

Station 5: Beispiele industrieller Grundchemikalien

5.1 Schwefelsäure

Schwefelsäure ist mengenmäßig gesehen die wichtigste Grundchemikalie der Welt. Jährlich werden weit über 100 Millionen Tonnen dieser Chemikalie produziert, knapp vier Millionen Tonnen davon in Deutschland. Wegen ihrer großen wirtschaftlichen Bedeutung gilt die Menge der produzierten Schwefelsäure auch als ein Gradmesser für den Wohlstand eines Landes.

Etwa 70 % der Schwefelsäure gehen weltweit in die Düngemittelproduktion. Die restlichen 30 % verteilen sich auf die Herstellung anorganischer Chemikalien wie Aluminiumsulfat und Flusssäure sowie organischer Verbindungen wie Tenside und Farbstoffe. Eine chemische Industrie ohne Schwefelsäure wäre zur Zeit undenkbar.

Ausgangsstoff für die **industrielle Herstellung** der Schwefelsäure sind meistens elementarer *Schwefel* oder *Schwefelwasserstoff*, das in vielen Erdgasen enthalten ist.

Der elementare Schwefel entstand durch die Reduktion von Schwefelwasserstoff durch Bakterien. Den Schwefel baut man nach dem *Frasch-Verfahren* ab, das sich den tiefen Schmelzpunkt und die geringe Dichte des Schwefels zunutze macht (Abb. 2.28). Dabei pumpt man Wasser von etwa 165 °C unter Druck durch die äußerste von drei koaxialen Röhren, um den Schwefel zu schmelzen, der unter mächtigen Gesteinsschichten lagert. Durch die innerste Röhre leitet man Druckluft, um eine schaumige Mischung von Schwefel, Luft und heißem Wasser durch die mittlere Röhre nach oben zu pressen. Der unlösliche Schwefel setzt sich von der Mischung ab und kann in Lagern angehäuft werden.

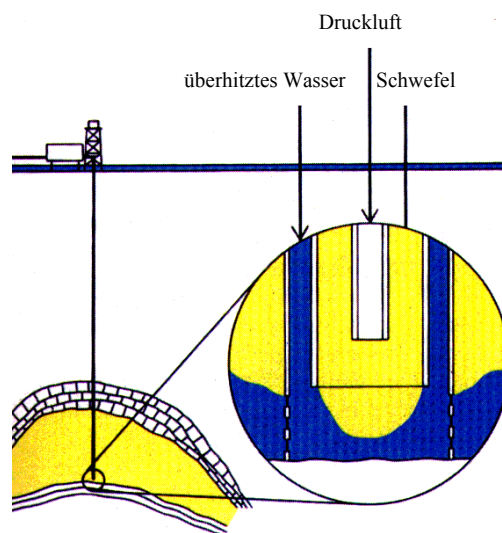
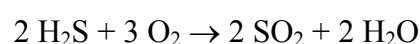
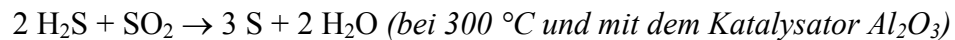


Abb. 2.28 Schema des Frasch-Verfahrens.

Der größere Teil des für die Schwefelsäure nötigen Schwefels wird jedoch mittlerweile mit Hilfe des *Claus-Prozesses* aus dem Schwefelwasserstoff des Erdgases gewonnen. Hierbei wird zunächst ein Teil des Schwefelwasserstoffs zu Schwefeldioxid oxidiert.



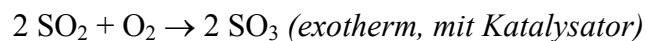
Den übrigen Schwefelwasserstoff oxidiert man durch Reaktion mit diesem SO_2 (eine Synproportionierungsreaktion).



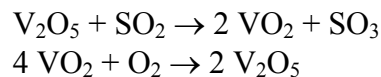
Neben der Schwefelsäureproduktion wird ein beträchtlicher Anteil des Schwefels für die Vulkanisation von Gummi verwendet.

Im ersten Schritt zur Herstellung von Schwefelsäure wird Schwefel verbrannt. Dabei entsteht SO_2 , ein farbloses, stechend riechendes Gas (s. Station 1, Versuch über den Nachweis von Verbrennungsprodukten).

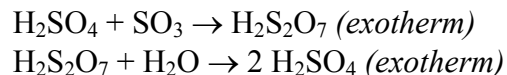
Der nächste Schritt ist die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid.



In der Technik wird ein Gemisch aus Schwefeldioxid und Luft in einen Kontaktofen (daher nennt man dieses Verfahren auch *Kontaktverfahren*) geleitet. Er enthält vier bis fünf übereinander angeordnete Böden, die mit Vanadiumoxid (V_2O_5) beschichtet sind. Im Kontakt mit diesem Stoff findet bei etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ die Oxidation des Schwefeldioxids statt. Das Vanadiumpentoxid wirkt als Katalysator.

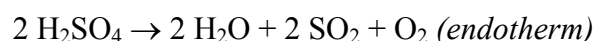


Nachdem das Gasgemisch den Ofen verlassen hat, leitet man es in konzentrierte Schwefelsäure, in der sich das SO_3 gut löst. Durch Zugabe von Wasser kann Schwefelsäure in beliebiger Konzentration hergestellt werden.



Der Energiegewinn der exothermen Prozesse kann beispielsweise zur Wasserdampferzeugung genutzt werden, mit dem ein großer Teil der Energieversorgung (Antrieb von Turbinen) der gesamten Anlage abgedeckt werden kann.

Neben elementarem Schwefel und Schwefelwasserstoff kann als weiterer Ausgangsstoff für die Schwefelsäureproduktion das Schwefeldioxid verwendet werden, das als Nebenprodukt bei der Metallgewinnung aus Metallsulfiden entsteht. Außerdem wird mehr und mehr angestrebt, verdünnte und verunreinigte Schwefelsäure, so genannte *Dünnsäure*, zu recyceln. Dazu wird sie in einem Ofen in eine $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ heiße Flamme gesprüht. Organische Verunreinigungen verbrennen dabei, und die Schwefelsäure wird gespalten:



Das Schwefeldioxid wird wieder zu Schwefelsäure verarbeitet. Recycling-Schwefelsäure ist aber teurer als die ursprüngliche Säure, da bei dem Verfahren viel Energie verbraucht wird.

STECKBRIEF SCHWEFELSÄURE

- Massenanteil der konz. Säure: 98 %
- Dichte: $1,84 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Schmelztemperatur: $3 \text{ }^\circ\text{C}$
- *Konz. Schwefelsäure* besteht im Wesentlichen aus H_2SO_4 -Molekülen. Sie ist hygroskopisch und reagiert mit Wasser unter Wärmeentwicklung. Sie spaltet aus organischen Stoffen wie Traubenzucker oder Papier Wasser ab, so dass diese verkohlen.
Konz. Schwefelsäure zerfällt beim Erhitzen in Schwefeldioxid, Wasser und Sauerstoff und wirkt daher als Oxidationsmittel.
$$2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$
Sie löst sogar Metalle wie Kupfer oder Silber unter Bildung von Schwefeldioxid auf. Auch Nichtmetalle wie Kohlenstoff und Phosphor werden oxidiert.
Mit Wasser reagiert Schwefelsäure in zwei Stufen:
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$$
, vollst. Dissoziation
$$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$
, $\text{pK}_{\text{S}2} = 1,89$
- *Verd. Schwefelsäure (9 %)* verhält sich wie alle anderen stark sauren Lösungen. Sie reagiert mit unedlen Metallen wie Eisen, Zink oder Magnesium unter Bildung von Wasserstoff.
- *R-/S-Sätze (konz. Schwefelsäure, C):*
R 35 Verursacht schwere Verätzungen.
S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren.
S 30 Niemals Wasser hinzugießen.

Versuch: Darstellung von Schwefelsäure mit dem Kontaktverfahren

Geräte und Chemikalien:

Porzellanschale, Trichter, Schlauchstücke, Verbrennungsrohr mit 2 durchbohrten Stopfen und Glasrohrstücken, 3 Gaswaschflaschen, Wasserstrahlpumpe, Schwefel, Vanadiumpentoxid-Katalysator, Glaswolle, konz. Schwefelsäure, Brenner

Durchführung:

Bauen Sie unter dem Abzug die abgebildete Apparatur auf. Das Verbrennungsrohr enthält Vanadiumpentoxid auf Glaswolle. In der ersten leeren Waschflasche lassen sich die SO_3 -Nebel gut beobachten. Die zweite Flasche dient dazu, zu zeigen, dass SO_3 schlecht mit Wasser reagiert. Die dritte Flasche zeigt die Reaktion mit konz. Schwefelsäure.

Füllen Sie einen Spatel voll elementaren Schwefel in die Porzellanschale, die auf einer feuerfesten Unterlage stehen soll (z.B. Labortisch). Betätigen Sie die Wasserstrahlpumpe und leiten Sie einen mäßigen Gasstrom durch die Waschflaschen. Zünden Sie den Schwefel an und erhitzen Sie den Katalysator zunächst mäßig, dann aber stärker.

Die Erhöhung der H_2SO_4 -Konzentration in der dritten Waschflasche zu zeigen, ist zu aufwendig und lohnt sich nicht.

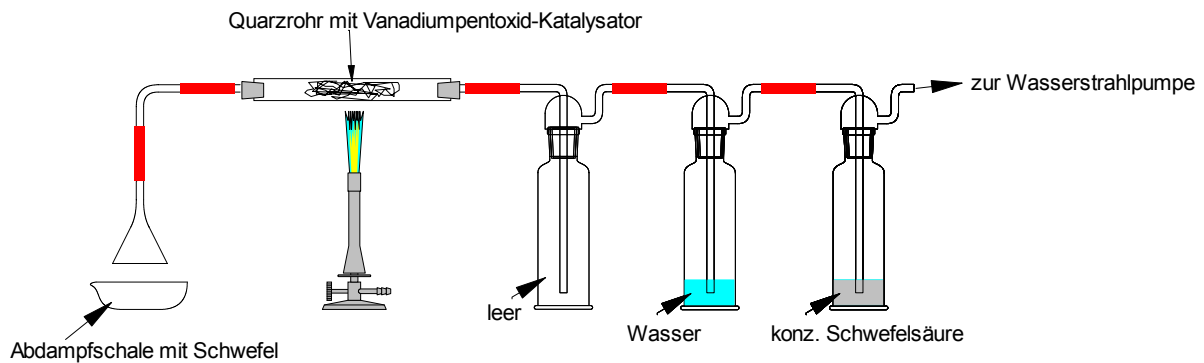


Abb. 2.29 Aufbau zur Schwefelsäuregewinnung.

Entsorgung:

Das Katalysatorrohr wird so belassen, wie es ist. Der Schwefel wird zu den Feststoffabfällen gegeben. Die konz. Schwefelsäure wird wiederverwendet, allerdings muss sie entsprechend beschriftet werden, da sie bereits benutzt wurde. Das Wasser kann in den Ausguss gegeben werden.

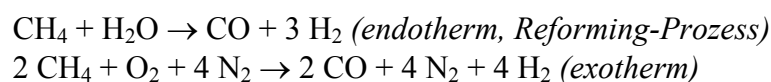
Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Die Oxidation von Schwefeldioxid ist ein exothermer Vorgang. Was folgt daraus für den Fall, dass die Temperatur zu hoch wird?

5.2 Ammoniak – Der Griff in die Luft

Nach Schwefelsäure ist Ammoniak die zweitwichtigste anorganische Grundchemikalie. Etwa 85 % des erzeugten Ammoniaks werden heute zur Gewinnung von Düngemitteln eingesetzt. Der Rest dient zur Herstellung von Vorprodukten für Kunststoffe, Pflanzenschutzmittel und Sprengstoffe. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelten der Chemiker HABER und der Ingenieur BOSCH ein großtechnisches Verfahren, bei dem Ammoniak durch Synthese aus den Elementen *Wasserstoff* und *Stickstoff* hergestellt wird. Dadurch war es ihnen gelungen, den ansonsten sehr inerten Stickstoff der Luft zur Reaktion zu bringen und somit zu nutzen. Für diesen „Griff in die Luft“ erhielten beiden den Nobelpreis.

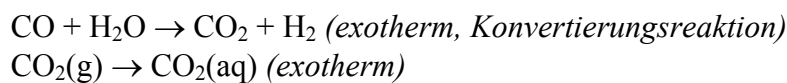
Der für die **Ammoniaksynthese** notwendige Stickstoff ist in der Luft ausreichend vorhanden und kann beispielsweise von den übrigen Luftbestandteilen durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden (s. *Station 1*). Wasserstoff liegt in gebundener Form im Wasser und in Erdgas reichlich vor. In der Technik gewinnt man heute Wasserstoff durch Umsetzung von Erdgas zuerst mit Wasserdampf und dann mit Luft. Im Erdgas ist Methan (CH₄) enthalten.



Die zweite Reaktion zeigt, dass durch Umsetzung des Methans mit Luft der Stickstoff ebenfalls vom Sauerstoff abgetrennt werden kann.

Neben den gewünschten Produkten Stickstoff und Wasserstoff enthält das Gasgemisch aber noch Kohlenstoffmonooxid. Dieses Gas wird bei einer Temperatur von etwa 400 °C in einem

weiteren Reaktor mit Wasserdampf umgesetzt. Das dabei entstandene Kohlenstoffdioxid lässt sich durch Waschen mit Wasser leicht aus dem Gemisch entfernen. So bleiben allein Stickstoff und Wasserstoff für die Synthese von Ammoniak zurück.



