

Kapitel 12: Redoxreaktionen der großtechnischen und industriellen Chemie
- Chemie - Technik – Umwelt -



Industrielle Chemie arbeitet in sehr großen Maßstäben, dabei muss auf die Umwelt geachtet werden. Keine Giftstoffe dürfen entweichen. Da dies in der Vergangenheit nicht immer so war, hat die Chemieindustrie bei einigen Menschen einen schlechten Ruf – ihre Produkte sind für unser Leben aber unverzichtbar!

Inhalt

Kapitel 12: Redoxreaktionen der großtechnischen und industriellen Chemie - Chemie - Technik – Umwelt - 1	
Inhalt.....	2
Was versteht man unter großtechnischer Chemie?.....	3
Wichtige Produkte der chemischen Industrie sind:.....	3
Produkte der chemischen Industrie I: Schwefelsäure.....	4
a) Vorkommen von Schwefel.....	4
b) Schwefelverbindungen: Schwefeldioxid.....	4
Verbrennung von Schwefel.....	4
Herstellung von SO ₂ durch Rösten von Pyrit (Schwefelkies).....	4
Die Verbrennung von Schwefel bildet SO ₂ , welches u.a. ein Konservierungsmittel ist. Durch Wasserkontakt entsteht daraus Schwefligesäure.....	4
c) Technische Darstellung von H ₂ SO ₄ durch das Kontaktverfahren.....	5
Redoxverhalten von H ₂ SO ₃	5
Vom Schwefeldioxid zur Schwefelsäure.....	5
Industrielle Herstellung Schwefelsäure.....	5
Katalysator:.....	5
d) Eigenschaften der Schwefelsäure.....	6
Eigenschaften von Schwefelsäure:.....	6
e) Verwendung der Schwefelsäure.....	7
Recycling:.....	7
f) Salze der Schwefelsäure.....	7
Oxidationsreaktionen.....	7
g) Salze der schwefligen Säure.....	7
g) Nachweis von Sulfationen.....	7
Produkte der chemischen Industrie II: Salpetersäure - eine Stickstoffverbindung.....	8
a) "Verbrennung" von Stickstoff im elektrischen Lichtbogen.....	8
Salpetersäuregewinnung aus Chilesalpeter:.....	8
Stickstoffdioxid reagiert mit sich selbst zu N ₂ O ₄	8
b) Wege zur Herstellung von NO.....	9
c) Katalytische Verbrennung von Ammoniak (Ostwald-Verfahren).....	9
1. Oxidation von NH ₃ zu NO.....	9
2. Oxidation von NO zu NO ₂	9
3. Umsetzung von NO ₂ zu HNO ₃	9
d) Eigenschaften der Salpetersäure.....	10
e) Verwendung von Salpetersäure.....	10
e) Vergleich der verschiedenen Stickstoffoxide.....	11
Distickstoffmonoxid, N ₂ O (Lachgas).....	11
Eigenschaften von NO ₂	11
Stickstoffmonoxid, NO und Distickstoffdioxid, N ₂ O ₂	11
Distickstofftrioxid, N ₂ O ₃	11
Produkte der chemischen Industrie III: Kalk.....	12
a) Kalkbrennen.....	12
b) Kalklöschen.....	12
Der technische Kalkkreislauf.....	13
a) Gebrannter Kalk.....	13
b) Gelöschter Kalk.....	14
c) Abbinden des Mörtel:.....	14
Der Kalkkreislauf.....	15
Drehrohrofen.....	16
Versteinerung (Fossil), auch Ammonit genannt.....	16
Produkte der chemischen Industrie III: Zement.....	17
2) Zementherstellung.....	18

Was versteht man unter großtechnischer Chemie?

Die großtechnische Chemie ist die industrielle Chemie, bei der Produkte in chemischen Werken und großen Industrieanlagen produziert werden.

Die Chemie im Labor unterscheidet sich durch großtechnische Chemie im wesentlichen dadurch, dass in anderen Mengenmaßstäben gearbeitet wird. Während man im Labor oft nur an der Reaktion an sich interessiert ist, z.B. einer Farbreaktion, einem Nachweis usw., ist man in der Großtechnik vor allem daran interessiert möglichst preiswert viel Produkt herstellen zu können.

