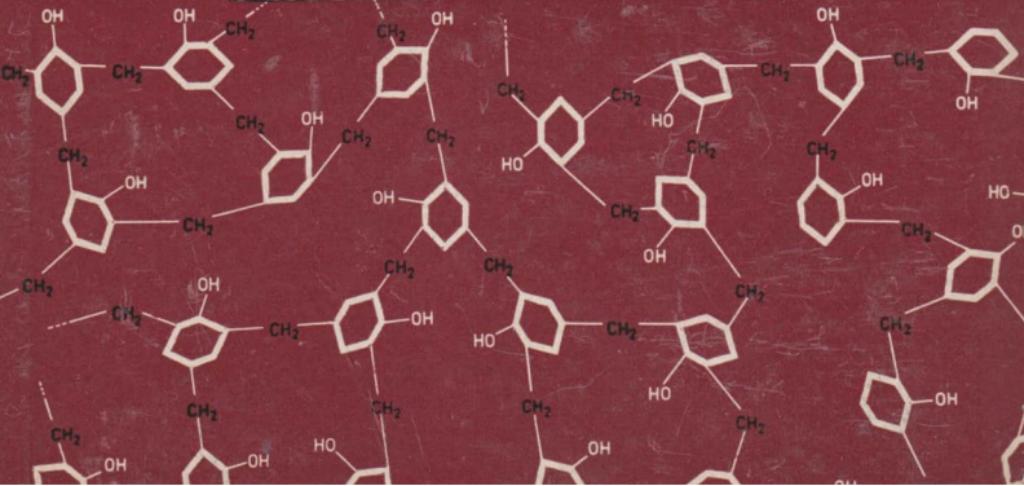
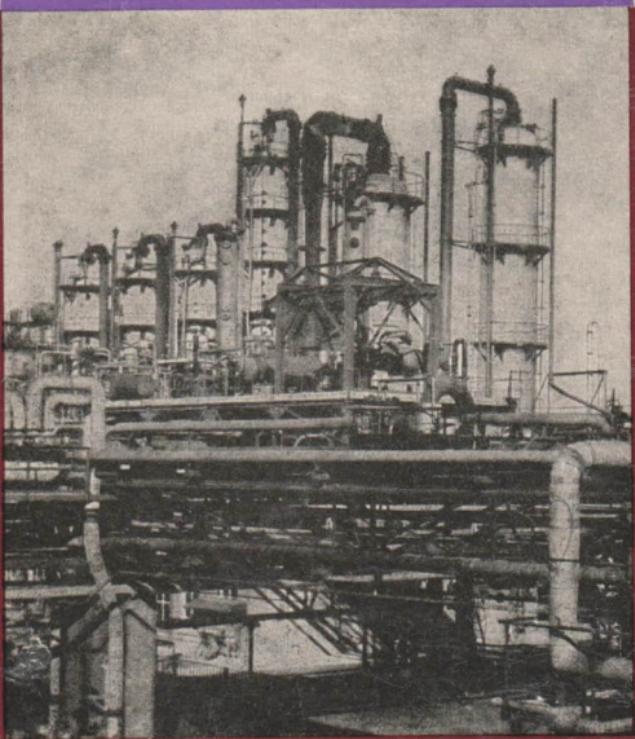


Chemie

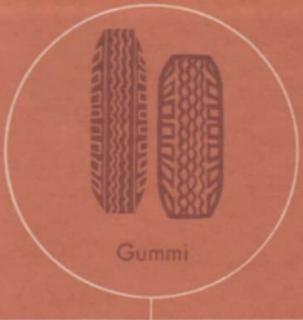
TEIL

2





Heizgas



Gummi



Chemiefasern



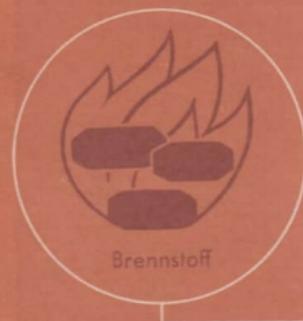
Arzneimittel



Elektroenergie



Farbstoffe



Brennstoff



Düngemittel



Metallurgie



Kraftstoffe



Plaste



Waschmittel



BRAUNKOHLE

Chemie

Lehrbuch für die erweiterte Oberschule

TEIL 2 · ORGANISCHE CHEMIE

10., 11. UND 12. KLASSE



VOLK UND WISSEN

VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1965

Das Manuskript für dieses Lehrbuch verfaßte
Studienrat Dipl.-Ing. Albert Hradetzky.

Bearbeitet von Klaus Sommer

Vom Ministerium für Volksbildung
der Deutschen Demokratischen Republik
als Lehrbuch für die zwölfklassige
allgemeinbildende polytechnische Oberschule bestätigt

Ausgabe 1963

Zeichnungen: Heinrich Linkwitz

Grafische Darstellungen: Kollektiv Zimmermann-Engemann

Einband: Werner Fahr

Typografische Gestaltung: Günter Wolff · Günter Runschke

Vierte, durchgesehene Auflage

Redaktionsschluß: 10. Juli 1965

ES 11 H · Best.-Nr. 03 10 56-4 · Preis 6,- · Lizenz Nr. 203 · 1000/65 (DN)

Satz und Druck: LVZ-Druckerei „Hermann Duncker“, Leipzig (III 18 138)

INHALTSVERZEICHNIS

1. KAPITEL

Einführung in die organische Chemie

| | |
|---|----|
| Begriff der organischen Chemie | 8 |
| Aufbau organischer Verbindungen | 10 |
| Einteilung organischer Verbindungen | 13 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben. | 14 |

2. KAPITEL

Kettenförmige Kohlenwasserstoffe

| | |
|---|----|
| Alkane | 16 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben. | 33 |
| Alkene | 35 |
| Alkadiene | 43 |
| Alkine | 44 |
| Vergleichende Betrachtung der Alkane, Alkene und Alkine | 51 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben. | 51 |

3. KAPITEL

Ringförmige Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate

| | |
|---|----|
| Benzol | 54 |
| Benzolhomologe | 60 |
| Styrol | 63 |
| Einige Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe | 64 |
| Mehrkerneige Verbindungen | 68 |
| Vergleichende Betrachtung der kettenförmigen und ringförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffe | 70 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben. | 70 |

4. KAPITEL

Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus Kohle

| | |
|--|----|
| Kohlenveredlung | 74 |
| Verkokung und Vergasung. | 74 |
| Schwelung der Braunkohle | 77 |
| Synthesen nach FISCHER-TROPSCH und FISCHER-PICHLER | 79 |
| Hochdruckhydrierung | 83 |

| | |
|--|----|
| Kraftstoffe | 86 |
| Die Kohlenveredlungsindustrie unserer Republik | 88 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 91 |

5. KAPITEL

Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöl und Erdgas

| | |
|---|-----|
| Erdöl | 94 |
| Erdgas | 106 |
| Die Erdöl- und Erdgasindustrie unserer Republik | 107 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 109 |

6. KAPITEL

Derivate der Kohlenwasserstoffe

| | |
|---|-----|
| Alkanole (einwertige gesättigte Alkohole) | 112 |
| Alkandiole und Alkantriole (mehrwertige gesättigte Alkohole) | 126 |
| Phenole | 127 |
| Vergleichende Betrachtung der Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe | 133 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 133 |
| Alkanale (Aldehyde) | 136 |
| Aromatische Aldehyde | 144 |
| Alkanone (Ketone) | 146 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 148 |
| Alkansäuren (Kettenförmige gesättigte Monokarbonsäuren) | 149 |
| Alkensäuren (Kettenförmige ungesättigte Monokarbonsäuren) | 158 |
| Alkandisäuren (Kettenförmige gesättigte Dikarbonsäuren) | 158 |
| Kettenförmige Hydroxsäuren (Azyklische Oxsäuren) | 160 |
| Aromatische Karbonsäuren | 163 |
| Vergleich der Derivate von Kohlenwasserstoffen | 166 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 167 |

7. KAPITEL

Ester

| | |
|---|-----|
| Aufbau, Benennung und Arten der Ester | 170 |
| Fette | 175 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 181 |

8. KAPITEL

Seifen und Neutralwaschmittel

| | |
|--|-----|
| Seifen | 184 |
| Wasserhärte und Wasserenthärtung | 190 |

| | |
|--|-----|
| Neutralwaschmittel | 194 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 197 |

9. KAPITEL

Eiweiße – Harnstoff

| | |
|--|-----|
| Eiweiße | 200 |
| Harnstoff | 207 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 209 |

10. KAPITEL

Makromolekulare Werkstoffe

| | |
|--|-----|
| Plaste | 212 |
| Herstellung von Plasten durch Polymerisation | 213 |
| Herstellung von Plasten durch Polykondensation | 221 |
| Kautschuk | 229 |
| Vergleichende Betrachtung der Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen | 233 |
| Vollsynthetische Chemiefasern | 234 |
| Petrolchemikalien als Ausgangsstoffe für Plaste und Chemiefasern | 241 |
| Die Plast- und Chemiefaserindustrie unserer Republik | 244 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 247 |

11. KAPITEL

Kohlenhydrate

| | |
|--|-----|
| Allgemeines | 250 |
| Glukose (Traubenzucker) | 250 |
| Sacharose (Rohrzucker) | 253 |
| Die industrielle Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrüben | 254 |
| Stärke | 260 |
| Zellulose | 263 |
| Zellstoff | 265 |
| Halbsynthetische Chemiefasern auf Zellulosebasis | 268 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 273 |

12. KAPITEL

Chemische Kampfstoffe

| | |
|--|-----|
| Bedeutung chemischer Kampfstoffe | 276 |
| Eigenschaften chemischer Kampfstoffe | 276 |
| Einteilung chemischer Kampfstoffe | 277 |
| Erkennen chemischer Kampfstoffe | 284 |
| Wiederholungsfragen und Aufgaben | 285 |

13. KAPITEL

Schülerversuche – organisch-chemisches Praktikum

| | |
|-----------------------------------|-----|
| Schülerversuche | 288 |
| Präparative Arbeiten | 301 |
| Analytische Arbeiten | 313 |
| Komplexarbeiten | 333 |
| Sach- und Namenregister | 343 |

Zeichenerklärung



Unterrichtsversuche



Unterrichtsversuche, die mit besonderer Vorsicht durchgeführt werden müssen

S 1 usw. Schülerversuche



Merksätze



Fragen und Aufgaben

Darstellung von Stoffen bei chemisch-technischen Verfahren:

Stoff

Ausgangsstoffe

Stoff

Hilfsstoffe

Stoff

Zwischenprodukte

Stoff

Nebenprodukte und Rücklauf

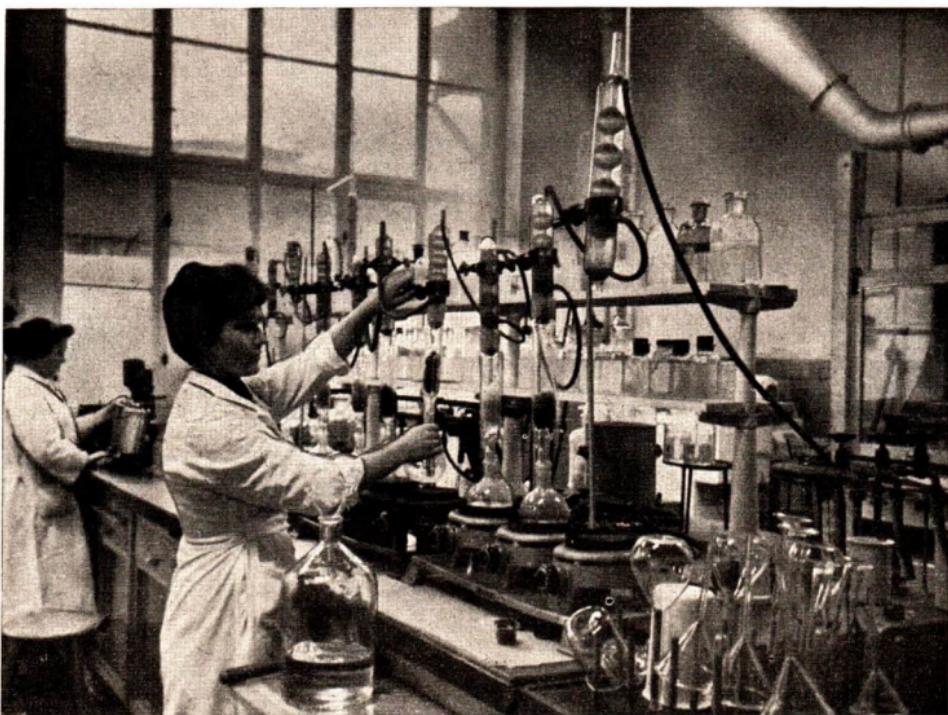
Stoff

Hauptprodukte

I. KAPITEL

Einführung in die organische Chemie

In den Forschungslaboratorien, wie hier im VEB Filmfabrik Wolfen, untersuchen Chemiker und Laboranten Zusammensetzung, Eigenschaften und Reaktionen der Stoffe. Vom Kohlenstoff kennt man heute mehr als eine halbe Million Verbindungen. Demgegenüber stehen nur etwa 60000 kohlenstofffreie Verbindungen. Daher werden erstere in einem besonderen Zweig der Chemie, der Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organischen Chemie, zusammengefaßt. Bis Anfang des 19. Jahrhunderts nahm man an, daß organische Verbindungen nur im pflanzlichen oder tierischen Organismus unter dem Einfluß einer geheimnisvollen „Lebenskraft“ entstehen könnten. Heute stellen die Chemiker viele organische Naturstoffe synthetisch her. Unsere chemische Industrie erzeugt sogar organische Stoffe, die in der Natur überhaupt nicht existieren.



Begriff der organischen Chemie

Kohlenstoffverbindungen kommen in allen Organismen vor. Aber auch unsere Nahrungsmittel, Kleidung, Wäsche und viele Dinge des täglichen Gebrauchs sind oder enthalten Kohlenstoffverbindungen, so zum Beispiel Brot, Früchte, Fleisch, Fett, Wolle, Kunstseide, Viskosefaser, Leder, Papier, Braunkohlen, Holz, Plaste, Gummi, Lacke, Klebstoffe, Schuhcreme, Kerzen, Benzin, Schmieröle und die meisten Medikamente und Farbstoffe.

- Untersuchen Sie nach Versuch S 75 kleine Mengen (höchstens Erbsengröße) von Kerzenparaffin, eines Plastes, einer Acesal-Tablette, von Gummi, Baumwolle, Dederon oder anderen wasserfreien organischen Verbindungen!

Was schließen Sie aus der Veränderung in der Bariumhydroxidlösung?

Was beweist die Bildung von Wassertröpfchen am kalten Teil des waagerechten Reagenzglases?

Viele organische Verbindungen, die für unser Leben bedeutsam sind, werden in den Werken unserer chemischen Industrie hergestellt. Bis zu unseren heutigen Kenntnissen von den Kohlenstoffverbindungen war ein langer Weg der wissenschaftlichen Forschung zurückzulegen.

Im 16. Jahrhundert war die Anzahl der bekannten Stoffe schon verhältnismäßig groß, und man begann, eine gewisse Ordnung in diese Kenntnisse zu bringen. Die Naturforscher jener Zeit teilten die chemischen Verbindungen entsprechend ihrer Herkunft in mineralische, animalische (tierische) und vegetabilische (pflanzliche) Stoffe ein. Sie sahen es als eine feststehende Tatsache an, daß sich die mineralischen Stoffe in ihren Eigenschaften grundlegend von den Stoffen des Tier- und Pflanzenreiches unterscheiden. Zwar versuchte man schon damals, die Besonderheit der aus den Pflanzen und Tieren gewonnenen Stoffe zu ergründen; die Untersuchungen brachten jedoch keine Ergebnisse, da die chemischen Kenntnisse noch zu gering waren. Erst als mehrere Chemiker, unter ihnen ANTOINE LAURENT LAVOISIER, das Wesen des Verbrennungsvorganges erforscht und die „Elementaranalyse“ entwickelt hatten, erkannte man eine wichtige Eigenschaft der pflanzlichen und tierischen Stoffe: Sie bestehen immer aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; bei manchen Stoffen dieser Herkunft stellte man auch Stickstoff, Schwefel und Phosphor fest. Die Erkenntnis, daß zahlreiche Verbindungen sowohl in Pflanzen als auch in Tieren vorkommen, und die übereinstimmenden Ergebnisse der Analysen der animalischen und vegetabilischen Produkte führten dann zu einer Zusammenfassung beider Stoffgruppen unter der Bezeichnung „organische Verbindungen“. Über den Bau der organischen Verbindungen herrschte jedoch zu Beginn des 19. Jahrhunderts noch Unklarheit und man erklärte, diese Verbindungen könnten nur im lebenden Organismus durch die Wirkung einer geheimnisvollen, übernatürlichen Lebenskraft („vis vitalis“) entstehen. Aus dieser unwissenschaftlichen Lehre mußte gefolgt werden, daß organische Stoffe nicht außerhalb des Organismus (künstlich) hergestellt werden können. So schrieb zum Beispiel der Engländer GREN in seinem Buch „Grundriß der Naturlehre“ im Jahre 1808: „Was sich in den Gefäßen organischer Körper aus den Grundstoffen bildet, das macht kein Chemiker in Kolben und Schmelztiegeln nach.“ Das bedeutete für viele Wissenschaftler den Verzicht auf weitere Forschungen in dieser Richtung.



Abb. 1 FRIEDRICH WÖHLER



Abb. 2 A. M. BUTLEROW

Dem deutschen Chemiker FRIEDRICH WÖHLER (Abb. 1) gelang es im Jahre 1824, die organische Verbindung Äthandisäure (Oxalsäure) und 1828 den Harnstoff, ebenfalls eine organische Verbindung, aus anorganischen Verbindungen herzustellen. WÖHLER schrieb über seine Entdeckung an den schwedischen Chemiker BERZELIUS: „... ich muß Ihnen sagen, daß ich Harnstoff machen kann, ohne dazu Nieren oder überhaupt ein Thier, sey es Mensch oder Hund, nöthig zu haben.“ Damit war die Irrlehre von der geheimnisvollen „Lebenskraft“ eigentlich widerlegt. Gleichzeitig zeigten WÖHLERS Synthesen, daß für anorganische und organische Verbindungen die gleichen chemischen Gesetzmäßigkeiten gelten. WÖHLER selbst war aber den alten, idealistischen Gedankengängen noch so verhaftet, daß er die allgemeine Bedeutung seiner Forschungsergebnisse nicht erkannte. In der Folgezeit wurden die Forschungen WÖHLERS auch von anderen Chemikern bestätigt und ergänzt. So stellte 1854 der französische Chemiker MARCELLIN BERTHELOT synthetisch Fette her. Im Jahre 1861 gelang dem russischen Gelehrten ALEXANDER MICHAJLOWITSCH BUTLEROW (Abb. 2) die künstliche Herstellung von Zuckerarten. Besonders erfolgreich auf dem Gebiete der Synthesen organischer Stoffe war der deutsche Chemiker JUSTUS VON LIEBIG. Die Forschungen WÖHLERS, LIEBIGS und anderer Wissenschaftler bewiesen, daß man organische Stoffe synthetisch herstellen kann. Noch lange Zeit versuchten die Anhänger der „vis vitalis“, ihre mystische Theorie zu halten und die Existenz einer Lebenskraft zu rechtfertigen. Die Harnstoffsynthese hatte aber den Weg zur modernen Chemie frei gemacht. Die Wissenschaftler begannen allmählich zu erkennen, daß

die Welt ihrer Natur nach materiell ist und daß es möglich sein wird, alle Erscheinungen der Natur auf der Grundlage wissenschaftlicher Forschungen zu erklären. In unermüdlicher Forschungsarbeit gelang es den Chemikern, Farbstoffe, Kautschuk, Heilmittel, Vitamine und Hormone im Laboratorium herzustellen. Heute werden von unserer chemischen Industrie sogar Stoffe hergestellt, die in der Natur überhaupt nicht existieren und die den Naturprodukten in ihren Eigenschaften weit überlegen sind; denken wir nur an die Plaste, an vollsynthetische Chemiefasern, Arzneimittel und viele andere synthetische Produkte.