Der Ammoniaksynthese liegt folgende Reaktion zugrunde:



Weil diese Reaktion exotherm ist, begünstigen tiefe Temperaturen das Produkt. Allerdings ist die Geschwindigkeit, mit der Stickstoff und Wasserstoff sich verbinden, bei Raumtemperatur nahezu null. HABER sah sich deshalb in einer Zwickmühle: Er müsste hohe Temperaturen einsetzen, um eine annehmbare Umwandlungsgeschwindigkeit zu erreichen, aber wenn er das täte, wäre das Ausmaß der Umwandlung sehr gering. Ein Teil der Lösung bestand im Einsatz eines Katalysators. HABER fand heraus, dass in der Wasserstoffatmosphäre im Reaktionsgefäß Eisenoxid zu porösem Eisen reduziert wurde, und dass das Eisen die Aktivierungsenergie der Reaktion erniedrigte. Aus diesem Grund verlief die Reaktion bei tieferen Temperaturen schneller. Die Gegenwart eines Katalysators beschleunigt jedoch die Rückreaktion genauso wie die Hinreaktion und lässt die Gleichgewichtskonstante unverändert; mit anderen Worten: obwohl HABER eine größere Bildungsgeschwindigkeit für Ammoniak erzielte, erhöhte er zugleich auch die Zerfallsgeschwindigkeit. Die Gleichgewichtszusammensetzung stellte sich zwar schneller ein, aber sie enthielt sehr wenig Ammoniak.

HABER fand die Lösung des Gleichgewichtsproblems in der Erhöhung des Drucks, bei dem die Synthese ablief, und in der Entfernung des jeweils neu gebildeten Ammoniaks. BOSCH entwickelte den ersten katalytischen Hochtemperatur- und Hochdruckprozess. Er arbeitet bei 400-600 °C und 150-600 atm mit Eisen als Katalysator.

Versuch: Ammoniaksynthese (HABER-BOSCH-Verfahren)

Geräte und Chemikalien:

Verbrennungsrohr, Katalysatorgemisch aus Calciumoxid, Eisenpulver und Aluminiumoxid im Verhältnis 1:1:1, Glaswolle, T-Stück, 3 Gaswaschflaschen, Reagenzglas mit Ansatz, Schlauchstücke, Brenner, konz. Schwefelsäure, Flammenfalle (gebogenes Glasrohr mit Kupferdraht), Wasserstoff- und Stickstoffdruckflasche, Phenolphthalein, Reagenzglas

Durchführung:

Vorsicht! Bei diesem Versuch arbeiten Sie mit Wasserstoffgas, das explosionsartig mit Sauerstoff reagieren kann. Beachten Sie daher unbedingt folgende Schutzmaßnahmen: Fackeln Sie den überschüssigen Wasserstoff an der Flammenfalle ab! Sollte unkontrolliert Wasserstoff ausströmen, sind sofort alle offenen Flammen zu löschen und die Wasserstoffgasflasche zu schließen! Führen Sie den Versuch unter Aufsicht eines Assistenten durch!

Bauen Sie die Apparatur wie abgebildet auf. Achten Sie dabei darauf, dass das Katalysatorgemisch im Rohr leicht zusammengedrückt vorliegt. Die Gasflaschen und das Reaktionsrohr müssen mit Stativen gehalten werden. Geben Sie konz. Schwefelsäure etwa 3 cm hoch in die beiden ersten Waschflaschen. Beschicken Sie das Reagenzglas mit Ansatz mit

wenig Wasser und 2-3 Tropfen Phenolphthalein. Die letzte Gaswaschflasche wird lediglich mit Wasser gefüllt und dient dazu, den Gasdruck innerhalb der gesamten Apparatur zu kontrollieren.

Spülen Sie zunächst die Apparatur mit Stickstoff. Achten Sie dabei auf einen nicht zu hohen Gasdruck (s. letzte Gaswaschflasche). Öffnen Sie dann auch den Gashahn für Wasserstoff und regulieren Sie die Gasströme derart, dass die Blasenzahl von Wasserstoff etwa dreimal so groß wie die des Stickstoffs ist. Entnehmen Sie an der Flammenfalle etwas Gas und führen Sie damit eine Knallgasprobe durch. Die Apparatur muss völlig luftfrei sein! War die Probe positiv, muss die Apparatur mit den Gasen weiter gespült werden. Erst dann darf der Katalysator erhitzt werden. Der überschüssige Wasserstoff wird an der Flammenfalle abgefackelt.

Erhitzen Sie den Katalysator nur langsam. Versuchen Sie durch gleichmäßiges Bewegen des Brenners, den Katalysator gleichmäßig zu erhitzen. Nicht zu stark! Beobachten Sie das Phenolphthalein. Eine Rotfärbung zeigt Ammoniak an (dies kann etwas dauern!). Stellen Sie den Brenner ab und schließen Sie die Wasserstoffzufuhr. Während der Katalysator abkühlt, strömt weiterer Stickstoff durch die Apparatur. Danach kann das Gasventil geschlossen werden.

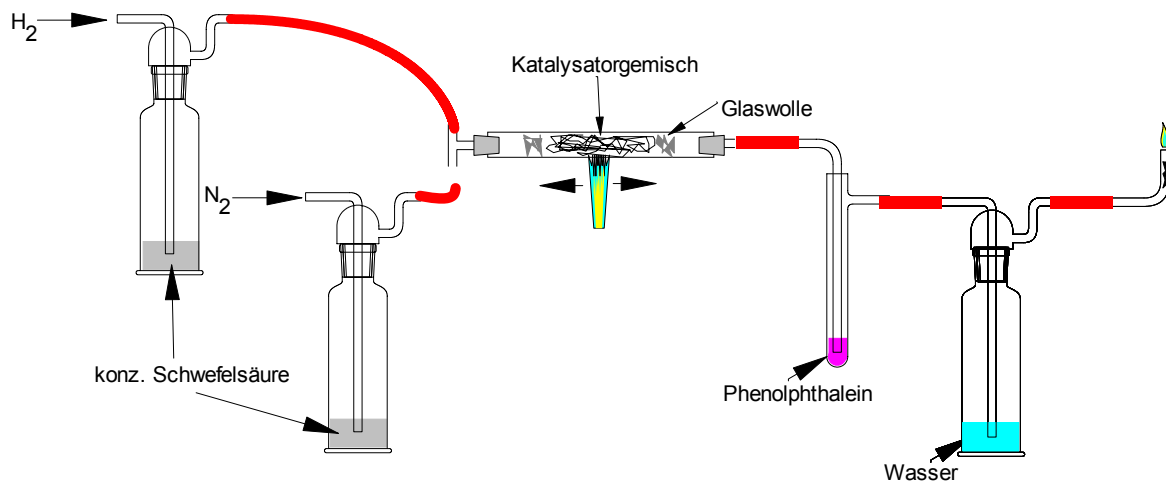


Abb. 2.30 Aufbau der Ammoniaksynthese.

Entsorgung:

Die konz. Schwefelsäure wird aufbewahrt (s.o.) und das Phenolphthalein in den Ausguss gegeben. Das Katalysatorrohr kann für weitere Versuche zurückgelegt werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Schildern Sie Ihre Beobachtungen und stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.
2. Erläutern Sie, wie sich bei der Ammoniaksynthese das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts verschieben lässt und warum?
3. Wie funktioniert eine Flammenfalle?

STECKBRIEF AMMONIAK

- *Vorkommen:* Ammoniak entsteht in der Natur, wenn stickstoffhaltige tierische und pflanzliche Stoffe verwesen.
- *Eigenschaften:* Farbloses Gas mit stechendem Geruch, das zu Tränen reizt und die Hornhaut verätzt. In höheren Konzentrationen kann es Lungenblutungen hervorrufen.
Dichte: $0,71 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
Siedetemperatur: $-33 \text{ }^\circ\text{C}$; Schmelztemperatur: $-78 \text{ }^\circ\text{C}$
Ammoniak löst sich ausgezeichnet in Wasser, und zwar lösen sich in einem Liter etwa 700 l Ammoniak. Die wässrige Lösung reagiert alkalisch, weil Ammoniak-Moleküle ein Proton vom Wasser aufnehmen können, so dass Hydroxid-Ionen zurückbleiben. In einer Ammoniak-Lösung der Konzentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ reagiert ein Anteil von etwa 1 % mit Wasser.
Im Labor verwendet man Ammoniak als konzentrierte Lösung (25 %) und als verdünnte Lösung (4 %).
- *Herstellung:* HABER-BOSCH-Verfahren.
- *Verwendung:* Ammoniak wird im Wesentlichen zur Herstellung stickstoffhaltiger Düngemittel verwendet. Es wird aber auch zu Harnstoff und Salpetersäure weiterverarbeitet und dient als Vorprodukt für Fasern, Sprengstoffe und Pflanzenschutzmittel. Als *Salmiakgeist* ist Ammoniak in Allzweckreinigern enthalten. Hustenmittel enthalten Ammoniumsalze, die zähen Schleim verflüssigen und das Abhusten erleichtern.
- *R-/S-Sätze (konz. Ammoniak-Lösung, Xi):*
R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren.

Exkurs

Die Ammoniaksynthese in der Natur

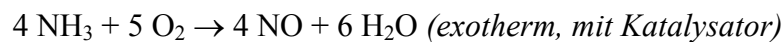
Wie beim HABER-BOSCH-Verfahren gesehen, bedarf es eines großen Aufwands, um den trägen Stickstoff zur Reaktion zu bringen. Einigen Bakterienarten gelingt es dagegen bereits unter normalen Bedingungen, Luftstickstoff zu binden und Ammoniak zu bilden. Zu ihnen gehören die *Knöllchenbakterien*, die in Symbiose mit höheren Pflanzen wie Lupinen leben. Diese Bakterien dringen in die Wurzeln der Wirtspflanze ein und leben von den Photosynthese-Produkten der Pflanze. Die Bakterien ihrerseits versorgen die Pflanze mit Stickstoffverbindungen. In der Landwirtschaft werden Lupinen deshalb als Zwischenfrucht angebaut und dann untergepflügt. So lässt sich der Stickstoffgehalt des Bodens auf natürliche Weise steigern.

Stickstoffbindende Bakterien verwenden einen sehr wirksamen Katalysator, das Enzym *Nitrogenase*. Die reaktionsträgen Stickstoff-Moleküle werden für kurze Zeit an das Enzym gebunden und dabei für die Reaktion mit Wasserstoff aktiviert.

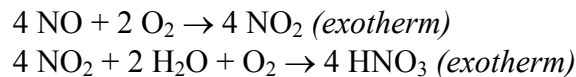
Eine andere Situation, bei der Luftstickstoff zur Reaktion gebracht wird, ist die Luftentladung bei Gewittern. Durch die Blitze wird so viel Energie frei, dass Stickstoff mit Sauerstoff reagiert. Die Luft riecht nach Stickoxiden.

5.3 Salpetersäure

Ammoniak kann zu Salpetersäure weiterverarbeitet werden. Man macht dies in dem so genannten **OSTWALD-Verfahren**. Dabei wird zunächst ein Gemisch aus Ammoniak und Luft bei Temperaturen über 800 °C zu Stickstoffmonoxid und Wasser oxidiert. Als Katalysator wirkt ein feinmaschiges Netz aus einer Platin-Legierung, die Rhodium und Palladium enthält.



Stickstoffmonoxid reagiert mit weiterem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, das dann zusammen mit Sauerstoff in Wasser eingeleitet wird. Dabei bildet sich Salpetersäure.



Die so erzeugte Salpetersäure hat einen Massenanteil von 50 % bis 70 %. Sie kann direkt zur Herstellung von Düngemitteln wie Ammoniumnitrat eingesetzt werden.

Die beim OSTWALD-Verfahren entstehenden Abgase bestehen im Wesentlichen aus dem nicht umgesetzten Anteil der Luft. Sie enthalten bis zu 97 % Stickstoff, 1 % Edelgase und etwa 2 % Sauerstoff. Der Gehalt an giftigen Stickstoffoxiden ist bei modernen Anlagen geringer als 0,02 %. An der Belastung der Atmosphäre mit Stickstoffoxiden hat die Salpetersäure-Produktion einen Anteil von 1 %. Die Hauptmenge an Stickstoffoxiden in der Luft stammt aus Kraftfahrzeugen und aus Kraftwerken.

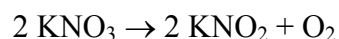
STECKBRIEF SALPETERSÄURE

- *Eigenschaften:* Reine Salpetersäure ist eine wasserklare Flüssigkeit.
Dichte: $1,522 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$; Siedetemperatur: $84 \text{ }^\circ\text{C}$
Rote, rauchende Salpetersäure (98 %) enthält gelöstes Stickstoffdioxid.
Im Labor werden vor allem konz. Salpetersäure (68 %) und verd. Salpetersäure (12 %) eingesetzt.
- *Konz. Salpetersäure:* Farblose Flüssigkeit; starkes Oxidationsmittel; oxidiert Nichtmetalle wie Schwefel; entzündet organische Stoffe wie Terpentinöl bereits bei Berührung; löst edle Metalle wie Kupfer und Silber auf, allerdings nicht Gold, den „König der Metalle“.
Da man mit Salpetersäure Gold und Silber trennen kann, nennt man sie auch *Scheidewasser*.
- *Königswasser:* Mischung 1 Volumenteil konz. Salpetersäure und 3 Volumenteilen konz. Salzsäure; löst edle Metalle wie Gold oder Platin auf.
- *Nitriersäure:* Gemisch aus konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure.
- *Verd. Salpetersäure:* Reagiert ähnlich stark sauer wie verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure; reagiert mit unedlen Metallen unter Wasserstoffentwicklung.
- *Herstellung:* OSTWALD-Verfahren.
- *R-/S-Sätze (konz. Salpetersäure, C):*
R 35 Verursacht schwere Verätzungen.
S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 23 Dampf nicht einatmen.
S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
S 37 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.