Demzufolge laufen die Reaktionen z.B. in sehr großen Reaktionstanks ab. Die Reaktionen selbst sind oft maschinell gesteuert, um genaue Mengenvorgaben und Zeitvorgaben einzuhalten.

Dieser Größenunterschied hat auch Konsequenzen auf die Sicherheitsvorkehrungen, da im großen Maßstab einfach mehr Druck entstehen kann, oder auch wesentlich höhere Energiebeträge benötigt oder frei werden.



Erdölraffinerie in Nordspanien

Wichtige Produkte der chemischen Industrie sind:

Säuren, Laugen, Düngemittel, Farben, Lösungsmittel, Baustoffe wie Kalk usw.

Produkte der chemischen Industrie I: Schwefelsäure

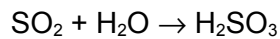
Schwefelsäure gehört zu den wichtigsten Säuren. Sie wird bei vielen anderen Reaktionsprozessen zugefügt um ein saures Milieu zu erhalten oder auch als Katalysator oder Sulfatspender verwendet.

a) Vorkommen von Schwefel

- Vorkommen: - elementar
- in Verbindungen
 z.B. Pyrit (FeS_2), Zinkblende (ZnS), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
- in Erdöl, Kohle (Braunkohle, Steinkohle) als begleitendes Element

b) Schwefelverbindungen: Schwefeldioxid

Verbrennung von Schwefel

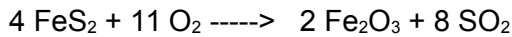


Die schweflige Säure lässt sich nicht in reiner Form isolieren.

Struktur SO_2

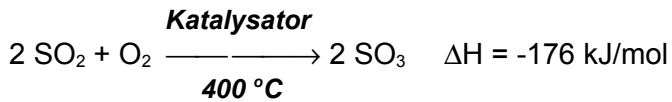
Beachte: Die Oktettregel gilt streng nur für die Atome der zweiten Periode des PSE. Schwefel darf also mehr als vier Atombindungen haben.

Herstellung von SO_2 durch Rösten von Pyrit (Schwefelkies)



Es gibt noch ein weiteres Schwefeloxid. Wie kann man dieses erhalten?

Die Verbrennung von Schwefel bildet SO_2 , welches u.a. ein Konservierungsmittel ist. Durch Wasserkontakt entsteht daraus Schweflige Säure.

c) Technische Darstellung von H₂SO₄ durch das Kontaktverfahren**Redoxverhalten von H₂SO₃****Vom Schwefeldioxid zur Schwefelsäure**

Schwefeltrioxid reagiert mit Wasser zu Schwefelsäure: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

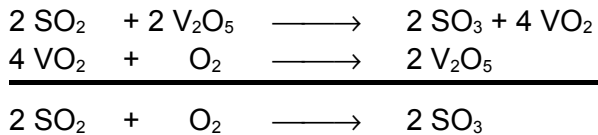
Industrielle Herstellung Schwefelsäure

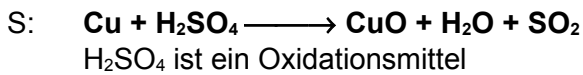
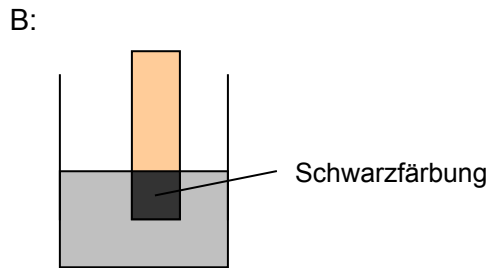
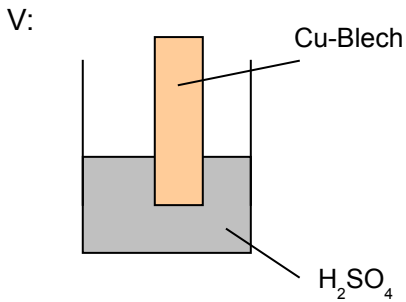
Es laufen im wesentlichen drei Verfahrensschritte ab:

- Gewinnung von Schwefeldioxid
- Oxidation von SO₂ zu SO₃
- Umsetzung von SO₃ mit Wasser zu H₂SO₄

Alle drei Schritte sind exotherm => Kühlung nötig

Kontaktverfahren => ~ 3 % SO₂ in der Abluft
 Doppelkontaktverfahren => ~ 0,3 % SO₂ in der Abluft

