:

a) Es gibt chemisch ähnliche Elemente, die zu Gruppen zusammengefaßt werden können. Beispiele hierfür sind die Halogene (F, Cl, Br, J [Kap. I]), die Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi [Kap. III]), die Schwefelgruppe (O, S, Se, Te [Kap. IV]), die Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs) und die Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba [Kap. VI]).

b) Innerhalb einer jeden Gruppe ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen gesetzmäßig mit dem Atomgewicht. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten.

Auf diese Gruppen wurden die Chemiker bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts aufmerksam. 1827 stellte der Deutsche Johann Wolfgang Döbereiner mehrere Gruppen von jeweils drei chemisch ähnlichen Elementen, sogenannte Triaden, auf (z. B. Cl, Br, J; Ca, Sr, Ba; S, Se, Te). Er wies darauf hin, daß das Atomgewicht des mittleren Elements nahezu gleich dem arithmetischen Mittel der Atomgewichte aus den beiden anderen Elementen ist. In der Folgezeit wurden zahlreiche weitere Versuche unternommen, die Elemente in Gruppen, meist vom Triadentypus, einzuordnen und zahlenmäßige Beziehungen zwischen den Atomgewichten chemisch ähnlicher Elemente aufzustellen. Die Untersuchungen brachten jedoch keine wesentlichen Ergebnisse für eine allgemeine chemische Systematik.

Im Jahre 1869 gelang es dem russischen Chemiker Dimitri Iwanowitsch Mendelejew (Abb. 88), eine systematische Anordnung für die damals bekannten Elemente zu entwickeln. Fast gleichzeitig und unabhängig von Mendelejew veröffentlichte der deutsche Chemiker Lothar Meyer ein Elementensystem, das

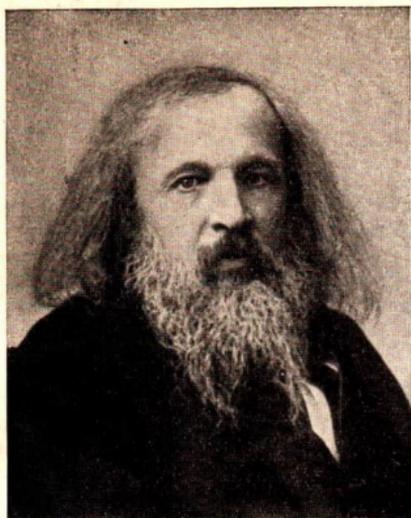


Abb. 88. *Dimitri Iwanowitsch Mendelejew*
(1834 bis 1907).

äußerlich dem von Mendelejew gleich. Für die weitere Entwicklung der chemischen Wissenschaft waren vor allem die umfangreichen Untersuchungen und das System Mendelejews von grundlegender Bedeutung.

2. Der Grundgedanke des Systems von Mendelejew. Bei der Aufstellung seines Systems ging Mendelejew davon aus, daß der Betrag der Atommasse, das sogenannte Atomgewicht, für jedes Element eine genau meßbare Größe ist, die bei allen physikalischen Veränderungen und chemischen Reaktionen des Elements unverändert bleibt.

Mendelejew ordnete deshalb sämtliche damals bekannten chemischen Elemente nach ansteigendem Atomgewicht in eine Reihe. Diese Reihe begann mit den Elementen: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca usw.; sie endete mit dem Uran (U).

Auf das leichteste gasförmige Element, den Wasserstoff, folgt das leichteste feste Element, das einwertige Alkalimetall Lithium, dessen Oxyd beziehungsweise Hydroxyd stark basische Eigenschaften besitzt. Das dritte Element ist das zweiwertige, weniger stark basenbildende Erdalkalimetall Beryllium. Ihm folgt das dreiwertige Erdmetall Bor, dessen Oxyd (B_2O_3) das Anhydrid einer sehr schwachen Säure (Borsäure) bildet. Das nächste Element ist das vierwertige Nichtmetall Kohlenstoff, von dem sich eine schwache Säure (Kohlensäure) ableitet. Die nichtmetallischen und säurebildenden Eigenschaften nehmen bei den folgenden Elementen Stickstoff und Sauerstoff weiter zu und sind beim Fluor besonders stark ausgeprägt. Dieser Übergang vom Metall und starken Basenbildner (Li) zum Nichtmetall und starken Säurebildner (F) wird bei dem auf das Fluor folgenden Natrium unterbrochen.

Das Natrium ist dem Lithium chemisch ähnlich. Mendelejew schrieb deshalb das Natrium unter das Lithium und begann damit eine neue Zeile. In dieser folgt dem stark basenbildenden Alkalimetall Natrium wieder ein weniger stark basenbildendes Erdalkalimetall, das Magnesium. Der nächste Grundstoff ist das Erdmetall Aluminium, dessen Hydroxyd sowohl schwach basenbildende als auch bereits schwach säurebildende Eigenschaften besitzt. Beim Silicium erfolgt der Übergang zum Nichtmetall und zum schwachen Säurebildner (Kieselsäure). Die nichtmetallischen und die sauren Eigenschaften nehmen beim Phosphor und Schwefel weiter zu und treten beim Chlor besonders ausgeprägt hervor. Mit dem auf das Chlor folgenden Alkalimetall Kalium setzt wieder eine

sprunghafte Änderung in dem Gang der Eigenschaften ein; das Kalium wird deswegen an den Anfang einer neuen Elementenreihe gesetzt:

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	—	—	As	Se	Br
Rb	Sr	—	—	Sb	Te	J
Cs	Ba	—	—	—	—	—

Auch in der dritten Reihe vollzieht sich in ähnlicher Weise der Übergang von dem stark basenbildenden Alkalimetall Kalium zu dem nichtmetallischen säurebildenden Halogen Brom. Die Zahl der dazwischenliegenden Elemente ist in dieser Reihe größer als in der ersten und zweiten Reihe. Mit dem Alkalimetall Rubidium, das dem Brom folgt, beginnt eine weitere Reihe von Elementen, die wieder mit einem Halogen, dem Jod, endet und in der sich eine gleichartige Änderung der Eigenschaften wie in den darüberstehenden Reihen wiederholt.

3. Das Gesetz der Periodizität und das Periodensystem. Werden die Elemente nach ansteigendem Atomgewicht angeordnet, so erhält man verschiedene Reihen von Elementen, in denen bestimmte Eigenschaften der untereinanderstehenden Elemente periodisch wiederkehren. Mendelejew sprach diese Erkenntnis in seiner 1869 erschienenen Arbeit „Die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten“ als das Gesetz der Periodizität aus:

Die nach der Größe ihres Atomgewichtes angeordneten Elemente zeigen eine deutliche Periodizität ihrer Eigenschaften.

In einer weiteren Abhandlung (1871) „Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente“ stellte Mendelejew sämtliche zu dieser Zeit bekannten Elemente in einem System zusammen, das in Tabelle 26 in seiner ursprünglichen Form wiedergegeben ist.

Die Tafel ist in zwölf Reihen und in acht Gruppen gegliedert. In der ersten Reihe steht als einziges Element der Wasserstoff. Die zweite und dritte Reihe beginnen mit den Alkalimetallen Lithium beziehungsweise Natrium und enden mit den Halogenen Fluor beziehungsweise Chlor. Die folgenden längeren Perioden vom Kalium bis zum Brom und vom Rubidium bis zum Jod sind auf die vierte und fünfte beziehungsweise sechste und siebente Reihe verteilt. Die auf das Caesium folgenden Elemente sind in den restlichen Reihen untergebracht.

In den (vertikalen) Spalten der Tabelle stehen die chemisch ähnlichen Elemente der einzelnen Gruppen untereinander; sie bilden die Hauptgruppen des Systems:

- I. die Alkalimetalle,
- II. die Erdalkalimetalle,
- III. die Erdmetalle¹⁾,
- IV. die Kohlenstoffgruppe,
- V. die Stickstoffgruppe,
- VI. die Chalkogene,
- VII. die Halogene.

¹⁾ Die wichtigsten Elemente der Gruppe Erdmetalle sind das Bor und das Aluminium.

Tabelle 26

Die periodische Gesetzmäßigkeit der chemischen Elemente¹⁾

Reihen	Gruppe I — F ₂ O	Gruppe II — RO	Gruppe III — R ₂ O ₃	Gruppe IV RH ₄ RO ₂	Gruppe V RH ₃ R ₂ O ₅	Gruppe VI RH ₂ RO ₃	Gruppe VII RH R ₂ O ₇	Gruppe VIII — RO ₄
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56; Co = 59; Ni = 59; Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104; Rh = 104; Pd = 106; Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195; Ir = 197; Pt = 198; Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	

1) D. MENDELEJEV, Annalen der Chemie und Pharmacie, VIII. Supplementband (1871).

Eine besondere Eigenart besitzt die VIII. Gruppe. Hier sind in der vierten, sechsten und zehnten Reihe jedesmal drei Elemente zusammengestellt, deren Atomgewichte sich nur wenig voneinander unterscheiden (Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt). Auch die Metalle Kupfer, Silber, Gold hat Mendelejew in seiner ersten Tafel in die VIII. Gruppe als jeweils viertes Element aufgenommen; er weist jedoch darauf hin, daß diese Elemente auch in die I. Gruppe eingereiht werden können. In den späteren Darstellungen sind die drei Metalle endgültig in die I. Gruppe übernommen worden.