Exkurs

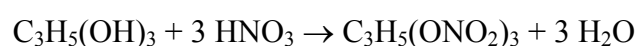
Salpetersäure als Ausgangsstoff für Sprengstoffe

So wie konz. Salpetersäure haben auch Nitrate eine oxidierende Wirkung. So zerfällt KNO_3 beim Erhitzen in Nitrit und Sauerstoff.

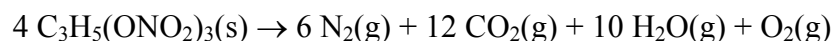


Gemäß dieser Reaktion setzt man Nitrate als zusätzlichen Sauerstofflieferanten in Streichhölzern, Leuchtkugeln und Sprengstoffen (Schwarzpulver) ein.

Salpetersäure findet bei der Sprengstoffherstellung wegen ihrer Reaktion mit Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, und Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, Verwendung. Bei der Reaktion mit Glycerin entsteht Nitroglycerin, der Explosivstoff des Dynamits:



Das Dynamit hat ALFRED NOBEL (1833-1896) erfunden, der Stifter des Nobelpreises. Es besteht aus Nitroglycerin, das von einem porösen Material adsorbiert wird. Wenn man es mit einem Zünder zur Detonation bringt, zerfällt es exotherm in gasförmige Produkte:



Dieser gewaltige Zuwachs an Gasmolekülen in kurzer Zeit verursacht eine Druckwelle. (Bedenken Sie, dass nur 1 Mol Gasteilchen bei Normalbedingungen bereits 22,4 l Volumen beansprucht.) Trinitrotoluol (TNT) entsteht bei der Reaktion von Toluol mit Salpetersäure. Seine zerstörerische Wirkung entfaltet es auf die gleiche Weise.

Fragen und Aufgaben:

1. Salpetersäure wurde um die Jahrhundertwende großtechnisch durch Umsetzung von Chilesalpeter (NaNO_3) mit Schwefelsäure hergestellt. Geben Sie die Reaktionsgleichung für diese Synthese an. Warum wird dieses Verfahren nicht mehr angewandt?
2. Warum ist Königswasser in der Lage, Gold und Platin zu lösen?
3. Zeichnen Sie die Strukturformeln für Glycerin, Toluol, Nitroglycerin und TNT.
4. Erkundigen Sie sich in der Fachliteratur über den *natürlichen Stickstoffkreislauf* und beschreiben Sie diesen.

Versuch: Die oxidierende Wirkung von Kaliumnitrat

Geräte und Chemikalien:

großes Reagenzglas, Kaliumnitrat, Spatellöffel, Gummibärchen, Brenner

Durchführung:

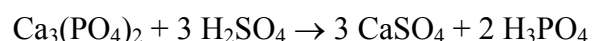
Befestigen Sie im Abzug das Reagenzglas am Stativ und geben Sie 2 Spatellöffel Kaliumnitrat hinein. Bringen Sie das Salz zum Schmelzen. Entfernen Sie dann den Brenner und werfen Sie das Gummibärchen in die Schmelze. Die Kohlenhydrate des Gummibärchens werden in einer stark exothermen Reaktion oxidiert.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?

5.4 Phosphorsäure

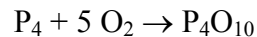
Für die **Herstellung** von Phosphorsäure nutzt man *Rohphosphate*. Große Lagerstätten sind in den USA und in Afrika zu finden. Hauptbestandteil dieser Lagerstätten ist *Apatit*, ein Mineral, das im Wesentlichen aus Calciumphosphat besteht. In ähnlicher Weise ist es auch in Knochen und Zähnen enthalten. Das Apatit wird mit Schwefelsäure umgesetzt:



Die entstehende Phosphorsäure lässt sich gut vom Calciumsulfat trennen, das als Niederschlag ausfällt. Die Konzentration der entstandenen Säure ist allerdings

verhältnismäßig gering, auch ist sie stark durch Nebenbestandteile der Rohphosphate verunreinigt. Durch Eindampfen wird die Konzentration erhöht. Gleichzeitig fallen dabei Verunreinigungen als Niederschläge aus.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure geht von elementarem *weißen Phosphor* (P_4) aus. Man erhält ihn durch Reduktion von Apatit mit Kohle. Weißer Phosphor wird oxidiert und dann mit Wasser umgesetzt. Die so erhaltene Phosphorsäure ist viel reiner als die direkt aus Apatit hergestellte. Allerdings ist dieses Verfahren sehr energieaufwendig, so dass es bei steigenden Energiekosten kaum konkurrenzfähig ist.



STECKBRIEF PHOSPHORSÄURE
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Eigenschaften:</i> Reine Phosphorsäure bildet farblose Kristalle Schmelztemperatur: 42 °C; sehr gut wasserlöslich; im Handel vor allem 85 %ige Lösung von Phosphorsäure, dickflüssig aufgrund von Wasserstoffbrücken, oberhalb von 200 °C Umwandlung unter Wasserabspaltung in Diphosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) und in Polyphosphorsäuren. <p>Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure. Ihre Lösung ist deutlich schwächer sauer als die einer Schwefelsäure vergleichbarer Konzentration. Versetzt man Phosphorsäure mit Natronlauge, so werden nacheinander alle drei Protonen abgegeben.</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Herstellung:</i> Aus natürlich vorkommenden Phosphaten oder aus weißem Phosphor. • <i>Verwendung:</i> Zum größten Teil Weiterverarbeitung zu Phosphaten: Einsatz als Düngemittel. Zum kleineren Teil in der Lebensmittelindustrie; außerdem in Industriereinigern, Flammenschutzmitteln und Rostumwandlern. • <i>R-/S-Sätze (85 %ig, C):</i> R 34 Verursacht Verätzungen. S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.

Fragen und Aufgaben:

1. Verbrennt man Phosphor und löst das Oxid in Wasser, so entsteht eine Säure. Nennen Sie andere Nichtmetalle, die auf diesem Wege Säuren bilden. Geben Sie jeweils die Reaktionsgleichungen an.
2. Metalloxide reagieren mit Wasser und bilden alkalische Lösungen. Formulieren Sie für zwei Beispiele die Reaktionsgleichungen.

Informatives über Phosphor und Phosphate

Phosphor existiert in elementarer Form in verschiedenen Modifikationen. *Weißer Phosphor* ist ein weicher, reaktiver und giftiger Feststoff, der sich aus P_4 -Molekülen zusammensetzt. Da Phosphor in der fünften Hauptgruppe steht und somit drei Bindungen eingehen kann, um Edelgaskonfiguration zu erlangen, ist jedes Phosphor-Atom mit drei weiteren verbunden. Daraus resultiert ein Tetraeder (s. Abb. 2.31). Die Reaktivität dieser allotropen Modifikation erklärt sich zum Teil aus der Spannung, unter der die Bindungen wegen der spitzen Bindungswinkel stehen. Weißer Phosphor verbrennt beim Kontakt mit Luft (die Bezeichnung Phosphor leitet sich vom griechischen Ausdruck für „Lichtbringer“ ab) und wird normalerweise unter Wasser aufbewahrt.

Wenn man den weißen Phosphor unter Ausschluss von Luft erhitzt, dann wandelt er sich in *roten Phosphor* um. Diese allotrope Modifikation hat eine geringere Dichte und ist weniger reaktiv; sie kann sich aber bei Reibung entzünden, so dass man sie für die Herstellung von Streichhölzern benutzt. Die Struktur ist nicht gesichert. Es könnte sich um Ketten von verknüpften P_4 -Tetraedern handeln.

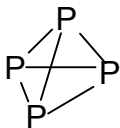


Abb. 2.31 Weißer Phosphor, P_4

Unter bestimmten Bedingungen (Druck, Temperatur) können *violetter und schwarzer Phosphor* entstehen. Der violette Phosphor hat eine komplizierte, polymere Struktur. Der schwarze Phosphor bildet dagegen ein regelmäßiges Kristallgitter und ist von allen die am wenigsten reaktive Modifikation.

Phosphate sind für den menschlichen Körper wichtig für Wachstum und Stoffwechsel. Sie werden über die Nahrung aufgenommen. Vielen Lebensmitteln wie Schmelzkäse, Würstchen, Schokolade und Cola werden sie zugesetzt. Phosphate binden Wasser in Lebensmitteln. Dadurch bleibt beispielsweise Schinken länger saftig. Außerdem regulieren sie den Säuregehalt von Lebensmitteln. Kondensmilch wird stabilisiert, weil die zugesetzten Phosphate Calcium-Ionen binden und ein Ausflocken von Eiweiß verhindern.

Phosphate sind ungiftig. Ob allerdings eine übermäßige Aufnahme von Phosphaten aufgrund der Bindung der Calcium-Ionen schädlich sein kann, ist umstritten.

5.5 Weiterführende Fragen

1. Nach Gewittern reagiert Regen deutlich sauer. Wie entsteht dieser saure Regen?
2. Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung und für die Zerlegung von Ammoniumchlorid an. Unter welchen Bedingungen verläuft jeweils die Reaktion?

3. Ammoniumcarbonat lässt sich als Backpulver verwenden. Wenn man eine Spatelspitze Ammoniumcarbonat in einem offenen Reagenzglas erhitzt, bleibt nach kurzer Zeit von der Ausgangssubstanz nichts zurück.
 - a) Welche chemische Reaktion hat stattgefunden?
 - b) Wie könnte man die Vermutung überprüfen?
4. Ammoniak wird in einer Kolbenprober-Apparatur bei Anwesenheit eines Katalysators vollständig in seine Elemente zerlegt. Nach dem Abkühlen vergleicht man das Gasvolumen vor der Reaktion mit dem nach der Reaktion. Was wird man feststellen?
5. Wenn man eine Lösung von Calciumhydroxid mit einigen Tropfen Phosphorsäure versetzt, bildet sich sogleich ein Niederschlag. Geben Sie die Reaktionsgleichung an? Wird weiter Phosphorsäure hinzugegeben, löst sich der Niederschlag wieder auf. Wie ist das zu erklären?
6. Folgende Stoffe sind wichtige Mineräldünger:
 - Ammoniumphosphat
 - Ammoniumsulfat
 - Ammoniumnitrat
 - CalciumdihydrogenphosphatWie lassen sich diese Salze herstellen. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf. Welcher Reaktionstyp liegt vor?
7. Wie Sie wissen, sind Natronlauge und Salzsäure ebenfalls wichtige Chemikalien. Wie werden Sie industriell hergestellt?
8. Ein Zuviel an Phosphaten ist in natürlichen Gewässern unerwünscht. Warum? In Kläranlagen versucht man, die Phosphate durch Fällung mit Eisen(III)-chlorid, Aluminiumsulfat oder Kalkmilch zu entfernen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen.

Für weitere Informationen und als Anschauung empfiehlt sich der Videofilm „Ammoniaksynthese – Der Griff in die Luft“, Nr. 4210257.

Station 6: Halogene – Elemente des Meeres

Die Elemente **Fluor**, **Chlor**, **Brom** und **Iod** bilden eine weitere Elementfamilie. Es handelt sich um typische Nichtmetalle, die mit Metallen zu Salzen reagieren. Dieses Reaktionsverhalten gab ihnen den Namen **Halogene** (*griech. hals: Salz; griech. gennan: bilden*). Da die Halogene sehr reaktionsfähig sind, kommen sie in der Natur nicht elementar vor, sondern nur als Verbindungen.

6.1 Eine Übersicht

Fluor (*lat. fluere: fließen, kommt von Flussspat*) ist ein blassgelbes Gas, das mit fast allen Stoffen reagiert, selbst mit Glas. Es ist demnach stark toxisch.

Es ist das stärkste Oxidationmittel überhaupt, da Fluor-Atome sehr klein sind und demnach aufgenommene Elektronen nahe am Kern sitzen. Die freiwerdende Ionisierungsenergie ist somit sehr hoch. Aufgrund der hohen Reaktivität von Fluor sind Fluoride naturgemäß sehr reaktionsträge. Demnach gelang es auch erst im 19. Jahrhundert dem Chemiker MOISSON, Fluor elektrolitisch aus einem Gemisch von KF und HF zu gewinnen.

Fluoride sind im Meer und in Quellwässern vorhanden. Das bekannteste Fluormineral ist *Flussspat* CaF_2 , aus dem Fluor auch gewonnen werden kann. Dazu wird es zunächst mit 100 %iger Schwefelsäure (98 % H_2SO_4 + Oleum, d.h. H_2SO_4 + SO_3) versetzt. Das entweichende HF kann dann elektrolysiert werden. Dabei muss allerdings absolut wasserfrei gearbeitet werden, da ansonsten entstehende Flusssäure sehr korrosiv ist und ebenfalls alles angreift. Flusssäure verursacht schmerzhafte und schlecht heilende Verätzungen auf der Haut (Störung des Ca^{2+} -Haushalts durch Fällung von CaF_2).

Relativ inerte Materialien für Fluor sind Aluminium, Kupfer, Nickel, Polyethylen und Teflon (PTFE, Polytetrafluoroethylen), da sie sich mit einer fluorierten Schutzschicht überziehen, die sie vor einem weiteren Angriff schützt.

