

WEGWEISER DURCH DIE CHEMIE

Anleitung zum Verständnis chemischer Vorgänge
durch „chemisches Denken“

VON
KARL KOHLENBERG UND OTTO REIFENSTAHL
Studienräten am Reform-Realgymnasium in Bad Harzburg



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 1930

Alle Rechte vorbehalten



ISBN 978-3-663-06616-3 ISBN 978-3-663-07529-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-07529-5

Vorwort

Das vorliegende Büchlein ist aus unserer langjährigen Tätigkeit und Erfahrung am hiesigen Reform-Realgymnasium hervorgegangen. Es soll kein Lehrbuch der Chemie sein, welches die chemischen Prozesse mit allen äußeren physikalischen und chemischen Bedingungen in möglichster Reichhaltigkeit fertig darbietet. Es sollte und durfte nur ein kleines Hilfsbuch werden unter weitgehendem Verzicht auf Vollständigkeit. Auch die physikalische Chemie konnte nicht weiter als in Hinweisen berücksichtigt werden. Das alles bleibt dem erweiternden und vertiefenden Unterricht überlassen. Wir wollten also die wichtigsten Umsetzungen und Darstellungsmethoden auf möglichst wenige Grundideen zurückführen, um dem Lernenden und vielleicht auch dem Lehrenden eine klare Übersicht in der endlosen Fülle der Erscheinungen zu ermöglichen. Der Schüler soll „chemisch denken“ lernen, soll an Hand unseres Werkchens das Verständnis für Ursache und Wirkung in der Chemie gewinnen. So wird er sich bald Rechenschaft geben, warum gerade diese oder jene Ausgangsstoffe gewählt werden und warum die Umsetzungen gerade so verlaufen, wie der Versuch es dann bestätigt. Auch die Gleichungen sollen nicht auswendig gelernt, sondern entwickelt werden. Wer die hier herausgearbeiteten Grundgedanken erfaßt hat, lernt bald auch verwickelteres Geschehen einsehen.

Wir glauben, daß die Herren Fachkollegen unsern „Wegweiser“ als Ergänzung des Lehrbuches wie auch als Unterlage für den Arbeitsunterricht ohne Bedenken empfehlen und gebrauchen können. Möge er nützen und — mehr noch — Freude an unserer schönen Wissenschaft erwecken und lebendig erhalten!

Bad Harzburg, im Jahre 1930

Die Verfasser

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Allgemeines	1
II. Reaktionen der chemischen Stoffe	3
A. unter dem Einfluß von physikalischer Energie. Wärme, Elektrizität und Licht	3—6
B. bei gegenseitiger Einwirkung	6
1. Element + Element	6
2. Element + binäre Verbindung.	7
3. Element + höhere Verbindung	8
4. Verbindung + Verbindung	12
α) Wirkung des Wassers	12
β) Säure + Base	13
γ) Säure + Salz	13
δ) Base + Salz	15
ϵ) Salz + Salz	15
III. Darstellungsmethoden	16
A. der Elemente	16
B. der Verbindungen	21
1. Binäre Verbindungen	21
2. Höhere Verbindungen	22
α) Säuren	22
β) Basen	24
γ) Salze	25
IV. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse	28

Die Metalloide weisen, wie die Metalle, große Unterschiede in ihrer Affinität auf. Durch größte chemische Trägheit zeichnet sich der Stickstoff aus. Er reagiert nur bei hoher Temperatur mit anderen Elementen, wogegen z. B. Fluor, Chlor, Sauerstoff und Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr kräftig wirken.

Die **Oxyde der Metalloide sind meist saurer Natur (Säureanhydride)**.

Die Verb., die nach bestimmten Gesetzen entstehen, lassen sich übersichtlich einteilen entweder nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Elemente oder nach ihrem chem. Charakter. Nach dem ersten Prinzip kann man unterscheiden:

einf. (binäre) Verb. wie Oxyde, Sulfide, Haloide,Hydride,Nitride usw. (ZnO, HgS, NaCl, NH₃, Mg₃N₂, also Verb. aus zwei Elementen) und

höhere Verb. (ternäre — aus drei Elementen bestehende Verb. sowie Doppel- und Komplexsalze), z. B. HNO₃, Ca(OH)₂, KClO₃, KAl(SO₄)₂, K₃Fe(CN)₆.

Nach der chem. Natur der Verb. unterscheiden sich **Säuren, Basen und Salze als Elektrolyte** von den übrigen (Neutren).

Die chem. Stoffe geben allein oder miteinander Umwandlungen (Reaktionen), die sich durch chem. Gleichungen veranschaulichen lassen. Richtung, Geschwindigkeit und Ziel derselben hängen nicht nur von der Affinität und der Wertigkeit der aufeinander wirkenden Substanzen ab. Sie werden ebenso mitbestimmt durch die Konzentration (bei Flüssigkeiten und Gasen) sowie durch physikalische Energien (Wärme, Druck, Elektrizität, Licht). Sehr häufig spielt Katalyse eine entscheidende Rolle. Auf die große Bedeutung der Massenwirkung, der Umkehrbarkeit der Reaktionen — vielleicht aller — und der thermochemischen Bedingungen können wir hier nur kurz hinweisen.

Bei der Beantwortung der Frage, wie eine chem. Umsetzung wohl verlaufen mag, ist es wichtig zu wissen, ob gasförmige (entweichende ↑) oder unlösliche (sich niederschlagende ↓) Produkte auftreten können. Ist eins von beiden oder beides zugleich möglich, so wird die Reaktion in der dadurch gegebenen Richtung verlaufen. Siehe Tabelle am Schluß von Kap. III.

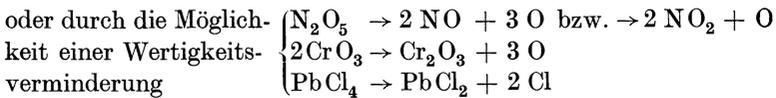
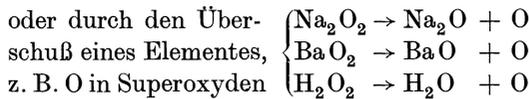
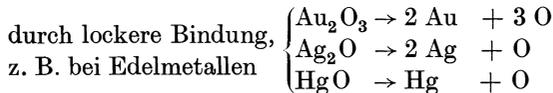
II. Reaktionen der chemischen Stoffe

A. Die Einwirkung physikalischer Energie

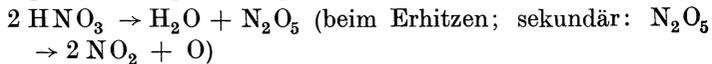
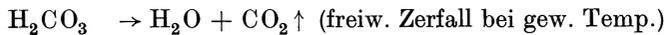
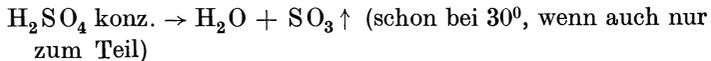
Vom Einfluß der Luft z. B. beim Erhitzen oder von den bloßen Zustandsänderungen (Schmelzen, Verdampfen, Sublimieren, Kondensieren) soll nicht gesprochen werden. Es handelt sich also nur um die Fälle, wo ein einzelner Stoff für sich dem Einfluß physikalischer Faktoren ausgesetzt wird.