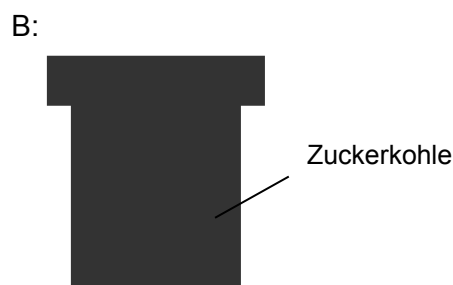
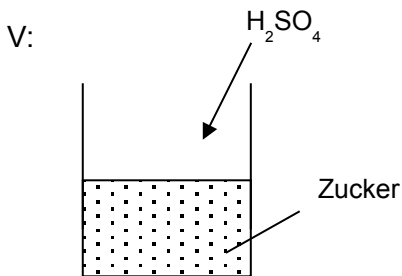
Katalysator:

d) Eigenschaften der Schwefelsäure

V: Zu Schwefelsäure wird Wasser zugefügt. Die Temperatur dabei gemessen – Vorsicht Gefahr!

B: Die Temperatur steigt bis auf 110°C ohne dass die Mischung siedet

S: H_2SO_4 reagiert mit Wasser unter stark exothermer Reaktion



(Tipp: Zucker etwas anfeuchten!)

S: H_2SO_4 ist ein stark wasserentziehendes Mittel (Beachte: die Oxidationszahl von C ändert sich nicht)

Eigenschaften von Schwefelsäure:

- stark wasserentziehend
- ein Oxidationsmittel
- eine starke Säure

e) Verwendung der Schwefelsäure

- Herstellung von Düngemitteln
- Herstellung von Weißpigmenten (TiO₂)
- Im Blei-Akkumulator (Autobatteriesäure)



Bei der TiO₂-Produktion aus FeTiO₃ fällt die sogenannte „Dünnsäure“ an (15-20% H₂SO₄). Bis 1989 „Verklappung“ in die Nordsee. (Alle Anrainer zusammen 1,3 Mio t/a)

Recycling:

- Wasserentzug im Vakuum
- zurückbleibendes FeSO₄ („Grünsalz“) wird bei hohen Temperaturen zersetzt.

**f) Salze der Schwefelsäure****Oxidationsreaktionen**

(konz. + Cu)
(verd. + Zn)

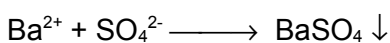
<p>NaHSO₄</p>  <p>gelb</p> <p>⇓</p> <p>neutral</p>	<p>NaSO₄</p>  <p>grün</p> <p>⇓</p> <p>schwach basisch</p>	<p>+ Bromthymolblau</p>
--	---	-------------------------

g) Salze der schwefligen Säure

Na₂SO₃, K₂SO₃,

g) Nachweis von Sulfationen

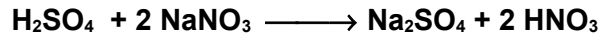
Sulfationen fallen mit Bariumionen zu einem Feststoff aus. Diese Reaktion gehört zu den Fällungsreaktionen:



Produkte der chemischen Industrie II: Salpetersäure - eine Stickstoffverbindung

a) "Verbrennung" von Stickstoff im elektrischen Lichtbogen

Salpetersäuregewinnung aus Chilesalpeter:



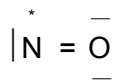
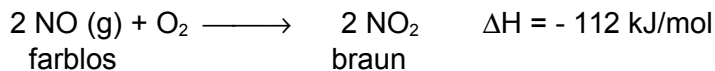
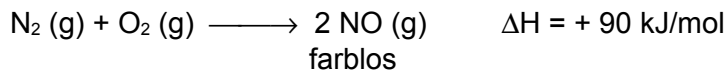
Früher gab es vor allem die Gewinnung aus Harn und Fäkalien. Aber diese Menge reichte nicht aus für Kriegsindustrie. Salpeter war ein wichtiger Bestandteil bei der Herstellung von Schwarzpulver.

Stickstoff verbindet sich nicht ohne weiteres mit dem Sauerstoff der Luft. Um diese Reaktion zu ermöglichen, ist sehr viel Energie nötig.

V: Stickstoff wird im Lichtbogen mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht.