Fluorid ist ein lebenswichtiges Spurenelement, beispielsweise für Zähne und Knochen. Durch den Einbau von Fluorid-Ionen entsteht Fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), das Knochen und Zähne festigt, letztere vor Säureangriff schützt und damit gegen Karies vorbeugt.

Industriell werden Fluoride beispielsweise als Flussmittel (CaF_2 oder Kryolith, Na_3AlF_6), zum Glasätzen (HF) und zur Herstellung von Teflon verwendet. UF_6 wird in der Kernchemie zur Isotopentrennung benutzt. Früher benötigte man Fluor auch für die FCKW-Produktion. Da diese Moleküle jedoch dafür sorgen, dass Ozon-zerstörende Chlor-Radikale in die Stratosphäre gelangen, wurde ihre Herstellung gestoppt.

Chlor (*griech. chloros: gelbrün*) ist ein gelbgrünes, stechend riechendes, ebenfalls sehr giftiges, da reaktives Gas. Chlor gehört zu den wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Rund 60 % des Umsatzes, den die deutsche Chemie erwirtschaftet, hängen direkt oder indirekt von chlorchemischen Verfahren ab. In der Bundesrepublik Deutschland wurden 1997 über 3,5 Millionen Tonnen Chlor produziert, etwa ein Zehntel der weltweiten Jahresproduktion. Für viele Produkte ist Chlor ein wichtiger Baustein im Produktionsprozess. So wird Chlor zum größten Teil zu Lösungsmitteln weiterverarbeitet. 20 % des Chlors dient zur Herstellung von Kunststoffen, vor allem PVC (Polyvinylchlorid). Chlor wird aber auch zur Herstellung von Salzsäure, Magnesium und Brom eingesetzt. Ferner findet es Anwendung in der Produktion von Pharmaka, Desinfektionsmitteln und Pflanzenschutzmitteln. In der Papier- und Celluloseindustrie wird Chlor als Bleichmittel eingesetzt. Im 1. Weltkrieg wurde Chlor als Kampfgas verwendet. Durch die Verbrennung chlorhaltiger Substanzen können Dioxine entstehen, vor allem bei Waldbränden, beim Tabakrauchen und bei

Vulkanausbrüchen. Auch in Müllverbrennungsanlagen ist dies ein Problem, dem man mit strengen Kontrollen zu begegnen versucht.

Hergestellt wird Chlor fast ausschließlich durch die *Chloralkalielektrolyse*, die Sie im vergangenen Semester bereits kennen gelernt haben. Das benötigte Natriumchlorid wird aus Salzlagerstätten oder – in warmen Ländern, wie z.B. Israel oder Australien – durch Verdunsten von Meerwasser in Salzgärten gewonnen. Im Wasser der Ozeane sind ca. 50 Milliarden Tonnen Natriumchlorid gelöst. Der Vorrat an Steinsalz in Lagerstätten (die sich aus vergangenen Ozeanen gebildet haben) erstreckt sich auf ca. 3,7 Billionen Tonnen. Diese riesigen Vorräte können quasi als unerschöpflich angesehen werden.

Auch im menschlichen Körper sind etwa 8 g Chloride enthalten. So besteht der Magensaft aus 0,5 %iger Salzsäure.

Brom ist neben Quecksilber das einzige Element, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Der Name weist auf den üblen Geruch dieser braunen Flüssigkeit hin (*griech. bromos: Gestank*). Für eine Flüssigkeit besitzt Brom eine relativ hohe Dichte von $3,12 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Brom ist ebenfalls stark toxisch. Bei Hautkontakt mit konzentriertem Brom kommt es zu starken Verätzungen. Es sollte daher beim Umgang mit Brom stets eine 10 %ige Natriumthiosulfat-Lösung griffbereit stehen, die das Brom reduziert.

99 % der irdischen Bromvorräte sind in den Ozeanen gespeichert. Weiterhin kommt Brom in Form von bromidhaltigen Salzen in Salzseen vor, in Salzsolen sowie in Salzlagerstätten. Hauptbromproduzenten sind die USA, gefolgt von Israel, China und Großbritannien. Die USA verfügen über große Salzseen, ebenso wie Israel (Totes Meer), aus denen Brom in großem Maßstab gewonnen wird.

Der größte Teil des elementaren Broms wird weiterverarbeitet zu Verbindungen, die eine hohe Dichte sowie Feuer hemmende und Feuer löschende Eigenschaften aufweisen. Bis heute ist die Produktion von Bromverbindungen, die als Flammenschutzmittel in Kunststoffen eingesetzt werden, ein schnell wachsendes Gebiet. Ferner findet seit Beginn der 70er Jahre Calciumbromid erhöhte Anwendung in der Erdöl- und Erdgasförderung, wo ca. 95 % des produzierten Calciumbromids aufgrund der hohen Dichte der wässrigen Lösung als hydraulische Flüssigkeit eingesetzt werden. Umstritten ist der Einsatz von Methylbromid als Pestizid. Es zählt zu den ozonerstörenden Substanzen und wird laut Beschluss der USA nach 2005 nicht mehr hergestellt. Doch auch durch natürliche Quellen wie Meeresalgen, Salzmarschen, Rapssamen und Pilzen wird Methylbromid in großen Mengen freigesetzt. Dibromethen wurde lange Zeit den bleihaltigen Antiklopfmitteln im Fahrzeugbenzin zugesetzt, auf die aus Umweltschutzgründen inzwischen verzichtet wird. Ganz wesentlich dagegen hat die Verwendung von AgBr in fotografischen Emulsionen zugenommen.

Die Gewinnung von Brom soll weiter unten beschrieben werden.

Iod ist bei Raumtemperatur fest. Es erhielt seinen Namen nach der Farbe des Dampfes (*griech. ioeides: veilchenfarbig*). Iod wirkt desinfizierend, ist aber weniger giftig als Chlor, da weniger reaktiv. Früher war die alkoholische Lösung als Iodtinktur ein bekanntes Desinfektionsmittel.

Iod wird in Meeresalgen und Seetang angereichert, weshalb es früher auch aus Algen gewonnen wurde. Mittlerweile erfolgt die Gewinnung (hauptsächlich in Japan und den USA) aus iodhaltigen, fossilen Solen und in Chile als Nebenprodukt der Salpeterproduktion (NaNO_3). Dort werden die Iodide mit Chlor oxidiert.

Iodid ist ein lebenswichtiges Spurenelement (Schilddrüsenhormon). Als AgI ist es wie AgBr in der Fotografie vorhanden. Ferner sind LiI-Batterien in Herzschrittmachern zu finden, um nur einige Beispiele für Iod-Verbindungen zu nennen.

Astat ist als letztes Element in der Reihe der Halogene radioaktiv und als solches *unbeständig*, woher auch sein Name rührt. Seine längste Halbwertszeit liegt bei ungefähr acht Stunden.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung der HF-Gewinnung aus Flussspat und Schwefelsäure auf.
2. Erklären Sie die Vorgänge bei der Chloralkali-Elektrolyse.
3. Wie lautet die Strukturformel von Dioxin.
4. HCl entsteht durch Reaktion von Wasserstoff mit Chlor. Da die Reaktion stark exotherm ist, wird das Gasgemisch auch *Chlorknallgas* genannt. Im Gegensatz zum Knallgas aus Wasserstoff und Sauerstoff entzündet es sich jedoch bereits durch Licht. Woran könnte dies liegen?
5. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reduktion von Brom mit Natriumthiosulfat auf.
6. Wie Sie bereits aus dem vergangenen Semester wissen, nimmt die Oxidationswirkung und damit die Reaktivität bei den Halogenen innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab. Woran könnte dies liegen?
7. Alle Halogenwasserstoffe bilden in wässriger Lösung Säuren. Dabei nimmt die Säurestärke innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu. Nennen Sie den Grund dafür, indem Sie sich über die Faktoren informieren, die die Säurestärke beeinflussen.

6.2 Reaktionen mit Chlor

Hinweis! Sie sollen an diesem Praktikumstag u.a. elementares Brom herstellen. Dazu sind 500 g Salz aus dem Toten in 600 ml Wasser zu lösen. Da dieser Vorgang länger dauert, empfiehlt es sich, dies bereits im Vorfeld zu erledigen. Das Lösen des Salzes kann in einem 1-l-Becherglas über der Brennerflamme erfolgen.

Versuch 1: Herstellung von Chlor mit Salzsäure und Kaliumpermanganat

Wie Chlor großtechnisch mit der *Chloralkalielektrolyse* hergestellt wird, wissen Sie bereits. Im „Kleinform“ kann dies auch im Labor durchgeführt werden, um Chlor zu erhalten. Eine andere Möglichkeit der Chlorgewinnung im Labor ist die Oxidation von Salzsäure mit Kaliumpermanganat, die Sie im folgenden Versuch durchführen sollen.

Geräte und Chemikalien:

Rundkolben mit zwei Ansätzen, Tropftrichter, rechtwinklig gebogenes Glasrohr, 2 Standzylinder mit Deckel, Kaliumpermanganat, konz. Salzsäure, Natronlauge (stark konzentriert, evtl. selbst hergestellt), Becherglas (250 ml)

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Arbeiten Sie unbedingt unter dem Abzug (auch beim Entsorgen)!

Bauen Sie eine Gasentwicklungsapparatur nach Abbildung 2.32 auf. Fixieren Sie diese gut am Stativ. Geben Sie etwa zwei Spatellöffel Kaliumpermanganat in den Kolben. Lassen Sie langsam konz. Salzsäure auf das Permanganat tropfen und beobachten Sie die

Gasentwicklung. Füllen Sie nun zwei Standzylinder mit dem entweichenden Gas. Überschüssiges Chlorgas, das man nicht benötigt, leitet man in starke Natronlauge.

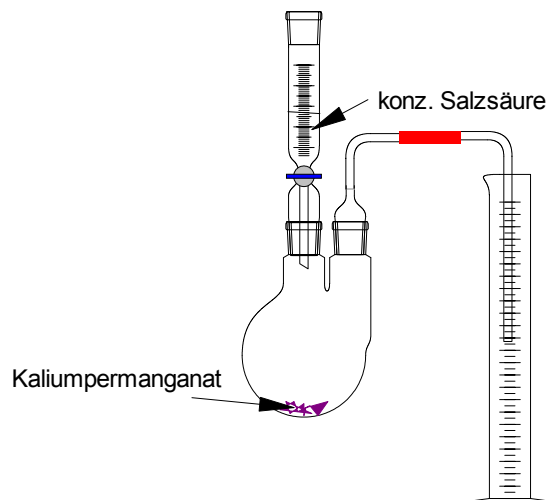


Abb. 2.32 Gasentwickler für Chlorgas.

Entsorgung:

Der Gasentwickler wird für Versuch 3 stehen gelassen.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Chlorgasentwicklung auf.
2. Beobachten Sie eine exotherme oder eine endotherme Reaktion?
3. Wie reagiert das überschüssige Chlor mit der Natronlauge?

Versuch 2: Reaktionen mit Chlorgas

Geräte und Chemikalien:

mit Chlorgas gefüllte Standzylinder aus vorherigem Versuch, mit Methylrot angefärbtes Filterpapier, Stahlwolle

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Arbeiten Sie unbedingt unter dem Abzug (auch beim Entsorgen)!

Geben Sie in die Standzylinder das angefärbte Filterpapier bzw. glühende Stahlwolle.

Entsorgung:

Spülen Sie die Reste aus den Standzylindern mit viel Wasser in den Ausguss.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Wie reagiert Eisen mit Chlor (Reaktionsgleichung)? Wie würden Aluminium und Magnesium mit Chlor reagieren?

Versuch 3: Herstellung von Natriumchlorid aus den Elementen

Geräte und Chemikalien:

Gasentwickler aus Versuch 1, Reagenzglas, Natrium, Messer, Pinzette, Küchenpapier, Becherglas, wasserfreies Ethanol, Brenner, Objektträger, Mikroskop

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Arbeiten Sie unbedingt unter dem Abzug (auch beim Entsorgen)!

Hinweise zum Arbeiten mit Natrium:

- Natrium muss unter Paraffinöl aufbewahrt werden.
- Der Arbeitsplatz sollte stets trocken sein. Als Unterlage empfiehlt sich Küchenpapier.
- Zur Reinigung verwendeter Geräte (Pinzette, Messer) und für die Entsorgung von Natriumresten ist stets ein Becherglas mit Ethanol bereitzuhalten.
- Nach Entnahme eines Stücks Natrium aus dem Vorratsgefäß wird dieses zunächst mit einem Messer entrindet. (Die Rindenreste dürfen nicht in das Vorratsgefäß zurückgegeben werden, sondern müssen im Alkohol abreagieren!)
- Erst wenn sämtliches Natrium mit dem Alkohol reagiert hat, darf dieser verdünnt in den Ausguss bzw. in den Behälter für organische Lösungsmittel gegossen werden.
- Bei Bedarf wird das Küchenpapier verbrannt.

Geben Sie in ein Reagenzglas ein linsengroßes Stück entrindetes Natrium. Anhaftendes Öl sollte gut mit Papier entfernt werden. Spannen Sie das Reagenzglas schräg in ein Stativ ein und erhitzen Sie das Natrium bis zum Schmelzen. Leiten Sie dann das Chlorgas darüber. Die Reaktion erfolgt unter hellem, gelbem Aufleuchten.