Wärme

1. Elemente erleiden keine Veränderungen.
2. Binäre Verb. können ganz oder teilweise in ihre elementaren Komponenten zerfallen. Dies wird begünstigt

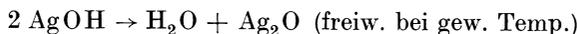
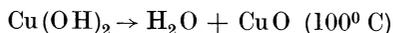
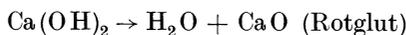


3. Verb. höherer Ordnung zerfallen meist in molekulare Bestandteile.
a) Sauerstoffsäuren:



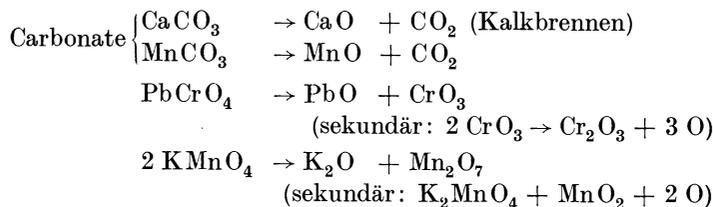
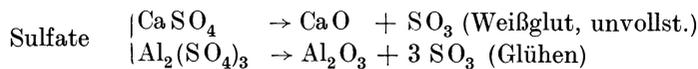
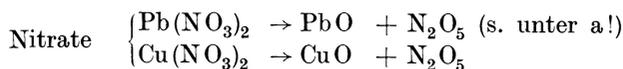
|| Regel: Sauerstoffsäuren zerfallen meistens in Wasser + Säureanhydrid (Metalloxyd).

b) Basen (Metallhydroxyde):



|| Regel: Basen zerfallen in Wasser + Basenanhydrid (Metalloxyd).

c) Normale Salze der Sauerstoffsäuren:

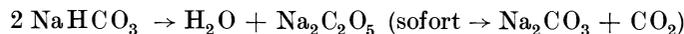
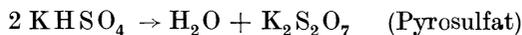


|| Regel: Normale Salze der Sauerstoffsäuren zerfallen in Basen- + Säureanhydrid.

Alkalicarbonate zerfallen nicht!

Organische Salze können anders zerfallen, z. B. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{CO}_2$

d) Saure Salze:



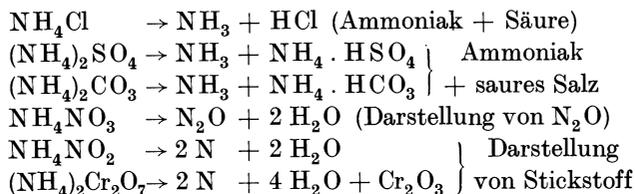
|| Regel: Saure Salze zerfallen in Wasser + normale Salze.

Allgemeinere Gesichtspunkte:

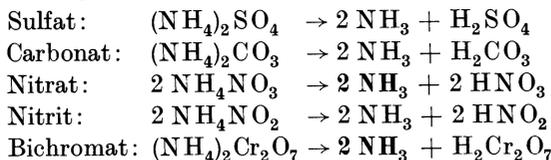
Säuren, Basen und normale Salze zerfallen in zwei Oxyde.

Säuren, Basen und saure Salze spalten Wasser (H und O zugleich vorhanden) ab.

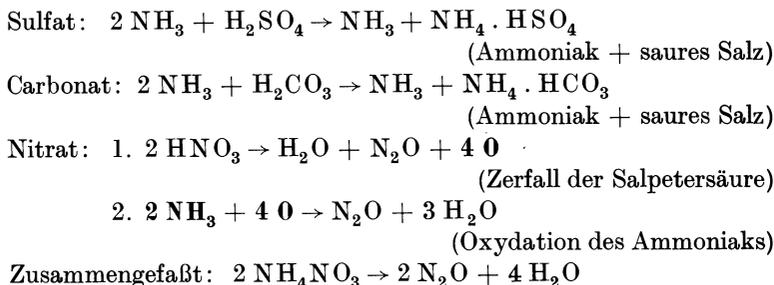
e) Ammoniumsalze:



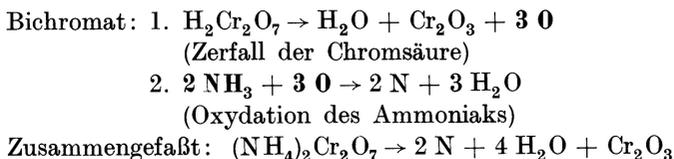
Vielleicht zerfallen alle diese Salze primär in Ammoniak + Säure (siehe $\text{NH}_4\text{Cl!}$); also:



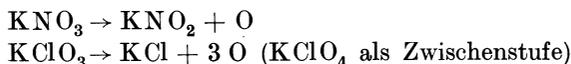
Dann würden die Reaktionen weiterlaufen wie folgt:



Nitrit analog.



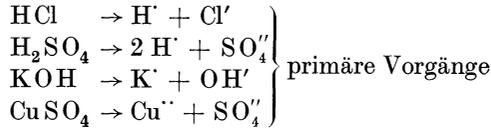
f) Kaliumnitrat und -chlorat:



Elektrizität

Der Strom hat nur auf gelöste oder geschmolzene Stoffe Einfluß. Er bewirkt die Wanderung der Ionen zu den Elektroden (Metall mit dem Strom). Dort gehen sie unter Aufnahme bzw. Abgabe von Elek-

tronen in neutrale Atome oder Atomgruppen über. Oft treten dann sekundäre Reaktionen mit dem Lösungsmittel oder dem Metall der Elektroden ein.



SO_4'' gibt sekundär bei Unangreifbarkeit der Anode mit dem Lösungsmittel: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O} \uparrow$; bei Angreifbarkeit der Anode dagegen bildet diese mit SO_4'' sofort Sulfat.

Licht

Es bewirkt bei einigen lichtempfindlichen Silbersalzen Abbau (Photographie!).

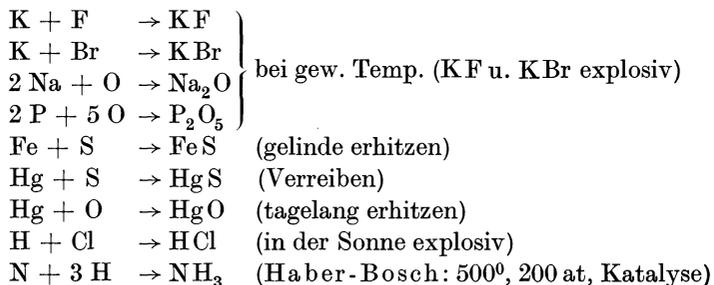


Von allergrößter Bedeutung ist die Lichtwirkung für die Assimilation der grünen Pflanzen.

B. Die gegenseitige Einwirkung von Stoffen

1. Element wirkt auf Element

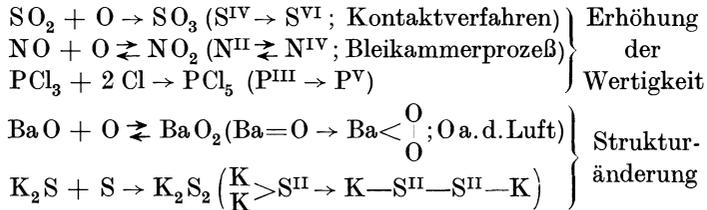
Es kommt hier nur direkte Vereinigung in Frage. Diese erfolgt entweder schon bei gew. Temp. oder erst bei energischer Nachhilfe (Temperatur, Druck, Katalyse u. a. für sich oder kombiniert). Naturgemäß wirken starke Metalle und starke Metalloide am kräftigsten aufeinander (Affinität!). Oxyde, Sulfide, Haloide sind meist leicht zu erhalten, Nitride, Carbide, Silicide und Hydride schwerer.



2. Element wirkt auf binäre Verbindung

Das Element lagert sich entweder an (Addition) oder es tritt in die Verb. ein unter gleichzeitiger Ausscheidung eines anderen Grundstoffes (Substitution, Verdrängung).

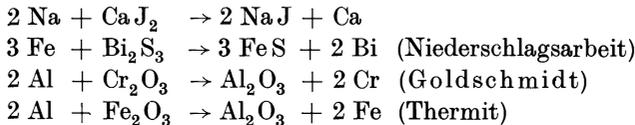
Addition:



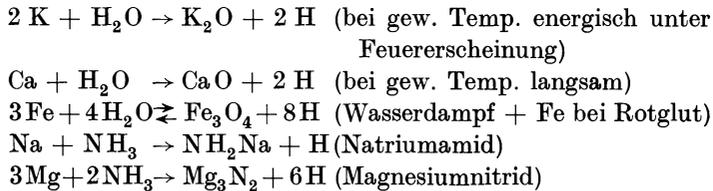
Metalle werden nicht addiert.