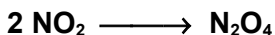
B: Es entsteht ein braunes Gas. Die wässrige Lösung des Gases reagiert sauer.

S: Im elektrischen Lichtbogen verbrennt Stickstoff zu Stickstoffmonoxid sowie Stickstoffdioxid und evtl. weiteren Stickoxiden..

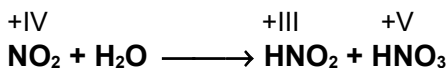


Man erkennt deutlich, dass ein ungepaartes Elektron vorhanden ist. Verbindungen mit ungepaarten Elektronen nennt man Radikale.

Stickstoffdioxid reagiert mit sich selbst zu N₂O₄.



Diese Reaktion kann in beide Richtungen reagieren. Bei Raumtemperatur liegt vor allem N₂O₄. Vor. Bei höheren Temperaturen bildet zunehmend mehr NO₂.

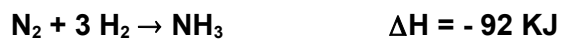


b) Wege zur Herstellung von NO

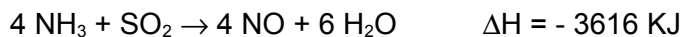
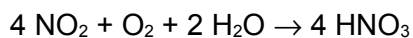
- Verbrennung von N₂ im Lichtbogen
- Einwirkung von HNO₃ auf Kupferspäne
Oxidation von NH₃

c) Katalytische Verbrennung von Ammoniak (Ostwald-Verfahren)

Die Synthese in Lichtbogen ist extrem energieaufwändig! Mit Einführung der großtechnischen NH₃-Synthese 1913/14 konnte Salpetersäure erstmalig günstig aus Ammoniak gewonnen werden.

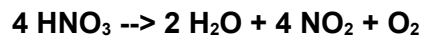


Als Katalysator dienen Platin-Netze mit einem 5-10% Anteil an Rhodium.

1. Oxidation von NH₃ zu NO**2. Oxidation von NO zu NO₂****3. Umsetzung von NO₂ zu HNO₃**

d) Eigenschaften der Salpetersäure

Reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit.
Beim Erhitzen oder unter Lichteinwirkung erfolgt teilweise Zersetzung.

**1. Säureeigenschaften von Salpetersäure**

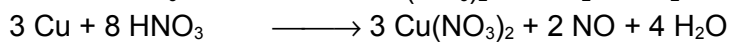
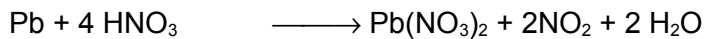
HNO_3 ist eine starke Säure

Mit unedlen Metallen (Mg, Zn, Fe) entwickelt die verdünnte Säure Wasserstoff, dabei entstehen Nitrate.

2. Oxidierende Wirkung von Salpetersäure

konz. HNO_3 ist ein starkes Oxidationsmittel

Sie kann die meisten edlen und unedlen Metalle auflösen.

**e) Verwendung von Salpetersäure**

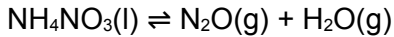
- ca. 80 % zur Herstellung von Düngemitteln (v.a. NH_4NO_3)
- Einsatz in der organischen Synthese

Aufgaben:

1. Bei der katalytischen Oxidation von NH_3 können auch Stickstoff und Distickstoffmonoxid entstehen.
Formuliere die Gleichungen beider Reaktionen.

e) Vergleich der verschiedenen Stickstoffoxide**Distickstoffmonoxid, N₂O (Lachgas)**

Die Gewinnung geschieht durch vorsichtiges Erhitzen von Ammoniumnitrat auf 200°C (man darf diese Temperatur aber nicht überschreiten, da zu hohe Temperaturen über 300°C die Explosionsgefahr steigern.)