Da zwischen den kohlenstoffhaltigen (organischen) und den kohlenstofffreien Verbindungen keine grundsätzlichen Unterschiede bestehen, ist der Begriff „organische Chemie“ heute eigentlich nicht mehr gerechtfertigt. Richtiger ist die Bezeichnung Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Der Begriff „organische Chemie“ für die Chemie der Kohlenstoffverbindungen ist aber noch allgemein gebräuchlich. Der elementare Kohlenstoff und einige einfache Kohlenstoffverbindungen, wie die Oxide,

die Kohlensäure und ihre Salze, werden jedoch dem Gebiet der „anorganischen Chemie“ zugerechnet. Für die Einteilung chemischer Verbindungen ergeben sich demnach zwei Hauptgruppen, die **organischen** und die **anorganischen Verbindungen**.

► **Organische Verbindungen sind Kohlenstoffverbindungen.**

Kohlenstoff, das wichtigste Element der organischen Verbindungen, steht in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems. Das Kohlenstoffatom besitzt auf seiner Außenschale vier Elektronen, die als Valenzelektronen die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs bedingen (Abb. 3). Kohlenstoffatome zeigen eine besondere Eigenschaft:

► **Kohlenstoffatome verbinden sich untereinander und bilden eine praktisch unbegrenzte Anzahl von ketten- oder ringsförmigen Verbindungen.**

Auch Silizium, das im Periodensystem unter dem Kohlenstoff steht, zeigt in einigen Fällen ähnliche Eigenschaften. Während jedoch die Bindung zwischen Siliziumatomen nur locker ist, bilden die Kohlenstoffatome untereinander feste Bindungen aus. Auch die Bindung von Kohlenstoff an Wasserstoff ist sehr fest. Aus diesen Gründen sind Stoffe mit C-C-Bindungen und mit C-H-Bindungen verhältnismäßig reaktionsträge und die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Umsetzung der Kohlenstoffverbindungen im allgemeinen gering.

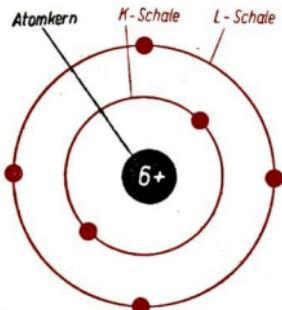


Abb. 3 Modell eines Kohlenstoffatoms

Aufbau organischer Verbindungen

Eine Besonderheit ist auch die Tatsache, daß außer Kohlenstoff meist nur wenige Elemente am Aufbau organischer Verbindungen beteiligt sind, hauptsächlich Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Wasserstoff als Bestandteil organischer Verbindungen haben wir bereits bei Durchführung des Versuches S 75 durch Bildung der Wassertropfen nachgewiesen.

Wir weisen nun Stickstoff in organischen Verbindungen nach.



1 Ein Stückchen sorgfältig entrindetes Natrium von etwa halber Erbsengröße geben wir in ein trockenes Reagenzglas und fügen etwas von der zu untersuchenden stickstoffhaltigen organischen Substanz (z. B. Keratin oder Thioharnstoff) hinzu. Wir befestigen das Glas fast lotrecht in einer Stativklemme und erhitzen, bis eine Reaktion eintritt. (Vorsicht! Schutzbrille benutzen!)

Dann werfen wir ein zweites, gleichgroßes Stückchen Natrium in das Reagenzglas und erhitzen es kurze Zeit auf Rotglut. Das noch heiße Glas wird in ein Becherglas, das etwa 10 ml destilliertes Wasser enthält, getaucht. Unter Entzündung von möglicherweise noch nicht umgesetztem Natrium zerspringt das Reagenzglas (Vorsicht! Schutzbrille!). Die im

Becherglas befindliche Lösung (Lösung I) filtrieren wir in ein Reagenzglas. Anschließend gießen wir ein Drittel der Lösung I in ein Reagenzglas, setzen etwa 2 Tropfen einer frisch hergestellten Eisen(II)-sulfatlösung hinzu und prüfen mit Lackmus. Falls die Lösung nicht alkalisch reagiert, ist Natronlauge zuzugeben. Dann erhitzen wir die Flüssigkeit und lassen sie etwa 3 min unter Schütteln sieden. (Vorsicht! Siedeverzug!) Danach säubern wir mit verdünnter Schwefelsäure an (Prüfung mit Lackmus) und setzen einen Tropfen Eisen(III)-chloridlösung hinzu.

Was beobachten Sie? Stellen Sie einen auf die Anwesenheit von Stickstoff hindeutenden tiefblauen Niederschlag („Berlinerblau“) fest oder ist nur die Lösung blaugefärbt?

- Führen Sie den Stickstoff-Nachweis bei Harnstoff nach Versuch S 77 durch!

Weniger häufig als die genannten Elemente treten Schwefel und Halogene als Bausteine organischer Verbindungen auf. Die übrigen Elemente kommen in organischen Stoffen nur selten vor. Wir prüfen, ob die im Versuch 1 eingesetzte Substanz auch schwefelhaltig ist.

2



Ein Drittel der Lösung I vom Versuch 1 wird in einem Reagenzglas mit konzentrierter Äthansäure (Essigsäure) angesäuert (Vorsicht!) und 10%ige Bleiäthanatlösung (Bleiazetatlösung) hinzugegeben. Ein dunkelbrauner Niederschlag von Blei(II)-sulfid zeigt uns die Anwesenheit von Schwefel in der untersuchten Substanz an.

Stellen Sie einen derartigen Niederschlag fest?

Der Halogennachweis kann mit Hilfe der „Salpeterschmelze“ durchgeführt werden.

3



Eine kleine Spatelspitze einer halogenhaltigen organischen Substanz (z.B. das Mottenschutzmittel Globol) wird mit der etwa 20fachen Menge Kaliumnitrat in einer Reibschale gut verrieben. Von dieser Mischung füllen wir einen Teil (höchstens etwa 1 cm hoch) in ein schwer schmelzbares Reagenzglas. Dieses Glas befestigen wir nicht ganz lotrecht an einem Stativ und erhitzen, bis sich eine klare Schmelze gebildet hat. (Vorsicht! Die Reaktion verläuft am Anfang meist sehr heftig!) Nach dem Abkühlen lösen wir die Schmelze in Wasser, säubern mit verdünnter Salpetersäure an (Prüfung mit Lackmus) und setzen einige Tropfen 5%ige Silbernitratlösung hinzu. Falls Chlor in der Probe vorliegt, so bildet sich ein weißer käsigter Niederschlag von Silberchlorid, der sich bei Zugabe von 10%iger Ammoniaklösung auflöst. Fällt ein hellgelb gefärbter Niederschlag aus, der sich erst in konzentrierter Ammoniaklösung auflöst, so liegt Brom in der untersuchten Substanz vor. Ein gelber Niederschlag, der in konzentrierter Ammoniaklösung unlöslich ist, beweist die Anwesenheit von Jod.

Was beobachten Sie und was schlussfolgern Sie aus Ihrer Beobachtung?

- Welche Formeln haben die Stoffe, die als gelbgrüner bzw. gelber Niederschlag auftreten? Untersuchen Sie halogenhaltige organische Verbindungen (z.B. den Plast PVC) mit Hilfe der Beilsteinprobe nach Versuch S 81!
- Welche Flammenfärbung stellen Sie fest? Was schließen Sie aus Ihrer Beobachtung?

Die organischen Verbindungen zeigen noch weitere Eigentümlichkeiten. Viele dieser Stoffe sind wasserunlöslich. Die wasserlöslichen sind im allgemeinen keine Elektrolyte.

A Wir untersuchen die Löslichkeit von Benzin, Schmieröl, Paraffin, Plasten, Harnstoff und Sacharose in Wasser.
Was stellen Sie fest?

5

A Die bei Versuch 4 entstandenen wässrigen Lösungen prüfen wir in der Versuchsanordnung nach Abbildung 4 auf elektrische Leitfähigkeit.
Beobachten Sie das Strommeßgerät!
Was folgern Sie aus Ihrer Beobachtung?

- Erläutern Sie den Unterschied von Elektrolyten und Nichteletrolyten!
Nennen Sie anorganische Verbindungen, deren wässrige Lösungen den elektrischen Strom leiten!

6

A In ein Reagenzglas geben wir Natriumchloridlösung, in ein zweites Glas etwas Tetrachlormethan. Beide Flüssigkeiten versetzen wir mit Silbernitratlösung.
Welche Unterschiede beobachten Sie?
Welche Zusammenhänge bestehen zwischen den Ergebnissen der Versuche 5 und 6?

Viele organische Stoffe verdampfen oder zersetzen sich bei Temperaturerhöhung.

7

A Wir tropfen kleine Mengen von Methanol, Benzol, Äthan, Äthansäure und Petroläther in Abständen auf einen 2 cm breiten Filterpapierstreifen undwickeln diesen um ein Becherglas, das mit siedendem Wasser gefüllt ist.
Was beobachten Sie bezüglich der Flüchtigkeit der angegebenen Stoffe?

- Prüfen Sie das Verhalten organischer Stoffe beim Erhitzen nach Versuch S 1!

Wie verhalten sich die untersuchten Stoffe?

Vergleichen Sie Ihre Beobachtungen mit dem Verhalten anorganischer Salze und Oxide beim Erhitzen!

Nennen Sie anorganische Salze und Hydroxide, die wasserlöslich sind!

- **Die Verbindungen der organischen Chemie unterscheiden sich durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten meist von den anorganischen Verbindungen.**

Trotz dieser Unterschiede zwischen den organischen und anorganischen Verbindungen muß man stets beachten, daß für beide Gruppen dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten. Organische Chemie und anorganische Chemie sind Teile ein und derselben Wissenschaft und bilden ein Ganzes.

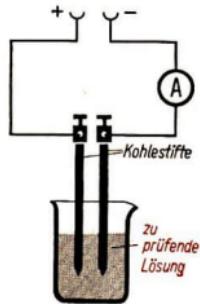


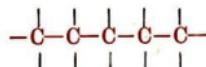
Abb. 4 Prüfung wässriger Lösungen auf elektrische Leitfähigkeit

Einteilung der organischen Verbindungen

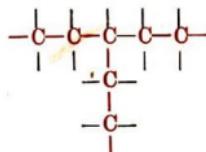
Die Kohlenstoffatome können sich miteinander zu offenen Ketten und zu Ringen verschiedener Form verbinden. Diese Tatsache liegt der Einteilung organischer Verbindungen zugrunde. Alle Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome in Form offener Ketten miteinander verbunden sind, nennt man **kettenförmige** oder **azyklische** Verbindungen.¹

Da die Fette wichtige kettenförmige Verbindungen sind, bezeichnet man letztere auch als **aliphatische**² Verbindungen.

Die Ketten können unverzweigt oder verzweigt sein:

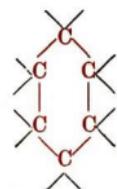
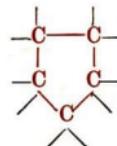


unverzweigte Kette



verzweigte Kette

Alle Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome zu Ringen zusammengetreten sind, nennt man **ringförmige** oder **zyklische** Verbindungen.



► Wir unterscheiden bei den organischen Verbindungen nach der Art des „Kohlenstoffgerüstes“ zwei Hauptgruppen: **kettenförmige** und **ringförmige** Verbindungen.

¹ Vorsilbe a (griech.) = nicht; cyclos (griech.) = Kreis.

² aleiphar (griech.) = Fette.

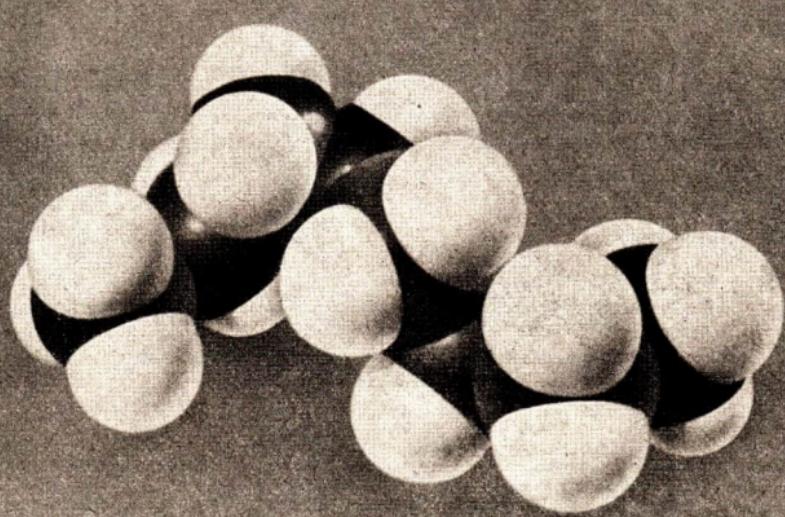
Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Welche Verbindungen werden zur organischen Chemie gerechnet?
2. Nennen Sie Artikel des täglichen Gebrauches, die aus organischen Verbindungen bestehen!
3. Erläutern Sie die Entwicklung des Begriffs „organische Chemie“!
4. Sprechen Sie über die Bedeutung der Arbeiten WÖHLERS, BERTHELOTS und BUTLEROWS!
5. Wie werden die organischen Verbindungen eingeteilt?
6. Wodurch unterscheiden sich in chemischer Beziehung organische von anorganischen Verbindungen?
7. Welche unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bei organischen und anorganischen Stoffen sind Ihnen bekannt?
8. Welche Elemente sind hauptsächlich am Bau organischer Stoffe beteiligt?
9. Wie führen Sie den Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen durch?

2. KAPITEL

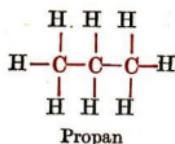
Kettenförmige Kohlenwasserstoffe

Für die chemische Forschung sind nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Struktur der Verbindungen von Bedeutung. Stoffe gleicher Elementarzusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur zeigen auch unterschiedliche Eigenschaften. Durch den Bau von Molekülmodellen kann man eine annähernde Vorstellung von der Struktur einer Verbindung erhalten. Die Atome des Kohlenstoffs haben eine besondere Eigenschaft. Sie können sich untereinander verbinden und bilden auf diese Weise eine große Anzahl von kettenförmigen oder ringförmigen Verbindungen. Am Aufbau dieser Stoffe sind außer dem Kohlenstoff noch der Wasserstoff, in einigen Fällen auch Sauerstoff, Stickstoff und andere Elemente beteiligt. Eine wichtige Gruppe von Kohlenstoffverbindungen sind die kettenförmigen Kohlenwasserstoffe.



Alkane

1. Aufbau. Stoffe, die nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind, werden als **Kohlenwasserstoffe** bezeichnet. Eine wichtige Gruppe der kettenförmigen Kohlenwasserstoffe sind die **Alkane**. Eine Verbindung aus der Gruppe der Alkane ist zum Beispiel das Propan C_3H_8 .



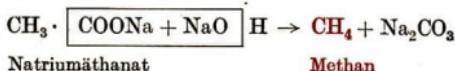
Bei den Alkanen bestehen zwischen den Kohlenstoffatomen einfache Bindungen. Die restlichen, nicht an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung beteiligten Wertigkeiten dienen zur Bindung von Wasserstoffatomen. Damit sind alle Wertigkeiten des Kohlenstoffs abgesättigt.

► Alkane sind gesättigte kettenförmige Kohlenwasserstoffe.

Innerhalb der Alkanmoleküle treten nur reaktionsträge Bindungen zwischen den Atomen auf. Deshalb nennt man die Alkane auch **Parafine**.¹ Alkane sind reaktionsträger als viele andere Verbindungen, aber nicht reaktionsunfähig. In der chemischen Technik spielen Umsetzungen der Alkane (z.B. deren Oxydation) eine wichtige Rolle.

2. Methan. Das Alkan mit dem einfachsten Molekülaufbau ist das Methan, das als erstes untersucht werden soll.

Darstellung und Eigenschaften. Methan kann aus Natriumäthanat (Natriumazetat), einem Salz der Äthansäure (Essigsäure), und Natriumhydroxid hergestellt werden:



Wir geben in eine Reibschale wasserfreies Natriumäthanat und mischen es mit wasserfreiem Natronkalk.² Das Gemisch wird in ein einseitig zugeschmolzenes Rohr aus schwer-schmelzbarem Glas eingefüllt und dann bis zur beginnenden Rotglut erhitzt (Abb. 5). Dabei entsteht Methan, das wir in mehreren kleinen Standzyindern pneumatisch auf-fangen.

¹ Parum affinis (lat.) = wenig verwandt. Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die Paraffine wenig Neigung zu chemischen Reaktionen zeigen.

- Natronkalk** ist ein Gemisch von Natriumhydroxid und Kalziumoxid. Bei der Methanbildung reagiert das Natriumäthan nur mit dem Natriumhydroxid. Das beigelegte Kalziumoxid hält das Gemisch beim Verreiben durch Bindung der Luftfeuchtigkeit trocken und verhindert, daß das Reaktionsgemisch beim Erhitzen leicht schmilzt.

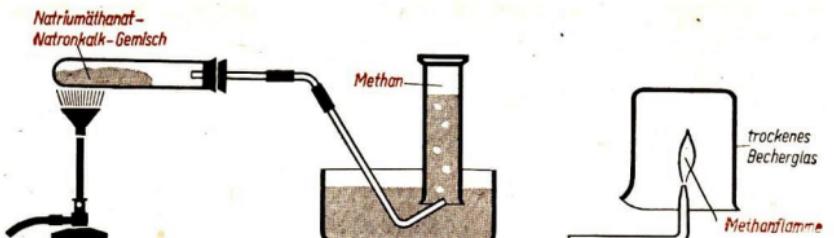


Abb. 5 Darstellung von Methan

Abb. 6 Verbrennen von Methan

Eine weitere Darstellungsmethode von Methan beruht auf der Umsetzung von Aluminiumkarbid mit Wasser:



- Berechnen Sie die Methanmenge (Normzustand), die aus 14,4 g reinem Aluminiumkarbid entsteht!

9

Nachdem die Zylinder in Versuch 8 mit Methan gefüllt sind, vertauschen wir das Glasrohr am Ende des Gummischlauches mit einem anderen, bei dem ein Schenkel zur Spitze ausgezogen ist, und entzünden das ausströmende Methan. Über die Flamme halten wir ein trockenes Becherglas mit der Öffnung nach unten (Abb. 6).

Was beobachten Sie an der Wandung des Becherglases?

Welche Schlussfolgerung lässt sich aus Ihrer Beobachtung ziehen?

10

Wir entzünden Methan in einem der Zylinder.

Beobachten Sie die Flamme!

Wenn das Methan verbrannt ist, gießen wir etwas Bariumhydroxidlösung in den Standzylinder und schütteln um.

Was beobachten Sie?

- Was beweist die Reaktion des bei der Methanverbrennung entstandenen Gases mit der Bariumhydroxidlösung?

Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die bei den Versuchen 9 und 10 stattfindenden Umsetzungen auf!

Stellen Sie Methan nach Versuch S 37 her und prüfen Sie es auf Geruch, Farbe und Brennbarkeit!

► Methan ist ein farbloses, geruchloses, brennbares Gas.

11

Wir füllen einen Zylinder zur Hälfte mit Methan und setzen das gleiche Volumen Luft hinzu. Dann verschließen wir den Zylinder mit einer plangeschliffenen Platte und mischen die Gase. Das Gasgemisch wird entzündet.

Was beobachten Sie?

12

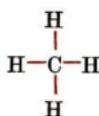
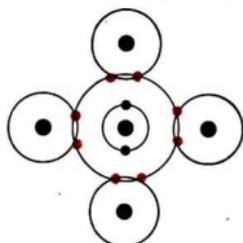
Einen starkwandigen Standzylinder mit plangeschliffenem Rand (höchstens 200 ml) füllen wir zu einem Drittel mit Methan und setzen das doppelte Volumen Sauerstoff

hinzu. Dann verschließen wir den Zylinder mit einer Glasplatte und mischen die Gase durch Schwenken des Zylinders. Das Gemisch wird aus einiger Entfernung mit einer Flamme am Ende eines langen Stabes entzündet. Vorsicht!
Was beobachten Sie?

► **Methan bildet mit dem doppelten Volumen Sauerstoff oder mit etwa dem zehnfachen Volumen Luft stark explosive Gemische.**

Ein Methan-Luft-Gemisch mit 50 Vol.-% Methan brennt dagegen bei Entzündung ruhig ab, weil die Zusammensetzung des Gemisches außerhalb der Explosionsgrenzen (5 bis 15 Vol.-% Methan) liegt.