Verdrängung:

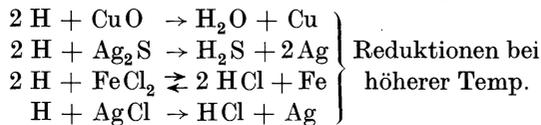
1. Metall verdrängt Metall (Spannungsreihe!):



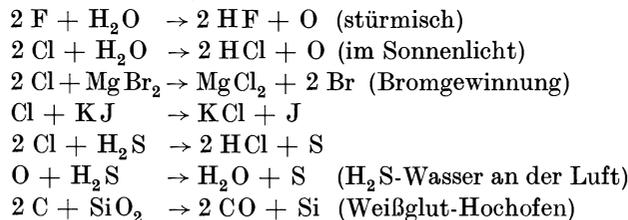
2. Metall verdrängt Wasserstoff (Spannungsreihe!):



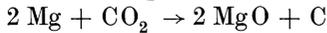
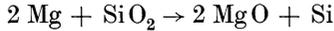
3. Wasserstoff verdrängt Metall (Spannungsreihe!):



4. Metalloid verdrängt Metalloid:



5. Metall verdrängt Metalloid:



6. Metalloid verdrängt Metall:



7. Metalloid verdrängt Wasserstoff:



Anmerkung: Wie bei der Elektrolyse verhält sich der Wasserstoff auch hier wie ein Metall, und zwar entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe. Betrachtet man ihn also einfach als Metall, so gilt für 1 bis 3 die

|| Regel: Stärkeres Metall verdrängt schwächeres.

Unter 2 und 3 ist je eine der Gleichungen mit \rightleftharpoons als umkehrbar gekennzeichnet. Liest man die 1. \leftarrow und die 2. \rightarrow , so merkt man, daß unter Umständen aber das schwächere Metall auch wieder das stärkere verdrängen kann (Massenwirkung, Gleichgewicht . . .!). Vielleicht kommt man noch zu der Erkenntnis, daß alle Reaktionen sich umkehren lassen. Wir hätten das Zeichen der Umkehrbarkeit öfter anwenden können, haben aber nur in einigen besonderen Fällen Gebrauch davon gemacht.

Die Spannungsreihe der Metalle bietet einen Anhalt zur Beurteilung der Energie, die das betreffende Metall bei chem. Umsetzungen mit wässrigen Lösungen betätigt. Die Reaktionsfähigkeit ist am stärksten bei den Alkali-, am schwächsten bei den Edelmetallen. Für das Verhalten der Metalloide untereinander läßt sich vielleicht kaum eine allgemeine Regel aufstellen. Nur dies mag gesagt sein: 1. Fluor ist bei weitem das allerstärkste Nichtmetall, und 2. die Halogene sind, mit F beginnend, hinsichtlich ihrer Stärke nach dem Atomgewicht zu ordnen, d. h. F, Cl, Br, J.

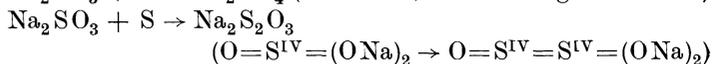
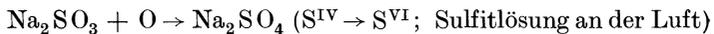
Die Beispiele unter 5, 6 und 7 sind sämtlich Sauerstoffziehungen.

3. Element wirkt auf höhere Verbindung

Auch hier entweder Addition oder Substitution.

Addition:

Selten. Metalle werden nicht addiert.

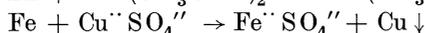
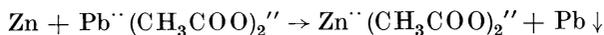


Vgl. das Additionsbeispiel mit S unter 2!

Verdrängung:

Das stärkere Metall verdrängt das schwächere.

Die Atome des stärkeren Metalls, d. h. desjenigen, welches die größere „Ionisierungstendenz“ hat, ionisieren sich durch Abgabe von Elektronen an die Ionen des in Lösung befindlichen schwächeren Metalls. Letztere werden durch die Aufnahme von Elektronen zu neutralen Atomen, die sich ausscheiden müssen.

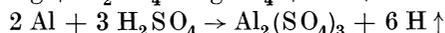
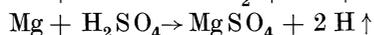
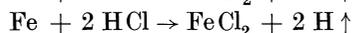
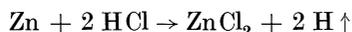


Besondere Bedeutung hat die

Einwirkung der Metalle auf die Säuren.

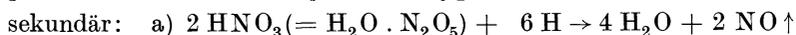
Grundsätzlich:

Die in der Spannungsreihe links von H stehenden Metalle verdrängen den Wasserstoff.

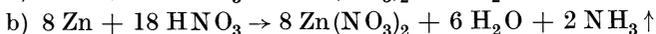
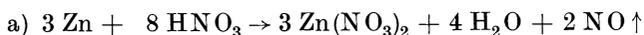


Bei der Salpetersäure tritt keine sichtbare Wasserstoffentwicklung ein. Statt dessen entweichen Reduktionsprodukte des Salpetersäureanhydrids (N_2O_5) von $\text{N}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)$ bis NH_3 . Wir können auch hier eine primäre H-Entwicklung annehmen, worauf dann allerdings sofort die Reduktion des N_2O_5 durch den naszierenden Wasserstoff erfolgt. Der Grad der Reduktion hängt unter anderem von der Konzentration der Säure und der Temp. ab.

Beispiel:



Zusammengefaßt:



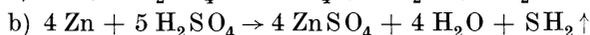
Ganz analog kann die Wirkung der starken Metalle auf konz. Schwefelsäure gedeutet werden (wie HNO_3 kann auch konz. H_2SO_4

oxydierend wirken). Es tritt auch hier kein Wasserstoff aus. Lassen wir ihn primär entstehen, so würde er (in statu nascendi) auch das Schwefelsäureanhydrid (SO_3) sogleich reduzieren, und zwar zu SO_2 , ja SH_2 , auch hier wieder je nach den Reaktionsbedingungen.

Beispiel:

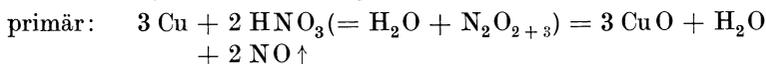


Zusammengefaßt:

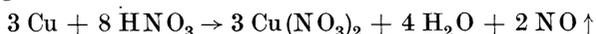


Die rechts von H stehenden Glieder der Spannungsreihe, z. B. Cu und Ag, vermögen den Wasserstoff aus Säuren nicht zu verdrängen. Wenn deshalb die genannten Metalle trotzdem mit den beiden Säuren HNO_3 und H_2SO_4 (konz.) reagieren, und zwar auch unter Entwicklung von Reduktionsprodukten der beiden Säureanhydride, so kann, da H nicht frei werden soll, die Reduktion nur (primär) durch die Metalle selber bewirkt werden. Die zuerst entstandenen Oxyde müssen dann sekundär unter Salzbildung mit den Säuren reagieren, falls sie überhaupt löslich sind.

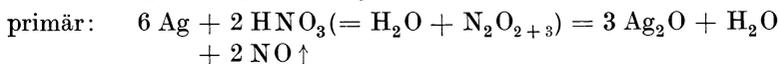
1. Beispiel: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow ?$



Zusammengefaßt:



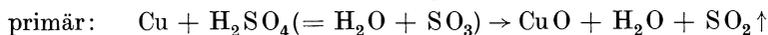
2. Beispiel: $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow ?$



Zusammengefaßt:



3. Beispiel: $\text{Cu} + \text{konz. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$



Zusammengefaßt:

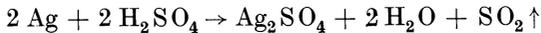


4. Beispiel: $\text{Ag} + \text{konz. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$

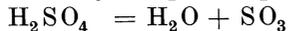
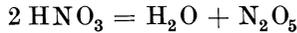
primär: $2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 (= \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$

sekundär: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

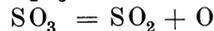
Zusammengefaßt:



Wie diese Beispiele zeigen, geben HNO_3 und konz. H_2SO_4 hier keine Ionenreaktionen, sondern wirken als Oxydationsmittel. Man denkt sich die Säuren zweckmäßig aufgespalten in Wasser + Anhydrid:



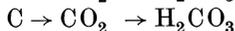
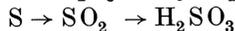
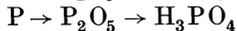
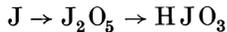
und die Anhydride weiter:



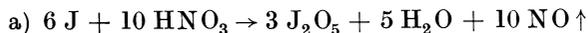
Der frei werdende Sauerstoff oxydiert dann das Metall in primärer Reaktionsstufe.