Lassen Sie das Reaktionsprodukt abkühlen. Prüfen Sie dann, ob sich auch tatsächlich NaCl gebildet hat. Lösen Sie dazu eine kleine Probe des weißen Reaktionsproduktes in wenig Wasser und dampfen Sie einige Tropfen davon auf dem Objektträger bis fast zur Trockne ein. Suchen Sie unter dem Mikroskop nach NaCl-Würfeln.

Entsorgung:

Der Gasentwickler wird für die Bromgewinnung stehen gelassen. Die abreagierten Natriumreste werden mit dem Ethanol verdünnt in den Ausguss oder den Behälter für organische Lösungsmittel gegeben.

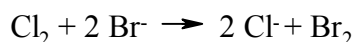
Fragen und Aufgaben:

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
2. Wodurch unterscheiden sich Ionenbindungen von kovalenten Bindungen? Informieren Sie sich in der Fachliteratur.

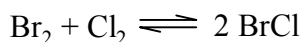
6.3 Bromgewinnung

Bei der Gewinnung von Brom unterscheidet man zwei Verfahren voneinander. Die **Heißentbromung (steaming out process)** wird angewendet, wenn der Gehalt an Bromid-Ionen in der jeweiligen Sole über 1 g/l liegt. Hier wird nach Oxidation der Bromid-Ionen das entstandene Brom mit heißem Dampf ausgetrieben. Bei geringeren Konzentrationen, wie sie etwa im Meerwasser vorliegen, rentiert sich dieses Verfahren nicht, da hierfür die Dampfkosten zu hoch wären.

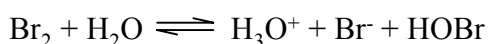
Ein anderes Verfahren ist das **Kaltentbromungsverfahren (Blowing out process)**, bei dem Brom aus dem Meerwasser gewonnen wird. Der zentrale Schritt bei diesem Verfahren ist die Oxidation der im Meerwasser vorhandenen Bromid-Ionen zu elementarem Brom. Das Oxidationsmittel muss äußerst selektiv sein, da eine große Zahl weiterer oxidierbarer Substanzen im Meerwasser vorliegen, und es muss wirtschaftlich effektiv sein. Als geeignetes Oxidationsmittel hat sich Chlor erwiesen. Ein Vergleich der Normalpotentiale zeigt, warum Chlor in der Lage ist, Bromid-Ionen zu Brom zu oxidieren.



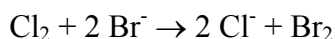
In einer Nebenreaktion reagieren Chlor und Brom unter Bildung von Bromchlorid miteinander.



Bei dem Kaltentbromungsverfahren wird in einem so genannten *Ausblasturm* zunächst das Meerwasser angesäuert, da entstehendes Brom mit dem Meerwasser sonst zu Bromid- und Hypobromit-Ionen reagieren würde:



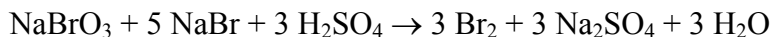
Da Meerwasser mit einem pH-Wert von 7,5 – 8,2 leicht alkalisch ist, wird dort das Gleichgewicht zusätzlich zu Gunsten der Disproportionierung des Broms verschoben, was für den Produktionsprozess hinderlich ist. Es wird daher Schwefelsäure hinzugefügt, bis die Lösung einen pH-Wert von 3,5 aufweist. Die Bromid-Ionen der angesäuerten Meerwasser-Lösung reagieren nun mit dem Chlor unter Bildung von Brom:



Durch den Turm wird von unten Luft geblasen, wodurch aus der Lösung ein Gemisch aus Brom, Chlor sowie Bromchlorid, das als Nebenprodukt anfällt, ausgetrieben wird. Dieses Gasmisch gelangt in den *Absorptionsturm*, wo es im Gegenstrom mit einer Soda-Lösung gewaschen wird. Die Soda-Lösung wird von oben in den Turm gesprüht. Bei der Reaktion der Soda-Lösung mit dem Gasmisch findet eine Disproportionierung des Broms zu Bromid und Bromat statt. Die ablaufenden Reaktionen sind in folgender Gleichung zusammengefasst:



Die Lösung wird in einem weiteren Reaktor mit Schwefelsäure behandelt, wodurch in einer Komproportionierungsreaktion elementares Brom in hoher Konzentration gebildet wird:



Zur Gewinnung von Rohbrom wird die Lösung destilliert. Das so gewonnene Brom kann zu verschiedenen Produkten weiterverarbeitet werden.

Das Kaltentbromungsverfahren soll nun mit folgendem Modellversuch nachgestellt werden. [15]

Versuch: Gewinnung von Brom aus Meerwasser nach dem Kaltentbromungsverfahren

Geräte und Chemikalien:

Chlorentwickler aus vorherigem Versuch, Waschflasche, Indikatorpapier, Rundkolben (1 l), Schlauch, Reagenzglas, Wasserstrahlpumpe, Schwefelsäure (30 %ig), Salz aus dem Toten Meer, Natriumcarbonat-Lösung ($c = 0,7 \text{ mol/l}$), Natriumthiosulfat-Lösung (10 %ig)

Durchführung:

Vorsicht! Chlor ist giftig beim Einatmen! Es reizt Augen, Atmungsorgane und Haut. Bromdämpfe sind giftig! Bei Hautkontakt mit konz. Brom kommt es zu starken Verätzungen. Abzug! Eine 10 %ige Natriumthiosulfat-Lösung muss bei Versuchen mit Brom immer griffbereit stehen.

Die Apparatur wird gemäß Abbildung 2.33 aufgebaut. In den Rundkolben gibt man eine Lösung aus 500 g Salz des Toten Meeres in 600 ml Wasser (Temperatur 30 °C) und säuert diese mit der Schwefelsäure an ($\text{pH} = 3,5$). In die Waschflasche werden etwa 40 ml der Soda-Lösung gefüllt. Nun entwickelt man 5 Minuten lang Chlorgas. Anschließend wird der Chlorentwickler entfernt und für etwa 30 Minuten ein starker Strom der Wasserstrahlpumpe eingestellt. Danach werden etwa 2 ml der Soda-Lösung in ein Reagenzglas gegeben und vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert.

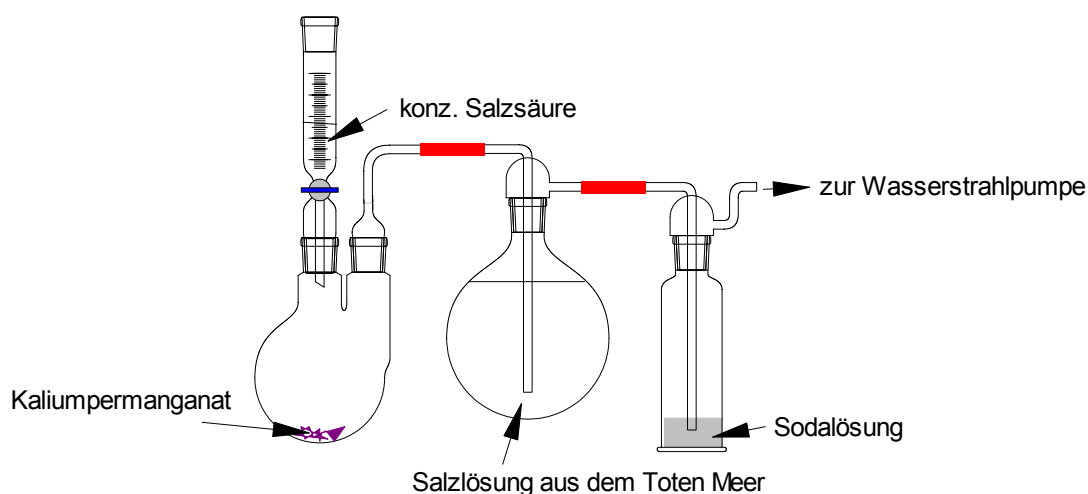


Abb. 2.33 Aufbau des Kaltentbromungsverfahrens.

Erläuterung:

Sobald das gebildete Chlor in den Rundkolben gelangt, färbt sich die Salzlösung augenblicklich gelb, im weiteren Verlauf hellbraun. Bei Einleiten von Luft entfärbt sich die Lösung langsam wieder. Die Soda-Lösung ist zu Beginn des Versuches farblos und am Ende leicht gelb gefärbt. Nach dem Ansäuern der Soda-Lösung entweichen braune Dämpfe, die Lösung verfärbt sich hellbraun.

Im Rundkolben werden die im Salz des Toten Meeres enthaltenen Bromid-Ionen mit Chlor zu elementarem Brom oxidiert, das die Lösung gelbbraun färbt. Da in der angesäuerten Lösung das Brom nur mäßig löslich ist, lässt es sich durch Einleiten von Luft in den Rundkolben aus der Lösung austreiben und wird so in die Soda-Lösung geleitet. Dort disproportioniert das Brom bei der Reaktion mit Natriumcarbonat zu Bromid- und Hypobromit-Ionen. Fügt man Säure zu diesem Gemisch, so entsteht in einer Komproportionierungsreaktion wieder Brom (Umkehrung der Disproportionierung), das am Geruch oder durch Ausschütteln mit Petrolether identifiziert werden kann.

Entsorgung:

Der Gasentwickler wird für die Iodgewinnung stehen gelassen.

Chlor- und bromhaltige Lösungen werden mit Natriumthiosulfat versetzt (Reaktionsgleichung?). Die so behandelten Lösungen können in den Ausguss gegeben werden.

6.4 Die Gewinnung von Iod aus Meeresalgen

Wie bereits erwähnt, werden die im Meerwasser enthaltenen Iodid-Ionen – in einem Kilogramm Meerwasser befinden sich 50 µg Iodid-Ionen – in Meeresalgen angereichert. So weisen beispielsweise Braunalgen einen sehr hohen Iodid-Gehalt auf (Iodid-Gehalt veraschter Braunalgen 0,1-1 %). Im vorigen Jahrhundert wurde daher Iod fast ausschließlich mit dem so genannten *Kelp-Verfahren* hergestellt. Nach diesem Verfahren wurden die an den Strand geschwemmten Tange zunächst an der Sonne getrocknet und verbrannt. Die Algenasche wurde mit Wasser ausgelaugt. Beim Eindampfen dieser Lauge fiel zunächst Kaliumsulfat, dann Kaliumchlorid und Natriumchlorid aus. Die verbliebene iodidreiche Lösung wurde zur Oxidation des Iodids mit Braunstein und Schwefelsäure oder in einer anderen Variante mit Chlorwasser versetzt und destilliert. Das Iod wurde in einem tönernen Gefäß aufgefangen.

Der folgende Versuch beschreibt in Anlehnung an das historische Kelp-Verfahren eine Möglichkeit der Gewinnung von Iod aus Algen. Als Oxidationsmittel wird Chlor verwendet. [15]

Versuch: Iod aus Meeresalgen

Geräte und Chemikalien:

Porzellanschale, Brenner, Mörser, Dreifuß, Keramiknetz, Becherglas (100 ml), Trichter, Filterpapier, Reagenzglas, Aktivkohlepulver, gut getrocknete Braunalgen, verd. Salzsäure, Gasentwickler aus vorherigem Versuch bzw. Chloramin-T-Lösung, Stärke-Lösung

Durchführung:

Gut 5 g der getrockneten Algen werden in einer Porzellanschale verbrannt, die Asche wird fein zermörsert und in 30 ml Salzsäure kurz gekocht. Die noch heiße Lösung wird durch 2 g Aktivkohle in ein Reagenzglas filtriert. In das Filtrat wird Chlor geleitet oder etwa 2 ml Chloramin-T-Lösung gegeben. Anschließend lässt man etwas Stärke-Lösung zutropfen.

Entsorgung:

Gasentwickler:

Die konz. Salzsäure kann für weitere Versuche wiederverwendet, muss dafür aber in ein entsprechend beschriftetes Gefäß gefüllt werden. Die Permanganatreste werden mit Natronlauge alkalisch gemacht und in den Behälter für Schwermetalle gegeben.

Beim Reinigen der Gläser löst sich anhaftender Braunstein sehr gut in einer angesäuerten Lösung von Natriumthiosulfat (Reaktionsgleichung?).

Der Filtrerrückstand wird in den Mülleimer gegeben. Das halogenhaltige Filtrat wird mit Natriumthiosulfat versetzt, einige Zeit stehen gelassen und die Salzlösung in den Ausguss gegeben.

Fragen und Aufgaben:

1. Welche Reaktionen finden statt?
2. Woran könnte es liegen, dass beim Kelp-Verfahren während des Eindampfens der Aschenlauge zunächst Kaliumsulfat, dann Kaliumchlorid und schließlich Natriumchlorid ausfällt?
3. Wie entsteht aus der Chloramin-T-Lösung das zur Oxidation notwendige Chlor?

Exkurs

Halogenlampen

In der herkömmlichen Glühlampe wird ein Faden aus Wolfram, einem Metall mit einer besonders hohen Schmelztemperatur, elektrisch auf 2500 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden etwa 4 % der elektrischen Energie als Licht genutzt. Leider kann man nicht stärker erhitzen, da schon bei dieser Temperatur etwas Wolfram verdampft. Nach einer Brenndauer von etwa tausend Stunden ist so viel Wolfram verdampft, dass der Glühfaden reißt. Bei einer alten Glühlampe erkennt man im Glaskolben oft einen dunklen Beschlag von Wolfram.