Zusammensetzung. Durch Analyse wurde festgestellt, daß ein Methanmolekül aus einem Atom Kohlenstoff und vier Atomen Wasserstoff besteht. Methan hat demnach die Formel CH_4 . Die Atome des Methanmoleküls liegen nicht in einer Ebene, sondern sind räumlich angeordnet. Auf diese Tatsache wird im Abschnitt „Bindungsverhältnisse in den Alkanmolekülen“ näher eingegangen (s. S. 30). Für die zeichnerische Darstellung legt man aber alle Atome in eine Ebene und leitet davon die Strukturformel des Methanmoleküls ab:



Die Strukturformel stellt daher nicht die genaue räumliche Anordnung der Atome dar, sondern gibt in einfacher Form die Bindungsverhältnisse der Atome in einem bestimmten Molekül an.

- Erläutern Sie aus der Stellung des Kohlenstoffs im Periodensystem, warum der einfachste Kohlenwasserstoff die Formel CH_4 haben muß!

Berechnen Sie mittels des Molvolumens die Litermasse von Methan!

Vorkommen und Verwendung. Methan entsteht überall dort, wo Stoffe tierischer und pflanzlicher Herkunft verfaulen.



13 Wir füllen ein großes Glasgefäß (2000 ml) zu einem Viertel mit Schlamm vom Grunde eines flachen, stehenden Gewässers. Über den Schlamm stülpen wir einen umgekehrten Trichter. Das Trichterrohr wird mit einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr verbunden (Abb. 7). Glasgefäß und Trichter werden bis zur Mitte der Schlauchverbindung mit lauwarmem Teichwasser gefüllt. Dann verschließen wir das

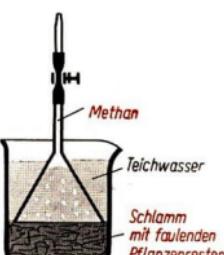


Abb. 7 Nachweis der Methanbildung bei der Zersetzung organischer Stoffe

Schlauchstück mit einem Quetschhahn. Die Versuchsapparatur lassen wir einige Tage in einem warmen Raum stehen. Dann öffnen wir den Quetschhahn und halten einen brennenden Span an die Glasrohrspitze.

Was beobachten Sie?

In Sümpfen bildet sich **Sumpfgas**, ein Gemisch von Methan und Kohlendioxid. Im Hochsommer kommt es häufig zu Entzündungen dieses Gases, so daß man nachts kleine Flämmchen über dem Moore sehen kann. In früheren Zeiten waren viele sagenhafte und mystische Vorstellungen mit dieser Erscheinung („Irrlichter“) verknüpft.

Bei der Abwasserreinigung großer Städte fällt in den Kläranlagen Schlamm an, der bei der Zersetzung ein **Klärgas** liefert, das bis zu 75% Methan enthält. Dieses Methan wird dem Stadtgas beigemischt.

Methan ist der Hauptbestandteil des **Erdgases**, das meist in Erdölgebieten dem Boden entströmt. Methan ist auch in den Kohlenflözen unter Druck eingeschlossen und entweicht oft in Stollen und Schächte der Bergwerke. Es wird vom Bergmann als **Grubengas** bezeichnet. Bei unzureichender Bewetterung der Bergwerke können explosive Methan-Luft-Gemische entstehen, die sich zum Beispiel schon durch einen elektrischen Funken entzünden können und dann als „schlagende Wetter“ schwere Zerstörungen verursachen. Deshalb müssen alle schlagwettergefährdeten Grubenanlagen mit ausreichenden Bewetterungsanlagen, Sicherheitslampen, funkensicheren elektrischen Anlagen und Warngeräten ausgestattet sein.

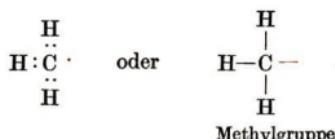
- Berechnen Sie die Volumenprozente Methan eines Erdgases, das aus Methan und Stickstoff besteht, und von welchem 67,2 l (im Normzustand) bei der Verbrennung 88 g Kohlendioxid liefern!

Methan entsteht in großen Mengen bei der **Verkokung** der Steinkohlen in Gaswerken und Kokereien. Steinkohlengas enthält im Durchschnitt etwa 30 Vol.-% Methan.

Die **Druckvergasung** von Braunkohlen liefert ebenfalls ein Gas mit hohem Methananteil. Auch bei verschiedenen anderen Prozessen der kohlenverarbeitenden chemischen Industrie und bei der Erdölverarbeitung entstehen bedeutende Mengen Methan.

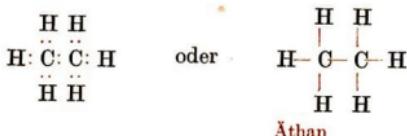
► **Methan ist Hauptbestandteil von Sumpfgas, Klärgas, Grubengas und Erdgas. Es entsteht in großen Mengen bei zahlreichen chemisch-technischen Verfahren. Methan wird vor allem als Heizgas, aber auch als Ausgangsstoff für die chemische Industrie verwendet.**

3. Äthan, Propan, Butan. Sind an ein Kohlenstoffatom nur drei Wasserstoffatome gebunden, so erhält man einen einwertigen Molekülrest $-\text{CH}_3$, der als **Methylgruppe** bezeichnet wird:

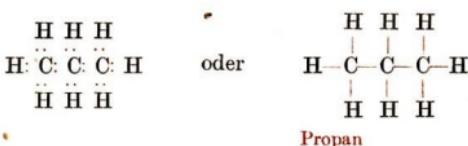


Als selbständiger Stoff ist die Methylgruppe nicht beständig. Denkt man sich in der Formel eines Methanmoleküls ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt,

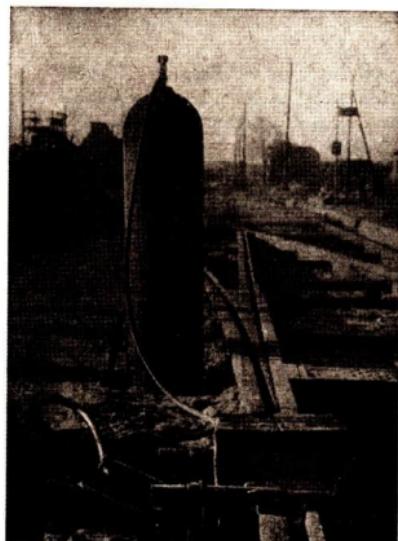
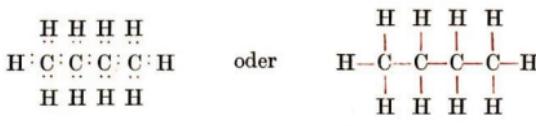
erhält man die Formel C_2H_6 . Sie kommt einem weiteren Kohlenwasserstoff, dem Äthan, zu. Das Äthanmolekül unterscheidet sich vom Molekül des Methans um ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome und hat folgende Strukturformel:



Auch beim Äthan kann man ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe $-CH_3$ ersetzen. Es entsteht der nächsthöhere Kohlenwasserstoff, das **Propan** C_3H_8 , das sich vom Äthan um die Gruppe $-CH_2-$ unterscheidet und folgende Strukturformel hat:



Führt man den Austausch eines am Ende der Kette stehenden Wasserstoffatoms – man spricht von einem endständigen Wasserstoffatom – durch eine Methylgruppe auch beim Propan durch, so erhalten wir das **Butan** C_4H_{10} , dessen Molekül gegenüber dem Propanmolekül wiederum um eine $-CH_2-$ -Gruppe größer ist:



Äthan C_2H_6 , Propan C_3H_8 und Butan C_4H_{10} sind (wie Methan) ungiftige Gase, die an der Luft leicht zu Kohlendioxid und Wasser verbrennen. Äthan, Propan und Butan kommen neben Methan im Erdgas vor und fallen auch in großen Mengen bei der Benzinherstellung aus Teeren oder anderen Stoffen als Nebenprodukt an. Äthan wird meist als Heizgas verwendet. Propan und Butan lassen sich leicht verflüssigen und werden daher auch als **Flüssiggase** bezeichnet. Flüssiggase kommen in Stahlflaschen unter einem Druck von 25 at zum Versand.

Abb. 8 Beim aluminothermischen Schweißen dienen Propanbrenner zum Vorwärmern

In ländlichen Wohngebieten, in abgelegenen Häusern, in Schulen und Laboratorien ohne Gasanschluß wird Propan an Stelle von Stadtgas verbraucht. Bei vielen technischen Arbeiten im Freien dient Propan als Heizquelle (Abb. 8). Das in unserer Republik handelsübliche „Propangas“ besteht zu etwa 95% aus Propan. Den Rest bilden Äthan, Butan und geringe Mengen anderer Gase. Eine gewöhnliche Propanflasche hat 15 kg Inhalt.

Verflüssigte Gemische von Propan und Butan in großen Stahlflaschen werden an Stelle von Benzin als **Treibgas** für Lastkraftwagen verwendet. Gemische von Flüssigasen mit Sauerstoff dienen zum Schweißen von Aluminium, Kupfer sowie Messing und einer Reihe anderer Legierungen. Äthan, Propan und Butan dienen ferner in großem Umfang als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Plasten, Lösungsmitteln, Benzin und anderen Produkten. In unserer Republik werden Flüssiggase zum Beispiel im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, im VEB Synthesewerk Schwarzheide und im VEB Hydrierwerk Zeitz hergestellt.

- Berechnen Sie, wieviel Liter Gas (im Normzustand) aus einer Stahlflasche entnommen werden können, die 5 kg flüssiges Propan enthält und ein Fassungsvermögen von 10 Litern hat (Restgas beachten)!

► Äthan, Propan und Butan sind farb- und geruchlose Gase. Sie werden als Ausgangsstoffe für die chemische Industrie, ferner als Heizgas, Treibgas und zum Schweißen verwendet.

4. Mittlere Alkane. Die nächsthöheren Glieder in der Reihe der Alkane, vom **Pentan** C_5H_{12} bis zum **Pentadekan** $C_{15}H_{32}$, die sich jeweils um eine $-CH_2-$ -Gruppe voneinander unterscheiden, sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten. Sie haben als Bestandteile von Erdöl, Benzin, Petroleum, Dieselölen, Heizölen, Schmierölen usw. große technische Bedeutung. Einige dieser Alkane sind in Tabelle 1 auf Seite 22 angeführt.

5. Paraffin. Es wurde bereits darauf verwiesen, daß die Alkane auch als Paraffine bezeichnet werden. Die Stoffbezeichnung Paraffin wird im Handel und in der Industrie für ein Gemisch bestimmter Alkane verwendet. Paraffin ist eine feste, weiße, wachsartige Masse, die manchmal durchscheinend ist. Reines Paraffin ist geruchlos, ungiftig, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in organischen Lösungsmitteln (z. B. in Benzin). Es schmilzt meist zwischen 45 und 62°C.

- Bestimmen Sie die Schmelztemperatur von Kerzenparaffin nach Versuch S 57!

► Paraffin ist ein Gemisch fester Kohlenwasserstoffe.

Die einzelnen Kohlenwasserstoffe, aus denen sich das als Paraffin bezeichnete Gemisch zusammensetzt, enthalten lange, unverzweigte und verzweigte Kohlenstoffketten mit 16 bis über 40 Kohlenstoffatomen in einem Molekül, zum Beispiel das **Pentakosan** $C_{25}H_{52}$ oder das **Tetrakontan** $C_{40}H_{82}$.

In Abbildung 9 sind einige Beispiele für die vielseitige Verwendung von Paraffin angegeben. Paraffin wird in der Deutschen Demokratischen Republik zum Beispiel im VEB Hydrierwerk Zeitz, im VEB Synthesewerk Schwarzheide, im VEB Paraffinwerk „Vorwärts“ Webau, im VEB Teerverarbeitungswerk Rositz und im VEB Kombinat Gölzau hergestellt.

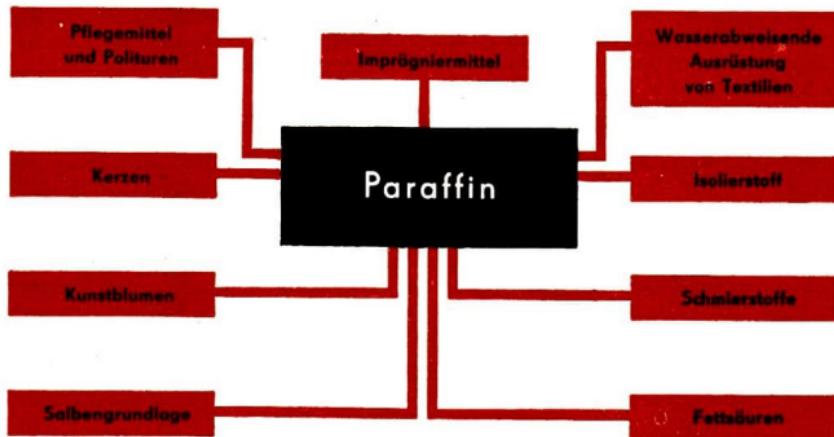


Abb. 9 Verwendung von Paraffin

6. Homologe Reihe der Alkane. Die ersten Glieder der Reihe der unverzweigten Alkane sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Alkane

| Formel | Name | Schmelztemperatur in °C | Siedetemperatur in °C | Zustand bei Raumtemperatur |
|------------------------------|------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| CH_4 | Methan | — 184 | — 164 | gasförmig |
| C_2H_6 | Äthan | — 172 | — 88,5 | gasförmig |
| C_3H_8 | Propan | — 189,9 | — 42,06 | gasförmig |
| C_4H_{10} | Butan | — 135 | + 0,6 | gasförmig |
| C_5H_{12} | Pentan | — 130,8 | + 36,2 | flüssig |
| C_6H_{14} | Hexan | — 94,3 | + 68,6 | flüssig |
| C_7H_{16} | Heptan | — 90 | + 98,4 | flüssig |
| C_8H_{18} | Oktan | — 56,5 | + 125,8 | flüssig |
| C_9H_{20} | Nonan | — 53,9 | + 150,6 | flüssig |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | Dekan | — 30 | + 173,8 | flüssig |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |
| $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | Pentadekan | + 10 | + 270,5 | flüssig |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ | Hexadekan | + 17,8 | + 286,2 | fest |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ | Heptadekan | + 22,5 | + 303 | fest |
| $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ | Oktadekan | + 28,1 | + 317 | fest |
| $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ | Nonadekan | + 32 | + 330 | fest |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | Eikosan | + 38 | + 344 | fest |

Die Zahl der Kohlenstoffatome, die im Molekül eine unverzweigte Kette bilden, wird im Namen der Verbindung durch bestimmte Wortstämme angedeutet. So bedeutet der Wortstamm

| | |
|-------|----------------------------|
| Meth- | ein Kohlenstoffatom |
| Äth- | zwei Kohlenstoffatome |
| Prop- | drei Kohlenstoffatome |
| But- | vier Kohlenstoffatome |
| Pent- | fünf Kohlenstoffatome usw. |

► Die Namen aller gesättigten kettenförmigen Kohlenwasserstoffe (Alkane) enden auf „an“.

Der Name Butan kennzeichnet demnach einen kettenförmigen gesättigten Kohlenwasserstoff, der eine unverzweigte Kette von vier Kohlenstoffatomen besitzt.

Betrachtet man die Formeln der Alkane, so kann man feststellen, daß diese eine Reihe bilden, deren aufeinanderfolgende Glieder sich jeweils um $-\text{CH}_2-$ voneinander unterscheiden. Das trifft auch für alle folgenden Glieder der Reihe zu. Eine solche Reihe wird als **homologe Reihe** bezeichnet.¹

► Die Alkane bilden eine homologe Reihe; ihre allgemeine Formel ist $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Die Glieder einer homologen Reihe zeigen oft ähnliche chemische Eigenschaften. Alkane können zum Beispiel verhältnismäßig leicht oxydiert werden. Von bestimmten chemischen Eigenschaften eines Gliedes einer homologen Reihe kann man also auf die aller Glieder der gleichen Reihe schließen. Die physikalischen und einige chemischen Eigenschaften der Verbindungen einer homologen Reihe ändern sich jedoch gesetzmäßig. Zum Beispiel kann man beim Vergleich der Siedetemperaturen der Alkane feststellen, daß mit zunehmendem Molekulargewicht die Siedetemperaturen ansteigen.

Aus der Tabelle I kann man erkennen: Von Verbindung zu Verbindung erfolgt eine Verlängerung der Kohlenstoffkette um die Gruppe $-\text{CH}_2-$. Diese quantitative Veränderung führt zu einer Änderung bestimmter Eigenschaften, also zu qualitativen Änderungen. FRIEDRICH ENGELS schrieb in seinem 1876 bis 1878 verfaßten Werke „Herrn Eugen Dührings Umwälzung der Wissenschaft“ (meist unter der Bezeichnung „Anti-Dühring“ bekannt) zum Problem der homologen Reihe der Alkane: „... kommt jedes neue Glied durch Hinzutritt von $-\text{CH}_2-$, von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff zur Molekularformel des vorigen Gliedes zustande, und diese quantitative Veränderung der Molekularformel bringt jedesmal einen qualitativ verschiedenen Körper hervor.“ Die Erscheinung, daß quantitative Änderungen qualitative Änderungen hervorrufen, ist ein allgemeines Gesetz, dessen Gültigkeit auch in der Chemie immer wieder festgestellt werden kann. FRIEDRICH ENGELS schreibt dazu: „... fast überall in der Chemie ... kann man sehen, wie Quantität in Qualität umschlägt . . .“

► Bei einer homologen Reihe tritt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern immer die gleiche Differenz $-\text{CH}_2-$ auf. Die Glieder einer homologen Reihe zeigen teils gleiche chemische, teils sich schrittweise ändernde physikalische und chemische Eigenschaften.

¹ homologos (griech.) = übereinstimmend.

7. Radikale. Im Methan sind alle vier Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms durch vier Wasserstoffatome abgesättigt. Entfernt man aus dem Methanmolekül ein Wasserstoffatom, so bleibt eine einwertige Gruppe $-\text{CH}_3$ zurück. Man bezeichnet eine derartige Gruppe als **Radikal¹** und den Molekülrest $-\text{CH}_3$ als Methylgruppe oder Methylradikal.

So wie von Methan leiten sich auch von den anderen Kohlenwasserstoffen der Alkanreihe Radikale ab.

Die Namen der Radikale der Alkane leiten sich von den Namen der Alkane her. Bei gleichbleibendem Wortstamm wird die Endung „-an“ des Kohlenwasserstoffnamens durch „-yl“ ersetzt.

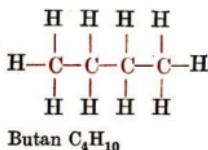
Radikale haben für organisch-chemische Reaktionen große Bedeutung. Sie können zwar allein nicht bestehen, verhalten sich aber bei verschiedenen Umsetzungen als Ganzes und können unverändert von einer Verbindung in die andere übergeführt werden.

Tabelle 2 Radikale von Alkanen

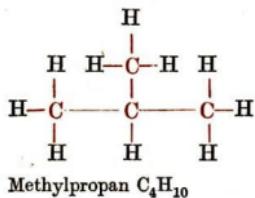
| Molekül | einwertiges Radikal |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Methan CH_4 | Methyl- CH_3- |
| Äthan C_2H_6 | Äthyl- C_2H_5- |
| Propan C_3H_8 | Propyl- C_3H_7- |
| Butan C_4H_{10} | Butyl- C_4H_9- |

► Radikale sind Atomgruppen, die bei vielen Umsetzungen als Ganzes reagieren.

8. Isomerie. Bei der Ableitung der Butanformel C_4H_{10} hatten wir ein endständiges Wasserstoffatom des Propans durch die Methylgruppe $-\text{CH}_3$ ersetzt. Auf diese Weise entsteht die Formel für Butan mit einer unverzweigten Kette von Kohlenstoffatomen:



Es ist aber auch möglich, ein Wasserstoffatom am mittleren Kohlenstoffatom des Propans durch eine Methylgruppe zu ersetzen. Die entstehende Verbindung, das Methylpropan, hat folgende Strukturformel:



Beide Verbindungen – das Butan und das Methylpropan – haben zwar die gleiche Summenformel C_4H_{10} , aber verschiedene Strukturen.

¹ radix (lat.) = Wurzel.