Zusammenfassung: Sehen wir von den sekundären Prozessen ab, so wirken die vor H stehenden Metalle H-verdrängend auf alle Säuren, während die Metalle hinter H nur mit den beiden Oxysäuren HNO_3 und H_2SO_4 konz. reagieren, und zwar so, daß sie diese Säuren reduzieren.

Die Oxydationswirkung von HNO_3 und H_2SO_4 konz. zeigt sich auch gegenüber Metalloiden, z. B. J, P, S und C, die zunächst oxydiert werden. Die Oxyde geben dann weiter mit Wasser die zugehörigen Säuren.



Die Vorgänge lassen sich z. B. folgendermaßen veranschaulichen: Für die Oxydation von Jod zu Jodsäure mit Hilfe von Salpetersäure gilt die Grundidee: $2 \text{J} + 5 \text{O} \rightarrow \text{J}_2\text{O}_5$, d. h. 2 Atome J brauchen 5 Atome O. Nun geben 2 HNO_3 gerade 3 O ab. Es sind also $5 \cdot 2 \text{HNO}_3 = 5 \cdot 3 \text{O}$ erforderlich, um $3 \cdot 5 \text{O}$ als Oxydations-sauerstoff zu liefern, und diese $3 \cdot 5 \text{O}$ entsprechen $3 \cdot 2 = 6 \text{J}$. Also:



Zusammengefaßt:



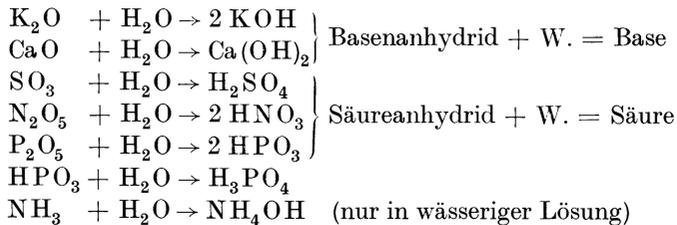
4. Zwei Verbindungen wirken aufeinander

Die Stoffe, deren Zusammenwirken betrachtet werden soll, sind Wasser, Säuren und Basen (bzw. Säure- und Basenanhydride) sowie Salze.

α) Wirkung des Wassers

Das Wasser wird entweder als Ganzes addiert, oder es bewirkt durch seine Ionen eine hydrolytische Spaltung (W. als Lösungsmittel oder Kristallwasser bleibt unberücksichtigt).

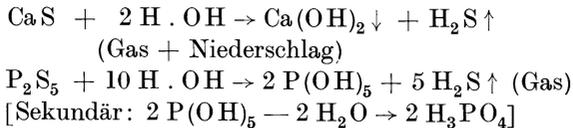
Addition:



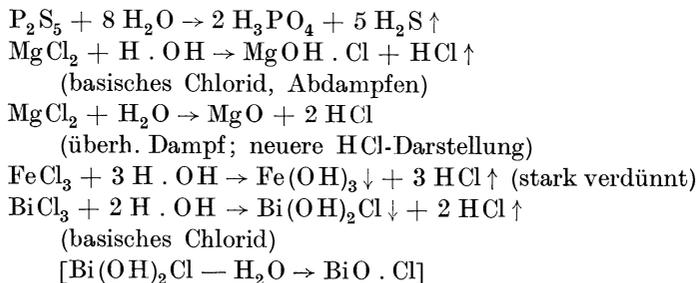
Hydrolyse (Salze):

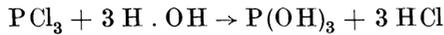
Sie erfolgt nur, wenn die Base oder die Säure oder beide zugleich schwach sind und unlösliche (\downarrow) oder gasförmige Verb. (\uparrow) entstehen können. In beiden Fällen wird das Gleichgewicht gestört.

Beispiele:

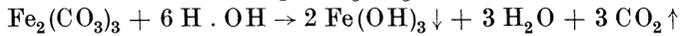


Die Verb. P(OH)_5 ist nicht dargestellt; die Verwendung der Formel hat also nur formalen Wert. Will man sie vermeiden, so schreibt man einfacher:





(schnell, vollständig — H_3PO_3)



(frisch gefälltes Carbonat)

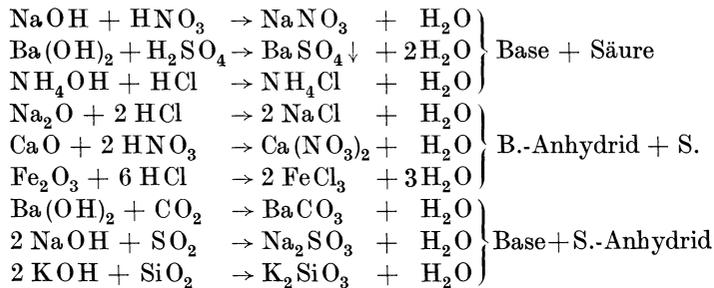
Zusammenfassung: Die **OH-Ionen** erzeugen die **Niederschläge** (Hydroxyde oder bas. Salze), die **H-Ionen** die **entweichenden Gase** (H_2S , CO_2 u. a.).

Von hier bis zum Schluß des Kapitels II folgen die Reaktionen der Elektrolyte untereinander.

β) Base + Säure (auch Anhydride)

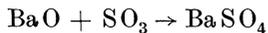
Es erfolgt Neutralisation unter Bildung von Salz + Wasser.

Beispiele:



|| Regel: Base + Säure \rightarrow Salz + Wasser.

Treffen beiderlei Anhydride zusammen, so gibt es wohl auch Salz, aber nicht Wasser.



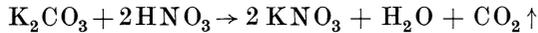
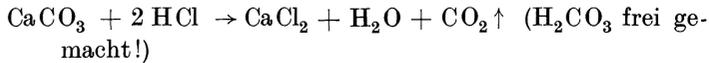
Diese Neutralisationen lassen sich, soweit sie in Lösungen erfolgen, durch folgende Ionengleichung darstellen:



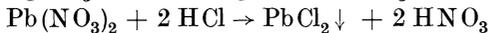
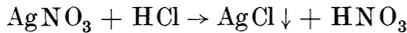
γ) Salz + Säure

Erfolgt überhaupt eine Reaktion, so verdrängt die zugesetzte freie Säure die im Salz gebundene. Das Ergebnis tritt besonders schnell und vollständig ein, wenn das Gleichgewicht gestört wird durch die Bildung von Gasen, welche entweichen, oder von unlöslichen Verbindungen, welche sich niederschlagen. Dabei kann eine schwächere Säure auch eine stärkere frei machen, falls diese flüchtig ist oder jene einen unlöslichen Niederschlag erzeugt.

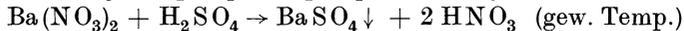
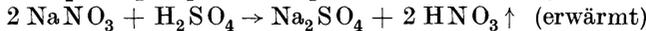
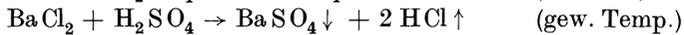
Beispiele:



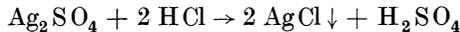
Kohlensäure wird von allen stärkeren Säuren ausgetrieben! (Zerfall in $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$.)