**Eigenschaften von NO₂**

- N₂O ist farblos
- reaktionsträge
- diamagnetisch
- hat einen schwach süßlichen Geruch
- löst schon in geringen Mengen Rauschzustände (sowie Lachlust) aus
- wird auch als Narkosemittel eingesetzt
- Treibgaswirkung (enthalten Sprühsahne)

Stickstoffmonoxid, NO und Distickstoffdioxid, N₂O₂

- farblos,
- giftig
- paramagnetisch,
- hat freies Radikal da es eine ungerade Zahl an Valenzelektronen hat
- gering reaktionsfähig
- Siedepunkt bei -152°C
- das Dimerisierungsgleichgewicht liegt bei Raumtemperatur auf der Seite des NO: $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$
- entsteht z.B. bei sehr hohen Temperaturen aus N₂ und O₂ wobei die Ausbeute bei 2000°C nur bei 1% liegt.
- entsteht auch bei Gewittern und als Nebenreaktion bei Verbrennungen
- zu Herstellung von NO wird industriell v.a. das Ostwald-Verfahren angewendet
- NO reagiert mit Sauerstoff zu NO₂ (exothermen Reaktion)
- trägt zur Luftverschmutzung bei

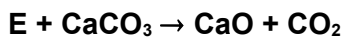
Distickstofftrioxid, N₂O₃

- blaue Flüssigkeit
 - diamagnetisch
 - nur bei sehr tiefen Temperaturen (ab -100,7°C) beständig
 - bildet sich aber schon, wenn man ein Gemisch von NO und NO₂ auf -20°C abkühlt:
- $$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3(\text{l})$$

Produkte der chemischen Industrie III: Kalk

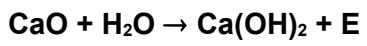
1) Kalk

a) Kalkbrennen



Produkt: gebrannter Kalk, Branntkalk, Ätzkalk

b) Kalklöschen



Produkt: Löschkalk (fest)

(Kalkmilch: Löschkalk + Wasser)

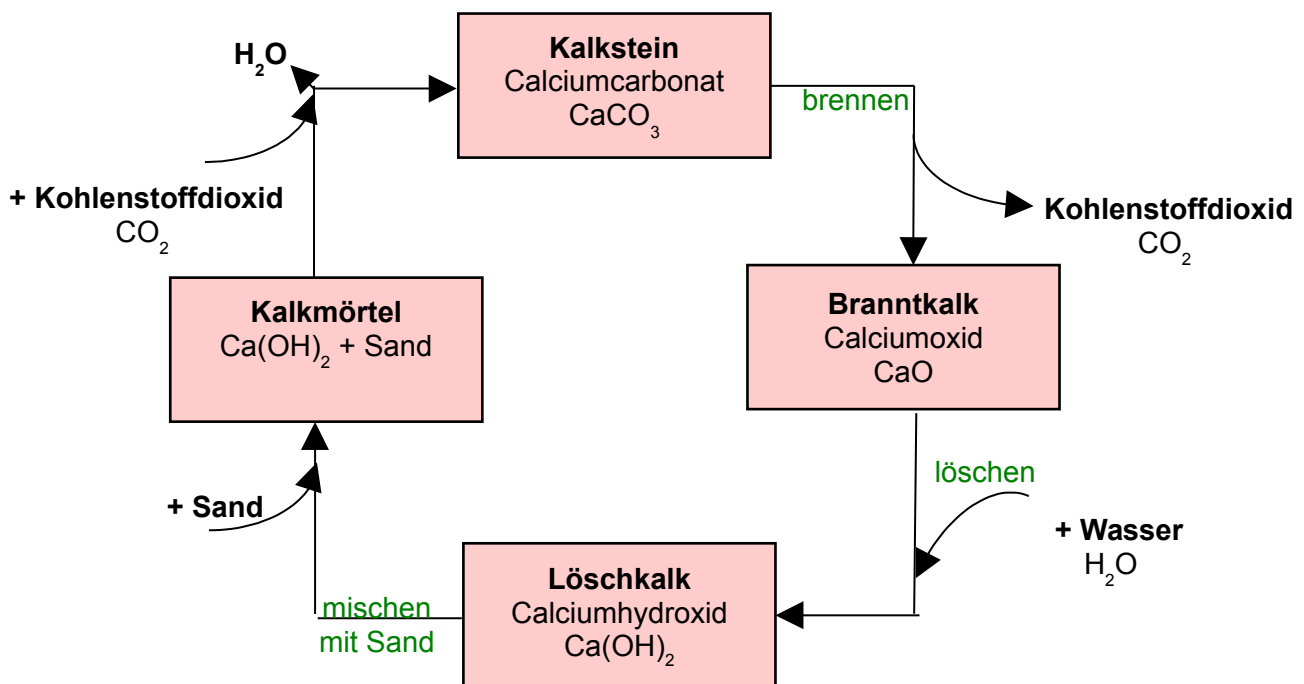
Der technische Kalkkreislauf

Durch technische Vorgänge kann Calciumcarbonat (Kalk) in Kalkmörtel umgewandelt werden. Bei der Verwendung härtet dieser durch die Reaktion mit Kohlenstoffdioxid (aus der Luft) wieder zu Calciumcarbonat aus. Dabei bilden sich lange Kalknadeln, welche die Baustoffe (wie Ziegel) gut miteinander verbinden).