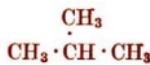
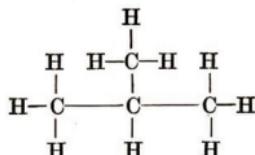
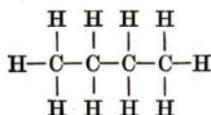
► Verbindungen mit gleicher Summenformel, aber verschiedenem Molekülbau werden als **isomere¹** Verbindungen bezeichnet.

Man unterscheidet verschiedene Arten von Isomerie. Beim Butan und Methylpropan liegt eine unterschiedliche Struktur vor. Man spricht von **Strukturisomerie**.

Isomere Verbindungen unterscheiden sich auf Grund ihres unterschiedlichen Baues in ihren Eigenschaften, zum Beispiel:

| | Schmelztemperatur in °C | Siedetemperatur in °C |
|---|----------------------------|--------------------------|
| Butan C ₄ H ₁₀ | — 135 | + 0,6 |
| Methylpropan C ₄ H ₁₀ | — 145 | — 10,2 |

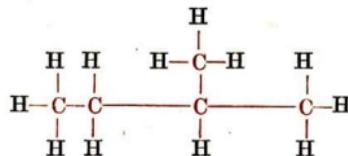
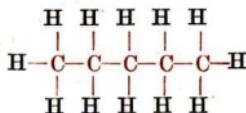
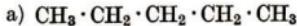
Zur eindeutigen Angabe einer organischen Verbindung ist es daher zweckmäßig – wenn man von wenigen sehr einfach gebauten Stoffen absieht – immer die Strukturformel zu verwenden. Da die ausführliche Schreibweise, besonders bei höhernmolekularen Verbindungen, sehr unübersichtlich ist, verwendet man meist eine vereinfachte (rationelle) Schreibweise der Strukturformel:



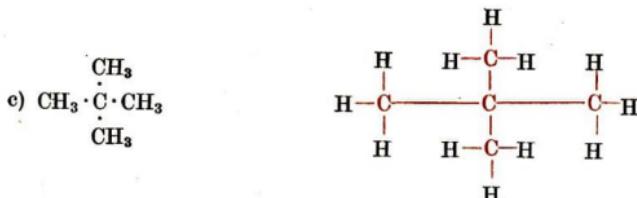
Strukturformeln

rationelle Strukturformeln

Mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome wächst auch die Anzahl der Isomeren. So gibt es drei isomere Verbindungen mit der Summenformel C₅H₁₂:



¹ isos (griech.) = gleich; meros (griech.) = Teil. In den isomeren Verbindungen liegen gleiche Anteile von Atomen vor.



Man hat errechnet, daß von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 75, von $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 355 und von $\text{C}_{26}\text{H}_{42}$ 366319 Isomere theoretisch möglich sind. Diese Zahlen zeigen, daß ein Grund für die Vielzahl der organischen Verbindungen auch die Bildung von Isomeren ist.

Die Kenntnis der Struktur einer organischen Verbindung ist nicht nur für die systematische Einordnung, sondern auch für das Studium der Eigenschaften, der Reaktionen und der Synthese von Verbindungen von großer Wichtigkeit.

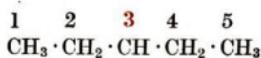
Die Theorie, mit deren Hilfe Strukturformeln aufgestellt und ausgewertet werden können, wurde von dem bedeutenden russischen Chemiker ALEXANDER MICHAILOWITSCH BUTLEROW in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts aufgestellt.

Im Gegensatz zu einer Reihe von Chemikern jener Zeit vertrat BUTLEROW in der Chemie materialistische Auffassungen. Seine Verdienste um die Aufklärung des Strukturbegriffes liegen nicht nur auf chemischem, sondern vor allem auf philosophischem Gebiet. BUTLEROW vertrat konsequent den Standpunkt, daß durch das Studium der chemischen Umwandlungen die innere Struktur der Moleküle erkannt werden kann. Er ging bei der Aufstellung seiner Theorie vom Experiment aus, wie überhaupt für BUTLEROWS Arbeitsweise die enge Verbindung von Theorie und Praxis kennzeichnend war. BUTLEROW führte zahlreiche Synthesen durch, mit denen er Beweise für die Richtigkeit seiner Theorie lieferte.

BUTLEROWS **Strukturtheorie** trug dazu bei, daß sich die Kenntnisse der Chemiker vom Aufbau der Stoffe bedeutend vertieften, und Erscheinungen, wie zum Beispiel die Isomerie, erklärt werden konnten. BUTLEROWS Lehre war eine wichtige Grundlage in der Entwicklung der theoretischen organischen Chemie.

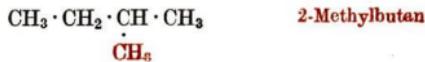
Zur Unterscheidung der zahlreichen isomeren Verbindungen wird ihre Struktur durch die Namen gekennzeichnet. Das soll am Beispiel der Alkane erläutert werden. Die Bezeichnungen Butan, Pentan, Hexan, Heptan usw. bleiben den Verbindungen mit unverzweigter Kette vorbehalten. Eine verzweigte Kette trägt als Grundnamen die Bezeichnung des längsten im Molekül enthaltenen unverzweigten Kohlenwasserstoffs. Die Namen der als Seitenketten enthaltenen Gruppen (Radikale) werden vorangestellt (Beispiel: Methylpropan).

Damit man die Stellung der Seitenketten angeben kann, werden die Kohlenstoffatome der Hauptkette numeriert. Die Numerierung beginnt an dem Ende, das einer Seitenkette am nächsten ist. Die Nummer des Kohlenstoffatoms, das die Seitenkette trägt, steht im Namen der Verbindung vor der Bezeichnung der Seitenkette, zum Beispiel:



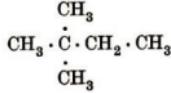
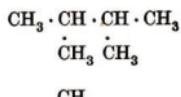
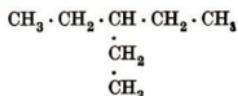
3-Methylpentan

Die drei Isomeren mit der Summenformel C₅H₁₂ haben dementsprechend folgende wissenschaftliche Namen:



Häufig werden auch noch ältere Bezeichnungen verwendet. Verbindungen mit unverzweigten Ketten heißen **Normalverbindungen** (n-Verbindungen), Verbindungen mit verzweigten Ketten dagegen **Isoverbindungen** (i-Verbindungen). Dabei erhält die Verbindung ihren Namen nach der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül. Das Pantan wird zum Beispiel als n-Pantan und das 2-Methylbutan als i-Pantan bezeichnet.

- Stellen Sie die Strukturformel des 2-Methylpentans und die des 2,2-Dimethylhexans auf!
Bilden Sie die Namen für folgende Verbindungen:



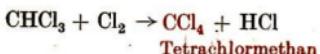
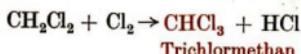
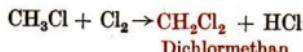
9. Halogenderivate der Alkane. Wirken Halogene unter bestimmten äußereren Bedingungen auf Alkane ein, so werden Wasserstoffatome dieser Verbindungen gegen Halogene ausgetauscht. Man nennt solche Umsetzungen **Substitutionsreaktionen**¹. Als Produkte dieser Substitutionen entstehen **Derivate**² der Alkane und Halogenwasserstoffe.

- Werden Wasserstoffatome einer organischen Verbindung durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt, so heißt diese Umsetzung **Substitutionsreaktion**. Durch Substitution entstehen **Derivate** der Ausgangsstoffe.

Läßt man Chlor auf Methan unter Einfluß des Lichts einwirken, so bilden sich vier Derivate:

¹ substituere (lat.) = ersetzen.

² derivare (lat.) = ableiten.



Alle vier Chlorderivate des Methans und auch andere Halogenderivate von Alkanen haben technische Bedeutung.

Monochlormethan (Methylchlorid) CH_3Cl ist bei Raumtemperatur ein Gas, das süßlich riecht und sich leicht verflüssigen läßt. Wegen seiner hohen Verdampfungswärme wird Monochlormethan in der Kältetechnik (zum Beispiel als wärmeableitender Stoff in Kühlchränken) verwendet.

Dichlormethan CH_2Cl_2 ist eine farblose nicht brennbare Flüssigkeit, die in der Industrie als Lösungsmittel für Fette, Plaste und andere Stoffe verwendet wird.

Trichlormethan (Chloroform) CHCl_3 ist eine süßlich riechende, farblose, unbrennbare Flüssigkeit. Da Trichlormethan unter dem Einfluß von Licht und Sauerstoff allmählich in (giftiges) Phosgen COCl_2 und Chlorwasserstoff zersetzt wird, muß es in gut verschlossenen, braunen Flaschen aufbewahrt werden. Es löst sich in Wasser sehr wenig, ist aber ein gutes Lösungsmittel für Harze, Fette und viele andere Stoffe. Einatmen von Trichlormethan-Dämpfen bewirkt Bewußtlosigkeit. Deshalb verwendet man diesen Stoff auch zur Narkose. Von weit größerer Bedeutung ist die Verwendung von Trichlormethan als unbrennbares Lösungsmittel in der Industrie und im Laboratorium. Trichlormethan dient auch als Ausgangsstoff zur Erzeugung von Plasten.

- Weisen Sie die Flüchtigkeit von Trichlormethan durch Versuch S 2 nach!
Prüfen Sie, wie sich Trichlormethan gegenüber Wasser verhält (Versuch S 61)!

14

 Wir schütteln feste Speisefette, Pflanzenöl und Butter oder Margarine mit Trichlormethan in verschlossenen Reagenzgläsern.

Was beobachten Sie?

Warum erhalten Sie trübe Flüssigkeiten, wenn Sie beim letztgenannten Versuch Butter oder Margarine verwenden?

Werden alle vier Wasserstoffatome des Methans durch Chlor ersetzt, so erhält man das **Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)** CCl_4 , kurz „Tetra“ genannt. Diese Verbindung ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die ätherisch riecht.

15

 Wir gießen etwas Benzin in eine Eisenschale, entzünden es und versuchen vorsichtig, die Flamme mit Wasser zu löschen. Danach gießen wir ein etwa zu einem Drittel mit Tetrachlormethan gefülltes Reagenzglas in die Schale aus. Vorsicht! Der Versuch ist unter dem Abzug durchzuführen!

Was beobachten Sie?

Abb. 10 Tetralöscher

Tetrachlormethan brennt nicht. Seine Dämpfe ersticken das Feuer. Tetrachlormethan leitet die Elektrizität nicht.

Es dient als Löschflüssigkeit in den **Tetralöschern** (Abb. 10). Ähnliche Eigenschaften weist auch das Monochlormonobrommethan CH_2ClBr auf, das als Lösungsmittel in den **Bromidlöschern** verwendet wird. Die vom VEB Feuerlöschgerätewerk Neuruppin hergestellten Tetralöscher und Bromidlöscher dienen vor allem zur Bekämpfung von Bränden feuergefährlicher Flüssigkeiten und an elektrischen Anlagen. Auch durch Karbid verursachte Brände können damit gelöscht werden. Tetra- und Bromidlöscher werden von Kraftfahrzeugen und auf Schiffen mitgeführt.

► **Vorsicht beim Feuerlöschen mit Tetra- und Bromidlöschern in geschlossenen Räumen! Wegen der damit verbundenen Phosgenbildung besteht Vergiftungsgefahr!**

Bei Benutzung ist auf jeden Fall für ausreichende Lüftung zu sorgen.

- Stellen Sie das Lösevermögen von Tetrachlormethan gegenüber Fetten oder fetten Ölen nach Versuch S 62 fest!



Tetrachlormethan ist fast unlöslich in Wasser. Es ist ein sehr gutes Lösungsmittel für viele organische Stoffe, so zum Beispiel für Fette, Öle, Harze und Wachse. Es wird als Lösungsmittel in der Industrie, ferner im Haushalt als „Fleckenvasser“ verwendet. Tetrachlormethan hat gegenüber den anderen Fettlösungsmitteln wie Benzin und Äther den Vorteil, daß es nicht brennt. Auch in den chemischen Reinigungsanstalten wird es angewendet.

Monochloräthan (Äthylchlorid) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist eine farblose Flüssigkeit. Es findet in der organischen Synthese zur Einführung der Äthylgruppe C_2H_5- Verwendung. Durch seine große Verdunstungskälte erzeugt es beim Auftragen auf die Haut Unempfindlichkeit gegen Schmerzen und dient deshalb zur örtlichen Betäubung. Ähnlich wirkt auch Monobromäthan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, das in Mischungen mit Monochloräthan angewendet wird.

1,2-Dichloräthan (Äthylendichlorid) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ wird als Lösungsmittel für Lacke, Klebstoffe usw. verwendet.

Die Chlorerivate der Alkane sind giftig. Ihre Dämpfe wirken narkotisch. Längeres Einatmen der Dämpfe kann zu schweren Erkrankungen oder gar zum Tode führen. Hinzu kommt noch die Giftigkeit einiger Umsetzungsprodukte der Chloralkane; so kann sich zum Beispiel aus Tetrachlormethan oder Trichlormethan leicht das stark giftige Phosgen COCl_2 bilden.

Die Chlorerivate von Alkanen spielen in der Technik als Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Man findet sie aber auch in Fleckenwasser, Bohnermassen, Farblösungen, Klebstoffen, Lacklösungen und anderen Produkten. Daher ist die Kenntnis der Giftwirkungen, die möglicherweise bei Verwendung dieser Stoffe auftreten, für den Verbraucher von großer Wichtigkeit.

► **Vorsicht beim Arbeiten mit Chloralkanen! Diese Verbindungen sind giftig!**

10. Bindungsverhältnisse in den Alkanmolekülen. Zur Erklärung der Bindungsverhältnisse in den Alkanmolekülen müssen zunächst einige weiterführende Erläuterungen zum Begriff „Elektron“ gegeben werden.

- Erläutern Sie den Aufbau des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells! Nennen Sie Elemente der zweiten Periode des Periodensystems! Welche Beziehungen bestehen zwischen der Anzahl der Außen elektronen und der Wertigkeit der Elemente?
Erläutern Sie den Atombau des Kohlenstoffs aus dessen Stellung im Periodensystem der Elemente und nennen Sie die Anzahl der Elektronen auf den einzelnen Schalen!

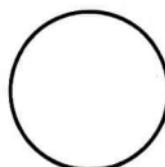
Bekanntlich kann man sich die Ladung eines Elektrons räumlich als einen Elektronenbereich (eine Elektronenwolke) verteilt denken. Die Formen der Elektronenbereiche, die Verteilung der Ladungsdichte und ihr Energiewert können jedoch verschieden sein. Für die organischen Verbindungen sind zwei Formen von Bedeutung. Man bezeichnet sie als **s-Elektronen** und **p-Elektronen**.

Für einen **s-Elektronenbereich** ist eine kugelförmige Ladungswolke charakteristisch (Abb. 11), wie sie zum Beispiel beim Elektron des Wasserstoffatoms vorliegt.

- Wiederholen Sie hierzu 2. Kapitel, Abschnitt 4 im Lehrbuch „Chemie, Teil I“ (Seite 30 und 31)!



a



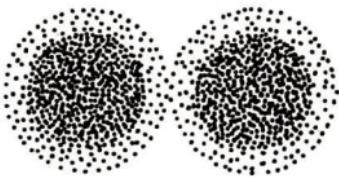
b

Abb. 11 **s-Elektronenbereich** (a) und seine vereinfachte Darstellung (b)

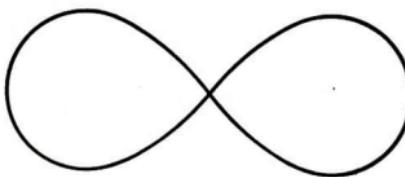
Die Ladungswolke eines **p-Elektronenbereichs** besteht aus zwei kleineren räumlichen Gebilden, die einander berühren (Abb. 12). Die **p-Elektronen** einer und derselben Elektronenschale (zum Beispiel der L-Schale) besitzen alle den gleichen Energiewert. Sie unterscheiden sich aber in der räumlichen Lage ihrer Symmetrieachsen.

Der charakteristische Bestandteil der organischen Verbindungen ist der Kohlenstoff. Die Atomhülle des Kohlenstoffatoms ist im Grundzustand folgendermaßen aufgebaut:

| K-Schale | L-Schale | |
|--------------|--------------|--------------|
| s-Elektronen | s-Elektronen | p-Elektronen |
| 2 | 2 | 2 |



a



b

Abb. 12 **p-Elektronenbereich** (a) und seine vereinfachte Darstellung (b)

► Das Kohlenstoffatom enthält **s-Elektronen** (Elektronenbereich in Kugelform) und **p-Elektronen** (Elektronenbereich in Form zweier kugelähnlicher Gebilde, die einander berühren).

Wenn das Kohlenstoffatom als Bestandteil einer Verbindung auftreten soll, dann muß es in einen angeregten (höheren) Energiezustand übergeführt werden. Durch die Anregung wird ein **s-Elektron** der L-Schale zum **p-Elektron**. Danach kommt es zu einer Angleichung der **s-** und **p-Elektronenbereiche** in der L-Schale, die als ***sp*-Hybridisierung** bezeichnet wird (Abb. 13). Es entstehen vier vollkommen gleiche ***sp*-Hybride**.

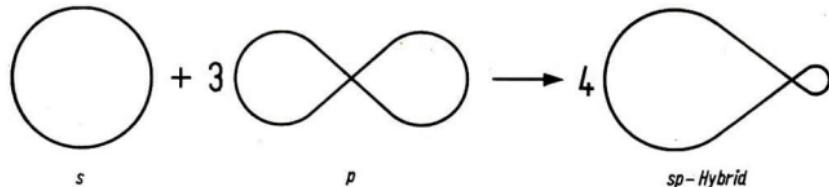


Abb. 13 *sp*-Hybridisierung

Die Ausbildung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen im Methanmolekül kommt nun dadurch zustande, daß sich die kugelsymmetrischen Elektronenbereiche der vier Wasserstoffatome mit den hybridisierten *sp*-Elektronenbereichen des Kohlenstoffatoms teilweise überlappen. Die so entstandenen Atombindungen heißen **Sigmatbindungen** (σ -Bindungen). Sie sind untereinander völlig gleichwertig und bilden ein reguläres Tetraeder, da die (gleich geladenen) Bindungselektronenpaare durch elektrostatische Abstoßung in eine möglichst große Entfernung voneinander gedrängt werden (Abb. 14).

Diese theoretische Erläuterung der Bindungsverhältnisse im Methanmolekül stimmt mit den experimentellen Befunden überein.

Schon am Ende des vorigen Jahrhunderts konnte der niederländische Chemiker JACOBUS VAN 'T HOFF durch Versuche beweisen, daß die vier Wertigkeiten des Kohlenstoffs im Methan gleich starken Bindungskräften entsprechen. Er zog diesen Schluß aus der Tatsache, daß er beim Ersatz von einem der vier Wasserstoffatome im Methanmolekül

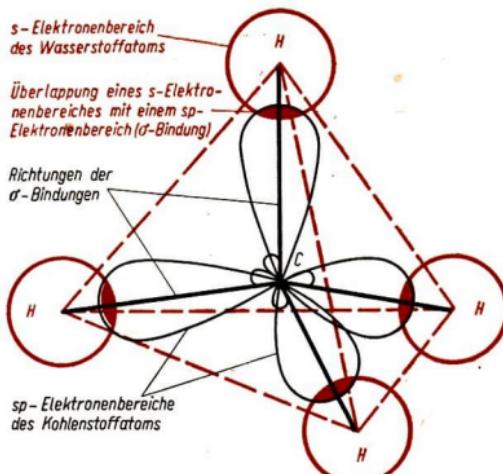


Abb. 14 Tetraedermodell des Methans

durch ein anderes Element oder eine Gruppe immer nur ein Substitutionsprodukt erhielt.

Die Überlegung, daß die Atome im Methanmolekül räumlich angeordnet sind, wird dadurch bewiesen, daß beim Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Substituenten immer nur ein Disubstitutionsprodukt entsteht. Bei ebener Anordnung der Atome im Molekül müßte man dagegen zwei verschiedene Verbindungen erhalten. Die Substituenten sind in den Formeln mit R bezeichnet:



Aus der Gleichwertigkeit der vier C—H-Bindungen und der Existenz von jeweils nur einem Disubstitutionsprodukt schloß VAN 'T HOFF, daß im Methanmolekül die Wirkungsrichtungen der Bindungskräfte des Kohlenstoffatoms nach den vier Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, in dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom liegt (Abb. 15). Die C—H-Bindungen (σ -Bindungen) sind also gerichtet. Der Winkel, der von zwei solchen Valenzrichtungen eingeschlossen wird, beträgt $109^\circ 28'$. Er wird als **tetraedischer Valenzwinkel** bezeichnet.