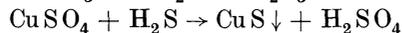
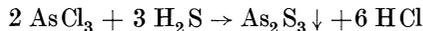
Salzsäure treibt die schwächere Salpetersäure aus (Niederschläge!).



Schwefelsäure treibt stärkere Säuren aus — HCl flüchtig, HNO_3 außerdem zersetzlich.



In der Kälte, Niederschlag: Schwefelsäure muß weichen.

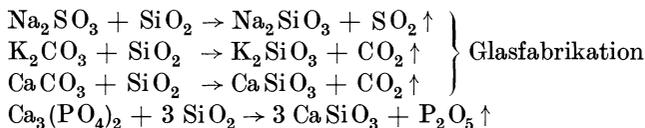


Schwefelwasserstoffsäure treibt stärkere Säuren aus (Niederschläge!).

|| Regel: Salz + Säure \rightarrow Salz der zugesetzten Säure + Säure des ersten Salzes.

Wie Säure durch Säure, kann auch Anhydrid durch Anhydrid verdrängt werden.

Beispiele:



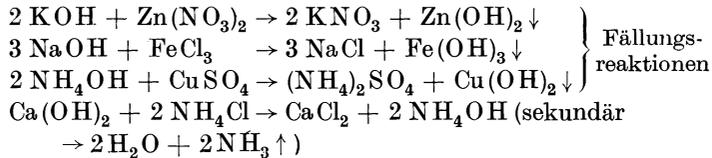
Die frei werdenden Anhydride sind flüchtig!

Der letzte Prozeß spielt sich ab bei der Gewinnung von Phosphor aus Phosphat. Dabei entsteht primär P_2O_5 , das aber sofort mit Kohle reduziert wird.

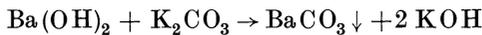
δ) Salz + Base

Vorbemerkung wie bei Salz + Säure.

Beispiele:



Die stärkere Base verdrängt die schwächerere.



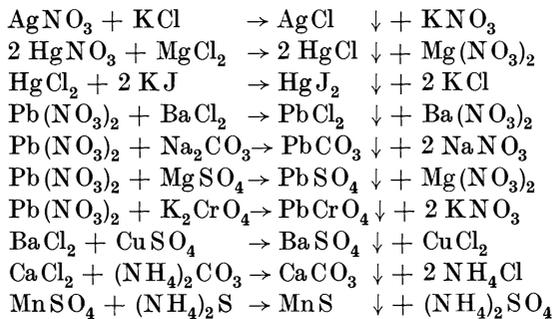
Eine schwächere Base verdrängt eine stärkere (Niederschlag!).

|| Regel: Salz + Base \rightarrow Salz der zugesetzten Base + Base des ersten Salzes.

ε) Salz + Salz

Grundsätzlich erfolgt ein Austausch der gleichartigen Bestandteile (doppelte Umsetzung). Das Gleichgewicht wird, wenn möglich, wieder in dem Sinne der Bildung eines unlöslichen — oder schwerer löslichen — Salzes verschoben.

Beispiele:



|| Regel: Zwei Salze tauschen ihre Metalle aus. Ist eines der neuen Salze unlöslich, so verläuft der Prozeß in dieser Richtung bis zur vollständigen Ausfällung.

III. Darstellungsmethoden

In folgendem handelt es sich grundsätzlich nur um die Frage, wie man chemische Stoffe überhaupt herstellen kann, also nur um theoretische Möglichkeiten. Die praktische Verwendbarkeit der Methoden geht den Wirtschaftler an. Er sucht naturgemäß vor allem nach weit verbreiteten, billigen und leicht zu verarbeitenden Rohstoffen und siedelt sich nach Möglichkeit in der Nähe der Fundorte derselben an.

A. Elemente

Sie können gewonnen werden aus **Gemengen oder Verbindungen**. Jene müssen entmischt werden mit physikalischen oder chemischen Hilfsmitteln. So gewinnt man flüssigen Sauerstoff, indem man Luft verflüssigt und den leichter siedenden Stickstoff abdestillieren läßt. Oder man verbrennt z. B. Phosphor in einem abgeschlossenen luftgefüllten Raum, bindet also den Sauerstoff und behält den Stickstoff übrig.

Die Darstellung von Grundstoffen aus Gemengen kommt wenig in Frage. Bei weitem zahlreicher sind die Fälle, in denen Verb. die begehrten Stoffe liefern. Zwei Verfahren führen zum Ziel:

1. **Physikalische Sprengung der Verb. und**
2. **chemische Verdrängung des Elements durch ein anderes.**

1. Sprengung durch physikalische Energie

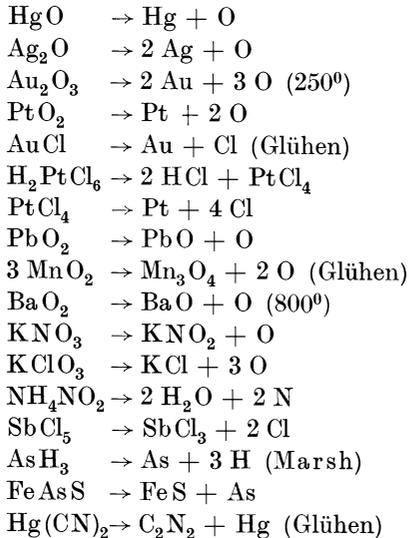
Wirkungen dieser Art werden besonders erzielt durch Wärme und elektrischen Strom. Beide führen Dissoziation herbei (thermische, elektrolytische).

Wärme

Manche Stoffe zerfallen schon bei gew. Temp. (H_2O_2 , PbCl_4), zum Teil oder ganz, andere spalten sich beim Erhitzen oder Glühen. Entscheidend ist dabei die Affinität, die Haltbarkeit der Molekular-

struktur usw. Oxyde und Chloride der Edelmetalle sowie viele Stickstoffverb., ferner Superoxyde, Nitrate, Chlorate u. a. m. vertragen höhere Temp. nicht.

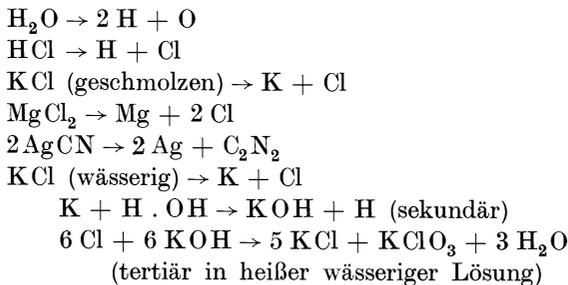
Beispiele:

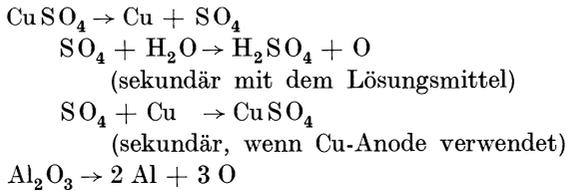


Elektrolyse

Bei der Zerlegung durch den elektrischen Strom scheiden sich an der Kathode die Kationen (elektropositive Bestandteile: Metalle und Wasserstoff) ab, an der Anode die Anionen (elektronegative Bestandteile: Metalloide, Hydroxyl und Säurereste). Dabei gehen die ausgeschiedenen Stoffe mit dem Lösungsmittel oder dem Metall der Elektrode häufig sekundäre Prozesse ein.