Durch die Aufteilung der langen Perioden auf zwei oder mehr Reihen kommen in jede vertikale Spalte außer den Elementen der Hauptgruppen noch weitere Elemente. So erscheinen beispielsweise in der II. Gruppe die Metalle Zink, Cadmium und Quecksilber, in der VI. Gruppe Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran und in der I. Gruppe das Halbedelmetall Kupfer, ferner die Edelmetalle Silber und Gold. Diese Elemente, bei denen es sich stets um Metalle handelt, bilden die Nebengruppen des Systems. Auch zwischen ihren Gliedern sind Ähnlichkeiten und Abstufungen in ihren chemischen Eigenschaften festzustellen, jedoch in weit geringerem Maße als bei den Elementen der Hauptgruppen.

Mendelejew hatte in seinem System eine Reihe von Plätzen freigelassen. Den Grund hierfür werden wir im § 40 (3) kennenlernen.

4. Gruppennummer und Wertigkeit. Unter der Gruppennummer sind im System Mendelejews in jeder Spalte die Formeltypen von Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente dieser Gruppe angegeben. Damit wird auf den Zusammenhang zwischen den Wertigkeiten der Elemente und ihren Gruppennummern hingewiesen. In Tabelle 27 sind die Formeln für die Oxyde mit der höchsten Wertigkeit gegenüber Sauerstoff und für die einfachsten Wasserstoffverbindungen der Elemente der Hauptgruppen mit je einem Beispiel zusammengestellt. R bedeutet dabei jeweils ein Element der betreffenden Hauptgruppe.

Tabelle 27
Wertigkeit der Gruppennummer

Hauptgruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Oxyd mit der höchsten Wertigkeit gegen Sauerstoff	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	
Beispiel	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	OsO_4	
Einfachste Wasserstoffverbindung	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_5	RH_6	RH_7	RH_8	
Beispiel	LiH	CaH_2	LaH_3	SiH_4	PH_5	SH_6	ClH_7		
Höchste Wertigkeit gegen Sauerstoff	1	2	3	4	5	6	7	8	
Wertigkeit gegen Wasserstoff		1	2	3	4	3	2	1	0

Die Wertigkeiten gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff nehmen von der I. bis IV. Gruppe jeweils um eine Einheit zu. Während nun die Höchstwertigkeit

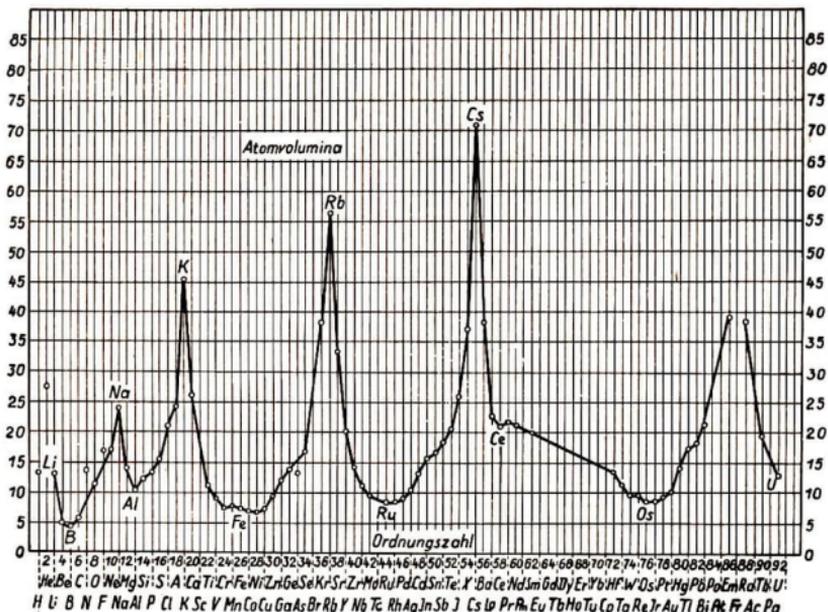


Abb. 89. Kurve der Atomvolumina nach Lothar Meyer.

gegen Sauerstoff von der IV. bis zur VIII. Gruppe in der gleichen Weise weiter ansteigt, nimmt die Wertigkeit gegen Wasserstoff von der IV. bis zur VII. Gruppe von 4 auf 1 ab. Da von den Elementen der VIII. Gruppe keine Wasserstoffverbindungen bekannt waren, wurden sie als nullwertig gegenüber Wasserstoff angesehen. Von der IV. bis zur VIII. Gruppe hat die Summe aus der Wertigkeit gegen Wasserstoff und der höchsten Wertigkeit gegen Sauerstoff den konstanten Wert 8.

In den meisten Fällen sind die Höchstwertigkeiten gegenüber Sauerstoff gleich der Gruppennummer, jedoch treten sehr oft auch niedrigere Wertigkeitsstufen auf.

5. Die Kurve der Atomvolumina nach Lothar Meyer. Lothar Meyer, der die Elemente ebenfalls nach den Atomgewichten anordnete, betrachtete besonders die zahlenmäßig festlegbaren physikalischen Eigenschaften der Elemente. Die periodische Änderung dieser Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht kommt besonders deutlich und anschaulich in der Kurve der Atomvolumina zum Ausdruck.

Unter dem Atomvolumen eines Elements versteht man den Quotienten $\frac{A}{d}$ des Atomgewichtes A und der Dichte d des Elements. Die Dichte d eines Elements gibt an, welche Masse, das heißt wieviel Gramm ein Kubikzentimeter des Elements enthält.

Der Kehrwert $\frac{1}{d}$ gibt dann die Anzahl Kubikzentimeter oder das Volumen an, das von der Masse 1 Gramm eingenommen wird. Ein Grammatom oder A Gramm des Elements nimmt dann das A -fache dieses Volumens, also $\frac{A}{d}$ cm^3 ein. Der Bruch $\frac{A}{d}$ bedeutet also das Volumen (in cm^3), das von einem Grammatom eines Elements eingenommen wird; dieser Bruch wird deshalb als das Atomvolumen des Elements bezeichnet.

Trägt man die Atomvolumina der Elemente in Abhängigkeit von den Atomgewichten in ein Koordinatensystem ein, so erhält man einen Kurvenzug, der aus einer Reihe girlandenartig durchhängender Bogen besteht (Abb. 89). Jeder Bogen wird von den Elementen einer Periode gebildet. Chemisch ähnliche Elemente befinden sich dabei immer an entsprechenden Stellen der Bogen. Die Spitzen werden von den Alkalimetallen eingenommen, die sich durch ein besonders großes Atomvolumen auszeichnen. Auf dem ansteigenden Teil der Bogen stehen die Elemente mit zunehmendem säurebildendem Charakter (Stickstoffgruppe, Chalkogene, Halogene). Auf dem absteigenden Teil finden wir die Elemente mit abnehmend basischen Eigenschaften (Erdalkalimetalle, Erdmetalle).

§ 40. Mendelejews Folgerungen und Voraussagen

1. Chemischer Charakter und Stellung eines Elements im System. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines jeden Elements bestimmen die Stellung des Elements im Periodensystem, das heißt, die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe und zu einer bestimmten Periode. Man kann daher aus den bekannten Eigenschaften der Gruppen- und Periodennachbarn eines Elements auf die Eigenschaften dieses Elements selbst schließen. Es ist also möglich, aus dem Periodensystem auf bestimmte Eigenschaften fehlender Elemente im System zu schließen. Wir wollen diese von Mendelejew ausgesprochene Erkenntnis an einigen Beispielen betrachten.

2. Korrektur von Atomgewichten. Bei der Besprechung der Gruppeneigenschaften hatten wir festgestellt, daß sich das erste Glied einer Gruppe stärker von den übrigen Elementen der Gruppe unterscheidet [§§ 6 (5); 38].

Das Anfangsglied der Alkalimetalle, das Lithium, ähnelt in einigen Eigenschaften (z. B. Schwerlöslichkeit des Carbonats und Phosphats) den Erdalkalimetallen, und das Erdalkalimetall Beryllium hat mancherlei Ähnlichkeit mit dem dreiwertigen Aluminium. Das Beryllium wurde deshalb zuerst für ein dreiwertiges Element gehalten. Da sein Äquivalentgewicht zu 4,5 bestimmt worden war, hatte man dem Beryllium als vermeintlich dreiwertigem Element das Atomgewicht $4,5 \cdot 3 = 13,5$ zugeschrieben [9; § 9].

Mendelejew wies darauf hin, daß das Beryllium mit diesem Atomgewicht zwischen Kohlenstoff (Atomgewicht 12) und Stickstoff (Atomgewicht 14) steht und deshalb ein säurebildendes Oxyd besitzen müsse. Das aber widerspricht der Erfahrung, nach der das Berylliumoxyd nur schwach saure und vor allem basenbildende Eigenschaften aufweist. Es muß also im Periodensystem zwischen Lithium und Bor an den Anfang der II. Gruppe (Erdalkalimetalle) gestellt werden. Mendelejew folgerte daraus, daß das Beryllium zweiwertig ist und das Atomgewicht $4,5 \cdot 2 = 9$ besitzt. Diese Folgerung wurde später durch Messungen am Berylliumchlorid experimentell bestätigt.