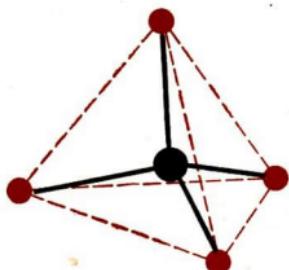


Abb. 15 Bindungskräfte im Tetraedermodell des Methans

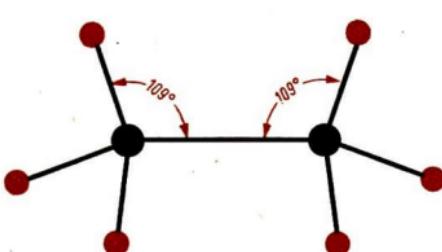


Abb. 16 Bindungskräfte im Molekülmodell des Äthans

Das Äthanmolekül entsteht theoretisch dadurch, daß ein Wasserstoffatom eines Methanmoleküls durch die Methylgruppe $-\text{CH}_3$ ersetzt wird. Dabei wird an der Art und der Richtung der Bindungen nichts verändert. Im Äthanmolekül sind daher die beiden Kohlenstoffatome durch eine σ -Bindung untereinander verknüpft (Abb. 16). Die gleiche Bindungsart liegt bei den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen aller Alkane vor.

► **Die Kohlenstoffatome der Alkane sind untereinander durch eine einfache, stabile, gerichtete Atombindung, die σ -Bindung, verbunden.**

Durch röntgenographische Messungen wurden die Theorie VAN 'T HOFFS bestätigt und die Abstände der Atommittelpunkte bestimmt. Die Entfernung zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Kohlenstoffatome beträgt bei allen Alkanen $0,154 \text{ nm}^1$.

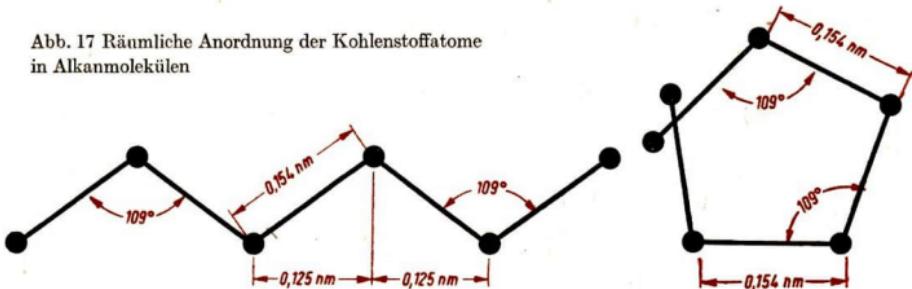
¹ $1 \text{ nm} = 1 \text{ Nanometer} = 10^{-9} \text{ m}$. $0,1 \text{ nm}$ steht für die ältere Einheit 1 \AA (Ångström-Einheit = 10^{-10} m).

Dagegen beträgt der Abstand der Atommittelpunkte einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung nur 0,125 nm.

► **Die Kohlenstoffatome der Alkane sind nicht linear, sondern gewinkelt angeordnet.**

Für die räumliche Anordnung der Atome in den Alkanmolekülen ist ferner die Tatsache von Bedeutung, daß die Länge eines Alkanmoleküls mit jeder neu hinzukommenden $-\text{CH}_2-$ -Gruppe nur mit 0,12 bis 0,13 nm wächst. Die Kohlenstoffketten der Alkane können daher nicht geradlinig sein, sondern bilden langgestreckte oder kreisförmig verlaufende Zickzackformen (Abb. 17). Im letzteren Falle nähern sich auf Grund des tetraedrischen Valenzwinkels das erste und das fünfte beziehungsweise sechste Kohlenstoffatom einer Kette. Damit wird klar, warum es bei bestimmten Reaktionen der Alkane leicht zu Ringschlüssen zwischen den genannten Kohlenstoffatomen kommt und warum Ringsysteme aus fünf oder sechs Kohlenstoffatomen besonders stabil sind.

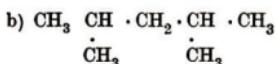
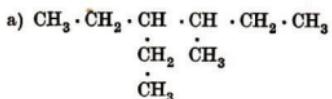
Abb. 17 Räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome in Alkanmolekülen



Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie an Hand der Strukturformeln von Alkanen, warum diese Verbindungen als gesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden!
2. Nach welchen Methoden kann Methan im Laboratorium dargestellt werden?
3. Nennen Sie wichtige Eigenschaften und Verwendungszwecke des Methans!
4. Nennen Sie Vorkommen von Methan in der Natur!
5. Wozu werden Äthan, Propan und Butan verwendet?
6. Nennen Sie Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendung von Paraffin!
7. Erläutern Sie den Begriff „homologe Reihe“ am Beispiel der Alkane!
8. Erklären Sie den Begriff Isomerie!
9. Nach welchen Regeln werden die Namen der kettenförmigen Kohlenwasserstoffe gebildet?
10. Stellen Sie die Strukturformeln des 2-Methylhexans, des 2,4-Dimethylpentans und des 3-Äthylpentans auf!
11. Stellen Sie die Strukturformeln für die Verbindungen 1,1-Dibromäthan und 1,2-Dibromäthan auf!

12. Bilden Sie die Namen für folgende Verbindungen:



13. Berechnen Sie aus der Reaktionsgleichung für die Methandarstellung (Seite 16), welche prozentuale Zusammensetzung das Gemisch Natriumäthanat-Natronkalk haben muß, wenn der Natronkalk 50 Masseprozent Natriumhydroxid enthält!
 14. Welche Menge von Natriumäthanat muß bei Versuch 8 verwendet werden, damit (bei Annahme einer vollständigen Umsetzung) 5,6 l Methan (Normzustand) entstehen?
 15. Wieviel Gramm Aluminiumkarbid werden zur Herstellung von 11,2 l Methan (Normzustand) benötigt?
 16. Welche Menge Wasser wird theoretisch zur Umsetzung von 36 g Aluminiumkarbid benötigt?
 17. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Methan auf!
 18. Berechnen Sie aus der Verbrennungsreaktion für Methan die theoretische Zusammensetzung eines Methan-Sauerstoff-Gemisches in Volumenprozenten, damit bei Entzündung eine restlose Umsetzung von Methan und Sauerstoff erfolgt!
 19. Bei einer Methandarstellung nach Versuch 8 wurden 8,2 g Natriumäthanat umgesetzt. Wieviel Gramm Natriumkarbonat befinden sich im Glührückstand?
 20. Erläutern Sie aus der Gesetzmäßigkeit der homologen Reihe der Alkane, welchen Aggregatzustand die Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$ und $C_{22}H_{46}$ bei Raumtemperatur besitzen!
 21. Erläutern Sie den Begriff des Radikals!
 22. Nennen Sie Beispiele für Radikale, die sich von den Alkanen ableiten, und geben Sie die entsprechenden Formeln an!
 23. Erklären Sie den Begriff Substitution!
 24. Was verstehen Sie unter einer rationellen Strukturformel?
 25. Geben Sie für Butan und 2-Methylpropan die gewöhnlichen und die rationellen Strukturformeln an!
 26. Welche Halogenderivate des Methans sind Ihnen bekannt, und welche Eigenschaften besitzen diese Verbindungen?
 27. Wozu werden Halogenderivate des Methans verwendet?
 28. Wieviel Liter Chlor (Normzustand) werden benötigt, um 24 g Methan zu Monochlormethan umzusetzen?
 29. Berechnen Sie, wieviel Prozent Chlor im Tetrachlormethan enthalten sind!
 30. Wieviel Gramm Monochlormethan muß man verdampfen, damit 11,2 Liter Gas (Normzustand) entstehen?
 31. Nennen Sie Halogenderivate des Äthans, und geben Sie Eigenschaften und Verwendungen dieser Verbindungen an!
 32. Erläutern Sie, warum bei Verwendung der Chlorderivate von Alkanen große Vorsicht geboten ist!
 33. Welche Beweise für den tetraedrischen Bau des Methanmoleküls können Sie anführen?
 34. Was verstehen Sie unter einer σ -Bindung?
 35. Erläutern Sie den räumlichen Bau der Alkanmoleküle!

Alkene

1. Bildung durch den Krackvorgang. In der chemischen Technik führt man zur Herstellung von Benzin und anderen Produkten die katalytische und thermische Spaltung von bestimmten Kohlenwasserstoffgemischen durch, die Tetradekan $C_{14}H_{30}$ und andere höhermolekulare Alkane enthalten. Wir führen das Verfahren der Hitzespaltung eines Alkangemisches als Versuch durch.

16

! Die Apparatur wird nach Abbildung 18 zusammengestellt. Den Fraktionierkolben füllt man zu zwei Dritteln mit Stahlwolle oder Eisendrehspänen. Nachdem wir in den Trichter bei geschlossenem Hahn 20 ml Paraffinöl eingefüllt haben, erhitzen wir den Fraktionierkolben erst vorsichtig, dann mit entzündeter Flamme, bis das Eisen Rotglut zeigt. Nun öffnen wir vorsichtig den Hahn des Tropftrichters, so daß das Paraffinöl auf das glühende Eisen tropft (etwa 1 Tropfen je Sekunde). Das entstehende Gas fangen wir pneumatisch in einem Standzylinder auf.
Was beobachten Sie im Kolben und in dem mit Wasser gekühlten Reagenzglas?

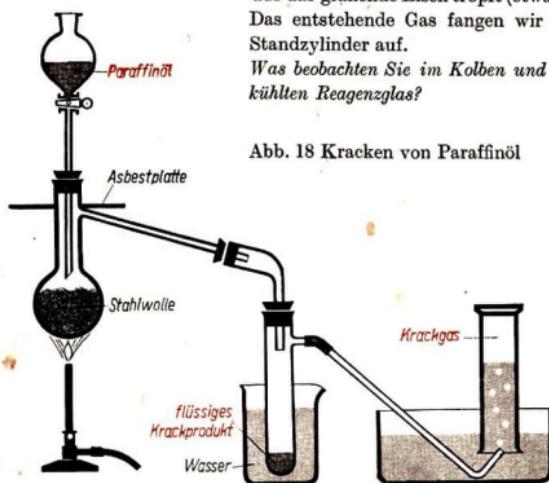


Abb. 18 Kracken von Paraffinöl

17

! Wir untersuchen das zu Versuch 16 verwendete Paraffinöl, indem wir eine Probe davon in einem Reagenzglas mit Bromwasser schütteln. Wir prüfen danach das Kondensat, das sich im gekühlten Reagenzglas angesammelt hat, auf die gleiche Weise. Anschließend geben wir etwas Bromwasser zu dem Gas im Standzylinder, verschließen sofort wieder den Zylinder und schütteln kräftig.

Was beobachten Sie beim Paraffinöl?

Wie verhalten sich die Produkte der thermischen Spaltung (Kondensat und Gas) gegenüber Bromwasser?

Bei der Hitzespaltung eines Alkangemisches entstehen gasförmige und flüssige Produkte, die mit Brom verhältnismäßig rasch reagieren, während der Ausgangsstoff, das Paraffinöl, keine Reaktion erkennen läßt. Diese Erscheinung ist nur dadurch zu er-

klären, daß bei der Durchführung von Versuch 16 Stoffe mit anderer Struktur als die der Alkane entstehen.

Paraffinöl besteht hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit langen Molekülketten. Durch Einwirkung starker Hitze werden diese Moleküle zerbrochen. Deshalb bezeichnet man derartige Umwandlungen als **Krackvorgang**.¹

Da der Wasserstoff der Alkane nicht ausreicht, um alle Teilprodukte des Krackvorganges vollständig abzusättigen, müssen bei der Spaltung neben kurzketten Alkanen zwangsläufig auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Molekülgrößen entstehen. Der Krackvorgang verläuft in verschiedenen Richtungen. Die folgenden Reaktionsgleichungen stellen lediglich Beispiele dar.



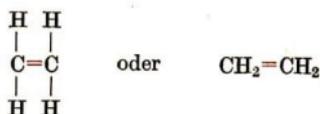
| gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane) | gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane) | ungeättigte Kohlenwasserstoffe |
|--|--|-----------------------------------|
|--|--|-----------------------------------|

- Führen Sie die Krackung von Maschinenöl, das auch ein Kohlenwasserstoffgemisch ist, nach Versuch S 3 durch!
Vergleichen Sie in den Gleichungen (1) und (2) das Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff bei den angeführten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen!

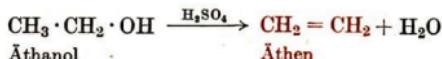
Unter Kracken versteht man die Spaltung langkettiger Alkanmoleküle, wobei unter anderem auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die entstandenen ungesättigten Verbindungen sind sowohl flüssig (1) als auch gasförmig (2). Sie lassen sich in den Krackprodukten mit Bromwasser nachweisen. Die Besonderheiten dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

2. Äthen (Äthylen). Die einfachste beim Krackvorgang entstehende ungesättigte Verbindung ist das Äthen C_2H_4 . Äthen hat eine **Doppelbindung** zwischen den beiden Kohlenstoffatomen:

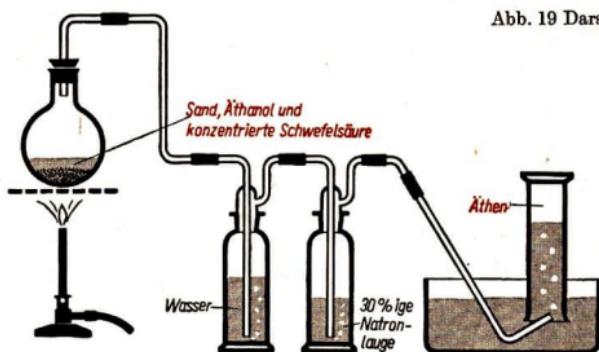


Im Laboratorium kann Äthen durch Erhitzen eines Gemisches von Äthanol (Äthylalkohol) und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden:



¹ to crack (engl.) = zerbrechen.

Abb. 19 Darstellung von Äthen



18



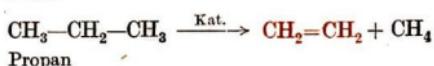
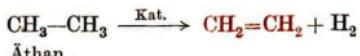
In einen Rundkolben (1000 ml) geben wir etwas trockenen Sand, gießen dann 50 ml 95%iges Äthanol (Brennspiritus) dazu und lassen unter Kühlung mit fließendem Wasser vorsichtig 95 ml konzentrierte Schwefelsäure zufließen. Dann verschließen wir den Kolben mit einem einfach durchbohrten Stopfen, durch den ein Gasableitungsrohr geführt ist (Abb. 19). Wir erwärmen den Kolben vorsichtig über einem Asbestdrahtnetz und leiten das entweichende Gas zur Reinigung durch zwei Waschflaschen, von denen die erste zu zwei Dritteln mit Wasser, die zweite zu einem Drittel mit etwa 30%iger Natronlauge gefüllt ist. Das gereinigte Gas wird pneumatisch in mehreren Zylindern aufgefangen.

Äthen kann auch aus Äthanol durch katalytische Wasserabspaltung hergestellt werden:



- Stellen Sie Äthen auf diese Weise nach Versuch S 38 her!
Wieviel Liter (Normzustand) Äthen bilden sich theoretisch aus 23 g Äthanol?

In der chemischen Technik wird Äthen durch Dehydrierung von Äthan oder durch Spaltung von Propan erzeugt.



In unserer Republik wird Äthen auch durch unvollständige Wasserstoffanlagerung (partielle Hydrierung) an Äthin erzeugt:



Äthen ist ein farbloses Gas mit einem eigenartigen, etwas süßlichen Geruch. Wir untersuchen einige weitere Eigenschaften des Äthens.



Das bei Versuch 18 hergestellte Gas wird in dem zuletzt gefüllten Zylinder entzündet, da hier die Abwesenheit von Luft (Sauerstoff) gewährleistet ist. Gemische von Äthen mit Luft oder Sauerstoff sind sehr explosiv!

Was stellen Sie fest?

Äthen läßt sich entzünden, verbrennt jedoch nicht vollständig. Es bilden sich Kohlenstoffteilchen, die bei der hohen Temperatur aufglühen und eine leuchtende, schwach rußende Flamme erzeugen.

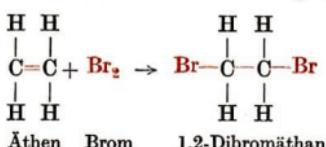
- Berechnen Sie die Prozente Kohlenstoff und Wasserstoff bei Äthan und Äthen!



Ein Standzyylinder wird mit Bromgas gefüllt, indem wir aus einer Bromflasche die (spezifisch schweren) Bromdämpfe in den Zylinder fließen lassen. Ein zweiter, gleich großer Zylinder wird mit Äthen gefüllt. Wir verschließen beide Zylinder mit Deckplatten und stellen sie mit den Öffnungen aufeinander, so daß der mit Brom gefüllte Zylinder oben steht. Dann werden die Deckplatten herausgezogen.

Was beobachten Sie?

Dem im Versuch 20 untersuchten Vorgang liegt folgende Reaktion zugrunde:



Äthen reagiert sehr leicht mit Brom. Dabei wird die Doppelbindung im Äthen „aufgerichtet“ und mit Brom abgesättigt. Aus dieser Tatsache kann man erkennen, daß die Doppelbindung wenig stabil ist und daher verhältnismäßig leicht in eine einfache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung umgewandelt werden kann.

- Weisen Sie die Doppelbindung in dem von Ihnen hergestellten Äthen mit Bromwasser (Versuch S 82) nach!

- Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen sind wenig stabil. Daher sind Äthen und alle anderen Verbindungen, die solche Doppelbindungen enthalten, sehr reaktionsfähig.

Bei der Reaktion des Äthens mit Brom wird die Doppelbindung im Äthenmolekül aufgerichtet und Brom angelagert. Wie die Reaktionsgleichung zeigt, setzen sich hierbei zwei Ausgangsstoffe zu einem neuen Stoff um; Nebenprodukte entstehen nicht. Äthen verbindet sich mit Brom durch **Addition**.

- Ein chemischer Vorgang wird als **Addition** bezeichnet, wenn aus zwei Ausgangsstoffen ein neuer Stoff gebildet wird, ohne daß dabei Nebenprodukte entstehen.

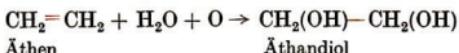
Die bei den Versuchen 20 und S 82 beobachtete Entfärbung ist ein einfacher Nachweis für Mehrfachbindungen. Ebenso ist auch die Reaktion von Äthen mit **BAEYERS Reagens** kennzeichnend für die Reaktionsfähigkeit der Mehrfachbindungen.



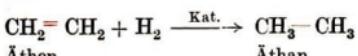
Wir stellen BAEYERS Reagens her, indem wir 10%ige Natriumkarbonatlösung mit wenig Kaliumpermanganatlösung mischen. Einige Milliliter dieser violetten Lösung geben wir in einen mit Äthen gefüllten Zylinder. Wir verschließen den Zylinder sofort mit einer Glasplatte und schütteln kräftig.

Was beobachten Sie?

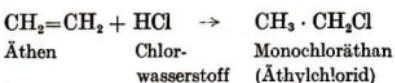
BAEYERS Reagens verfärbt sich bei der Reaktion mit Äthen, und (braunes) Mangan(IV)-oxidhydrat flockt aus. Kaliumpermanganat gibt bei dieser Reaktion Sauerstoff ab. Wir können daher in die Reaktionsgleichung an Stelle von Kaliumpermanganat atomaren Sauerstoff einsetzen:



Auch bei dieser Umsetzung wird im Äthen die Doppelbindung aufgerichtet. Leitet man ein Gemisch von Äthen und Wasserstoff über einen Katalysator, so entsteht Äthan:



Äthen addiert auch Halogenwasserstoff, wobei Monohalogenderivate des Äthans entstehen, zum Beispiel:



► Äthen ist eine ungesättigte Verbindung. Es kann zum Beispiel Wasserstoff, Brom oder Chlorwasserstoff anlagern (addieren).

- Erläutern Sie, was die Umsetzungen von Äthen mit Brom und Äthen mit BAEYERS Reagens gemeinsam haben!