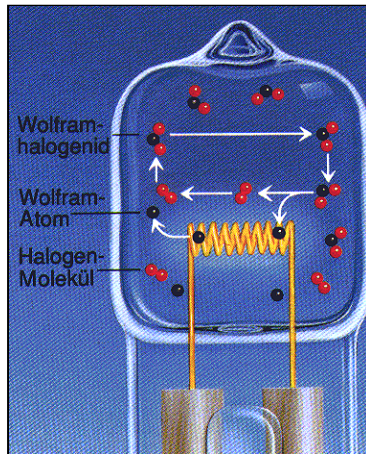


Abb. 2.34 Wolframtransport in einer Halogenlampe.

Eine Halogenlampe ist wesentlich kleiner als eine Glühlampe. Sie sendet trotz geringeren Stromverbrauchs mehr Licht aus. In der Halogenlampe wird der Edelgasfüllung etwas Brom oder Iod zugesetzt. Der Wolframfaden erreicht eine Temperatur von 3000 °C. Dabei verdampft natürlich mehr Wolfram. Doch das verdampfte Wolfram bildet mit beispielsweise dem Brom gasförmiges Wolframbromid. In der Nähe des Wolframfadens zersetzt es sich wieder in Wolfram und Brom. Das Wolfram verstärkt den Faden wieder. Das Brom kann erneut mit verdampftem Wolfram reagieren.

Der Kolben einer Halogenlampe muss so heiß sein, dass sich kein festes Wolframbromid an der Wandung niederschlägt. Deshalb sind die Kolben aus Quarzglas gefertigt.

Fragen und Aufgaben:

1. Stellen Sie für die Bildung von Wolframbromid die Reaktionsgleichung auf.
2. Handelt es sich hierbei um eine exotherme oder eine endotherme Reaktion?
3. Erklären Sie nun, warum sich Wolframbromid am Kolbenrand bildet und am Wolframdraht wieder zerfällt.

Für weitere Informationen und als Anschauung empfiehlt sich der Videofilm „Halogene – Chemie leicht gemacht“, Nr. 4201199.

Station 7: Metalle – Vorkommen, Gewinnung und Verwendung

7.1 Eigenschaften von Metallen

Metalle sind wichtige Werkstoffe. Ihre gemeinsamen *Eigenschaften* sind bei kompakten Stücken

- metallischer Glanz,
- Verformbarkeit (z.B. Schmiedbarkeit),
- gute Wärmeleitfähigkeit,
- gute elektrische Leitfähigkeit,

Wir unterscheiden *edle Metalle*, *unedle Metalle* und *Legierungen*. Die **edlen Metalle** Kupfer, Silber und Gold kommen in der Natur bereits in einem hohen Reinheitsgrad *gediegen* (elementar) vor, während die **unedlen Metalle** in Form ihrer *Erze* auftreten, d.h., sie sind als Verbindungen (meistens als Sulfide und Oxide) in Gesteinen der Erdkruste enthalten.

Mischt man geschmolzene Metalle miteinander, so bildet sich beim Abkühlen ein *festes homogenes Gemisch* der Metalle, eine **Legierung**. Die Werkstoffeigenschaften dieser Legierungen kann man gezielt durch Variation der Zusammensetzung beeinflussen.

7.2 Kupfer

Zur Geschichte des Kupfers

Man erzählt sich, dass im 5. Jahrtausend v. Chr. Kupfer durch Zufall entdeckt wurde. Tonglasuren, die Kupferminerale enthielten, wurden im Feuer erhitzt und dabei das Kupfer durch die heiße Kohle reduziert.

In Persien und Anatolien wurde Kupfer gediegen aufgefunden und dort zunächst zu Schmuck verarbeitet. Im 4. Jahrtausend breitete sich die Erkenntnis aus, dass sich aus dem neuen Metall Werkzeuge und Waffen herstellen ließen, die den bisherigen Ausführungen deutlich überlegen waren.

Die auf Stein, Keramik sowie Naturstoffen wie Holz und Knochen basierte Technologie des **Neolithikums** wurde mit dem Kupfer revolutioniert; das rötliche Metall gab denn auch gleich zwei Zeitaltern der Vorgeschichte ihren Namen. Die eigentliche **Kupferzeit** war in ihrer Bedeutung und Länge sehr variabel: Je nach Kulturkreis dauerte sie mehrere Jahrtausende oder auch nur knappe hundert Jahre. Mitte des 4. Jahrtausends gab es in Mesopotamien bereits eine gut entwickelte Kupfermetallurgie, die von spezialisierten Fachleuten beherrscht wurde. Dies gab der Städtebildung und dem Handel wichtige Impulse. Wenig später lernte man im Mittelmeerraum Kupfer zu gewinnen und zu verarbeiten; das Metall infiltrierte auch bald die neolithischen Kulturen Europas.

Versuch 1: Reduktion von Kupferoxid durch Kohle

Geräte und Chemikalien:

2 Reagenzgläser, durchbohrter Stopfen, Gasableitungsrohr, Kupferoxid, Holzkohle-Pulver, Kalkwasser, Brenner

Durchführung:

Mischen Sie in einem Reagenzglas einen Spatellöffel Kupferoxid mit einem kleinen Spatellöffel Holzkohle-Pulver. Verschließen Sie das Reagenzglas über einen Stopfen mit dem Gasableitungsrohr. Das Rohr soll in Kalkwasser eintauchen. Erhitzen Sie nun kräftig das Kupferoxid/Holzkohle-Gemisch. Nach dem Erhitzen muss das Glasrohr sofort aus dem Kalkwasser genommen werden, um ein Zurückschlagen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Entsorgung:

Die Reste können verworfen werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen auf.

Zum strategischen Material wurde Kupfer erst in Form von Bronze, also seiner Legierungen mit Zinn (**Bronzezeit**). Bronze ist härter und zäher als Kupfer. Sie ist aufgrund ihres tieferen Schmelzpunktes auch leichter zu schmelzen und zu gießen. Die ältesten Bronzegegenstände wurden in altägyptischen Gräbern der 1. Dynastie gefunden, die etwas über 5000 Jahre alt sind. Nach Mittel- und Nordeuropa kam die Bronze Anfang des 2. Jahrtausends, wo die äußerst kostspieligen Importe sehr bald durch eine eigenständige Metallproduktion verdrängt wurden.

Mit dem Kupfer erlernte der Mensch nicht nur die Metallurgie, sondern auch den Bergbau. Zuerst begnügte man sich mit dem bloßen Einsammeln des oberflächlich anstehenden Erzes, das aufgrund seiner charakteristischen, von Grün bis Türkis reichenden Farbe leicht zu finden war. Nachdem diese einfachen Quellen des Metalls erschöpft waren, begann man nach dem Erz zu graben. Die Verhüttung des Erzes erfolgte gleich vor Ort. Auf Zypern gab es schon im 3. Jahrtausend große Kupferbergwerke und Verhüttungsanlagen. Die Römer nannten das rötliche Metall daher auch „*Aes cuprium*“, also *zyprisches Erz*.

Die Bronzezeit endete im 8. Jahrhundert v. Chr., als die Technologien zur Reduktion der nahezu ubiquitären Eisenerze verfügbar wurden (**Eisenzeit**). Doch aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit, leichten Verarbeitbarkeit sowie der sehr hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sind Kupfer und seine Legierungen von sehr großer Bedeutung geblieben; weltweit werden davon 10 Millionen Tonnen pro Jahr gewonnen (nach [16]).

Vorkommen und Gewinnung

Die wichtigsten Kupferminerale sind *Calcopyrit* (Kupferkies, CuFeS_2), *Covellin* (CuS) und *Bornit* (Buntkupferkies, Cu_5FeS_4). Große Lagerstätten dieser Mineralien findet man im Westen Nord- und Südamerikas wie auch in Neuguinea. Der geringe Kupfergehalt, der nur selten 1 % überschreitet, wird durch die gewaltige Dimension solcher Lagerstätten mehr als ausgeglichen: sie können mehrere Milliarden Tonnen Erz enthalten. Als Nebenprodukte werden häufig Gold, Silber, Blei und Molybdän gewonnen.

Die Kupferminerale müssen als erstes von den sie umgebenden Materialien wie Gesteinen, Sand und Lehm, die man als *Gangart* zusammenfasst, befreit werden. Dabei macht man sich zunutze, dass sich sulfidische Mineralien gerne von Ölen benetzen lassen, während die Gangart Wasser vorzieht. Man nennt diesen Prozess der Trennung **Flotation**. Dabei gibt man das zuvor in einer Kugelmühle fein zerkleinerte Erz in einen mit einer Öl-Wasser-Mischung

gefüllten Abscheider (Abb. 2.35). Das Öl benetzt die Oberfläche des Erzminerals und breitet sich darauf aus. Das Wasser perlt dagegen von der Oberfläche des Erzminerals ab und benetzt stattdessen die Gangart. Nun wird von unten Luft in den Abscheider eingeblasen. Sie durchwirbelt die Mischung und bildet mit dem am Erzmineral angelagerten Öl kleine Bläschen. Sobald diese eine ausreichende Größe erreicht haben, tragen sie das Mineral nach oben und bilden im oberen Behälterbereich einen stark mineralhaltigen Schaum. Ein zugegebenes Tensid unterschützt die Schaumbildung. Aus dem abgezogenen Schaum erhält man nach dem Trocknen das Mineral in konzentrierter Form. Die Gangart sinkt auf den Boden des Abscheiders und wird dort entfernt.

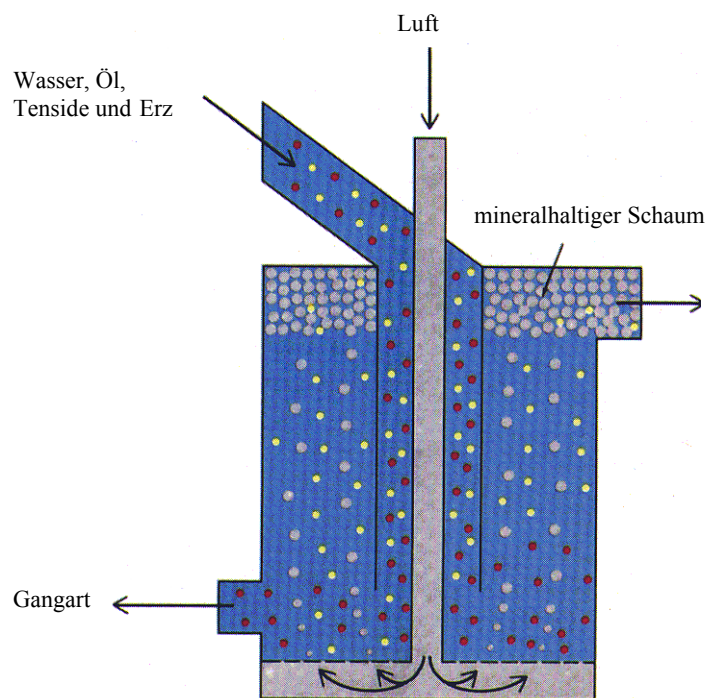


Abb. 2.35 Flotationsverfahren.

Es ist kein Zufall, dass Kupfer das erste Metall war, das der Mensch aus einem Erz herzustellen lernte. Kupfersulfid hat nämlich die einzigartige Eigenschaft, das eigene Reduktionsmittel zu enthalten, nämlich sulfidisch gebundenen Schwefel. Es ist keine Kohle erforderlich, es genügt, das Erz an der Luft zu erhitzen. Dabei wird ein Teil des Sulfids zum Kupferoxid umgesetzt (*Rösten*), das mit weiterem Sulfid reagiert: der Rückstand ist metallisches Kupfer, es entweicht Schwefeldioxid. Das Begleitmineral *Pyrit* (Eisensulfid, FeS_2) muss durch Zugabe von Quarzsand und Kalk verschlackt werden.

Im folgenden Versuch wird der Prozess des Röstens veranschaulicht. Statt Kupfersulfid wird hier jedoch Zinksulfid verwendet, da es einfacher zu bekommen ist.

Versuch 2: Rösten von Zinksulfid

Geräte und Chemikalien:

Verbrennungsrohr, 2 Gaswaschflaschen, Schlauchmaterial, O_2 aus Gasflasche, Zinksulfid, Indikatorlösung

Durchführung:

Ein Verbrennungsrohr wird wie in Abbildung 2.36 mit Zinksulfid gefüllt. Eine Waschflasche mit Indikatorlösung wird angeschlossen und Sauerstoff über das Zinksulfid geleitet. Nun erhitzt man das Verbrennungsrohr.

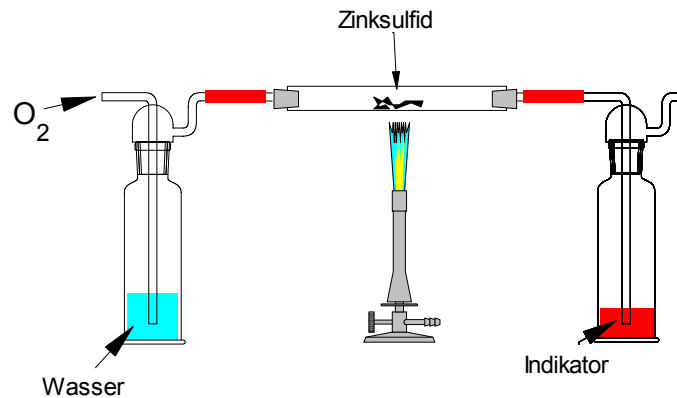


Abb. 2.36 Rösten von Zinksulfid.

Entsorgung:

Die Reste können verworfen werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Was beobachten Sie?
2. Stellen Sie folgende Reaktionsgleichungen auf:
 - Oxidation von Kupfersulfid mit Sauerstoff
 - Reaktion von Kupferoxid mit Kupfersulfid
3. Durch den Röstvorgang entsteht Rohkupfer, das noch raffiniert werden muss, um den Reinheitsgrad zu erhöhen. Sie kennen diesen Vorgang aus der Elektrochemie. Beschreiben Sie kurz dessen Ablauf.