V: a) Marmor/ Calciumcarbonat wird in Wasser gegeben. Es erfolgt ein Indikatorstest
 b) Dann wird er in der Brennerflamme mehrere Minuten gebrannt und anschließend in Wasser gegeben. Führe einen Indikatorstest durch

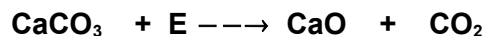
B: a) Keine Änderung der Indikatorfarbe
 b) Es ist eine Lauge entstanden

S: Durch das Brennen ist Calciumoxid entstanden, welches mit Wasser Kalkwasser bildet. Kalkwasser ist eine Lauge - Vorsicht!



a) Gebrannter Kalk

Ab einer Temperatur von etwa 800 °C wird Kalkstein zersetzt. CO_2 wird ausgetrieben und es entsteht der gebrannte Kalk:

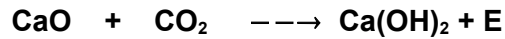


b) Gelöschter Kalk

Wird gebrannter Kalk mit Wasser versetzt, entsteht unter Volumenvergrößerung und starker Wärmeentwicklung gelöschter Kalk, das zum Kalken von Wänden und als Zusatz zu Kalkmörtel verwendet wird.

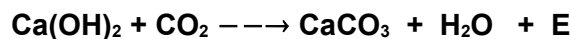
Gebrannter (ungelöschter) Kalk und gelöschter Kalk sind stark ätzend! Kontakt mit den Augen kann zur Erblindung führen! Gewöhnlicher Kalk ist dagegen harmlos.

Calciumoxid + Kohlenstoffdioxid \longrightarrow Calciumhydroxid + E

**c) Abbinden des Mörtel:**

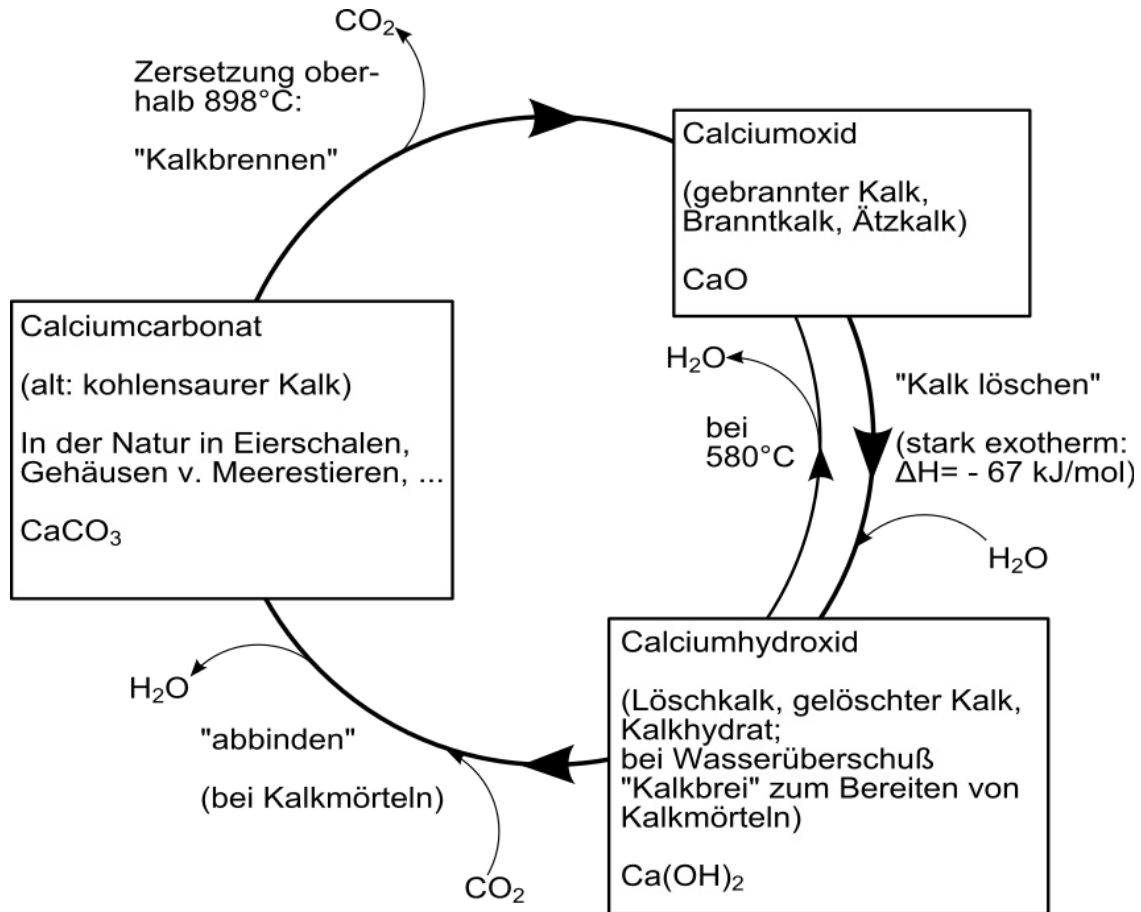
An der Luft bindet gelöschter Kalk mit Hilfe von Kohlenstoffdioxid wieder zu Calciumcarbonat ab, womit sich der Kreislauf schließt. Der Vorgang des Abbindens kann durch den geringen CO_2 Gehalt der Luft jahrelang dauern. In einigen alten dicken Mauern alter Burgen ist der Mörtel teilweise heute noch nicht abgebunden