Tabelle 28

Die Anwendung des periodischen Gesetzes zur Bestimmung des unbekanntenen Elements Eka-Silicium (Germanium)

Von Mendelejew 1871 vorausgesagte Eigenschaften des Eka-Siliciums (Es)	Von Winkler 1886 gefundene Eigenschaften des Germaniums (Ge)
1. Das Atomgewicht ist das Mittel aus den Atomgewichten der vier Nachbarelemente Si, Sn, Zn, Se; $\frac{1}{4}(28 + 118 + 65 + 78) \approx 72$. 2. Die Dichte muß $\approx 5,5$ sein. 3. Das Atomvolumen muß zwischen dem des Si (13) und dem des Sn (16) liegen, aber nur wenig größer als 13 sein. 4. Das Element muß ein Oxyd von der Formel EsO_2 bilden, dessen Dichte 4,7 ist. 5. Das Element muß leicht durch Reduktion des Oxyds mit Kohle oder Natrium zu erhalten sein. 6. Es wird ein schwerschmelzbares, dunkelgraues Metall vorstellen, das beim Glühen in EsO_2 übergehen wird. 7. Das Fluorid EsF_4 ist nicht gasförmig. 8. Das Chlorid $EsCl_4$ ist flüssig; es siedet unter $100^\circ C$ (da $SiCl_4$ bei $57^\circ C$ und $SnCl_4$ bei $115^\circ C$ siedend) und hat die Dichte 1,9.	1. Atomgewicht 72,3. 2. Die Dichte beträgt 5,409 bei $20^\circ C$. 3. Atomvolumen 13,1. 4. Ge bildet ein Oxyd GeO_2 mit der Dichte 4,703 bei $18^\circ C$. 5. GeO_2 ist leicht durch Erhitzen mit Kohlenstoff oder mit Wasserstoff zu reduzieren. 6. Ge ist grau bis silberweiß; sublimiert ohne zu schmelzen. 7. Das Fluorid $GeF_4 \cdot 3 H_2O$ ist eine weiße, feste Masse. 8. $GeCl_4$ ist flüssig, siedet bei $86^\circ C$ und hat die Dichte 1,887.

Auf Grund ähnlicher Überlegungen korrigierte Mendelejew die Atomgewichte der Elemente Uran, Titan, Cer und Indium. Auch diese Änderungen wurden sämtlich später durch Experimente bestätigt.

3. Voraussage und Entdeckung neuer Elemente. Wie wir bereits festgestellt haben, enthält das Periodensystem Mendelejews in seiner ursprünglichen Form [§ 39 (3)] eine Anzahl von Lücken. Mendelejew erkannte, daß in diese Lücken noch nicht bekannte Elemente gehören. Auf Grund seines Periodischen Gesetzes gelang es dem genialen Forscher, bestimmte Eigenschaften dieser noch unbekanntenen Elemente vorauszusagen. Die Forschung der folgenden Jahrzehnte hat die Voraussagen Mendelejews bestätigt.

Besonders auffallend waren die Lücken im Periodensystem inmitten bekannter Elemente, und zwar in der III. Gruppe unter dem Bor und dem Aluminium, in der 4. beziehungsweise 5. Reihe (Tab. 26) und in der IV. Gruppe der Platz unter dem Silicium. Mendelejew bezeichnete diese Elemente als Eka-Bor, Eka-Aluminium und Eka-Silicium und gab eine genaue Beschreibung ihrer Eigenschaften und ihrer Verbindungen.

1875 wurde in Frankreich spektralanalytisch ein neues Element entdeckt, das den Namen Gallium erhielt und das in seinen Eigenschaften mit dem vorausgesagten Eka-Aluminium übereinstimmte. 1879 wurde von zwei schwedischen Chemikern in Upsala ein seltenes Metall gefunden, das Scandium genannt wurde; es entsprach in seinen Eigenschaften dem Eka-Bor. In einem bei Freiberg gefundenen Silbererz stellte 1886 der deutsche Chemiker Clemens Winkler (Abb. 90) ein bis dahin unbekanntes Element fest, für das er den Namen Germanium vorschlug. Die Untersuchung ergab, daß das Germanium mit dem Eka-Silicium identisch war. Tabelle 28 enthält eine Gegenüberstellung einiger Voraussagen Mendelejew's und der experimentellen Ergebnisse Winklers.

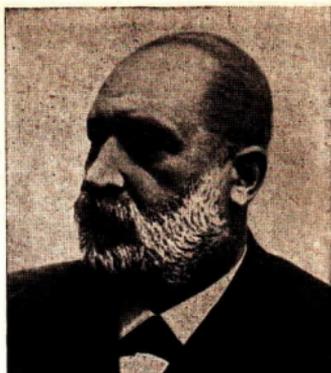


Abb. 90. Clemens Winkler.

In allen diesen Fällen zeigt sich die weittragende Bedeutung des von Mendelejew entdeckten Gesetzes.

§ 41. Die Edelgase

1. Die Entdeckung des Argons. Im Jahre 1894 teilte der englische Chemiker Lord Raleigh mit, daß nach seinen Messungen das Litergewicht des aus der Luft isolierten Stickstoffs 1,2572 g beträgt, während ein Liter Stickstoff, der aus Verbindungen (z. B. Ammoniak oder Harnstoff) dargestellt wird, nur 1,2505 g wiegt. Der englische Wissenschaftler William Ramsay vermutete, daß der Unterschied von etwa $\frac{1}{2}\%$ durch ein schwereres noch unbekanntes Gas hervorgerufen wird, das dem Luftstickstoff beigemischt ist. Er prüfte seine Vermutung, indem er ein abgemessenes Luftvolumen über glühendes Kupfer und anschließend über erhitztes Magnesium leitete; dadurch wurden der Sauerstoff als Kupferoxyd und der Stickstoff als Magnesiumnitrid [§ 13 (4)] gebunden. Jedesmal blieb dabei ein Gasrest von etwa 1% der Ausgangsluftmenge zurück. Mit Hilfe der Spektralanalyse wurde dieser Gasrest als ein neues Element erkannt. Die weitere Untersuchung ergab, daß das Gas aus einatomigen Molekülen besteht; das Atomgewicht beträgt 39,8. Es gelang nicht, das Gas mit anderen Elementen chemisch zu verbinden. Das neue Element wurde deshalb Argon (Ar), das heißt das Träge, genannt.

2. Helium. Bei seinen Bemühungen, eine natürlich vorkommende Verbindung des Argons zu finden, wurde Ramsay auf das seltene Uranmineral Cleveit aufmerksam gemacht, aus dem beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein bis dahin noch unbekanntes Gas entweicht. Ramsay untersuchte dieses Gas spektralanalytisch [§ 37]. Außer einigen schwachen Linien des Argons fand er eine auffallende gelbe Linie. Diese Spektrallinie, die dicht bei der gelben Linie des Natriums liegt, war bereits etwa 30 Jahre früher im Sonnenspektrum beobachtet worden. Das zu

der Linie gehörende Element, das dadurch auf der Sonne festgestellt, auf der Erde jedoch noch nicht gefunden war, hatte den Namen Helium erhalten. Das Helium war damit von Ramsay auch auf der Erde nachgewiesen worden. Die weitere Untersuchung ergab, daß das Helium wie das Argon ein einatomiges und chemisch inaktives Gas ist. Für das Atomgewicht des Heliums wurde der Wert 4,00 ermittelt.

3. Die Einordnung des Heliums und Argons in das Periodensystem. Während früher die Entdeckung eines neuen Elements mit dem Nachweis und der Ermittlung seiner Eigenschaften im wesentlichen abgeschlossen war, ergab sich nach der Aufstellung des Periodensystems weiterhin die Frage, welcher Platz dem neuen Element im System zuzuweisen sei. Da das Argon mit dem Atomgewicht 39,9 nicht zwischen Kalium (39) und Calcium (40) eingefügt werden konnte, stellte es Ramsay zunächst in die VIII. Gruppe auf den freien Platz hinter das Chlor (vgl. Tab. 26). Das dem Argon chemisch ähnliche Helium mit dem Atomgewicht 4 mußte dann folgerichtig zwischen Wasserstoff und Lithium eingeschaltet und in die erste Reihe über dem Argon eingeordnet werden.

Nach dem Vorbild Mendelejews schloß nun Ramsay (1896), daß auf dem Platz in der 2. Reihe hinter dem Fluor (Tab. 26) noch ein ähnliches reaktionsunfähiges gasförmiges Element fehlt, dessen Atomgewicht etwa 20 betragen muß. Außerdem sagte er noch zwei weitere zur Helium-Argon-Gruppe gehörende Elemente mit den Atomgewichten 82 und 129 voraus, welche die leeren Plätze in der 5. und 7. Reihe hinter den Halogenen Brom und Jod einnehmen.

4. Die Auffindung weiterer Edelgase. Ramsay und seine Mitarbeiter fanden um die Jahrhundertwende in den Rückständen von 100 cm³ flüssiger Luft, die sie langsam verdampfen ließen, ein Gas mit zwei neuen Linien im gelben und grünen Teil des Spektrums. Ramsay nannte das Gas Krypton, das heißt das Verborgene. Er fand, daß es wie Helium und Argon einatomig und chemisch inaktiv ist und bestimmte sein Atomgewicht zu 82,9. In den zuerst verdampfenden Anteilen der flüssigen Luft wurde kurze Zeit danach ein Gas entdeckt, dessen Spektrum aus zahlreichen roten, orangefarbenen und gelben Linien besteht und dessen Atomgewicht 20 beträgt; es erhielt den Namen Neon, das heißt das Neue. Einige Zeit später wurde aus dem kryptonhaltigen Luftrest noch ein Gas mit dem Atomgewicht 139 isoliert, das Xenon, das heißt das Fremde. Auch diese beiden Gase sind einatomig und chemisch nicht reaktionsfähig.

Die Überlegungen über die Stellung des Heliums und Argons im Periodensystem und die Anwendung des Gesetzes der Periodizität haben zur Entdeckung einer neuen Gruppe chemisch ähnlicher Elemente geführt, die man wegen ihrer chemischen Inaktivität die Gruppe der Edelgase genannt hat. Man hat den Elementen dieser Gruppe die Wertigkeit Null zugeschrieben. Sie bilden die Hauptgruppe der VIII. Gruppe. Vielfach werden die Edelgase, da Gruppennummer und Wertigkeit übereinstimmen, als selbständige nullte Gruppe vor die I. Gruppe gestellt. Das Periodensystem ist also durch die Auffindung der Edelgase erweitert und vervollkommen worden.