Versuch 3: Messingbildung – „Vergolden“ einer Kupfermünze**Geräte und Chemikalien:**

Abdampfschale, Dreifuß mit Keramikdrahtnetz, Brenner, Tiegelzange, Pinzette, Zinkstaub, Natronlauge (30 %ig), Kupfermünze (oder Kupferblech)

Durchführung:

Erwärmen Sie eine Suspension von Natronlauge und Zinkstaub auf etwa 50 °C. Es muss ein Bodensatz von Zinkstaub vorhanden sein. Legen Sie in die warme Suspension eine Kupfermünze. Sie sollte an einer Stelle im Kontakt mit dem Bodensatz sein. Wenn sich ein silberner Überzug gebildet hat, kann die Münze aus dem Bad herausgenommen werden. Polieren Sie die Münze zunächst vorsichtig mit einem Tuch und halten Sie sie dann in die rauschende Brennerflamme, bis sie golden anläuft.

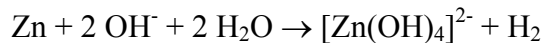
Entsorgung:

Die Natronlauge wird abdekantiert und kann wiederverwendet werden. Die Vorratsflasche sollte jedoch entsprechend beschriftet sein. Das Zink wird in Säure gelöst und zu den Schwermetallabfällen gegeben.

Erläuterung:

Die Abscheidung von Zink auf Kupfer beruht hier nicht auf den Elektrodenpotentialen der beiden Metalle. Kupfer ist das edlere Metall und geht daher nicht in Lösung (aber das wissen Sie ja!).

In der stark alkalischen Lösung sieht es etwas anders aus. Hier geht ein Teil des Zinks als Zinkat in Lösung (schließlich reagiert Zink amphoter).



Das Tetrahydroxozinkat-Kation dissoziiert in wässriger Lösung und setzt dabei Zn^{2+} -Ionen frei, welche sich an dem Kupfer entladen können. Die Elektronen dazu werden allerdings nicht von dem Kupfer geliefert, sondern von dem elementarem Zink in der Suspension, das an anderer Stelle Kontakt mit dem Kupfer hat (Lokalelement).

Eigentlich sollte erwartet werden, dass sich am Kupfer Wasserstoff-Ionen abscheiden und nicht Zink. Es wird vermutet, dass sich Zink abscheidet, weil sich im zweiten Schritt durch die *Messingbildung* (Bildung einer Legierung von Kupfer und Zink) ein energieärmeres Kristallgefüge bildet.

7.3 Eisen und Stahl

Geschichte des Eisens

Schon seit etwa 4000 Jahren kennt und nutzt man den Werkstoff Eisen. Im 2. Jahrhundert v. Chr. wurden im nördlichen Kleinasien große Eisenvorkommen entdeckt. Mit dem Holz aus Gebirgswäldern wurde das Erz zu Eisen reduziert.

Die *Eisenzeit* (ab ca. 800 v. Chr.), die der Bronzezeit folgt, ist durch verstärkte Verwendung von Eisen als Gebrauchsmetall gekennzeichnet. Von den Römern wurde die Eisenerzeugung erst im 2. Jahrhundert n. Chr. nennenswert verstärkt, als sie sich reicher Erzlager auf Elba und in der Steiermark bemächtigt hatten. Dadurch wurde die Verwendung von Bronze auch in den nördlichen Mittelmeerländern zurückgedrängt.

Eisen ist auch heute unser wichtigstes Gebrauchsmetall. Es ist in der Erdkruste das zweithäufigste Metall (nach Aluminium). Die Eisenvorräte werden auf etwa 100 Milliarden Tonnen geschätzt.

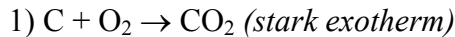
Vom Eisenerz zum Roheisen

Die wichtigsten Eisenerze sind *Hämatit* (Roteisenstein, Fe_2O_3) und *Magnetit* (Magneteseisenstein, Fe_3O_4). Das Sulfidmineral *Pyrit* (Katzengold, FeS_2) ist zwar ebenfalls weit verbreitet, wird jedoch nicht zur Stahlgewinnung verwendet, weil sich der Schwefel nur schwer entfernen lässt.

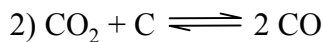
Das Roheisen wird im *Hochofen* gewonnen (Abb. 2.37). Er besitzt im Allgemeinen eine Höhe von bis zu 40 m und hat einen Innendurchmesser von etwa 10 m. Der Hochofen wird von oben abwechselnd mit Schichten aus Koks und Erz beschickt. Den Erzen werden

Zuschläge zugesetzt, die während des Hochofenprozesses mit der Gangart leicht schmelzbare Calciumalumosilikate (*Schlacke*) bilden. Ist die Gangart Al_2O_3 - und SiO_2 -haltig, setzt man CaO-haltige Zuschläge zu (Kalkstein, Dolomit). Bei CaO-haltigen Gangarten müssen die Zuschläge SiO_2 - und Al_2O_3 -haltig sein (Feldspat, Schichtsilikate).

In den Hochofen wird von unten auf 1000-1300 °C erhitzte Luft (Wind) eingeblasen. An der Einblasstelle verbrennt der Koks zunächst zu Kohlenstoffdioxid. Es entstehen Temperaturen bis 2000 °C.

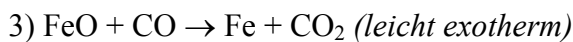


Das CO_2 reagiert sofort mit dem heißen Koks gemäß dem so genannten *Boudouard-Gleichgewicht* zu Kohlenstoffmonooxid.



Da die Bildung von Kohlenstoffmonooxid ein *endothermer* Prozess ist, kühlt sich das Gas ab. Die Temperaturen im unteren Teil des Hochofens betragen ca. 1400 °C.

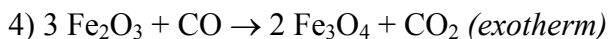
In den Erzsichten werden die Eisenoxide von CO stufenweise reduziert. Im unteren Teil des Hochofens liegt das bereits teilreduzierte Eisenerz überwiegend als FeO vor. Dieses wird mit CO zu Eisen reduziert.



Das entstehende CO_2 wandelt sich in der darüber liegenden Koksschicht auf Grund des Boudouard-Gleichgewichts wieder in CO um, dieses wirkt in der folgenden Erzsicht erneut reduzierend usw.

Sobald die Temperatur des aufsteigenden Gases kleiner als 1000 °C wird, stellt sich das Boudouard-Gleichgewicht nicht mehr mit ausreichender Geschwindigkeit ein. Es findet nur noch die Reduktion von Eisenoxid unter Bildung von CO_2 statt.

Im oberen Teil des Hochofens erfolgt hauptsächlich die Reduktion von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 zu FeO.



Im oberen kälteren Teil des Schachts erfolgt keine Reduktion mehr. Durch die heißen Gase wird nur die Beschickung vorgewärmt. Das entweichende *Gichtgas* besteht aus etwa 55 % N_2 , 30 % CO und 15 % CO_2 .

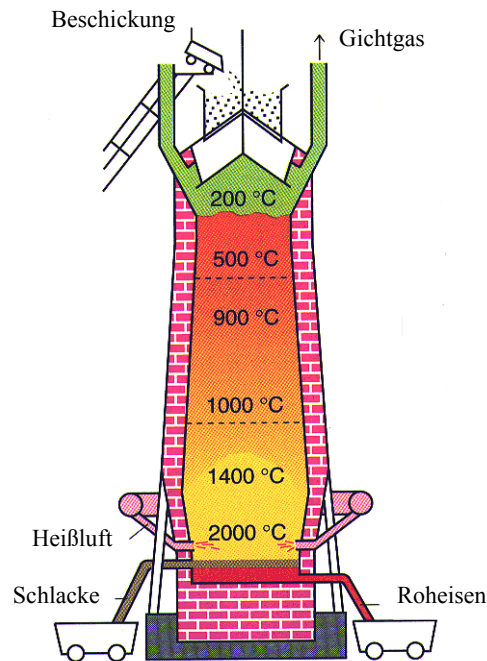


Abb. 2.37 Hochofen.

In der unteren heißen Zone des Hochofens tropft verflüssigtes Eisen nach unten und sammelt sich dort, unterhalb der flüssigen, spezifisch leichteren Schlacke. Die Schlacke schützt das Roheisen vor Oxidation durch die eingeblasene Heißluft. Das flüssige Roheisen und die flüssige Schlacke werden von Zeit zu Zeit durch das Stichloch abgelassen (*Abstich*). Die Schlacke kann als Straßenbaumaterial oder zur Zementherstellung verwendet werden.

Fragen und Aufgaben:

1. Vergegenwärtigen Sie sich noch einmal mit obenstehender Abbildung die Vorgänge in den einzelnen Bereichen des Hochofens.
2. Das Gichtgas wird nach einer kurzen Reinigung (Entstaubung) verbrannt, um den einströmenden Wind zu erhitzen. Welcher Gasbestandteil reagiert dabei?
3. Warum ist Kohlenstoffmonooxid ein Atemgift?

Versuch: Modell vom Hochofenprozess

Geräte und Chemikalien:

Modell eines Hochofens (kann vom *Institut für Didaktik der Chemie* entliehen werden), Aktivkohle, Holzkohle, Gemisch aus Eisenerz (Fe_2O_3) und CaCl_2 -wasserfrei (als Flussmittel) im Verhältnis 3:1, feuerfeste Unterlage, Brenner, Magnet

Durchführung:

Vorsicht! Da bei dem Versuch CO (giftig!) entsteht, sollte im Abzug gearbeitet und CO abgepackelt werden. Des weiteren sollte eine feuerfeste Unterlage benutzt werden!

Ein besonderes Problem, im Schulversuch Eisen durch Reduktion mit Kohle zu gewinnen, liegt darin, dass man mit den üblichen Mitteln nicht die erforderlichen hohen Temperaturen

von etwa 1400-1600 °C erreicht. Als Reaktionsprodukt kann man bei diesem Versuch höchstens eine teigig gewordene *Eisenluppe* erwarten, keinen *Eisenregulus*.

Füllen Sie das Modell des Hochofens bis zur Lufteintrittsöffnung mit Aktivkohle und setzen Sie den Glaszylinder auf. Er sollte gut am Dichtungsring abschließen. Gegebenenfalls muss dieser vorher mit ein paar Tropfen Wasser befeuchtet werden.

Bringen Sie nun ein etwa 1 cm großes Holzkohlestück mit dem Brenner zum Glühen und werfen Sie dieses in die Holzkohle. Häufeln Sie noch etwas Kohle über die Glut und blasen Sie mit dem Fön Heißluft ein (*Stufe 1: warm, starker Luftstrom; Stufe 2: heiß, schwacher Luftstrom*). Wenn sich die Glut ausbreitet, kann weitere Aktivkohle zugegeben werden (etwa bis zur Höhe der Ringleitung). Darauf schichten Sie 1 cm Erz und 1 cm Kohle.

Wenn die Kohle gut und hell glüht, kann das CO abgefackelt werden (Dämpfe nicht einatmen!). Beginnt die Erzschiicht zu glühen, wird die CO-Flamme kleiner. Das Gichtgas sollte jedoch immer brennen. Sollte die Reaktion zu heftig ablaufen, regeln Sie den Luftstrom herunter.

Nach einiger Zeit kann der Versuch beendet und nach dem Abkühlen der Hochofen auseinandergebaut werden. Es empfiehlt sich, den Hochofen über ein großes Becherglas oder eine Kristallisierschale zu halten und erst dann den Glaszylinder zu entfernen, um die Restkohle und das Eisen aufzufangen. Das Reaktionsprodukt kann mit einem Magneten untersucht werden. Der Glaszylinder wird mit einer Bürste und Scheuerpulver unter Wasser gereinigt.

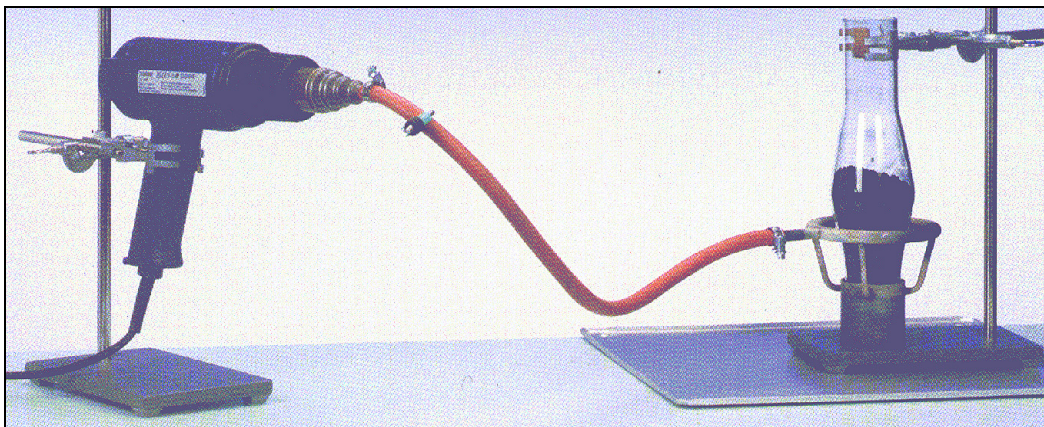


Abb. 2.38 Modell eines Hochofens.