Calciumhydroxid + Kohlenstoffdioxid \longrightarrow Calciumcarbonat + Wasser + E

**Zusatzinformationen:**

<http://de.wikipedia.org/wiki/Kalziumcarbonat>

http://de.wikipedia.org/wiki/Technischer_Kalkkreislauf

Der Kalkkreislauf

Quelle Bild: Public Domain by Wikicommonsuser: teelittle, Chris und Roland1952 – danke!
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kalkkreislauf.svg>

Drehrohrofen



Versteinerung (Fossil), auch Ammonit genannt



Zusatzinformationen

<http://de.wikipedia.org/wiki/Versteinerung>

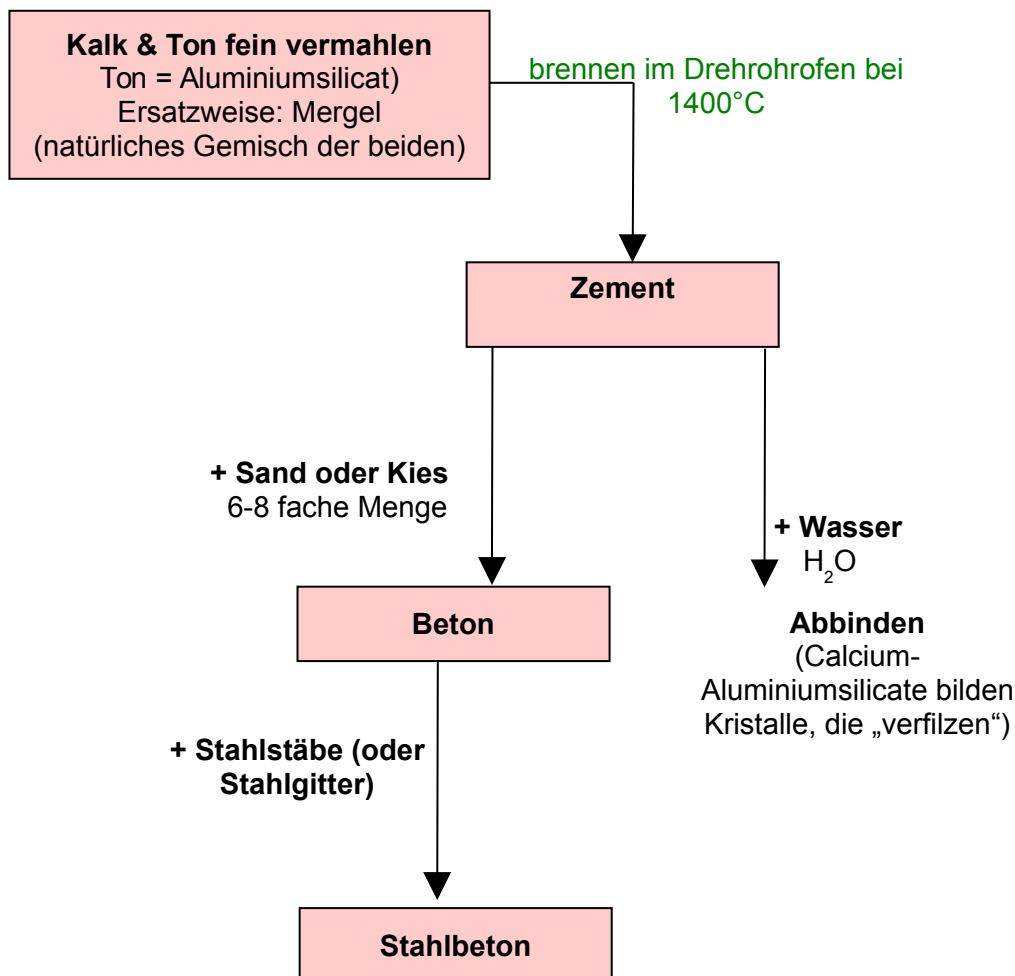
Produkte der chemischen Industrie III: Zement