5. Die Verwendung der Edelgase. In der Tabelle 29 sind die physikalisch-chemischen Konstanten der Edelgase zusammengestellt. Dabei wurde aus Gründen der

Vollständigkeit auch das Radon erwähnt, das wir später in einem anderen Zusammenhang kennenlernen werden.

Tabelle 29
Die Edelgase

	Molekulargewicht (= Atomgewicht)	Vol.-% in der Luft	Siedepunkt (760 Torr)
Helium	4,003	0,00046	- 269° C
Neon	20,183	0,00161	- 246° C
Argon	39,944	0,9325	- 186° C
Krypton	83,7	0,000108	- 153° C
Xenon	131,3	0,000008	- 107° C
Radon	222	—	- 65° C

Helium ist in größeren Mengen in den Gasen einiger Erdölquellen enthalten und wird daraus abgetrennt. Die übrigen Edelgase werden durch mehrfache fraktionierte Verdampfung aus der verflüssigten Luft gewonnen.

Die Edelgase besitzen gerade wegen ihrer Reaktionsträgheit eine große technische Bedeutung in der Beleuchtungsindustrie; das Helium wird außerdem zur Füllung von Luftschiffen und Ballons verwendet. Kleine Mengen Helium werden als Füllgas für Gasthermometer verwendet. Neon sendet im angeregten Zustand ein intensiv orangefarbenes Licht aus; es wird deshalb zur Herstellung von Leuchtröhren vielfach verwendet. Die übrigen Edelgase — außer dem Radon — finden wegen ihrer äußerst geringen Wärmeleitfähigkeit technische Anwendung in der Glühlampenindustrie als Füllgas für die Metallfadlampen. Ein Füllgas setzt die in den Vakuumlampen sonst schnell fortschreitende Verdampfung des hocherhitzten Metallfadens herab; dadurch kann die Temperatur des Glühfadens und infolgedessen die Lichtausbeute gesteigert werden. Die Wirksamkeit eines Füllgases nimmt mit seinem Molekulargewicht zu. Daher bevorzugt man statt des zuerst verwendeten Stickstoffs (Molekulargewicht 28) das schwerere Argon (40), das gegenwärtig häufig durch die noch schwereren Gase Krypton (84) und Xenon (130) ersetzt wird.

§ 42. Darstellungsformen des Periodensystems; allgemeine Gesetzmäßigkeiten

1. Die Ordnungszahl. In den Tabellen 30 und 31 ist das Periodensystem mit allen gegenwärtig bekannten Elementen dargestellt. Werden die nach ansteigendem Atomgewicht geordneten Elemente durchnummeriert, so erhält jedes Element eine Atomnummer, die als Ordnungszahl bezeichnet wird. Die Ordnungszahl ist eine charakteristische Konstante für das betreffende Element. Der Wasserstoff hat die Ordnungszahl 1, das Helium 2 usw. Das Uran, das lange Zeit als das Element mit dem höchsten Atomgewicht galt, trägt die Ordnungszahl 92¹⁾.

¹⁾ In den Tabellen ist die Ordnungszahl am Fuß, das Atomgewicht am Kopf eines jeden Atomsymbols vermerkt.

Wir wissen, daß es außer den im Periodensystem gesetzmäßig angeordneten Elementen keine weiteren Grundstoffe gibt, das heißt, daß zwischen dem Element mit der Ordnungszahl 1 und dem mit der Ordnungszahl 92 nur 90 Elemente existieren.

2. Die langperiodige Darstellung. Man erhält Tabelle 30, die man die Langperiodenform des Systems nennt, indem man die Kurve der Atomvolumen [§ 39 (5)] so in Tabellenform überträgt, daß man jedesmal mit einem Alkalimetall eine neue Reihe beginnt. Die 1. Periode wird nur von den zwei Elementen Wasserstoff und Helium gebildet. Die nächsten beiden Perioden bestehen aus je 8 Elementen (*kurze Perioden*). Ihnen folgen die 4. und 5. Periode mit je 18 Elementen und die 6. Periode mit 32 Elementen (*lange Perioden*). Die Zeilenlänge der Tabelle ist durch die 4. und 5. Periode bestimmt, deren je 18 Elemente in 18 Feldern untergebracht sind. Die 8 Elemente der beiden kurzen Perioden sind nach chemischen Gesichtspunkten in die entsprechenden Felder darüber eingeordnet.

In der 6. Periode sind das Lanthan (Ordnungszahl 57) und die darauffolgenden 14 Elemente mit den Ordnungszahlen 58 bis 71, die *Lanthaniden*¹⁾, zusammen in einem Feld der III. Gruppe vereinigt worden. Durch diese Anordnung werden sowohl der chemisch gleichartige Charakter dieser fünfzehn Elemente als auch die Tatsache zum Ausdruck gebracht, daß sie mit den in der gleichen Gruppe darüberstehenden Elementen Yttrium (Y) und Scandium (Sc) verwandt sind.

In der 7. Periode sind das Actinium und die darauffolgenden Elemente, die man die *Actiniden* nennt, in einem Feld der III. Gruppe unter den Lanthaniden vereinigt. Die Actiniden bilden wie die Lanthaniden eine Gruppe chemisch ähnlicher Elemente. Die bisher bekannten Actiniden sind einzeln unterhalb der Tafel verzeichnet. Die Elemente Thorium, Protaktinium und Uran sind bereits lange bekannt. Die auf das Uran folgenden Elemente werden *Transurane* genannt; sie sind erst in den letzten Jahren aus dem Uran auf dem Wege künstlicher Elementumwandlung dargestellt worden. Bis auf das Plutonium, das in sehr geringer Menge in der Uranpechblende nachgewiesen wurde, sind natürliche Vorkommen der Transurane bisher nicht bekannt.

Auch die künstlich hergestellten Elemente mit den Ordnungszahlen 43 (Technetium, Tc), 61 (Promethium, Pm), 85 (Astatium, At) sind bis jetzt noch nicht in natürlich vorkommenden Stoffen gefunden worden.

3. Die kurzperiodige Darstellung. In Tabelle 31, die als die Kurzperiodenform des Systems bezeichnet wird, ist die Zeilenlänge durch die 8 Felder der kurzen Perioden festgelegt²⁾. Die Elemente der langen Perioden werden auf je zwei Zeilen verteilt; dabei sind in der ersten Zeile jedesmal drei Elemente am rechten Ende in einem Feld vereinigt (Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt). Die Lanthaniden und die Actiniden sind in der gleichen Weise untergebracht wie in der

¹⁾ Bei den Lanthaniden, die auch als *seltene Erdmetalle* oder als *seltene Erden* bezeichnet werden, handelt es sich um Elemente, die erst in neuerer Zeit vollständig erkannt worden sind, da sie wegen ihrer großen chemischen Ähnlichkeit nur schwer voneinander zu unterscheiden und zu trennen sind.

²⁾ Auf die Bedeutung der Farben werden wir in Abschnitt 5 eingehen.

langperiodigen Darstellung. Infolge der Anordnung der langen Perioden in je zwei Zeilen wird jede der acht Gruppen des Systems in eine Hauptgruppe und eine Nebengruppe unterteilt. Zwischen den Elementen der Nebengruppen bestehen im allgemeinen nur wenig Beziehungen. In der langperiodigen Darstellung tritt der Zusammenhang zwischen Haupt- und Nebengruppe zurück, da für jede Hauptgruppe und jede Nebengruppe eine besondere Spalte eingerichtet ist. Die Kurzperiodenform des Systems, die der von Mendelejew aufgestellten Tabelle [§ 39; Tab. 26] entspricht, wird häufiger verwendet, da für die Elemente der Hauptgruppen die Beziehungen zwischen der Wertigkeit und der Gruppennummer besser ersichtlich sind [vgl. Tabelle 27].

4. Metall- und Nichtmetallcharakter. Jede Periode beginnt mit einem typisch metallischen Element (Alkalimetall) und endet mit einem typisch nichtmetallischen Element (Halogen). Die Metalle sind physikalisch gekennzeichnet durch den Metallglanz, durch die elektrische Leitfähigkeit und durch gutes Wärmeleitvermögen. Chemisch sind die Metalle dadurch charakterisiert, daß ihre Oxyde beziehungsweise Hydroxyde basisch reagieren und mit Säuren Salze bilden. Die Nichtmetalle sind im allgemeinen Nichtleiter des elektrischen Stromes; von ihren Oxyden leiten sich Säuren ab.

Wir haben aber auch Beispiele dafür kennengelernt, daß es Elemente gibt, die gleichzeitig metallische und nichtmetallische Eigenschaften zeigen und so Übergänge zwischen den typischen Metallen und den typischen Nichtmetallen darstellen. So verhält sich das Antimon in physikalischer Hinsicht wie ein Metall. Das Antimon-3-oxyd (Sb_2O_3) besitzt aber sowohl die Eigenschaften eines Metalloxyds als auch die eines Nichtmetalloxyds. Gegenüber Säuren verhält es sich wie ein Metalloxyd, indem es sich mit ihnen zu Antimon-3-salzen verbindet. Antimon-3-oxyd wird aber auch von starken Basen (z. B. Natronlauge) aufgelöst, wobei Salze der antimonigen Säure entstehen (Antimonite) [§ 20]. Man nennt Stoffe, die wie das Antimon-3-oxyd sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze bilden, amphoter, das heißt „zu beiden Seiten gehörig“.

Außer den typischen Metallen und den typischen Nichtmetallen gibt es zahlreiche Elemente, bei denen man nur von einem mehr oder weniger stark ausgeprägten metallischen oder nichtmetallischen Charakter sprechen kann. In den Hauptgruppen des Periodensystems sind alle drei Arten von Elementen vertreten. Die Nebengruppen dagegen enthalten keine ausgesprochenen Nichtmetalle, sondern ausschließlich Metalle, deren Oxyde entweder nur basisch oder amphoter reagieren.