Beispiele:



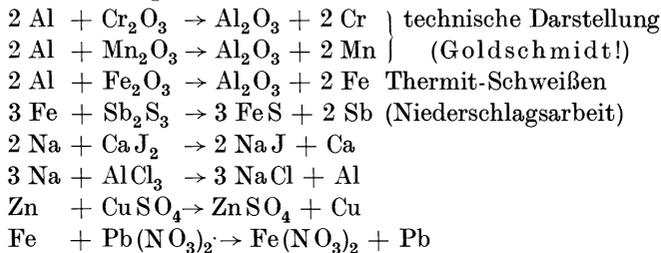


2. Chemische Verdrängung

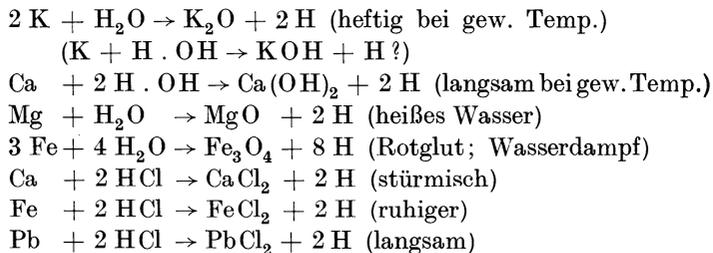
Im allgemeinen wird Metall durch Metall, Metalloid durch Metalloid verdrängt.

Beispiele:

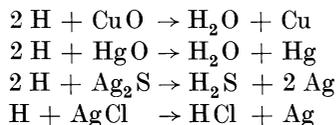
1. Metall verdrängt Metall:



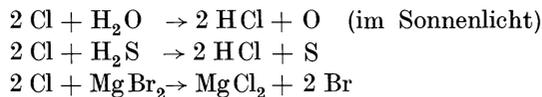
2. Metall verdrängt Wasserstoff:

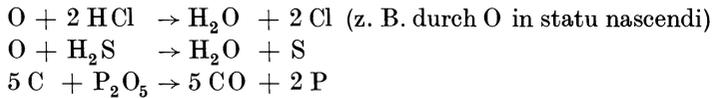


3. Wasserstoff verdrängt Metall:



4. Metalloid verdrängt Metalloid:

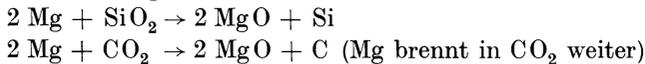




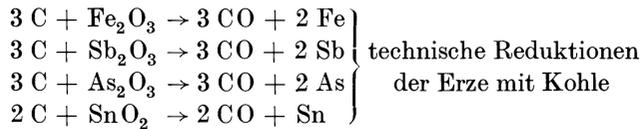
Entgegen dem allgemeinen Verhalten, daß gleichartige Elemente einander substituieren, kommt es aber auch vor, daß Metall ein Metalloid und noch häufiger, daß Metalloid ein Metall austreibt. Die bekannten Fälle sind ausnahmslos Desoxydationsvorgänge.

Beispiele:

5. Metall verdrängt Metalloid:



6. Metalloid verdrängt Metall:



Anmerkung: Viele dieser Prozesse sind umkehrbar wie z. B. $2 \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HCl} + \text{O}$. Maßgebend für die Richtung sind die äußeren Bedingungen.

Einige besondere Verfahren, die scheinbar verwickelt sind, kann man auf ebenso einfache Weise deuten. Wir nehmen als Beispiele die Darstellung von Cl, P, K und Pb.

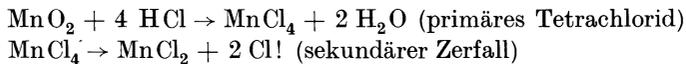
Chlor aus HCl

Man oxydiert die Salzsäure mit Superoxyden, Bichromat oder anderen starken Oxydationsmitteln.

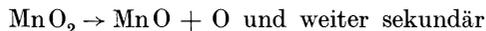
1. Beispiel:



Einfachste Deutung:

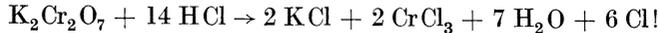


Andere Auffassung: Das labile, stets zerfallsbereite, weil mit O überladene Superoxyd spaltet bei der Berührung mit der oxydablen HCl 1 Atom O ab.

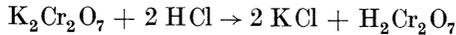


- a) $\text{MnO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Neutralisation!) und
- b) $\text{O} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}!$ (Oxydation!)

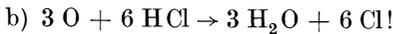
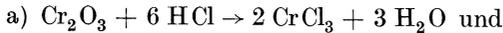
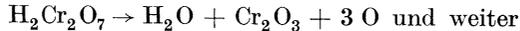
2. Beispiel:



Einfache Auslegung. Nach der Regel: Salz + Säure = Säure + Salz wird primär Bichromsäure frei.



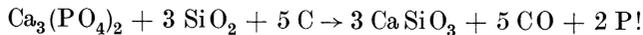
Dann tritt sekundärer Zerfall der Chromsäure ein.



Phosphor aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Aus dem Phosphat der Knochenasche gewinnt man durch Glühen mit Sand und Kohle im elektrischen Ofen den Phosphor nach der

Gesamtgleichung:



Einfache Deutung:

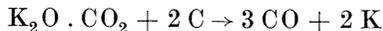


Es wird also zuerst Phosphorsäureanhydrid durch Kieselsäureanhydrid und dann Phosphor durch Kohlenstoff verdrängt.

Kalium aus K_2CO_3

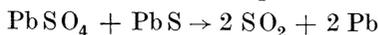
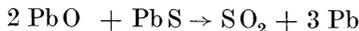
Pottasche wird mit Kohle geglüht.

Sieht man das Carbonat als Doppeloxyd an, also $\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$, so läuft das Verfahren einfach auf eine Reduktion der beiden Oxyde hinaus.



Blei aus PbS

Bleiglantz wird durch Rösten teils oxydiert, teils sulfatisiert; ein Teil bleibt unverändert. Man erhält also ein Gemenge von PbO , PbSO_4 und PbS . Dies wird nun weiter unter Luftabschluß geglüht, und dabei treten folgende Umsetzungen ein:



B. Verbindungen

Folgende **grundsätzliche Methoden** stehen zur Verfügung:

Aufbau (Synthese aus den Elementen).

Komplizierte Verb. lassen sich oft so erhalten, daß man aus den Grundstoffen einfachere molekulare Bestandteile aufbaut und diese dann vereinigt.

Umbau (Austausch, Umsetzung).

Dies ist der in der Technik am meisten beschrittene Weg.

Abbau (analytisches Verfahren).

Aus zusammengesetzten Verb. sprengt man einzelne Teile ab. Diese Darstellungsweise tritt gegen Synthese und Umsetzung zurück.

Ehe die Darstellung der wichtigsten Verbindungstypen (Säuren, Basen und Salze) erörtert wird, möge die Gewinnung besonders einfacher Stoffe grundsätzlich klargelegt werden. Nach diesen, den binären, untersuchen wir dann diejenigen höherer Ordnung.

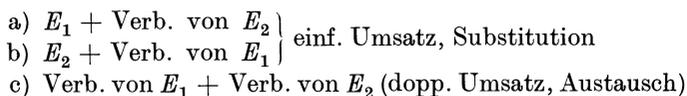
1. Binäre Verbindungen

Sie enthalten zwei Elemente. Wir erhalten sie wie folgt:

1. Aufbau:



2. Umbau:

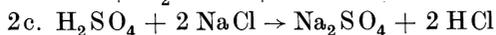
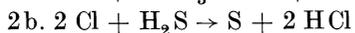
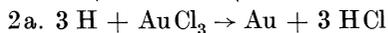


3. Abbau:

Z. B. Abspaltung des 3. Elements von einer ternären Verb.

Beispiele:

HCl



H_2S

1. $2 \text{H} + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ (S im H-Strom erhitzt)
- 2a. $2 \text{H} + \text{Ag}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$
- 2b. S greift, soweit bekannt, H-Verbindungen nicht an
- 2c. $2 \text{HCl} + \text{FeS} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$
3. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H} \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$
(Reduktion durch naszierenden H)

Die größte Bedeutung hat die doppelte Umsetzung zweier Verb. Sie führt zu den besten Ergebnissen, wenn das gewünschte Reaktionsprodukt als Gas entweicht oder als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden wird. Durch das Entweichen des Gases oder das Ausfallen des Niederschlags, d. h. durch die Entfernung eines der mitwirkenden Stoffe aus dem System, kann das Gleichgewicht so weit verschoben werden, daß die Umsetzung völlig zu Ende läuft.