Es wurde an Hand von Reaktionsgleichungen festgestellt, daß bei Additionsreaktionen keine Nebenprodukte auftreten. Damit unterscheidet sich dieser Reaktionstyp deutlich von den Substitutionsreaktionen. Bei letzteren müssen erst Wasserstoffatome von bestimmten Molekülen abgetrennt werden, damit dann Ersatz (die Substitution) der abgetrennten Atome durch andere Atome oder Atomgruppen möglich ist. Die Wasserstoffabspaltung ist in der weiteren Folge die Ursache, weshalb sich Nebenprodukte bilden, denn diese Wasserstoffatome reagieren ihrerseits auch mit dem Stoff, der die Substitutionsreaktion bewirkt.

- Welche Substitutionsreaktionen haben Sie kennengelernt?
Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Chlor mit Äthen und die Umsetzung von Chlor mit Äthan auf! (Chlor reagiert mit Äthan in ähnlicher Weise wie mit Methan.)
Erläutern Sie die Unterschiede beider Reaktionsarten!

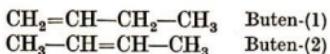
Äthen dient in der chemischen Industrie zur Herstellung von verschiedenen Stoffen, so zum Beispiel von Lösungsmitteln und Plasten. Ein sehr wichtiger Plast, der aus Äthen hergestellt wird, ist das Polyäthylen.

► Äthen ist auf Grund seiner großen Reaktionsfähigkeit ein wichtiger Ausgangsstoff für viele chemisch-technische Verfahren.

3. Homologe Reihe der Alkene. Auch alle anderen beim Krackvorgang entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe weisen Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen auf. Kohlenwasserstoffe mit einer solchen Doppelbindung $C=C$ heißen **Alkene (Olefine)**. Ihre allgemeine Formel ist C_nH_{2n} .

Nach den Regeln für die wissenschaftliche Benennung organischer Verbindungen enden die Namen der Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung $C=C$ im Molekül auf „-en“. Die Wortstämme Äth-, Prop-, But- usw. haben die gleiche Bedeutung wie bei den Alkanen.

Bei Alkenen mit vier und mehr Kohlenstoffatomen gibt es isomere Verbindungen durch verschiedene Lage der Doppelbindung im Molekül. Um in solchen Fällen zu eindeutigen Namen zu gelangen, gibt man die Nummer des Kohlenstoffatoms, von welchem die Doppelbindung ausgeht, durch eine in Klammern gesetzte Ziffer hinter dem Namen des Alkens an, zum Beispiel:



Nach diesen Regeln ergeben sich die wissenschaftlichen Bezeichnungen, die in Tabelle 3 zusammen mit den älteren Namen angeführt sind.

Tabelle 3 Alkene

| Formel | wissenschaftliche Bezeichnung | ältere Bezeichnung | Siedetemperatur in °C | Zustand bei Raumtemperatur |
|----------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|
| C_2H_4 | Äthen | Äthylen | — 102,4 | gasförmig |
| C_3H_6 | Propen | Propylen | — 47,7 | gasförmig |
| C_4H_8 | Buten-(1) | Butylen | — 6,5 | gasförmig |
| C_5H_{10} | Penten-(1) | Amylen | + 30,1 | flüssig |
| C_6H_{12} | Hexen-(1) | Hexylen | + 63,5 | flüssig |
| C_7H_{14} | Hepten-(1) | Heptylen | + 93,1 | flüssig |
| C_8H_{16} | Okteten-(1) | Oktylen | + 122,5 | flüssig |
| • | • | • | Schmelztemperatur in °C | • |
| $C_{16}H_{32}$ | Hexadeken-(1) | — | + 4,0 | flüssig |
| $C_{17}H_{34}$ | Heptadeken-(1) | — | + 10,7 | flüssig |
| $C_{18}H_{36}$ | Oktadeken-(1) | — | + 18,0 | fest |

Die Betrachtung der Summenformeln in Tabelle 3 zeigt, daß von Verbindung zu Verbindung immer die gleiche Differenz $-CH_2-$ auftritt. Auch hier liegt eine **homologe Reihe** vor. Die Molekülvergrößerung von Alken zu Alken um $-CH_2-$ ist eine quantitative Veränderung der Verbindungen, die zu qualitativen Änderungen, das heißt zu

Änderungen der Eigenschaften (z. B. Erhöhung der Gefriertemperatur, der Siedetemperatur) führt.

Die Schmelztemperaturen und Siedetemperaturen der Alkene liegen nur wenig tiefer als die der Alkanen mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen. Alkene sind bis zum Buten-(1) bei Raumtemperatur gasförmig, vom Penten-(1) an flüssig und ab Okta-deken fest.

- Vergleichen Sie diese Feststellung mit den entsprechenden Angaben bei den Alkanen!

► Alkene sind kettenförmige Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Ihre allgemeine Formel ist $C_n H_{2n}$.

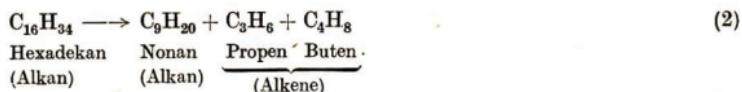
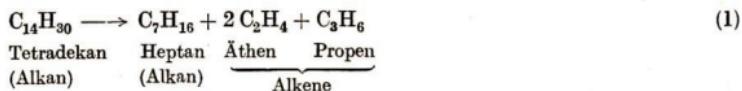
4. Homologe des Äthens. Neben Äthen haben auch seine nächsten Homologen, das Propen C_3H_6 und die Butene C_4H_8 ständig an Bedeutung gewonnen. Sie dienen infolge ihrer Reaktionsfähigkeit in zunehmendem Maße als Zwischenprodukt in der chemischen Industrie.

- Worauf beruht die große Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen?
Stellen Sie die Strukturformeln aller Verbindungen auf, die die Summenformeln C_4H_8 besitzen!

Die Herstellung von Propen, Butenen und höhermolekularen Alkenen erfolgt hauptsächlich durch katalytisches oder thermisches Kracken von Alkanen. Wir haben diesen Vorgang schon bei der Durchführung der Versuche 16 und S 3 kennengelernt.

- Warum wird dieser Prozeß Kracken genannt?
Wie haben wir nachgewiesen, daß in Spaltprodukten Mehrfachbindungen vorliegen?

Eine Möglichkeit für die Bildung gasförmiger Alkene durch Krackung ist die durch die Gleichung (2) Seite 36 angegebene Reaktion. Die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen an weiteren Beispielen, wie vielseitig die Alkanspaltungen verlaufen können.



- Welchen Aggregatzustand haben die Stoffe der Reaktionsgleichungen (1) und (2) bei $20^\circ C$?
Stellen Sie die Strukturformeln für die Alkene der Reaktionsgleichungen (1) und (2) auf!
Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung die Umsetzung, die bei Einwirkung von Brom auf Propen abläuft!

► Propen und Butene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit großer technischer Bedeutung. Sie werden hauptsächlich durch Spaltung von Alkanen hergestellt.

Von den Alkenen lassen sich, so wie dies schon bei den Alkanen gezeigt wurde, durch Entzug von Wasserstoffatomen Radikale ableiten.

● Erläutern Sie den Begriff des Radikals!

Entfernt man aus einem Äthenmolekül ein Wasserstoffatom, so entsteht ein einwertiges Radikal:



Die Bezeichnung solcher einwertiger Radikale mit einer Doppelbindung erfolgt in der Weise, daß man an den Namen des Alkens die Endung „-yl“ anhängt:



Für das Radikal $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (Äthenylgruppe) wird häufig auch die ältere Bezeichnung **Vinyl** gebraucht. Verbindungen, die die Gruppe $\text{CH}_2=\text{CH}-$ enthalten, bezeichnet man daher auch als **Vinylverbindungen**.

- Nach welcher Regel werden die einwertigen Radikale, die sich von den Alkanen ableiten, benannt?
Nennen Sie Alkanradikale und geben Sie die entsprechenden Formeln an!

5. Wesen der Doppelbindung. Das besondere Strukturmerkmal der Alkene ist eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen:



Man könnte annehmen, daß die durch eine solche Bindung verknüpften Kohlenstoffatome fester zusammengehalten werden als die Atome einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung. Das chemische Verhalten der Alkene beweist jedoch das Gegenteil. Die Doppelbindung C=C ist labil und erweist sich bei Additionen und anderen Umsetzungen als eine sehr reaktionsfähige Stelle der Alkenmoleküle.

- Erläutern Sie den Begriff der Hybridisierung von s- und p-Elektronenbereichen!
Welche Besonderheiten weisen die in den Alkanen vorkommenden σ -Bindungen auf?
Erläutern Sie den Begriff „tetraedrischer Valenzwinkel“!

Die Aktivität der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung läßt sich mit Hilfe der neuen Vorstellungen von der Elektronenhülle der Atome erklären. In vereinfachter Form ergibt sich folgende Erklärung der Bindungsverhältnisse im Äthenmolekül: Von den vier Valenzelektronen eines jeden der beiden Kohlenstoffatome sind nur drei zum sp-Zustand hybridisiert und zur Ausbildung von σ -Bindungen befähigt. Die Richtungen dieser σ -Bindungen schließen jedoch nicht mehr den tetraedrischen Raumwinkel ein, sondern sie liegen in einer Ebene und bilden Winkel von 120° . Wie Abbildung 20 zeigt, kommt es durch Überlappung der entsprechenden Elektronenwolken zu Ausbildung einer σ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen und

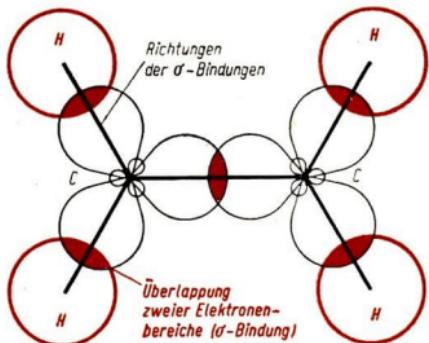
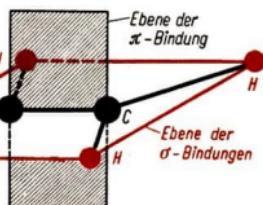


Abb. 20 σ -Bindungen im Äthenmolekül
 Abb. 21 Ebenen der σ -Bindungen und der π -Bindung im Äthenmolekül



von vier σ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und den vier Wasserstoffatomen. Von jedem Kohlenstoffatom steht nun noch ein Valenzelektron zur Verfügung. Diese beiden restlichen Elektronen (p -Elektronen) haben an der Hybridisierung nicht teilgenommen. Ihre Ladungswolken liegen nicht in der Ebene der fünf σ -Bindungen, sondern senkrecht dazu, wie Abbildung 21 veranschaulicht.

Durch Überlappung der beiden p -Elektronenbereiche, die allerdings nur in geringem Maße erfolgt, kommt es zur Ausbildung einer zusätzlichen, aber viel schwächeren Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die als π -Bindung bezeichnet wird. Die π -Bindung kann leicht aufgespalten werden und ist Ursache für die Reaktionsfähigkeit der Alkene.

- Die Doppelbindung der Alkene besteht aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung. Die letztere ist Ursache der großen Reaktionsfähigkeit der Alkene.

Alkadiene

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, werden als **Diene (Diolefine)** bezeichnet. Bei den Dienen unterscheidet man nach der Lage der Doppelbindungen zueinander drei verschiedene Verbindungstypen:

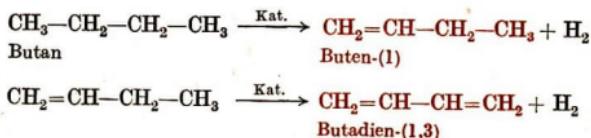
Beim **Propadien** $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ liegt eine „**kumulierte**¹ (angehäufte) **Doppelbindung**“ vor.

Das **Butadien-(1,3)** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ enthält eine „**konjugierte Doppelbindung**“. Das **Hexadien-(1,5)** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ist durch die „**isiolierte Doppelbindung**“ charakterisiert.

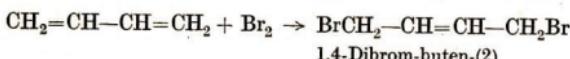
- Erläutern Sie die Bedeutung der hinter den Namen Butadien und Hexadien in Klammern gesetzten Ziffern!
 Stellen Sie die Strukturformel für Butadien-(1,2) auf!
 Welche Art der Doppelbindung liegt in dieser Verbindung vor?

¹ cumulus (latein.) = Haufen

Der wichtigste Vertreter aus der Gruppe der kettenförmigen Diene ist das Butadien-(1,3), kurz auch Butadien bezeichnet. Butadien ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie und kann durch katalytische Dehydrierung (Wasserstoffabspaltung) aus Butan hergestellt werden.



Bei bestimmten Umsetzungen zeigt Butadien ein besonderes Verhalten: Läßt man zum Beispiel ein Molekül Brom auf ein Molekül Butadien einwirken, so erfolgt eine 1,4-Addition und die Ausbildung einer Doppelbindung in der Mitte des Moleküls:



Die 1,4-Addition kann auch mit anderen Reaktionspartnern bewirkt werden und hat große Bedeutung bei Polymerisationsreaktionen, die im Kapitel „Makromolekulare Werkstoffe“ erläutert werden.

Die Hauptmenge des in unserer Republik erzeugten Butadiens dient zur Herstellung von synthetischem Kautschuk.

► Butadien enthält zwei Doppelbindungen in einer besonderen Anordnung (konjugierte Doppelbindung) und zeigt große Reaktionsfähigkeit. Es ist ein technisch wichtiges Gas.

Alkine

1. Äthin (Azetylen). Reagiert Kalziumkarbid mit Wasser, so entweicht unter starker Wärmeentwicklung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, das Äthin:

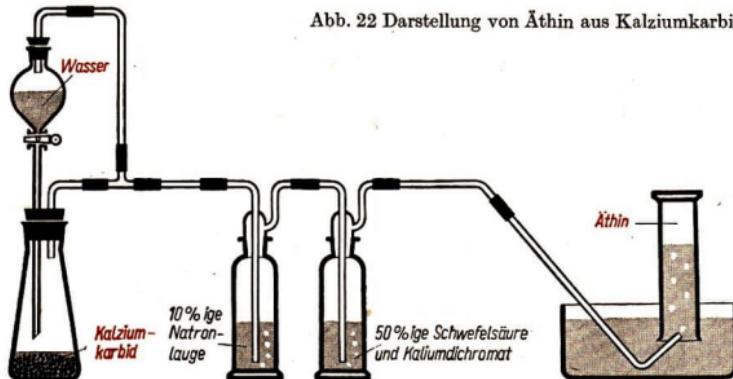


Aus 1 kg Kalziumkarbid werden etwa 300 l Äthin entwickelt. Das technisch hergestellte Kalziumkarbid ist durch Kohlenstoff (graue Farbe des Karbids) und andere Stoffe verunreinigt. Einige dieser Verbindungen reagieren ebenfalls mit Wasser, wobei unangenehm riechende, giftige Gase entstehen, die den typischen Geruch des ungereinigten Äthins bedingen.

22

 Wir stellen die Versuchsanordnung nach Abbildung 22 zusammen und lassen aus dem Tropftrichter Wasser auf das im Kolben befindliche Kalziumkarbid tropfen. Aus Sicherheitsgründen legen wir das Gasableitungsrohr schon bei Beginn der Gasentwicklung in die mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne. Nachdem die Gasentwicklung einige Zeit läuft, führen wir vorsichtig die Knallgasprobe durch. Nach negativem Ausfall der Probe werden einige Standzyylinder pneumatisch mit Äthin gefüllt.

Abb. 22 Darstellung von Äthin aus Kalziumkarbid



- Berechnen Sie, wieviel 90%iges Kalziumkarbid in den Kolben gefüllt werden muß, um bei einer vollständigen Umsetzung 5,6 Liter Äthin (Normzustand) zu erzeugen!
Stellen Sie Äthin nach Versuch S 39 her!

Äthin ist ein farbloses Gas, das in reinem Zustand ätherisch riecht. In größeren Mengen eingeatmet, wirkt es narkotisch.

²³
⚠ Das Äthin in dem bei Versuch 22 zuletzt gefüllten Standzyylinder wird entzündet, da hier völlige Abwesenheit von Luft gewährleistet ist.
Beobachten Sie die Flamme!

Äthin brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme.

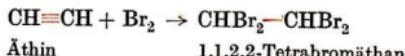
► **Vorsicht beim Arbeiten mit Äthin! Äthin bildet mit Sauerstoff oder Luft hochexplosive Gemische!**

²⁴
⚠ Wir untersuchen das Verhalten von Äthin gegenüber Brom entsprechend Versuch 20.
Was stellen Sie fest?

²⁵
⚠ Die Umsetzung von Äthin mit BAETERS Reagens wird entsprechend Versuch 21 durchgeführt.
Was beobachten Sie?

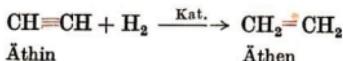
- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Äthin auf!
 Prüfen Sie nach Versuch S 53 die Brennbarkeit des von Ihnen dargestellten Äthins!
 Berechnen Sie die Prozentgehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff im Äthin und vergleichen Sie die erhaltenen Zahlen mit den Werten für Äthan und Äthen!
 Prüfen Sie das von Ihnen nach Versuch S 39 dargestellte Äthin mit Bromwasser (Versuch S 83)!
 Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen und dem Aussehen ihrer Flammen?

Äthin addiert Brom. Diesem Vorgang entspricht folgende Reaktionsgleichung:

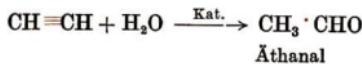
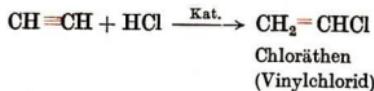


Äthin verhält sich bei den Versuchen 24 und 25 ähnlich wie Äthen (Versuche 20 und 21). Wir können demnach auch mit Äthin Additionsreaktionen durchführen. Dies ist möglich, weil Äthin eine Mehrfachbindung ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) besitzt.

Additionsreaktionen des Äthins haben in vielen Fällen technische Bedeutung. So erhält man zum Beispiel durch Anlagerung von einem Molekül Wasserstoff an ein Molekül Äthin den wichtigen ungesättigten Kohlenwasserstoff Äthen:

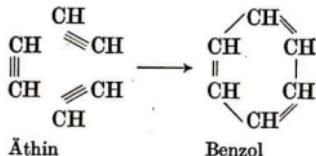


Durch Addition von Chlorwasserstoff an Äthin entsteht **Chloräthen** (Vinylchlorid), während die katalytische Wasseranlagerung Äthin zu Äthanal umwandelt; dieser Stoff wird im Abschnitt „Alkanale“ näher erläutert.



Die Additionsprodukte Äthen und Chloräthen haben eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen und sind deshalb zu weiteren Reaktionen befähigt. Von Bedeutung sind Polymerisationen dieser Verbindungen zu Plasten. Damit wird Äthin zu einem wichtigen Ausgangsstoff für die Plastindustrie.

Eine besondere Reaktion ist die Vereinigung von drei Molekülen Äthin zu einem ringförmigen Kohlenwasserstoff, dem Benzol:



Da sich bei dieser Umsetzung jeweils drei Moleküle Äthin ohne Bildung von Nebenprodukten zusammenschließen, nennt man den Vorgang eine Trimerisation.

Die große Reaktionsfähigkeit des Äthins liegt in der Dreifachbindung $\text{C}\equiv\text{C}$ begründet. Die beiden Kohlenstoffatome sind nur durch eine (stabile) σ -Bindung verknüpft. Zwei weitere σ -Bindungen im Äthinmolekül dienen zur Bindung der beiden Wasserstoffatome. Die restlichen vier Valenzelektronen bewirken die Ausbildung von zwei (lockeren) π -Bindungen.

Die drei σ -Bindungen (C—H und C—C) sind linear angeordnet, so daß die räumliche Anordnung der Atome im Äthinmolekül der Strukturformel entspricht:



► Äthin hat durch seine Mehrfachbindung großes Additionsvermögen.

Äthin ist merklich in Wasser und sehr gut in Propanon (Azeton) löslich. Ein Raumteil Propanon löst bei 15°C und normalem Luftdruck 25 Raumteile Äthin.