5. Die Verteilung der Metalle und Nichtmetalle im Periodensystem. In Tabelle 31 ist das Periodensystem der Elemente in kurzperiodiger Schreibweise dargestellt. Die Felder der Hauptgruppenelemente sind in ihrer ganzen Fläche farbig angelegt, und zwar blau bei den basenbildenden Metallen und rot bei den säurebildenden Nichtmetallen. Die Elemente, deren Oxyde amphoter sind, wurden durch beide Farben gekennzeichnet. Die Felder der Nebengruppenelemente sind entsprechend schachbrettartig mit blauen beziehungsweise blauen und roten Quadraten überzogen. Der Wasserstoff und die Edelgase sind nicht farbig gezeichnet. Aus dieser Darstellung ist die Verteilung der Metalle, Nichtmetalle und amphoteren Elemente über das gesamte System sowie die Abstufung im chemischen Charakter innerhalb der Perioden und Gruppen zu ersehen.

Der Metallcharakter der Elemente und die basischen Eigenschaften der Oxyde treten am stärksten bei den Alkalimetallen (I. Hauptgruppe) hervor (blaue Felder). Die ausgeprägt nichtmetallischen und säurebildenden Elemente befinden sich auf der rechten Seite des Systems (VII. Hauptgruppe Halogene, rote Felder). Innerhalb jeder Periode nimmt der Metallcharakter und die basische Natur der Hydroxyde der Hauptgruppenelemente von links nach rechts ab; der nichtmetallische Charakter der Elemente und die sauren Eigenschaften ihrer Hydroxyde (Sauerstoffsäuren), die sich von der höchsten Wertigkeitsstufe herleiten, nehmen im gleichen Sinne zu.

Beispiel: In der 2. Periode ist das Natriumhydroxyd (NaOH) stärker basisch als das Magnesiumhydroxyd (Mg(OH)_2) und dieses ist stärker basisch als das bereits amphotere Aluminiumhydroxyd (Al(OH)_3).

Die Phosphorsäure (H_3PO_4 ; Anhydrid P_2O_5) ist stärker sauer als die Kieselsäure (H_2SiO_4 ; Anhydrid SiO_2), aber schwächer als die Schwefelsäure (H_2SO_4 ; Anhydrid SO_3); die stärkste Säure in dieser Periode ist die Überchlorsäure (HClO_4 ; Anhydrid Cl_2O_7).

Allgemein gilt:

In jeder Periode nehmen der Metallcharakter und die basenbildenden Eigenschaften der Elemente der Hauptgruppen von links nach rechts, das heißt mit wachsender Gruppennummer ab. Die nichtmetallischen und säurebildenden Eigenschaften nehmen in der gleichen Richtung zu.

Innerhalb einer jeden Hauptgruppe wird der Metallcharakter mit steigendem Atomgewicht (von oben nach unten) stärker ausgeprägt, der nichtmetallische Charakter nimmt im gleichen Sinne ab (vgl. die Gruppeneigenschaften der Stickstoffgruppe und der Schwefelgruppe, Tabellen 13, 17). Die basische Natur der Hydroxyde nimmt innerhalb jeder Hauptgruppe von oben nach unten zu; dagegen nimmt der Säurecharakter der Hydroxyde, die sich von der höchsten Wertigkeitsstufe des betreffenden Elements herleiten, von oben nach unten ab.

Beispiel: I. Hauptgruppe: Die Alkalihydroxyde sind sämtlich starke Basen; innerhalb der Gruppe steigt der Basencharakter vom Lithiumhydroxyd (LiOH) zum Caesiumhydroxyd (CsOH) an, das die stärkste natürlich vorkommende Base bildet.

II. Hauptgruppe: Die Erdalkalihydroxyde reagieren ebenfalls basisch. Das Hydroxyd des obersten Elements Beryllium ist amphoter. Die folgenden Elemente bilden nur basische Hydroxyde; dabei nimmt die Stärke der Basen vom Magnesiumhydroxyd (Mg(OH)_2) zum Bariumhydroxyd (Ba(OH)_2) zu.

V. Hauptgruppe: Der Säurecharakter nimmt von der sehr starken Salpetersäure (HNO_3) über die mittelstarke Phosphorsäure (H_3PO_4) und die schwache Arsensäure (H_3AsO_4) zu der Antimonsäure, die bereits amphoter ist, ab.

In jeder Hauptgruppe nimmt der Metallcharakter der Elemente und die basische Natur ihrer Hydroxyde von oben nach unten (d. h. mit steigendem Atomgewicht) zu. Die nichtmetallischen Eigenschaften und der Säurecharakter der Hydroxyde, die sich von der höchsten Wertigkeitsstufe ableiten, nehmen im gleichen Sinne ab.

Das stärkste basenbildende Metall steht demnach in der linken unteren Ecke des Systems (Francium); das typischste Nichtmetall steht rechts oben (Fluor). Die Metalle der Hauptgruppen (blaue Felder) verteilen sich von der linken unteren Ecke aus strahlenförmig nach dem Innern des Systems. Die rein nichtmetallischen Elemente (rote Felder) sind vorwiegend im rechten oberen Teil des

Systems angesammelt. Die Grenze zwischen den Metallen und Nichtmetallen verläuft etwa über die Elemente Bor—Silicium—Arsen—Tellur (Halbmetalle).

6. Abweichungen vom Ordnungsprinzip. Das dem Periodensystem zugrunde liegende Ordnungsprinzip, das Atomgewicht, mußte an einigen Stellen verlassen werden, da sonst die Hauptgruppen auseinandergerissen und die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten gestört worden wären. Argon (Ordnungszahl 18), Kobalt (27) und Tellur (52) haben höhere Atomgewichte als die im System hinter ihnen stehenden Elemente Kalium (Ordnungszahl 19), Nickel (28) beziehungsweise Jod (53). Diese Abweichungen, die auch Mendelejew zum Teil bekannt waren, sind durch die Ergebnisse der modernen Atomforschung geklärt worden.

7. Zusammenfassung. Das erste Ergebnis der umfassenden Untersuchungen von Mendelejew war die Erkenntnis, daß sich die Eigenschaften der Elemente bei der Anordnung nach steigenden Atomgewichten periodisch wiederholen. Die große Bedeutung dieses Gesetzes der Periodizität lag zunächst darin, daß es die Möglichkeit bot, die Vielzahl der verschiedenartigen chemischen Elemente zu einem System zusammenzufassen [§ 39].

Aus der gesetzmäßigen Anordnung der Elemente im Periodensystem zog Mendelejew wichtige Schlüsse. Der geniale Forscher machte kühne Voraussagen über die Eigenschaften einiger damals noch nicht bekannter Elemente; diese Voraussagen wurden später durch das Experiment bestätigt [§ 40].

Die periodische Anordnung der Elemente bildet eine der wichtigsten allgemeinen Grundlagen der Chemie. Durch das Periodensystem wurden nicht nur Einzelergebnisse chemischer Untersuchungen gesetzmäßig zusammengefaßt, sondern es ergaben sich zugleich Ansätze für neue wissenschaftliche Probleme. Für die Entwicklung der Naturwissenschaft, insbesondere für die Erforschung des Atombaus, hat das Periodensystem der Elemente entscheidende Bedeutung. In seinem grundlegenden philosophischen Werk „Dialektik der Natur“ nennt Friedrich Engels die Entdeckung des Periodischen Gesetzes und die Anwendungen auf das System der Elemente eine wissenschaftliche Tat, „die sich der Leverriers in der Berechnung der Bahn des noch unbekanntem Planeten Neptun kühn an die Seite stellen darf“.

Tabelle 30
Das Periodensystem der Elemente
(Langperiodenform)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	Hauptgruppe		Nebengruppe		Hauptgruppe		VIII.	
1. Periode	1,008 H							4,003 He
2. Periode	6,940 Li	9,013 Be						20,183 Ne
3. Periode	22,997 Na	24,32 Mg						39,944 Ar
4. Periode	39,096 K	40,08 Ca	45,10 Sc	47,90 Ti	50,95 V	52,01 Cr	54,93 Mn	58,94 Fe
5. Periode	85,48 Rb	87,63 Sr	88,92 Y	91,22 Zr	92,91 Nb	95,95 Mo	101,7 Tc	102,91 Ru
6. Periode	132,91 Cs	137,36 Ba	138,92 La	178,60 Hf	180,86 Ta	183,92 W	186,31 Re	192,22 Os
7. Periode	223 Fr	226,05 Ra	58-71 Lan- than- acti- niden	227 Ac	227 Th	227 Pa	227 U	227 Np

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
	Hauptgruppe		Nebengruppe		Hauptgruppe		VIII.	
Lanthaniden:	140,13 La	140,92 Ce	144,27 Pr	147 Nd	150,43 Sm	152,0 Eu	156,9 Gd	159,2 Tb
Actiniden:	232,12 Th	238,07 Pa	237 U	239 Np	241 Pu	242 Am	243 Cm	244 Bk