2. Höhere Verbindungen

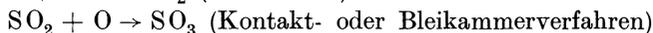
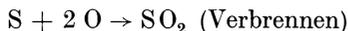
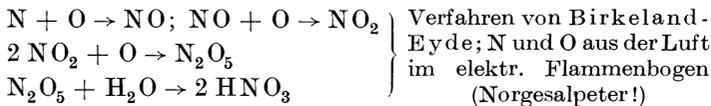
α) Säuren

Aufbau:

Halogenwasserstoffsäuren s. oben HCl, 1.

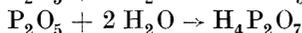
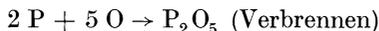
Bei den Oxysäuren stellt man zuerst die Anhydride dar und vereinigt diese dann mit Wasser zur vollen Säure.

Beispiele:

 H_2SO_4  HNO_3 

Andererseits kann N_2O_5 durch Oxydation von NH_3 erhalten werden. NH_3 entsteht durch die Hochdrucksynthese von Haber-Bosch.

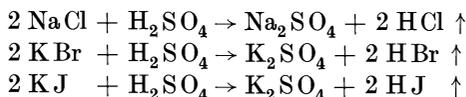
Phosphorsäuren.



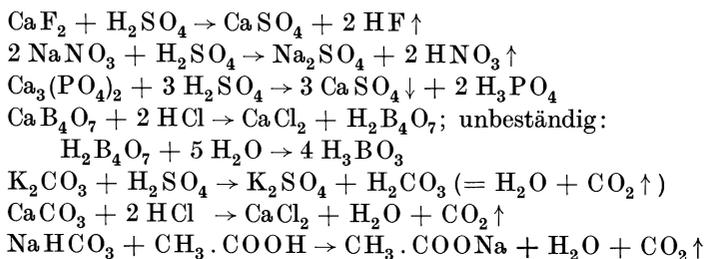
Umbau:

Aus Salzen kann man die Säuren oft durch andere frei machen. Dies gelingt leicht, wenn entweder das Salz der zugesetzten Säure unlöslich ist oder die frei werdende Säure als Gas entweicht.

Beispiele:

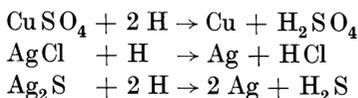


HBr und HJ sind hierbei mit Br- und Joddämpfen stark verunreinigt, da HBr und HJ durch die konz. H_2SO_4 zum Teil oxydiert werden.



Statt durch doppelte Umsetzung (nach der Regel: Salz + Säure = Säure + Salz) kann man den Umbau in einzelnen Fällen bei günstigen Bedingungen in einfacher Umsetzung erreichen, indem man das Metall des Salzes durch H ersetzt. Doch ist dies (Spannungsreihe!) nur bei Edelmetallsalzen durchführbar.

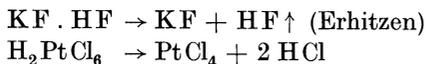
Beispiele:



Abbau:

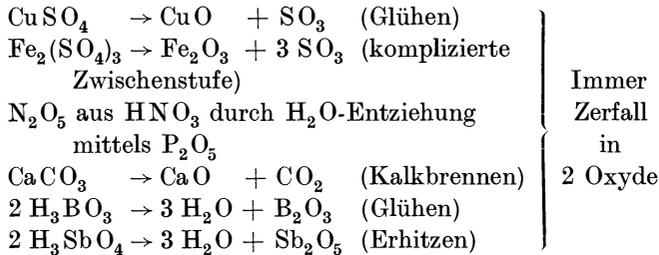
Darstellung der vollen Säure durch Zerfall einer höheren Verb. ist ein sehr seltener Fall.

Beispiele:



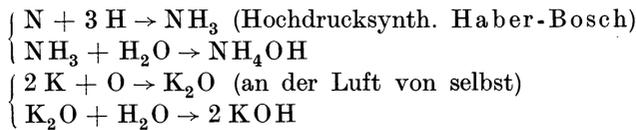
Die wasserfreien Säuren, d. h. die Anhydride, lassen sich oft leicht abspalten.

Beispiele:



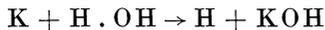
β) Basen

Aufbau:



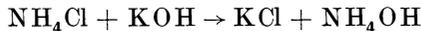
Umbau:

Wollte man aus einer vorhandenen Base durch einfache Umsetzung eine neue herstellen, so müßte man ihr Metall durch ein stärkeres verdrängen. Versuche dieser Art sind uns nicht bekannt. Läßt man aber H als Metall gelten, so darf man $\text{H} \cdot \text{OH}$ als Base ansehen, und dann hätten wir in der Einwirkung z. B. von Kalium auf Wasser tatsächlich eine Basenbildung durch einfache Umsetzung



Vgl. die Reaktion von Ca, Mg und Fe mit Wasser!

Basenbildung durch doppelte Umsetzung ist leicht durchzuführen, z. B.

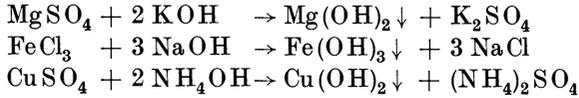


Die starke Base KOH treibt die schwache NH_4OH schon bei gew. Temp. aus nach der

|| Regel: Salz + Base = Base + Salz.

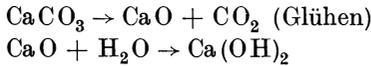
Ist das darzustellende Hydroxyd unlöslich, so kann es leicht ausgefällt werden. Das ist der Fall bei Mg, Al und den Schwermetallen. So erhalten wir deren schwach basische Hydroxyde aus Salzlösungen auf Zusatz von KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH und anderen stärkeren Basen.

Beispiele:



Abbau:

Der Zerfall höherer Verb. kann Basenanhydride (Metalloxyde) ergeben. Verbindet sich ein solches leicht mit Wasser, so wäre diese Methode zur Basendarstellung verwendbar.



Vollständige, d. h. wasserhaltige Basen lassen sich durch Abbau allein nicht herstellen.

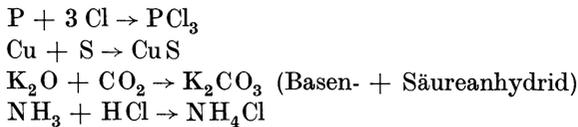
Ein Weg zur Bildung von NH_3 [Anhydrid der Base NH_4OH ; eigentlich wäre das — nicht existierende — Oxyd $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ dieses Anhydrid] ist mit der trockenen Destillation N-haltiger organischer Substanzen gegeben.

γ) Salze

Aufbau (Synthese):

Binäre Salze erhält man (siehe III B 1) durch einfache Addition der Elemente, bei ternären müßte man die Synthese der Komponenten ausführen und letztere dann gleichfalls durch Addition vereinigen.