Entsorgung:

Die Kohlereste können wiederverwendet werden. (Behälter entsprechend beschriften!) Alles andere wird verworfen.

Vom Roheisen zum Stahl

Das im Hochofen gewonnene Roheisen hat einen hohen Kohlenstoffgehalt von 4 bis 6 %. Dadurch ist es spröde und nicht verformbar. In diesem Zustand kann man es nur als *Gusseisen* verwenden. Der größte Teil des Roheisens (ca. 97 %) wird jedoch zu *Stahl* weiterverarbeitet. Stahl ist eine schiedbare Legierung des Eisens mit einem Kohlenstoffgehalt unter 1,7 %.

Zwei Verfahren beherrschen heute die Stahlherstellung, das *Sauerstoffaufblasverfahren* und das *Lichtbogenverfahren*.

Beim **Sauerstoffaufblasverfahren (LD-Verfahren)** wird Schrott in den Konverter gegeben und flüssiges Roheisen zugeführt. Von oben wird mit einer wassergekühlten Lanze Sauerstoff auf die Schmelze geblasen. Dadurch werden die Begleitelemente des Eisens oxidiert. Dazu gehören im Wesentlichen Kohlenstoff, Silicium, Mangan und Phosphor. Durch Zusatz von Calciumoxid kann man die Oxide von Silicium und Phosphor in eine flüssige Schlacke überführen, die auf der Metallschmelze schwimmt.

Durch Einsatz von Schrott aus dem eigenen Betrieb und aus dem Handel (Alt- und Sammelschrott; Autowracks etc.) spart man Energie und Rohstoffe. Dieses **Recyclingverfahren** wird in der Stahlindustrie seit Jahrzehnten angewendet. Um die Qualität des Stahls zu verbessern, werden Proben entnommen und analysiert. Danach erfolgt kontrollierte Zudosierung von Zuschlägen (z.B. von Chrom, Wolfram und Nickel), damit der Stahl die gewünschten Eigenschaften annimmt.

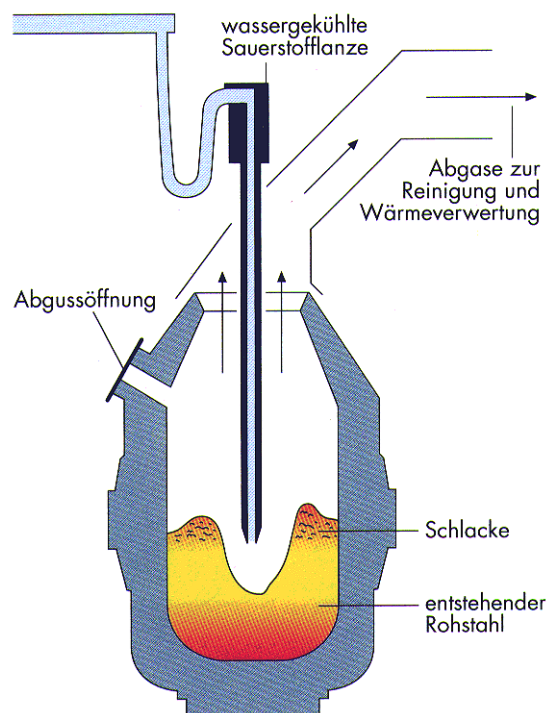


Abb. 2.39 Schema eines Konverters für das Sauerstoffaufblasverfahren.

In den **Lichtbogenofen**, der hauptsächlich aus einem feuerfesten Ofengefäß, einem Deckel, Elektroden und einer Kippvorrichtung besteht, führt man Schrott ein. Zwischen dem Schrott und den Graphitelektroden entsteht beim Anlegen einer Spannung ein Lichtbogen, der den Schrott zum Schmelzen bringt. Da bei diesem Verfahren der Lichtbogen für die zum Schmelzen notwendige Temperatur sorgt, tritt keine oxidierende Flamme auf. So kann man teure Legierungsmetalle zusetzen und damit auch hochwertige Edelstähle erzeugen, ohne große Verluste der teuren Beimengungen durch Oxidation hinnehmen zu müssen.

Fragen und Aufgaben:

1. Beim Sauerstoffverfahren bläst man Sauerstoff auf die Schmelze, die sich dabei erhitzt. Warum?
2. Stellen Sie die Gleichungen für die Oxidation von Silicium, Phosphor und Mangan auf.

3. Warum lassen sich durch Zusatz von Calciumoxid die Oxide von Silicium und Phosphor in eine Schlacke überführen? Bedenken Sie dabei, dass die Oxide sauer sind, während Calciumoxid ein basisches Salz ist.
4. Informieren Sie sich über die Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Stahlsorten und nennen Sie einige Beispiele.
5. Welches Verfahren für die Stahlherstellung belastet die Umwelt weniger mit Abgasen?
6. Es gibt die Möglichkeit, Stahl durch *Feuerverzinken* vor dem Rosten zu schützen. Wie erfolgt diese Methode und warum funktioniert der Rostschutz?
7. Weshalb werden nur edle bzw. veredelte Metalle als Zahnersatz bzw. bei Zahnkronen verwendet?

Exkurse

Metalloxide als Malerpigmente

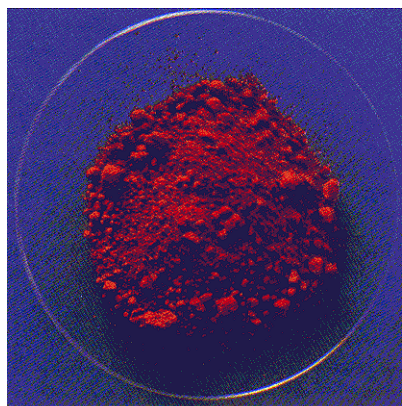
Schon Steinzeitmenschen vermengten farbige Erde mit Fett, um ihren Körper und Höhlenwände zu bemalen. Heute wissen wir, dass die meisten Erdfarben Metalloxide enthalten. Am häufigsten handelt es sich dabei um Eisenoxid, das Erde gelb oder rot färbt.

In Fachgeschäften erhält man heute reine Farbkörper oder Pigmente. Einige davon werden schon seit langer Zeit aus farbigen Erden gewonnen: Ocker und Rötel.

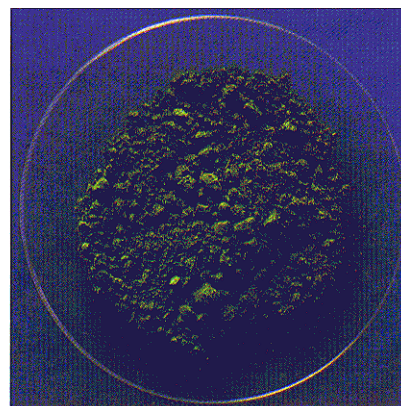
Zu den synthetischen Pigmenten gehören Oxide mit den Elementen Blei, Antimon, Cobalt, Titan und Chrom. Sie sind gelb, blau, weiß oder grün gefärbt.

Um Künstlerfarben herzustellen, wird das Farbpulver mit Pflanzenöl oder Firnis vermengt. Die daraus entstehenden Pasten nennt man Ölfarben. Sie trocknen nach dem Ausstreichen an der Luft und bilden einen festen Lack.

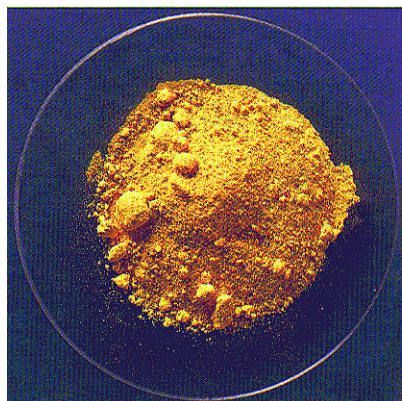
Eisenoxid-farben (Rötel, Marsrot, Terra di Pozzuoli) enthalten Eisenoxid.



Laubgrün (grüner Zinnober, Chromoxidgrün) ist ein Chromoxid.



Neapelgelb (Antimongelb) ist ein Blei-Antimon-Oxid.



Cobaltblau (Thenards Blau) ist ein Cobalt-Aluminium-Oxid.

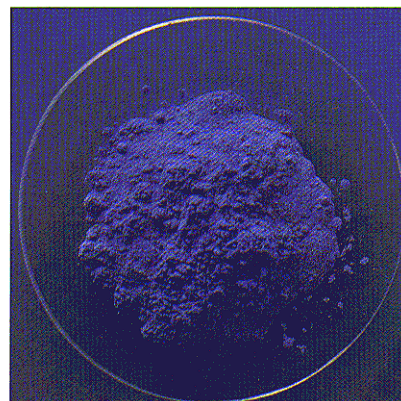


Abb. 2.40 Beispiele für Metalloxidpigmente.

Mineralstoffe im menschlichen Körper

Mit der Nahrung werden nicht nur die Nährstoffe Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße aufgenommen, sondern auch Vitamine, Ballaststoffe, Wasser und Mineralstoffe.

Zu den **Mineralstoffen** gehören neben den gebundenen Nichtmetallen Phosphor, Schwefel und Chlor auch eine Vielzahl von Metallen wie gebundenes Calcium, Kalium, Natrium und Magnesium. Von einigen Mineralstoffen, z.B. Zink, Eisen, Mangan und Kupfer müssen mit der täglichen Nahrung nur wenige Milligramm aufgenommen werden. Für diese Mineralstoffe wird deshalb auch der Begriff **Spurenelemente** verwendet.

Ein Mensch mit einem Körpergewicht von 75 kg besteht zu etwa 2,8 kg aus Mineralstoffen. Mineralstoffe sind lebenswichtig. Täglich müssen mit der Nahrung etwa 50 mg je Kilogramm Körpermasse aufgenommen werden. Zu wenig von diesen Stoffen oder deren völliges Fehlen führt zu Mangelerscheinungen und Krankheiten. Um einem Mangel an Mineralstoffen vorzubeugen, ist eine ausgewogene Ernährung notwendig.

Dass **Eisen** ein wesentlicher Bestandteil des roten Blutfarbstoffes Hämoglobin ist, der den eingeatmeten Sauerstoff bindet und ihn mit dem Blut zu allen Zellen des Organismus transportiert, wissen Sie bereits aus dem vergangenen Semester. Auch der rote Muskelfarbstoff, das Myoglobin, enthält gebundenes Eisen. Ein erwachsener Mensch besitzt etwa 40 bis 60 mg gebundenes Eisen je Kilogramm Körpermasse. Davon sind etwa 70 % im Hämoglobin und 3,5 % im Myoglobin gebunden.

Weltweit leiden mehr als 500 Mio. Menschen an chronischem Eisenmangel. Der normale Hämoglobingehalt beträgt beim Menschen etwa 15 g je 100 ml Blut. Bei Werten von 12,5 bis 11 g spricht man von Blutarmut (*Anämie*). In diesen Fällen treten häufig Mattigkeit, Schwindelanfälle, Konzentrationsschwäche, Herzklopfen, brüchige Haare und Nägel sowie Ohrensausen auf.

Schwangere Frauen geben täglich etwa 300 mg gebundenes Eisen an den wachsenden Embryo ab und müssen daher genügend Eisen mit der Nahrung oder ergänzend in Form von Medikamenten aufnehmen.

Neben gebundenem Eisen sind für den menschlichen Organismus weitere Metalle von Bedeutung. Knochen und Zähne bestehen im Wesentlichen aus **Calciumverbindungen**. Das Knochengerüst eines Erwachsenen enthält etwa 1,1 kg gebundenes Calcium. Das Vorhandensein eines gewissen Calciumspiegels im Blut ist für die Arbeit der Muskeln und für die Blutgerinnung bei Verletzungen unbedingt erforderlich.

Natrium- und Kaliumverbindungen sind im Körper zur Weiterleitung von Nervenimpulsen und für die Funktion der Muskeln erforderlich. Natriumverbindungen sind darüber hinaus für die Regulierung des Wasserhaushaltes im Körper notwendig.

Ein Erwachsener benötigt täglich nur etwa 1,2 g gebundenes Natrium. Durch das Salzen der Speisen mit Kochsalz wird diese Menge weit überschritten. Häufig werden bis zu 5 g gebundenes Natrium mit der Nahrung aufgenommen. Zu viel Kochsalz erhöht die Gefahr, an Bluthochdruck zu erkranken.

Gebundenes **Magnesium** ist Bestandteil der Knochen und vieler Enzyme. Magnesiummangel kann zu Krämpfen führen. Bei starkem Schwitzen, z.B. bei intensivem Sport und in der Sauna, wird viel Magnesium ausgeschieden. Dieser Verlust sollte durch Einnahme isotonischer Getränke oder Mineralwasser, die reich an Magnesiumverbindungen sind, ausgeglichen werden.

Gebundenes **Zink** benötigt der Organismus als Bestandteil von bestimmten Enzymen und Hormonen. Es liegt z.B. im Insulin gebunden vor. Bei Zinkmangel können Wachstumsstörungen, Haarausfall, Hautentzündungen, Verzögerung der Wundheilung und Immunsystemstörungen auftreten. Gebundenes Zink wirkt auch positiv auf das Zentralnervensystem.

Gebundenes **Kupfer** ist in allen Organen und im Blut vorhanden. Es ist Bestandteil vieler Enzyme bzw. für die Aktivität von Enzymen erforderlich. Der Gehalt an gebundenem Kupfer im Körper beträgt etwa 100 mg. [17]

Für weitere Informationen und als Anschauung empfiehlt sich der Videofilm „*Moderne Eisen- und Stahlgewinnung*“, Nr. 4210382.