→ Transurane

Sachwörterverzeichnis

- Abbrand 139
Abraumsalze 183, 184
Absorber-Anlage 146
Absorptionstürme 100
Actiniden 213
Actinium 213
Aktiv-Kohle-Verfahren 155
Alkacid-Verfahren 155
Alkalimetalle 180–211
— -chloride 197
— -elemente 186
—, Gruppeneigenschaften 210, 211
—, Herstellung und Verwendung 185–191
— -hydroxyde 194, 198, 211
— -laugen 211
— -oxyde 191, 192, 198
— -peroxyde 198
— -salze 198–200
Aluminium 218
Aluminiumgewinnung, industrielle 34
Ammoniak 83–96, 201, 202
—, Bildungswärme 89
—, chemische Eigenschaften 83
—, Erzeugung 96
— -gleichgewicht 89–92
—, physikalische Eigenschaften 83
— -synthese 92–95, 174
— -syntheseanlage 95
— -syntheseföfen 95, 96
— -verbrennung 99
— -verbrennungsofen 100
— -wasser 83, 96
—, Zersetzung und Bildung 88
Ammoniumbase 84, 86
— -carbonat 87
— -chlorid 200
— -hydrogencarbonat 87, 200, 201
— -hydroxyd 84
— -ionen 84
— -nitrat 78, 102
— -nitrit 87
— -salze 84, 86
— -sulfat 102, 103, 202
amphoter 224
analytische Fällungsreaktion 179
Anhydrit 102, 140, 141, 183
Anion 64, 65, 175, 176
Antimon 115–117
— -3-bromid 22
— -3-chlorid 21
— -pentasulfid 115
— -pentoxyd 115
— -trioxyd 115, 116
— -trisulfid 115
— -wasserstoff 115
Antimonate 115
antimonige Säure 115
Antimonite 115
Antimonsäure 115, 116
Apatit 105, 112
Aquamarin 185
Argon 220–222
Arrhenius, Svante 65
Arsen 114–117
— -blüte 114
—, Eigenschaften 114
— -kies 114
— -pentasulfid 115
— -pentoxyd 115
— -spiegel 115
— -trichlorid 114
— -trioxyd 114–116, 143
— -trisulfid 115
—, Vorkommen 114
— -wasserstoff 115
Arsenate 115
Arsenide 114
arsenige Säure 114
Arsenik 114
Arsenite 114
Arsensäure 115
Arsin 115
Assoziation 33
Atomgewicht 213, 222
Atommasse 213
Atomvolumen der Elemente 217, 218
Ätzkali s. Kaliumhydroxyd
Ätzkalk 96

- Ätznatron 187, 193, 194, 197, 198
 Ausströmerelektroden 144
 Avogadro, Satz von 125

Barium 180, 185, 190, 191, 193, 208
 — -carbonat 132, 199
 — -chlorid 199
 — -dampf 209
 — -hydroxyd 193, 198
 — -nitrat 199
 — -peroxyd 192
 — -sulfat 120, 132, 179, 199, 200
 Barytwasser 193
 Basen 67
 Bauxit 155
 Beckmann-Thermometer 61, 62
 Beryll 185
 Beryllium 180, 185, 190, 191, 218
 — -sulfat 200
 Berzelius 157
 Blankätzen 33, 34
 Bleichflüssigkeiten 26
 Bleichlaugen 26
 Bleichmittel 27, 31
 Bleiglanz 119, 137
 Bleikammerverfahren 137, 146–149
 Bleioxyd 157
 Bleipapier 151
 Blenden 119
 Brom 5, 8–10, 12, 13, 17, 19, 22, 23, 36, 37, 134
 —, chemische Eigenschaften 10
 —, Darstellung 8
 —, physikalische Eigenschaften 10
 —, Vorkommen und Verteilung 5
 — -wasser 10
 Bromate 31
 Bromide 5, 7, 12, 17, 19, 22, 23
 Bromsäure 31
 Bromwasserstoff 7–9, 15–17, 36, 37, 134
 —, Bildungswärme 19
 Bromwasserstoffsäure 8, 15–17, 19, 36
 Bunsen 210

 calcinieren 202
Calcium 180, 181, 190, 193, 208–210
 — -carbid 188
 — -carbonat 103, 183, 192, 199, 200, 202, 204, 206
 — -chlorid 188, 199
 — -dihydrogenphosphat 112
 —, Flammenfärbung 210, 211
 — -fluorid 33

Calciumhydrogencarbonat 183, 204, 206
 — -hydrogenphosphat 112
 — -hydroxyd 192, 193, 198, 206, 207
 —, metallisches 192
 — -nitrat 71, 199
 — -oxyd 192
 — -permutit 207
 — -phosphat 105
 — -salze 204
 — -seife 205
 — -sulfat 102, 103, 120, 132, 136, 140, 141, 183, 199, 206
 —, Vorkommen 181
 Carbidverfahren 188
 Carbonate 135
 Carbonathärte 206, 207
 Carnallit 183, 189, 190
 — -schmelze 189, 190
 Cer 219
 — -eisen 89
 Chalkogene 159, 160
 chemisches Gleichgewicht 25, 26, 66, 88–92, 171
 Chilesalpeter 71, 102
 Chlor 5–7, 10, 12, 13, 19–22, 36, 37, 198
 — -bleiche 26
 —, chemische Eigenschaften 10
 —, Darstellung durch Oxydation von Chlorwasserstoff 6
 —, Einwirkung auf Metalle 20
 — -kalk 26, 27
 — -knallgas 13, 14
 —, physikalische Eigenschaften 10
 — -sauerstoffsäuren 30
 — -säure 28–30
 — -verbindungen 5
 —, Vorkommen und Verteilung 5
 — -wasser 10, 24
 Chloralkali-Elektrolyse 194
 Chlorate 28–30, 135
 Chloride 6, 7, 15, 19–21, 23, 30, 135
 Chlorige Säure 30
 Chlorophyll 97
 Chlorwasserstoff 5–7, 13, 14, 36, 37
 —, Bildungswärme 19
 —, Darstellung 5
 —, Darstellung aus Chloriden 14
 — -säure 5, 14, 15, 19, 36
 — -synthese und Bildungswärme 13
 Claus-Kontaktoven 157
 Claus-Verfahren 155, 156
 Cleveit 220
 Cölestin 185

- Desinfektionsmittel 26
 Diammoniumphosphat 113
 Diaphragma 188-194, 197
 Diaphragmaverfahren 81, 194, 195
 Dinatriumhydrogenphosphat 112
 Disproportionierung 29, 30
 Dissoziation 33, 64
 Dissoziationsgleichungen 66
 Dissoziationsgrad 65, 66, 175, 176
 Dissoziationskonstante 176, 177
 Distickstoffoxyd 32, 87, 149
 Distickstoffpentoxyd 76, 82
 Distickstofftrioxyd 81, 82
 Döbereiner, Johann Wolfgang 212
 Doppelsuperphosphat 112
 Downs-Zelle 188
 Drehrohfen 101, 138, 140
 Düngemittel 97-104
 Düngemittelproduktion 104, 105
 dynamisches Gleichgewicht 170
- Edelgase 72, 220-222
 —, Einordnung im Periodensystem 121
 —, Entdeckung 220, 221
 —, Verwendung 221, 222
 eingeeigte Lösungen 84
 Eisen-3-chlorid 20, 21
 Eisen-3-hydroxyd 154
 Eisen-3-oxyd 139, 143
 Eisenkies 119
 Eisen-2-bromid 22
 Eisen-2-jodid 23
 Eka-Silicium 219
 elektrische Elementarladung 67
 Elektrodenmaterial 44
 Elektrolyse 38-50
 — wäßriger Lösungen von Basen 48, 49
 — von Salzen 44-46
 — von Säuren 41-44
 Elektrolyte 40, 63, 67
 elektrolytische Dissoziation 64, 86, 175
 bis 179, 187
 —, Anwendung des Massenwirkungsgesetzes 176, 177
 —, Beeinflussung 177-179
 Elektrolytlösung 175-179
 Elektronenabgasreinigung 144
 Elektronen 67, 68
 Elektronmetall 180
 Elementgruppe 35
 Entstaubungsanlagen 144
 Erdalkalimetalle 180-211
 —, Elemente 180
- Erdalkalimetalle, Gruppeneigenschaften 211
 —, Herstellung und Verwendung 185-191
 — -hydroxyde 193, 194, 198
 — -oxyde 191, 192, 198
 — -peroxyde 198
 — -salze 198-200
 Erdrinde 5
 Erzbildner 160
- Fällungsmittel 179
 Fällungsprodukt 179
 Fällungsreaktion 179
 Faraday, Michael 55
 Faradaysche Gesetze 50, 53, 55
 Faradaysche Zahl 55
 Fluor 31, 32, 34-37
 —, chemische Eigenschaften 32
 —, physikalische Eigenschaften 32
 —, Vorkommen und Gewinnung 34
 — -wasserstoff 32, 33, 36, 37
 — -wasserstoffsäure 32, 36
 Fluoride 33, 34
 Flußmittel 31
 Flußsäure 32, 34
 Flußspat 31-34
 Francium 66, 180
 Frasch-Verfahren 123, 124
- Gallium 120
 Gaswaschanlage 143
 Gaswasser 96
 Gay-Lussac-Turm 148
 Gefrierpunktniedrigung 55-63
 — bei wäßrigen Lösungen von Elektrolyten 61-63
 — einmolarer Elektrolytlösungen 62, 63
 — von Harnstofflösungen 58, 59
 — von Traubenzuckerlösungen 59
 Gegenstromprinzip 139, 149
 Generatorgas 72, 92, 93
 Germanium 219, 220
 gesättigte Lösung 177-179
 Gesetz der Periodizität 214-216
 Gesetz von Raoult 60, 63
 Gips 102, 140, 141, 183
 Gips-Ammoniumsulfat-Verfahren 104
 Gipsmühle 102
 Glanze 119
 Glasätzung 33
 Gleichgewichtskonstante 171
 Gleichgewichtsreaktion 172