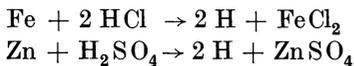
Beispiele:



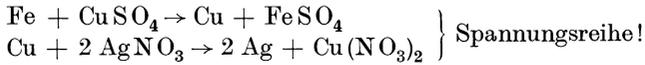
Umbau (Umsetzung):

Wenn wir Doppel- und Komplexsalze fortlassen und nur einfache Metallsalze betrachten, gilt folgende grundsätzliche Überlegung: Jedes Salz hat einen positiven Bestandteil, das Metall, und einen negativen, den Säurerest. Das Metall kann in Reaktion treten als Element, Oxyd, Hydroxyd oder Salz, der Säurerest als Säure oder Salz. Durch Kombination je eines Stoffes der ersten mit je einem der zweiten Gruppe ergeben sich folgende Methoden:

1. Metall + Säure (Metall verdrängt H; einfacher Umsatz):

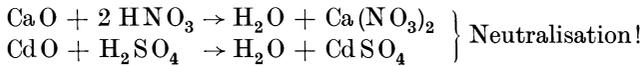


2. Metall + Salz (Metall verdrängt Metall; einf. Umsatz):

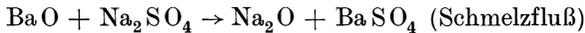


Alle folgenden Fälle sind doppelte Umsetzungen:

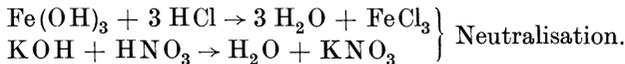
3. Oxyd + Säure:



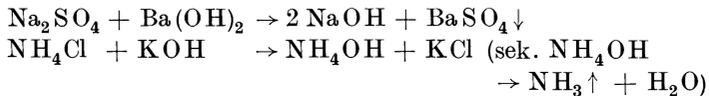
4. Oxyd + Salz:



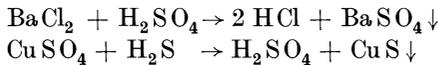
5. Hydroxyd (Base) + Säure:



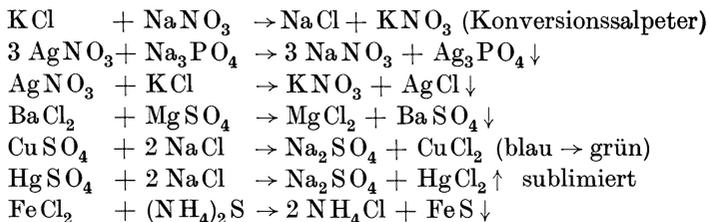
6. Hydroxyd + Salz (die zugesetzte Base verdrängt die gebundene):



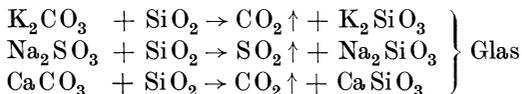
7. Salz + Säure (die zugesetzte S. verdrängt die gebundene):



8. Salz + Salz (Austausch der Metalle):



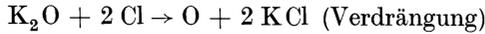
Besondere Reaktionen:



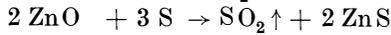
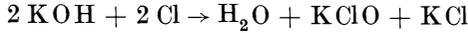
Dies sind Fälle von einfachem Umsatz (Salz + Säureanhydrid).

Unter 1 bis 8 wirkte der negative Bestandteil als Säure oder Salz. Doch kann (bei Halogen- und Schwefelwasserstoffsäure) auch ein

negatives Element für sich durch einfachen Umsatz Salzbildung herbeiführen.

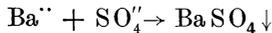
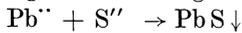
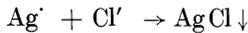


oder:



Vgl. ferner noch die Reaktionen der amphoteren Hydroxyde!

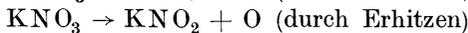
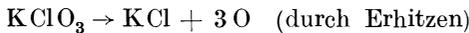
Alle Wechselwirkungen zwischen Basen, Säuren und Salzen (Elektrolyten) in Lösungen sind Ionenreaktionen. Daher erklärt es sich, daß sie mit großer Geschwindigkeit ablaufen, besonders dann, wenn unlösliche Salze dabei ausfallen. Letzteres ist von großer Bedeutung für die chem. Analyse. Die Gleichungen zur Erklärung der Fällungsreaktionen lassen sich in Ionenform kurz schreiben wie folgt:



*Es ist gleichgültig, in welcher Verb. Kationen oder Anionen auftreten. **Kann** ein unlöslicher Niederschlag beim Zusammentreffen von Ionen sich bilden, so bildet er sich auf jeden Fall. Die folgende Tabelle zeigt eine Anzahl unlöslicher Salze.*

Chloride	Sulfate	Nitrate	Carbonate	Sulfide
AgCl	BaSO ₄	—	BaCO ₃	Die Sulfide aller Schwer- metalle
HgCl	SrSO ₄	—	SrCO ₃	
PbCl ₂	CaSO ₄	—	CaCO ₃	
letzteres in heißem Wasser löslich	letzteres schwer löslich	—	MgCO ₃	
—	PbSO ₄	—	FeCO ₃	
—	—	—	ZnCO ₃	
—	—	—	MnCO ₃	
			CuCO ₃	

Abbau (Zerfall):



IV. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse

Aus Kapitel I:

1. Chemische Stoffe sind einfach oder zusammengesetzt.
2. Die einfachen (Elemente) bilden zwei Gruppen: Metalle und Metalloide.
3. Die zusammengesetzten Stoffe sind Gemenge oder Verbindungen.
4. Metalloxyde sind in der Regel basischer Natur.
5. Metalloidoxyde sind meist saurer Natur.
6. Die wichtigsten Verbindungen der unorganischen Chemie sind Säuren, Basen und Salze.

Aus Kapitel II:

7. Verbindungen können durch Wärme zerfallen.
8. Sauerstoffsäuren zerfallen meistens in Wasser + Anhydrid.
9. Basen zerfallen in Wasser + Anhydrid.
10. Normale Salze der Sauerstoffsäuren zerfallen (oft) in Basen- und Säureanhydrid.
11. Saure Salze zerfallen in Wasser + normale Salze.
12. Säuren, Basen und normale Salze zerfallen in zwei Oxyde.
13. Säuren, Basen und saure Salze spalten leicht Wasser ab.
14. Ammoniumsalze zerfallen primär in NH_3 + Säure.
15. Der elektrische Strom führt die Ionen zu den Elektroden.
16. Element + Verbindung \rightarrow Addition (Anlagerung) oder Substitution (Verdrängung).
17. Im allgemeinen wird Metall durch Metall, Metalloid durch Metalloid verdrängt.
18. Metalle vor H wirken auf alle Säuren, und zwar H verdrängend. Metalle hinter H wirken nur auf HNO_3 und konz. H_2SO_4 , und zwar reduzierend.
19. Wasser wird addiert oder bewirkt Hydrolyse.
20. Basenanhydrid + Wasser \rightarrow Base. Säureanhydrid + Wasser \rightarrow Säure.

21. Hydrolyse von Salzen tritt nur dann ein, wenn Base oder Säure oder beide zugleich schwach sind und unlösliche (\downarrow) oder gasförmige (\uparrow) Produkte entstehen.
22. Bei der Hydrolyse erzeugt OH' die Niederschläge (Hydroxyde oder basische Salze), H' die entweichenden Gase (H_2S u. a.).
23. Base + Säure \rightarrow Salz + Wasser (Neutralisation).
24. Salz + Säure \rightarrow Salz der zugesetzten Säure + Säure des ersten Salzes.
25. Salz + Base \rightarrow Salz der zugesetzten Base + Base des ersten Salzes.
26. Zwei Salze tauschen ihre Metalle aus. Ist eines der neuen Salze unlöslich, so verläuft der Prozeß in der Richtung zu diesem hin quantitativ.

Aus Kapitel III:

27. Elemente entstehen aus Verbindungen durch Sprengung oder Verdrängung.
28. Verbindungen entstehen durch Auf-, Um- oder Abbau.
29. Darstellung binärer Verbindungen:
 - a) E_1 frei + E_2 frei.
 - b) E_1 frei + E_2 verbunden.
 - c) E_2 frei + E_1 verbunden.
 - d) E_1 verbunden + E_2 verbunden.
 - e) Besondere Verfahren.
30. Hauptmethoden der Säuredarstellung:
 - a) Anhydrid aufgebaut, Wasser angelagert.
 - b) Verdrängung aus Salzen durch geeignete andere Säuren.
31. Darstellung der Basen:
 - a) Anhydrid aufgebaut, Wasser angelagert.
 - b) Verdrängung aus Salzen durch geeignete andere Basen.
32. Darstellung der Salze (einf. Metallsalze):

Der elektropositive Teil (Metall) des Salzes kann in Reaktion treten als Element, Base (bzw. Anhydrid) oder Salz, der elektronegative Teil (Säurerest) als Element (Halogen, Schwefel), Säure (bzw. Anhydrid) oder Salz.