26 Wir stellen die Apparatur nach Abbildung 23

zusammen und lassen dann Äthin aus der Gasentwicklung des Versuches 22 so lange durch den Erlenmeyerkolben strömen, bis wir annehmen können, daß die Luft im Kolben verdrängt ist. Vorsicht! Es dürfen keine offenen Flammen in der Nähe brennen, da das ausströmende Äthin-Luftgemisch sehr explosiv ist. Beim Durchleiten des Gases ist der Hahn des Zulauftrichters geschlossen. Nachdem der Erlenmeyerkolben mit Äthin gefüllt ist, schließen wir die anderen Hähne, füllen in das Becherglas gefärbtes Wasser und in den Zulauftrichter Propanon. Dann öffnen wir den Hahn des zum Becherglas führenden Rohres. Anschließend lassen wir das Propanon in den Kolben einfließen und schließen dann sofort wieder den Hahn des Zulauftrichters.

Was beobachten Sie?

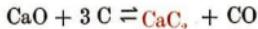
Welche Schlussfolgerungen ziehen Sie aus Ihrer Beobachtung?



Prüfen Sie die Löslichkeit des Äthins nach Versuch S 63!

Die gute Löslichkeit des Äthins in Propanon nutzt man aus, um Äthin zu transportieren. Äthin explodiert schon bei geringem Überdruck. Dagegen kann man es verhältnismäßig gefahrlos mit einem Druck von 12 at in Stahlflaschen pressen, die in Kieselgur aufgesaugtes Propanon enthalten. Unter diesem Druck löst ein Raumteil Propanon 300 Raumteile Äthin.

2. Technische Herstellung und Verwendung von Äthin. Äthin wird in unserer Republik technisch in großen Mengen aus **Kalziumkarbid** CaC_2 hergestellt. Zur Erzeugung von Kalziumkarbid wird Branntkalk (Kalziumoxid) mit Koks zur Reaktion gebracht:



Für die Bildung von Kalziumkarbid sind große Wärmemengen und sehr hohe Reaktionstemperaturen erforderlich, die im **Karbidofen** (Abb. 24) durch einen elektrischen Lichtbogen, aber auch durch die Widerstandserhitzung im geschmolzenen Reaktionsmaterial erreicht werden.



Kalziumkarbid wird aus Kalziumoxid und Koks im Karbidofen bei etwa 2000°C hergestellt.

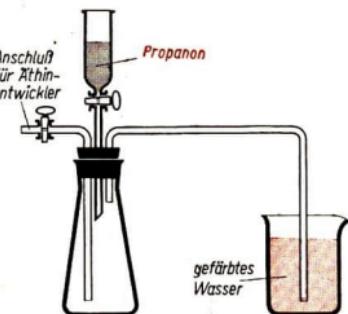


Abb. 23 Lösung von Äthin in Propanon

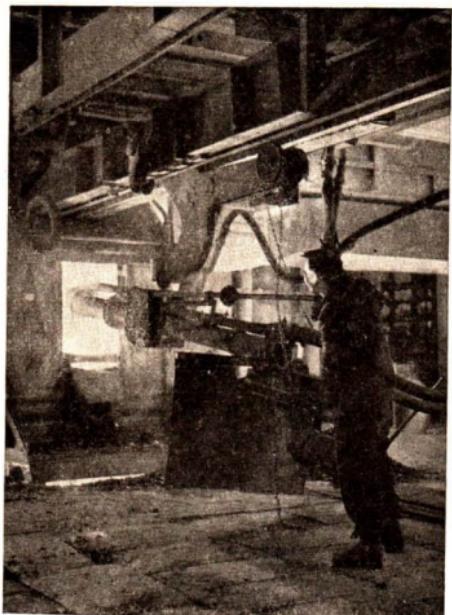


Abb. 24 Ein Karbidofen wird abgestochen
(VEB Chemische Werke Buna)

Der Karbidofen besteht aus einem mit Schamotte ausgekleideten Eisenmantel. Der Boden ist mit Kohleplatten ausgelegt, die als Elektrode dienen. Den Gegenpol bilden drei stromführende, eingehängte Kohleelektroden, die so angeordnet sind, daß in der Ofenmitte ein örtlich begrenzter Schmelzherd entsteht, der die Ofenwände nicht gefährdet (Abb. 25).

- Wieviel Kalziumkarbid bildet sich theoretisch aus 10 t Kalziumoxid und der notwendigen Menge Koks?

Unsere Republik verfügt über bedeutende Karbidanlagen im VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, und im VEB Stickstoffwerk Piesteritz. Die Leistung eines Karbidofens beträgt 35000 kW und mehr.

Der Stromverbrauch einer Stadt von

100000 Einwohnern beträgt etwa 25000 kW. Der Vergleich dieser Zahlen zeigt, welche Bedeutung die Elektroenergie auch für die chemische Industrie hat. Rund ein Drittel des Elektroenergieverbrauchs unserer Republik entfällt auf die chemische Industrie, davon ein Drittel auf die Karbiderzeugung. Der VEB Chemische Werke Buna ist der größte Karbidproduzent unserer Republik. In diesem Betrieb werden Kalk aus den Rübeländer Kalkwerken und Steinkohlenkoks aus der Sowjetunion und der Volksrepublik Polen sowie aus den Gaswerken unserer Republik verarbeitet. Daneben wird auch BHT-Koks aus dem VEB Braunkohlenkombinat Lauchhammer verwendet. Nach Fertigstellung des Großkombinats „Schwarze Pumpe“ soll die Karbiderherstellung hauptsächlich auf der Basis von BHT-Koks erfolgen. In den letzten Jahren wurden die Karbidanlagen des VEB Chemische Werke Buna beträchtlich erweitert. Die Karbiderzeugung unserer Republik konnte durch bessere Auslastung der vorhandenen und

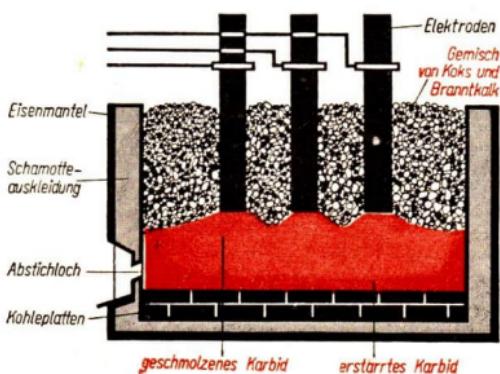
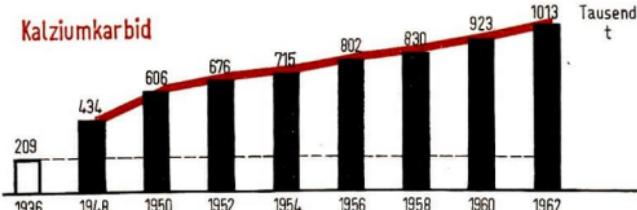


Abb. 25 Karbidofen

Abb. 26 Karbid-
erzeugung der
Deutschen
Demokratischen
Republik

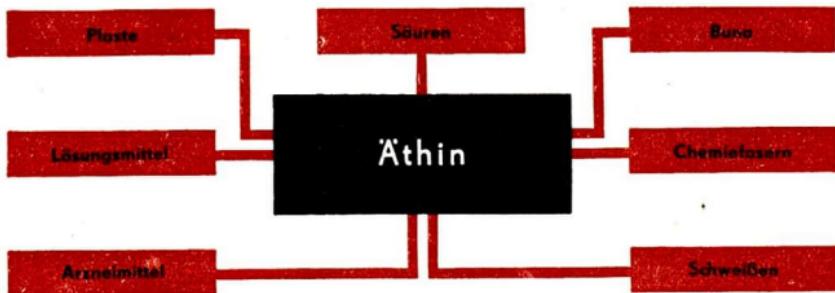


Inbetriebnahme der neuen Anlagen ständig gesteigert werden (Abb. 26). Sie beträgt heute bereits mehr als das Doppelte des Jahres 1948.

Aus dem Kalziumkarbid kann Äthin nach zwei Verfahren hergestellt werden. Bei dem ersten Verfahren wird mit Wasserüberschuß gearbeitet (Naßgasverfahren), bei dem anderen setzt man nur so viel Wasser hinzu, wie gerade zur Äthinentwicklung benötigt wird (Trockenverfahren). Das im VEB Chemische Werke Buna bei dem Trockenverfahren als Nebenprodukt anfallende Kalziumhydroxid wird unter der Handelsbezeichnung **Karbidkalkhydrat** (gewöhnlich „Bunakalk“ genannt) als Düngemittel, für industrielle Zwecke (z.B. in Papierfabriken) und als Baukalk verwendet. Äthin dient als Ausgangsstoff für zahlreiche chemische Synthesen. Fast 90% der etwa 370 Erzeugnisse des VEB Chemische Werke Buna werden aus Äthin hergestellt. Die Produktionssteigerung vieler Stoffe ist daher abhängig von den zur Verfügung stehenden Äthinmengen. Die Äthinerstellung auf dem Wege über Kalziumkarbid kann aber wegen des gewaltigen Verbrauches an elektrischer Energie nicht beliebig gesteigert werden. Unsere chemische Industrie wird deshalb bei der Erzeugung ungesättigter Kohlenwasserstoffe für die Großproduktion in den nächsten Jahren auch andere Wege beschreiten. Besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang die Verarbeitung von Bestandteilen des Erdöls. Die Erdölindustrie unserer Republik wird im Verlauf der nächsten Jahre umfangreiche Erweiterungen erfahren.

Äthin ist nicht nur Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Von Bedeutung ist auch seine Verwendung beim autogenen Schweißen und Schneiden von Metallen. Beim Verbrennen von Äthin mit Sauerstoff in Spezialbrennern werden Temperaturen bis 3000°C erreicht. Äthin wird gelegentlich noch zu Beleuchtungszwecken benutzt, da es bei Verwendung besonderer Brenner mit helleuchtender, nichtrußender Flamme brennt. In Abbildung 27 ist die vielseitige Verwendung von Äthin dargestellt.

Abb. 27 Verwendung von Äthin



Da Äthin aus Kalziumkarbid und Wasser, also aus anorganischen Stoffen hergestellt wird, ist die Vielzahl der aus Äthin erzeugten organischen Verbindungen letztlich anorganischen Ursprungs. Die Umwandlung anorganischer Verbindungen in organische hat nicht nur für die Forschung Bedeutung, sondern ist auch Grundlage großer technischer Verfahren.

3. Homologe Reihe der Alkine. Außer dem Äthin gibt es noch eine Reihe weiterer kettenförmiger Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Man bezeichnet diese Gruppe als **Alkine**. Die allgemeine Formel der Alkine ist C_nH_{2n-2} . Alkine sind noch wasserstoffärmer als die Alkene.

Die Namen für die einzelnen Alkine werden nach den Regeln für die wissenschaftlichen Bezeichnungen aus dem Wortstamm (Äth-, Prop-, But- usw.), der die Zahl der Kohlenstoffatome in der unverzweigten Kette ausdrückt, und der Endung „-in“ gebildet.

Ähnlich wie bei den Alkenen muß man auch bei den Alkinen die Lage der Mehrfachbindung in der Kohlenstoffkette näher bezeichnen.

- Wie lautet die Regel, nach welcher man bei den Alkenen die Lage der Doppelbindung bezeichnet?

In Tabelle 4 sind einige Alkine angeführt.

Tabelle 4 Alkine

| Formel | wissenschaftliche Bezeichnung | ältere Bezeichnung | Siedetemperatur in °C | Zustand bei Raumtemperatur |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| C_2H_2 | Äthin | Azetylen | — 83,6 | gasförmig |
| C_3H_4 | Propin | Allylen oder Methylazetylen | — 23,3 | gasförmig |
| C_4H_6 | Butin-(1) | Krotonylen oder Äthylazetylen | + 8,1 | gasförmig |
| C_5H_8 | Pentin-(1) | Propyiazetylen | + 40 | flüssig |
| C_6H_{10} | Hexin-(1) | Butylazetylen | + 71,5 | flüssig |

- Stellen Sie die Strukturformeln der in Tabelle 4 genannten Alkine auf!
- Welche Differenzen der Summenformeln treten bei den angeführten Alkinen auf?
- Vergleichen Sie die Aggregatzustände der Alkine mit denen der Alkene und Alkane bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen!

Aus der Tabelle 4 ersieht man, daß auch hier – wie bei den Alkanen und Alkenen – die gleiche Differenz $-CH_2-$ auftritt. Demnach liegt ebenfalls eine **homologe Reihe** vor. Die Betrachtung der Tabelle 4 zeigt weiter, daß auch bei dieser homologen Reihe mit den quantitativen Veränderungen (Zunahme der Moleküle um $-CH_2-$) eine schrittweise Änderung der Siedetemperaturen verbunden ist, also qualitative Änderungen eintreten. Die Untersuchungen der Alkine haben gezeigt, daß sich mit Zunahme des Molekulargewichtes auch andere Eigenschaften dieser Stoffe ändern.

Vergleichende Betrachtung der Alkane, Alkene und Alkine

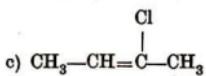
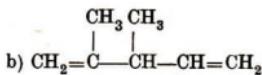
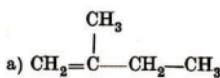
Die Stoffgruppen der Alkane, Alkene und Alkine zeigen in mancher Beziehung Ähnlichkeiten, in einigen Punkten aber große Unterschiede.

1. Alle drei Gruppen von Verbindungen gehören zu den kettenförmigen oder azyklischen organischen Verbindungen. In ihnen sind die Kohlenstoffatome in Form offener Ketten miteinander verbunden.
2. Alle drei Gruppen von Verbindungen sind Kohlenwasserstoffe. Sie sind also nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut.
3. Alkane, Alkene und Alkine bilden homologe Reihen, in denen es bei schrittweiser Änderung der Molekülgöße (immer um $-\text{CH}_2-$) zu bestimmten Veränderungen der Eigenschaften kommt. Bis zu 4 Kohlenstoffatomen im Molekül sind die Vertreter aller drei Gruppen bei Raumtemperatur gasförmig und ab 5 Kohlenstoffatomen Flüssigkeiten. Der Übergang von flüssig zu fest ist in den einzelnen Reihen verschieden.
4. In den Alkanen sind die Kohlenstoffatome nur durch Einfachbindungen miteinander verknüpft. Alkane sind gesättigte Verbindungen. Alkene und Alkine besitzen an einer Stelle Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, sie sind daher ungesättigte Kohlenwasserstoffe.
5. Die Einfachbindungen C—C und C—H aller Alkane sind (stabile) σ -Bindungen. Bei den Mehrfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Alkene und Alkine liegt immer eine σ -Bindung vor; die restlichen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind (lockere) π -Bindungen.
6. Auf Grund ihrer Bindungsverhältnisse sind die Alkane meist reaktionsträge, während Alkene und Alkine große Reaktionsfähigkeit aufweisen.
7. Die Reaktionen zwischen Alkanen und Halogenen sind nur Substitutionen. Alkene und Alkine reagieren mit Halogenen und anderen Stoffen hauptsächlich durch Addition.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Schildern Sie an Hand von Reaktionsgleichungen Herstellungsmethoden des Äthens!
2. Erläutern Sie wichtige Eigenschaften des Äthens aus seiner Struktur!
3. Vergleichen Sie Einfach- und Mehrfachbindungen!
4. Durch welche Reaktionen werden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen nachgewiesen?
5. Welche chemischen Vorgänge werden als Addition bezeichnet?
6. Nennen Sie Beispiele für Additionsreaktionen!
7. Vergleichen Sie Addition und Substitution!
8. Nennen Sie Homologe des Äthens und geben Sie die Strukturformeln an!
9. Welche Menge Brom wird benötigt, um 33,6 l Äthen (Normzustand) in Dibromäthan umzuwandeln?
10. Wieviel Gramm Chlorwasserstoff werden zur vollständigen Addition von 56 g Äthen verbraucht?
11. Erläutern Sie den Krackvorgang! Nennen Sie Produkte, die bei der Krackung von Hexadekan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ auftreten können!
12. Wie weist man nach, daß in Krackprodukten Mehrfachbindungen vorliegen?

13. Benennen Sie folgende Verbindungen nach den Regeln der rationellen Nomenklatur:



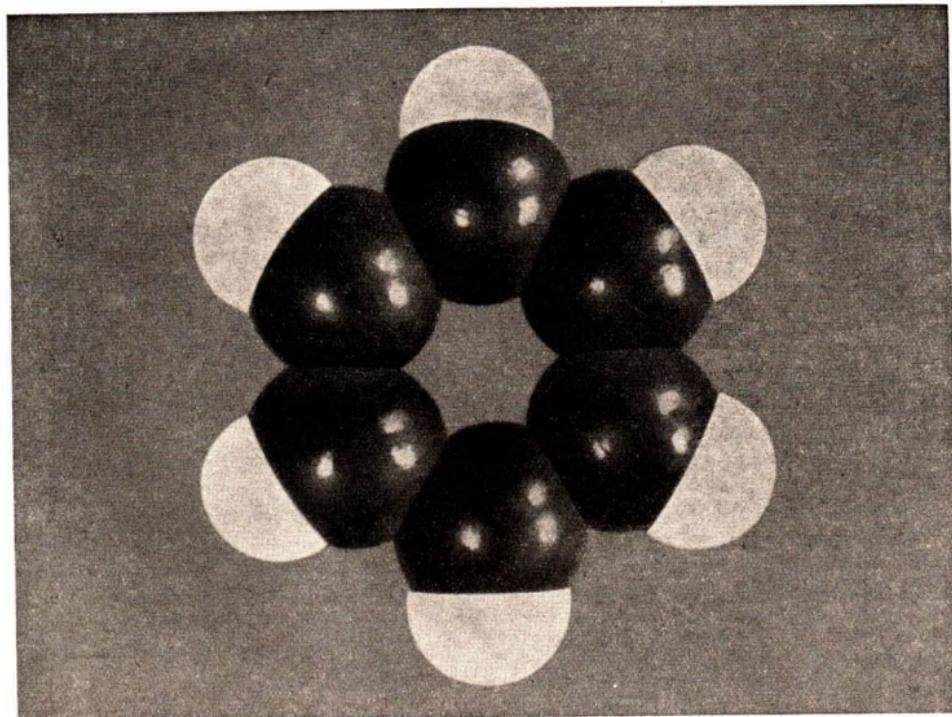
Achten Sie bei c) auf die richtige Bezifferung der Kohlenstoffkette!

14. Welche Verbindungen werden als Diene bezeichnet? Nennen Sie Beispiele mit Namen und Formeln!
15. Erläutern Sie an Hand von Reaktionsgleichungen ein Verfahren zur Herstellung von Butadien-(1,3)!
16. Was verstehen Sie unter einer konjugierten Doppelbindung?
17. Wieviel Tonnen Kohlenstoff sind theoretisch zur Bildung von 32 t Kalziumkarbid notwendig?
18. Berechnen Sie die Menge Kohlenmonoxid in Kubikmetern (Normzustand), die bei der Erzeugung von 128 t Kalziumkarbid entsteht!
19. Erläutern Sie die technische Herstellung von Äthin!
20. Zeichnen Sie vereinfacht den Längsschnitt durch einen Karbidofen und erläutern Sie seine Arbeitsweise!
21. Erläutern Sie am Beispiel der Karbiderzeugung die Bedeutung der Elektroenergie für die chemische Industrie!
22. In welchen Werken der Deutschen Demokratischen Republik wird Karbid erzeugt?
23. Vergleichen Sie die Strukturformeln und das Reaktionsvermögen von Äthan und Äthin!
24. Berechnen Sie in Prozenten den Kohlenstoffgehalt von Propan, Propen und Propin!
25. Berichten Sie über die Eigenschaften des Äthins!
26. Erläutern Sie die volkswirtschaftliche Bedeutung des Äthins für unsere Republik!
27. Berechnen Sie die Brommenge, die von 1,12 l Äthin (Normzustand) addiert wird!
28. Wieviel prozentig ist ein technisches Kalziumkarbid, wenn bei dessen Umsetzung mit Wasser aus 8 g Karbid 2,24 l Äthin (Normzustand) entstehen?
29. Vergleichen Sie die Eigenschaften von Äthen und Äthin!
30. Nennen Sie Reaktionen des Äthins, und führen Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen an!
31. Nennen Sie wichtige Additionsprodukte des Äthins und geben Sie deren Verwendung an!