- Gleichgewicht zwischen Schwefeldioxyd
 und -trioxyd 130
 Gleichgewichtszustand 171
 Glover-Säure 149
 Glover-Turm 148
 Glühphosphat 113
 Grammolekül 161
 Grauspießglanz 115
 Guldberg 171
 Guttapercha 33
- Haber-Bosch-Verfahren** 93, 96, 174
Hakaphos 113
Halogene 24, 34, 35
 —, chemische Eigenschaften 36
 —, physikalische Eigenschaften 36
Halogenide 24
Helium 220–222
 heterogene Systeme 168, 169
Hofmannscher Elektrolyseapparat 41
 homogene Systeme 162, 176
Hydrosulfate 132, 135
Hydrosulfide 154
Hydrosulfite 126
Hydroniumionen 64, 66
Hydroxylionen 66
Hypobromite 31
Hypochlorite 26, 27
Hypoiodite 31
- Imprägnierungsmittel** 34
Indium 219
 innerer Wärmeaustausch 145
Ionen 64, 65, 67–70
Ioneneigenschaften 68
Ionengleichgewicht 177
Ionengleichungen 69, 70
Ionenreaktionen 70
Ionentheorie 66–68, 202, 203
Ionenwanderung 68, 69
- Jod** 5, 8, 9, 11–13, 19, 22, 23, 36, 37, 134
 —, chemische Eigenschaften 11
 —, Darstellung 9
 —, physikalische Eigenschaften 11
 —, Vorkommen und Verteilung 5
Jodate 31
Jodide 5, 8, 9, 12, 18, 19, 23
Jodtinktur 11
Jodwasser 11
Jodwasserstoff 9, 17, 18, 36, 37, 134
 —, Bildungswärme 19
 — -säure 17–19, 36
- Kaliammonsalpeter** 102
Kalilauge 193
Kalirohsalze 184
Kalisalpeter 71, 102
Kalium 180–185, 188, 189, 191–193, 198,
 208–210
 — -carbonat 181, 199, 203, 204
 — -chlorat 28
 — -chlorid 184, 199
 —, Flammenfärbung 208, 209
 — -fluorid 188
 —, Gewinnung und Verwendung 188, 189,
 — -hydrogencarbonat 203
 — -hydrogensulfat 75
 — -hydroxyd 191–193, 196
 — -jodidlösung 164
 —, metallisches 188, 192
 — -nitrat 199
 — -nitrit 80
 — -perchlorat 29, 198
 — -salze 173, 184
 — -sulfat 75, 136, 184, 199
 —, Vorkommen 181
Kalk 202
Kalkammonsalpeter 102
Kalkmilch 96
Kalksalpeter 102
Kalkseife 205
Kalk-Soda-Verfahren 207
Kältemischung 58
Kammersäure 148, 149
Katalysatoren 93, 143, 168
Kation 64, 65, 175–177
Kaustifizieren der Soda 193, 194, 203
Kesselstein 204
Kiese 119, 137, 138
Kieserit 141, 142, 183
Kiesröstöfen 139
Klinker 113
Kochsalz 5, 184, 200, 203
 —, Gewinnung und Verwendung 184
 — -lösung, gesättigt 178
Kohlendioxyd 157, 200, 201
Kohlenstoffdisulfid 157
Königswasser 79
Kontaktöfen 94, 144, 145
Kontaktverfahren 137, 142–146, 172, 173
Konversionssalpeter 102
Konvertierung 93, 94
Konzentration einer Elektrolytlösung
 175, 176
Kreiselwippen 185
Kryolith 34

- Krypton 221, 222
 Kühlanlagen für Schwefelsäure 144, 146
 Kupfer 150
 Kupferkies 119, 137
 Kupfer-1-oxyd 157
 Kupfernitrat 175
 Kupfer-2-chlorid 20, 21, 175-178
 Kupfer-2-oxyd 157
- Lachgas 87
 Lanthan 223
 Lanthaniden 223
 Leitfähigkeit von destilliertem Wasser 39
 — von Flüssigkeiten 38-41
 — wäßriger Lösungen 39
 — wäßriger Salzlösungen 40
 Lettermetall 115
 Liebig, Justus von 97, 112, 183
 Linienspektrum 209
 Lithium 180, 185, 189, 193, 198, 208, 218
 Lösungsmittel 34
 Lötstein 87
 Luftgas 72
 Luftnatronsalpeter 101
 Luftstickstoff 72
- Magnesiasteine 192
 Magnesit 190
 Magnesium 180, 181, 183, 189, 190, 192, 193
 — -carbonat 192, 199, 204
 — -chlorid 189, 199
 —, Gewinnung und industrielle Verwendung 189, 190
 — -hydrogencarbonat 204, 206
 — -hydroxyd 193
 — -jodid 23
 —, metallisches 180
 — -nitrat 199
 — -nitrid 74
 — -oxyd 142, 190, 192
 — -phosphat 113
 — -salze 183, 204
 — -seife 205
 — -sulfat 120, 136, 141, 142, 192, 199, 200, 206, 207
 —, Vorkommen 181
 Magnetit 105
 Mangansulfat 7
 Massenwirkungsgesetz 170-171
 —, Ableitung 170, 171
 —, Anwendung 172-174, 176-179
- Massenwirkungsgesetz, Formulierung 171
 Mattätzen 33, 34
 Mauersalpeter 71
 Maximow 113
 Meerwasser 5
 Mehretagenofen 138, 139
 Mendelejew, Dimitri Iwanowitsch 212
 bis 216, 218, 219
 Metallionen 66
 Metaphosphorsäure 110
 Meyer, Lothar 212, 217, 218
 Michantjew 113
 Mineraldüngemittel 111
 Minette 105
 Mischdünger 113
 Mischgas 92
 Mischsalz 26
 Mischsäure 101
 Mittasch, A. 96
 Moissan, Henri 32
 Mol 161, 162
 molare Gefrierpunktserniedrigung 60
 Molekulargewichtsbestimmung 60, 61
 Müller-Kühne-Verfahren 140, 141
- Nährstoffbedarf der Pflanzen 97, 98
 Natrium 180-185, 187, 188, 191-194, 198
 — -amalgam 195, 196
 — -amid 188
 — -carbonat 181, 193, 199, 200
 — -chlorat 194
 — -chlorid 181, 183, 187, 188, 195, 199-202
 — -cyanid 188
 — -dihydrogenphosphat 112
 —, Flammenfärbung 208
 —, Gewinnung und industrielle Verwendung 187, 188
 — -hydrogencarbonat 198, 200-203
 — -hydrogensulfat 5, 7
 — -hydroxyd 185-187, 191, 193, 194
 — -hypochlorit 194
 —, metallisches 187, 188
 — -nitrat 101, 199
 — -permutit 207
 — -peroxyd 188, 191, 192
 — -phosphat, tertiäres 207
 — -sulfat 120, 199
 —, Vorkommen 181
 Natronlauge 193-198
 Natronsalpeter 71, 162
 Neon 221, 222
 Neutralisation 43-44

- Nichtelektrolyte 40, 63
 Niedervoltlampe 38
 Nitrate 75, 79–81, 135
 Nitride 74
 Nitriersäure 101
 Nitrite 80–81
 Nitrophoska-Volldünger 113
 Nitrophosphate 112
 nitrose Gase 77–78, 148, 149
 nitrose Säure 148, 149
 Norgespätpeter 102
- Orthophosphorsäure** 110–111
 Oxydationsbleiche 26
 Oxydationsmittel 31
 Oxyde 157, 159
- passiviert** 79
 Perchlorate 30
 Periodensystem der Elemente 212–226
 —, Abweichungen vom Anordnungsprinzip 226
 —, Anordnungsprinzip 224–226
 —, chemischer Charakter der Elemente 218
 —, Gruppennummer 216
 —, Hauptgruppen 214
 Periodensystem, Korrektur von Atomgewichten 218, 219
 —, kurzperiodige Darstellung 223, 224
 —, langperiodige Darstellung 223
 —, Nebengruppen 102, 216
 —, Ordnungszahl der Elemente 222, 223
 —, Stellung eines Elementes 218
 —, Systematik der Elemente 212–224
 —, System von Mendelejew 213, 214
 —, Voraussage und Entdeckung neuer Elemente 219, 220
 —, Wertigkeit 216
 Perjodate 31
 Permutitverfahren 207, 208
 Phosphide 109
 Phosphin 109, 116
 Phosphor 105–108, 116 bis 117
 —, citratlösliche Form 113
 —, Darstellung und Verwendung 108
 —, Düngemittel 112–113
 —, Eigenschaften 105
 — -mineralien 105
 — -pentoxid 109–110
 —, roter 106–108, 110
 —, schwarzer 116
 — -trioxid 111, 116
- Phosphor, Vorkommen 105
 — -wasserstoff 109
 —, weißer 105–108, 110
 phosphorige Säure 111
 Phosphorit 105
 Phosphorsäure 105, 109–111
 —, industrielle Gewinnung 111
 —, Naßverfahren 111
 —, Salze 112
 —, Trockenverfahren 111
 photochemische Reaktion 14
 — Zersetzung 24
 Platinasbest 153
 Pottasche s. Kaliumcarbonat
 Polyhalit 183
 Prinzip des kleinsten Zwanges 91, 92, 142
 Prinzip von Le Chatelier 174
 prozentuale Konzentration 166
 Pyrit 119, 137
 Pyritrösten 137
- Quecksilberverfahren** 195–197
- Radium 180
 Radon 222
 Raleigh, Lord 220
 Ramsay, William 220, 221
 Raoult 60
 Reaktionsgeschwindigkeit 161, 170
 —, Abhängigkeit von der Konzentration 162–168, 170
 —, Beeinflussung durch Katalysatoren 161, 170
 —, Beeinflussung durch Temperatur 162, 163, 167, 168, 170
 —, Maß 161, 162
 Reaktionszeit 165–168
 Reduktionsbleiche 127
 Rieselkühler 146
 Rieseltürme 101
 Rohphosphat 111
 Rohsalz 182
 Rollochbohrmaschine 181
 Rollochstrecke 183
 Rosesches Metall 116
 Röstgase 140, 144
 Röstgut 139
 Röstofen 138
 Rubidium 180, 210
 Rückflußkühler 56
- Salmiak 73, 85, 87
 Salmiakgeist 83