Zement (lat. caementum: Bruchstein, Baustein) verbindet ähnlich wie Kalkmörtel Baustoffe wie z.B. Ziegelsteine. Zement ist besonders fest und hält sehr lange. Obwohl er nicht völlig unanfällig gegen Verwitterung ist, so halten Bauten mit Zement und Beton (einem Produkt aus Zement) sehr lange.

Zur Herstellung wird ein Gemisch aus Ton und Kalk fein gemahlen (manchmal nimmt man Mergel, welches ein natürliches Gemisch beider Stoffe ist). Das Gemisch wird in einen Drehrohofen bei 1450°C erhitzt/gebrannt. Es entsteht dabei der Zement.

Kommt Zement mit Wasser in Berührung, bindet er ab. Dabei reagieren Calcium-Aluminium-Silikate, die beim Brennen entstanden sind mit Wasser. Es entstehen kleinste Kristalle, die sich ineinander „verfilzen“. Da das Abbinden mit Wasser funktioniert, kann er sogar unter Wasser abbinden -was besonders beim Brückenbau in Flüssen von großer Bedeutung ist.

Diese Verfestigung tritt auch noch ein, wenn die 6-8 fache Menge Sand und Kies zugefügt werden. Eine solche Mischung bezeichnet man als Beton. (Stahlbeton mit Stahlstäben).



Zusatzinformationen:

http://de.wikipedia.org/wiki/Zement_%28Baustoff%29

2) Zementherstellung

Zement wird aus Kalkstein und Ton hergestellt.

Die fein gemahlene Ausgangsmaterialien werden bei 1500 °C gebrannt. Es entweicht Wasser und CO₂. Das erkaltete Produkt (Klinker) wird nach Zusatz von Gips (CaSO₄) oder Schlacke zu Zementmehl vermahlen.

3) Kalkmörtel und Beton

V1: Kalk + Sand (1:3) + Wasser

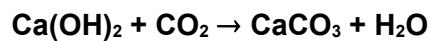
V2: Zement + Sand (1:3) + Wasser

B: Sowohl Zementmörtel als auch Kalkmörtel härten an der Luft aus.

Unter Wasser härtet nur der Zementmörtel (Beton) aus.

Versetzt man Kalkmörtel mit HCl, so schäumt der Mörtel auf und es entwickelt sich CO₂.

S: Der Kalkmörtel bindet ab, indem sich CaCO₃ aus Ca(OH)₂ bildet:



Dabei wird CO₂ aufgenommen und H₂O abgegeben.

Kalkmörtel braucht zum Abbinden Luft-Zufuhr (da in Luft CO₂ enthalten ist).

Zum Vergleich: Zementmörtel bindet auch unter Luftabschluss ab. Beim Abbinden wird zunächst Wasser gebunden. Dabei entstehen feste Hydrate.

Kalkmörtel bezeichnet man auch als Luftmörtel, Zementmörtel als Wassermörtel (hydraulischer Mörtel)