- Salpetersäure 74–79, 98–101, 116, 146
 — aus Ammoniak 98–99
 —, chemische Eigenschaften 76
 —, Darstellung aus Salpeter 74
 —, konzentrierte 76, 78–79
 —, mittelstarke 77–79
 —, oxydierende Wirkung 76, 79
 —, physikalische Eigenschaften 75
 —, rote, rauchende 75
 —, stark verdünnte 76, 77, 79
 —, Verwendung 101
 —, wasserfreie 76
 Salze 67
 Salzhorst 184
 Salzlager 5, 181, 185
 Salzsäure 5, 14, 15, 19
 Sammelelektroden 144
 Sauerstoff 158
 Säuren 66–67
 Säurerestionen 66
 Scandium 220
 Scheidewasser 79
 Scherbenkobalt 114
 Schmelzflußelektrolyse 185–187, 189–191
 Schmiermittel 34
 Schrapperranlage 182, 183
 Schwefel 119–124, 127, 128, 150, 154–159
 —, allotrope Modifikationen 120, 121
 —, α 120, 122
 —, β 121, 122
 —, λ 122, 123
 —, μ 122, 123
 — -blume (-blüte) 123, 124
 — -dampf 122
 —, elementarer 119, 127, 128, 150
 —, industrielle Gewinnung 123, 124, 128, 154–156
 —, industrielle Verwendung 124, 154
 — -kalk 124
 — -kies 119, 138
 —, kristalliner 123
 — -leber 124
 —, monokliner 121, 122, 159
 —, physikalische Eigenschaften 120, 121
 —, plastischer 122
 —, rhombischer 120–122, 159
 —, Roh- 123, 124
 —, Stangen- 124
 —, Vorkommen 119
 Schwefeldioxyd 124–130, 135, 138–149, 153, 154, 157
 —, Darstellung 141, 142
 —, Gewinnung 137–142
 Schwefeldioxyd, Luft-Gemisch 143, 144
 — -oxydation 128–130, 137–145
 — -reduktion 127, 128
 — -trioxyd-Gleichgewicht 130, 142, 143, 172
 Schwefelgruppe 160
 Schwefelkohlenstoff 157
 schweflige Säure 126, 127, 128, 159
 —, Salze 126, 127
 Schwefelsäure 128, 130–149, 158, 159
 —, Darstellung 147
 —, Gewinnung 136, 137, 142–149
 —, Gloversäure 148, 149
 —, hygroskopisches Verhalten 130, 132
 —, Kammersäure 148, 149
 —, konzentrierte 130–133, 158
 —, Oxydationswirkung 133–135
 —, physikalische Eigenschaften 130–132
 —, Pyro- 145
 —, rauchende 131
 —, rohe 132
 —, Salze 130, 131, 133
 —, verdünnte 130, 131, 133
 —, Verwendung 136, 149
 —, wasserfreie 130, 131
 Schwefeltrioxyd 129–131, 137, 142, 144, 145
 —, asbestartige Form 130
 —, Darstellung 129
 —, eisartige Form 130
 — -oxydation 145
 Schwefelwasserstoff 124, 134, 150–157, 159
 —, chemische Eigenschaften 150–153
 —, Darstellung 151, 152
 —, industrielle Bedeutung 154
 —, katalytische Oxydation 155, 156
 —, physikalische Eigenschaften 153
 —, Salze 154
 Schwerspat 185
 Selen 152–155
 — -dioxyd 157, 158
 —, elementares 157, 158
 —, metallisches 158, 159
 — -photozelle 158
 — -säure 158, 159
 — -wasserstoff 158
 Selenate 158
 Selenide 158, 159
 selenige Säure 158, 159
 Siedepunkterhöhung 55–57, 59–61
 — bei wäßrigen Lösungen von Elektrolyten 61–63

- Siedepunktserhöhung einmolarer Elektrolytlösungen 62-63
 — von Harnstofflösungen 57, 59
 — von Traubenzuckerlösungen 59
 Siedesteinchen 56
 Silber 150
 Silberbromid 19-20
 — -chlorid 19-20
 — -jodid 19-20, 23
 — -metaphosphat 110
 — -nitratlösung 20
 — -phosphat 110
 — -salze 19-20
 Silicate 181, 184
 Siliciumtetrafluorid 34
 Sintermagnesia 192
 Smaragd 185
 Soda 193, 194, 200-203
 —, calcinierte 202, 203
 —, kaustische 193, 194
 —, Kristall- 203
 — -lösung 198
 Solvay-Soda-Verfahren 96, 200-203
 Spannsäulenbohrmaschine 183
 Spektralanalyse 209, 210
 Spektrum 209
 Stabilisatoren 168
 Stammlösungen 164, 165
 Stärkelösung 164
 Steinsalz 183, 184
 Stickstoff 71-74, 116-117, 148
 —, chemische Eigenschaften 73
 —, Darstellung und Verwendung 71
 — -dioxyd 76-80, 82
 — -düngemittel 97-105
 — -flaschen 72
 — -gruppe 116-117
 Stickstoffdioxyd 146, 148, 149
 Stickstoffmonoxyd 76, 78, 80, 82
 —, physikalische Eigenschaften 72
 — -trioxyd 116
 —, Vorkommen 71
 Streckenauffahrmachine 180
 Strontianit 185
 Strontium 180, 185, 190, 191, 198, 208, 209
 Sulfate 119, 120, 132, 134, 135, 158
 —, Aluminium- 136
 —, analytischer Nachweis 142, 143
 —, Barium- 120, 134, 179-200
 —, Blei- 132, 146
 —, Calcium- 120, 132, 136, 140, 141, 183, 199, 206
 Sulfate, Eisen-2- 136
 —, Kalium- 136, 189, 199
 —, Kupfer- 133, 135, 136, 175
 —, Magnesium- 120, 136, 141, 142, 192, 199, 200, 206, 207
 —, Natrium- 120, 199
 —, thermische Zersetzung 135, 136, 140 bis 142, 159
 Sulfathärte 206-208
 Sulfide 119, 150, 151, 154, 157
 —, Ammonium- 154
 —, Blei- 150, 157
 —, Eisen-2- 150
 —, Eisen-3- 154
 —, Kupfer-1- 150, 157
 —, Kupfer-2- 157
 —, Zink- 150
 Sulfite 126, 135
 Superphosphat 112
 Systematik der Elemente 212-214

 Tellur 158, 159
 —, elementarisches (metallisches) 158, 159
 — -oxyd 158
 — -salze 158
 — -säure 158, 159
 — -trioxyd 158
 — -wasserstoff 158, 159
 Telluride 159
 tellurige Säure 158, 159
 Tellurith 158
 Theorie der elektrolytischen Dissoziation 65
 thermische Dissoziation 86
 thermische Zersetzung 28, 29, 30, 86
 Thermophosphat 113
 Thomasschlacke 105
 Titan 219
 Titration 42-43
 Transurane 223
 Treibmittel 87
 Tricalciumphosphat 112
 Trinatriumphosphat 112
 Trockenverfahren 111
 Turmverfahren 149

 Überchlorsäure 30
 übersättigte Lösung 179
 unterchlorige Säure 24-27, 30
 unterjodige Säure 31
 Unterkühlung 58
 Uran 219

- Vakuumdestillation 76
 Vakuumeindampferi 104
 Vanadiumpentoxyd 143
 Vergleichslösung 165
 Volldünger 113
 Volumenkontraktion 131
- Waage (norw. Chemiker) 171
 Wärmeaustauscher 195
 Wasserglas 92-93
 Wasserhärte 204-208
 —, bleibende (permanente) 206
 —, Carbonathärte 206
 —, Sulfathärte 206-208
 —, vorübergehende (temporäre) 206
 —, Wirkung und Bestimmung 204
 Wasserstoff 198
 Wasserstoffionen 66
 Wasserstoffperoxydlösung 164
 Weißgußlagermetalle 115
 Wertigkeit 216
- Winkler, Clemens 220
 Wismut 114-117
 — -glanz 115
 — -ocker 115
 — -trioxyd 116
 Witherit 185
 Wofatitfilter 208
 Wofatitverfahren 208
 Woodsches Metall 116
- Xenon 221, 222
- Zementverfahren 140, 141
 Zinkbaum 44
 Zinkblende 119, 137
 Zinkchlorid 23
 Zinkjodid 23
 Zinnbromid 22
 Zinnober 119
 Zinn-4-bromid 22
 Zündhölzer 108

ABBILDUNGEN

Zeichnungen: Arthur Gärtner, Berlin; Hans Metzler, Berlin. Weitere Abbildungen: Zentrale Bildstelle G.m.b.H., Berlin (Abb. 18, 35, 88); VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld (Abb. 38, 39, 40, 43, 81, 83b); Metallhütteninstitut und Probierlaboratorium der Bergakademie Freiberg (Abb. 90); Staatliche Fotothek, Dresden (Abb. 9, 44); VEB Thüringisches Kunstfaserwerk „Wilhelm Pieck“, Schwarza (Abb. 55, 58, 59, 60b, 61, 62). Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin: Abb. 69 bis 76 aus „Fachkunde für den Kali- und Steinsalzbergbau“; Abb. 87, 89 aus dem 10. Lehrbrief für Chemie des Fernstudiums für Lehrer, herausgegeben vom Deutschen Pädagogischen Zentralinstitut.