3. KAPITEL

Ringförmige Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate

Außer den kettenförmigen gibt es zahlreiche ringförmige organische Verbindungen. Eine wichtige Gruppe davon wird unter dem Namen aromatische Verbindungen zusammengefaßt. Die Bezeichnung „aromatisch“ deutet an, daß viele dieser Stoffe einen angenehmen charakteristischen Geruch haben. Sie wurde zu einer Zeit geprägt, als man die verschiedenen Stoffe der Natur in Unkenntnis ihrer chemischen Struktur nach äußeren Merkmalen, zum Beispiel nach dem Geruch, einteilte. Später erkannte man, daß sich viele der aromatisch riechenden Stoffe von einem ringförmigen Kohlenwasserstoff, dem Benzol, ableiten. Seither verwendet man die Bezeichnung „aromatische Verbindungen“ zur Kennzeichnung von Verbindungen einer bestimmten Struktur. Heute sind über 100 000 verschiedene aromatische Verbindungen, darunter viele, die geruchlos sind oder unangenehm riechen, bekannt.



Benzol

1. Aufbau und Eigenschaften. Die einfachste aromatische Verbindung ist das **Benzol**. Einige Eigenschaften dieses Stoffes sollen durch Versuche festgestellt werden.

27

 Wir geben in ein trockenes Reagenzglas etwa 3 ml Methanol und in ein zweites trockenes Glas die gleiche Menge Benzin. Dann fügen wir zu beiden Flüssigkeiten je 3 ml Benzol zu, verschließen die Gläser mit Stopfen und schütteln.

Was beobachten Sie?

28

 In ein trockenes Reagenzglas geben wir mit Hilfe eines Glasstabes eine kleine Menge Fett und in ein zweites trockenes Glas ein wenig Kolophonium (höchstens halbe Erbsengröße). Dann gießen wir in beide Gläser je etwa 5 ml Benzol, verschließen mit Stopfen und schütteln.

Was beobachten Sie?

● *Untersuchen Sie die Dichte des Benzols und sein Verhalten gegen Wasser nach Versuch S 64!*

Ist die Dichte des Benzols größer oder kleiner als eins?

Warum erhalten wir keine klaren Lösungen, wenn wir zu Versuch 28 Butter oder Margarine verwenden?

29

 Wir wärmen eine flache Eisenschale oder eine Uhrglasschale leicht an und geben darauf einige Tropfen Benzol. Dann nähern wir dem Benzol einen brennenden Holzspan.

Wann tritt Entzündung ein?

Welches Aussehen hat die Benzolflamme?

Benzol ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die eigenartig riecht und kaum in Wasser löslich ist. Es ist jedoch ein gutes Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze und viele andere organische Stoffe.

Benzol bildet bei Raumtemperatur leicht entzündliche Dämpfe, so daß es schon vor Berührung mit einer Flamme zu brennen beginnt.

► **Vorsicht beim Arbeiten mit Benzol! Es ist sehr feuergefährlich! Benzolbrände können nicht mit Wasser gelöscht werden! Benzoldämpfe sind giftig!**

Beim Einatmen konzentrierter Benzoldämpfe können Bewußtlosigkeit und Tod eintreten. Längerer Einatmen von kleineren Benzoldampfmengen verursacht oft gefährliche Erkrankungen.

Benzol ist ein Kohlenwasserstoff. Die stark rußende Flamme, die wir bei Versuch 29 beobachtet haben, ist ein Beweis für das Vorhandensein von Kohlenstoff im Benzolmolekül. Den Nachweis von Wasserstoff führen wir in Versuch 30 durch.

30

 Wir geben in einen trockenen, nicht zu großen Standzylinder einige Tropfen Benzol, verschließen ihn mit einer Deckplatte und schütteln kräftig. Dann umwickeln wir den Zylinder mit einem Handtuch und entzünden das im Zylinder enthaltene Gasgemisch.

Vorsicht! Bei bestimmten Mischungsverhältnissen von Luft mit Benzoldampf kommt es zu einer Explosion.

Was für ein Beschlag hat sich an der Innenwandung des Zylinders gebildet?

Was schließen Sie aus dieser Erscheinung?

- Führen Sie den Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Versuch S 75 durch!

Die quantitative Elementaranalyse ergab, daß Benzol aus 92,3% Kohlenstoff und 7,7% Wasserstoff besteht. Das Molekulargewicht des Benzols wurde mit 78 ermittelt. Aus diesen Angaben ergibt sich die Summenformel des Benzols C₆H₆. Vergleicht man diese Formel mit den Summenformeln der kettenförmigen Kohlenwasserstoffe, so kann man vermuten, daß im Benzolmolekül Mehrfachbindungen vorhanden sind. Dies würde zur Folge haben, daß das Benzol ähnlich reaktionsfähig wäre wie die Alkene oder Alkine.

- 31
-  5 ml Benzol werden mit der gleichen Menge BAEYERS Reagens geschüttelt.
Was beobachten Sie?

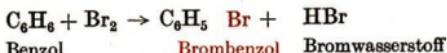
Versuch 31 zeigt, daß die violette Färbung von BAEYERS Reagens bestehen bleibt. Daraus kann man schließen, daß das Reagens bei Raumtemperatur entweder nicht oder nur sehr langsam mit Benzol reagiert. Benzol enthält demnach keine aktiven Mehrfachbindungen wie zum Beispiel die Alkene.

- Prüfen Sie das Verhalten von Benzol gegenüber Bromwasser nach Versuch S 4!
Was beobachten Sie?
Wie verhalten sich Äthen und Äthin gegenüber Bromwasser und BAEYERS Reagens?
Erläutern Sie die Reaktion von Äthen mit Brom bzw. BAEYERS Reagens an Hand von Reaktionsgleichungen!

- 32
-  Wir geben in ein trockenes Reagenzglas 2 ml wasserfreies Benzol und 1 ml wasserfreies Brom. Dann fügen wir etwas grobe trockene Eisenfeilspäne zu. Sollte die Reaktion nicht gleich in Gang kommen, so erwärmen wir das Reagenzglas. Anschließend halten wir eine geöffnete Flasche mit konzentrierter Ammoniaklösung neben die Reagenzglasöffnung.
Was beobachten Sie?

Bei den Versuchen 31 und S 4 sind keine Veränderungen der angewandten Reagenzien festzustellen. Benzol verhält sich hier wie eine gesättigte Verbindung.

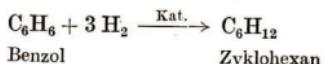
Im Versuch 32 reagiert Benzol mit Brom, jedoch unter Entwicklung von Bromwasserstoff.



- Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung des weißen Rauches an, und benennen Sie den entstandenen Feststoff! Erläutern Sie, warum die durchgeführte Umsetzung von Brom mit Benzol eine Substitution ist!

Auch aus Versuch 32 kann man entnehmen, daß Benzol eine gesättigte Verbindung ist. Wenn Benzol aktive Mehrfachbindungen enthalten würde, so käme es nicht zu einer Substitution, sondern zu einer Addition und die Bildung von Bromwasserstoff entfiele.

Es gibt aber auch Reaktionen des Benzols, bei denen es sich als ungesättigte Verbindung erweist. So addiert Benzol zum Beispiel in Gegenwart geeigneter Katalysatoren Wasserstoff und geht dabei in **Zyklohexan** über.



Zyklohexan ist ein ringförmiger Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der **Naphthene** und gehört nicht zu den aromatischen Verbindungen. In ähnlicher Weise reagiert Benzol mit Chlor unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht:



Diese Umsetzung hat technische Bedeutung, da das entstehende **Hexachlor-zyklohexan** der wirksame Bestandteil vieler Schädlingsbekämpfungsmittel („Hexamittel“) ist.

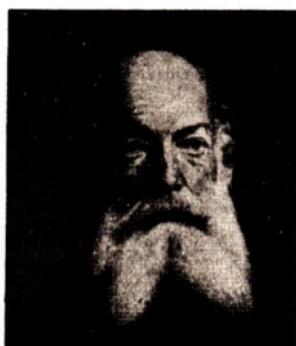
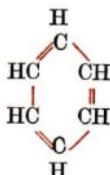


Abb. 28 AUGUST KEKULÉ
VON STRADONITZ

Die Erforschung der Benzolstruktur, ausgehend von der Summenformel und unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens des Benzols, war ein schwieriges wissenschaftliches Problem. Der deutsche Chemiker AUGUST KEKULÉ VON STRADONITZ (Abb. 28) stellte 1865 entsprechend der Summenformel C_6H_6 eine Strukturformel für das Benzol auf, nach der sechs CH-Gruppen zu einem Sechsring zusammengeschlossen sind. Da Kohlenstoff vierwertig ist, nahm KEKULÉ drei Doppelbindungen im Ring an:



Nach dieser Strukturformel müßte Benzol eine stark ungesättigte Verbindung sein, leicht Brom addieren oder einen Farbumschlag bei BAEYERS Reagens bewirken. Die Versuche 31, 32 und S 4 beweisen jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Nach unseren heutigen wissenschaftlichen Erkenntnissen liegt im Benzolmolekül tatsächlich eine ringförmige Anordnung von sechs CH-Gruppen vor. Die Bindungen der Kohlenstoffatome untereinander sind jedoch weder Einzel- noch Doppelbindungen.

Die Besonderheiten der Bindungsart, durch welche die Kohlenstoffatome im Benzolmolekül untereinander verknüpft sind, lassen sich auf folgende (stark vereinfachte) Weise erklären. Von den Valenzelektronen der sechs Kohlenstoffatome sind je drei Elektronen zum sp -Zustand hybridisiert, eine Erscheinung, die wir bereits bei der Erläuterung der Bindungsverhältnisse des Äthens kennengelernt haben.

Diese 18 sp -Elektronenbereiche bilden zusammen mit den s -Elektronenbereichen der sechs Wasserstoffatome ein Gerüst von 12 σ -Bindungen im Benzolmolekül aus. Ab-

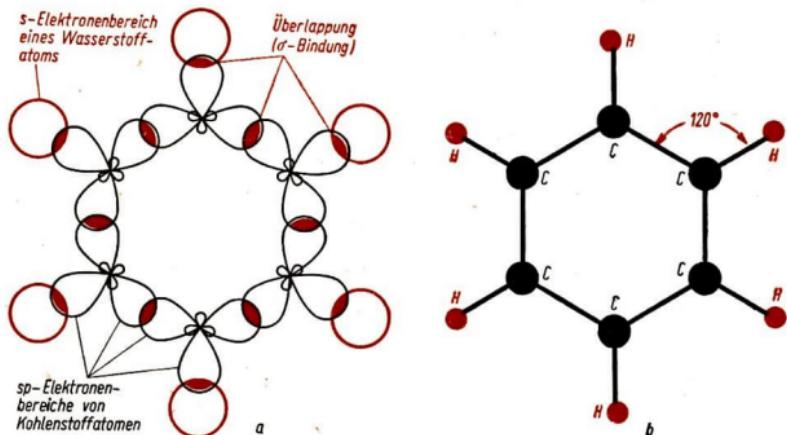


Abb. 29 σ -Bindungen im Benzolmoleköl

bildung 29 veranschaulicht die Überlappung der Elektronenbereiche und die dadurch bewirkten σ -Bindungen.

Ähnlich wie beim Äthen bilden diese σ -Bindungen Winkel von 120° und liegen in einer Ebene, wodurch der regelmäßige und ebene Bau des Benzolmoleküls erklärt wird. Außerdem ergibt sich die Gleichheit aller C—C-Abstände und die Gleichwertigkeit aller sechs C—H-Bindungen. Jedes Kohlenstoffatom besitzt nun noch ein von der Hybridisierung nicht betroffenes p -Elektron. Die Ladungswolken dieser sechs p -Elektronen liegen jedoch nicht in der Ebene des σ -Bindungsgerüstes. Sie überlappen sich außerdem nicht (im Gegensatz zur KÄKULÉSchen Formel) jeweils paarweise, sondern alle gemeinsam zu einem Bereich, der sich oberhalb und unterhalb des σ -Bindungsgerüstes ausdehnt und als **π -Elektronensextett** bezeichnet wird (Abb. 30). Dieses

Abb. 30 Lage der σ -Bindungen und des π -Elektronensextetts im Benzolmoleköl



für den „aromatischen Zustand“ charakteristische π -Elektronensextett gehört demnach nicht zu bestimmten Kohlenstoffatomen. Es bildet eine geschlossene Elektronenwolke und stellt eine Überlagerung der möglichen Strukturen dar.

Vergleichen wir die Bindungsverhältnisse im Benzol mit denen im Äthen und Butadien-(1,3), so ergibt sich folgendes:

1. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen der drei genannten Stoffe sind σ -Bindungen.
2. Die Kohlenstoffatome dieser drei Kohlenwasserstoffe sind untereinander auf verschiedene Weise verbunden.

3. Gemeinsam ist allen drei Bindungsarten der Kohlenstoffatome eine Verknüpfung jeweils zweier Atome durch eine σ -Bindung.

4. Die Unterschiede der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ergeben sich aus der Anordnung der π -Bindungen:

Beim Äthen sind zwei p -Elektronen zwei Kohlenstoffatomen auf bestimmte Art (mit einer gewissen Beweglichkeit) zugeordnet. Beim Benzol ist keine bestimmte Zuordnung der p -Elektronen in der π -Bindung zu den Kohlenstoffatomen gegeben. Beim Butadien liegen Verhältnisse vor, die sich den Zuständen im Äthen nähern.

5. Äthen und Butadien enthalten aktive Doppelbindungen. Beim Benzol ist dies nicht der Fall; hier liegen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen vor, die sich durch eine Strukturformel in Valenzstrich-Schreibweise nicht charakterisieren lassen.

Obgleich die KEKULÉSche Formel Mängel aufweist, ist sie für den Chemiker ein geeignetes Modell von der Struktur des Benzols. Man wendet sie daher auch heute noch an. Zur Vereinfachung lässt man aber die Symbole für Kohlenstoff und Wasserstoff sowie die Doppelbindungen aus dem Formelbild weg und zeichnet dieses nur als Sechseck:



Benzol C_6H_6

Die Theorie KEKULÉS von der Benzolstruktur hat wesentlich dazu beigetragen, daß die Struktur zahlreicher anderer Stoffe in der Folgezeit aufgeklärt wurde. Mit Hilfe der Vorstellungen über den Aufbau des Benzols konnten die Grundlagen für wissenschaftlich und technisch bedeutsame Untersuchungen und Synthesen geschaffen werden. Aus diesem Grunde hat die KEKULÉSche Theorie auch große Auswirkungen auf die rasche Entwicklung der chemischen Industrie gehabt.

► Das Benzolmolekül C_6H_6 enthält sechs ringförmig angeordnete CH-Gruppen, die untereinander auf besondere Art verbunden sind.

2. Gewinnung, Herstellung und Verwendung. Benzol fällt in beträchtlichen Mengen bei der Hochtemperatur-Entgasung der Steinkohlen an. In Kokereien und Gaswerken wird Benzol durch Auswaschen aus dem Rohgas oder durch Adsorption mit Aktivkohle gewonnen.

Der bei der Hochtemperatur-Entgasung der Steinkohlen entstehende Teer enthält ebenfalls Benzol (etwa 1%). Es wird durch fraktionierte Destillation des Teeres gewonnen. Benzol fällt dabei vollständig im Leichtöl an.

● Erläutern Sie die Hochtemperatur-Entgasung der Steinkohlen, wie sie in Kokereien und Gaswerken durchgeführt wird!

Welche Haupt- und Nebenprodukte erhält man in Kokereien und Gaswerken?

Wozu werden die Produkte der Kokereien und Gaswerke verwendet?

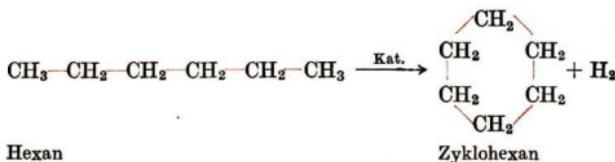
Die Leichtöl-Rohfraktion wird nochmals destilliert. Dann werden die einzelnen Destillate durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließendes Waschen mit Natronlauge von Begleitstoffen befreit. Durch diese Behandlungen gewinnt man ein sehr reines Benzol.

Eine Möglichkeit, Benzol auf dem Wege der Kohlenchemie synthetisch herzustellen, besteht in folgendem Weg:

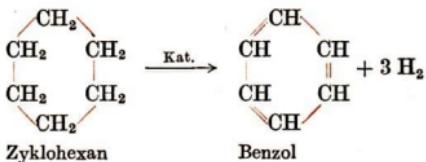


- Stellen Sie, ausgehend von Koks, die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Stufen dieser Benzolsynthese auf!

Seit Jahren wird Benzol in zunehmendem Maße durch petrochemische Verfahren hergestellt. Zu diesem Zwecke werden Alkane und Naphthene bestimmter Erdölfraktionen in Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Ein Beispiel für einen solchen Prozeß ist die Umwandlung von Hexan in Benzol, die in Stufen abläuft. Zuerst erfolgt in Gegenwart bestimmter Katalysatoren eine Wasserstoffabspaltung (Dehydrierung und Ringbildung):



Vom Zyklohexan, einem Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der Naphthene, wird dann weiter Wasserstoff abgespalten. Bei dieser Dehydrierung entsteht Benzol.



Über die technische Durchführung dieser Prozesse wird im Kapitel „Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöl und Erdgas“ (Seite 93 bis 110) berichtet. Die petrochemische Herstellung von Benzol ist für unsere Republik, die nur über geringe Steinkohenvorräte verfügt, von besonderer Bedeutung. Die Verarbeitung sowjetischen Erdöls versetzt unsere chemische Industrie in die Lage, Benzol und andere aromatische Verbindungen zusätzlich ohne den Rohstoff Steinkohle zu erzeugen.

Benzol wird aus dem Rohgas und dem Teer der Hochtemperatur-Entgasung der Steinkohlen gewonnen oder bevorzugt durch petrochemische Verfahren aus bestimmten Erdölfaktionen hergestellt.

Benzol hat vor allem als Zwischenprodukt für die chemische Industrie große Bedeutung, da es sich durch Sulfonierung, Nitrierung und Chlorierung usw. in Verbindungen umwandeln lässt, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung zahlreicher Produkte dienen. Die Verwendung von Benzol ist in Abbildung 31 dargestellt.

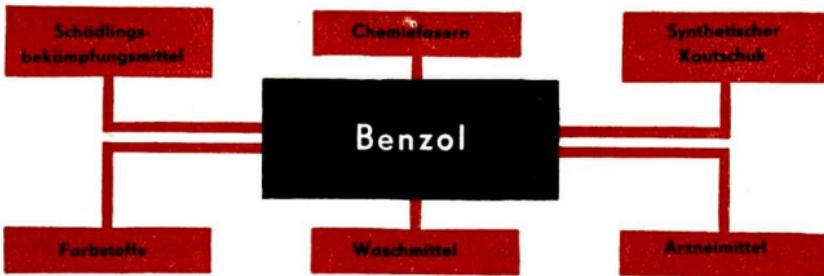


Abb. 31 Verwendung von Benzol

Benzolhomologe

1. Methylbenzol (Toluol¹). Ähnlich wie bei den kettenförmigen Kohlenwasserstoffen können auch Wasserstoffatome des Benzols durch andere Gruppen ersetzt werden. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe entsteht das **Methylbenzol**.



Es kommt neben Benzol im Steinkohlenteer vor und wird durch Destillation gewonnen.

Methylbenzol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die benzolähnlich riecht und leicht entzündlich ist. Wir untersuchen weitere Eigenschaften dieses Stoffes.

33

 Wir geben etwas Methylbenzol in eine Eisenschale und entzünden es.
Welche Erscheinungen können Sie an der Flamme beobachten?

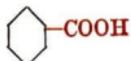
34

 2 ml Methylbenzol werden in einem Reagenzglas mit der gleichen Menge BAEYERS Reagens versetzt und unter dauerndem Schütteln erhitzt.
Vorsicht! Methylbenzol ist feuergefährlich!

Methylbenzol brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Gegenüber BAEYERS Reagens verhält es sich anders als Benzol. Bei der Reaktion von Methylbenzol mit BAEYERS Reagens verschwindet der violette Farnton der Lösung, und ein brauner Niederschlag flockt aus. Genauere Untersuchungen haben ergeben, daß dabei die Seitenkette ($-\text{CH}_3$) zu einer Karboxylgruppe $-\text{COOH}$ oxydiert wird.

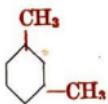
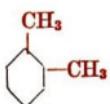
¹ Der Name Toluol ist von Tolubalsam abgeleitet, einem Stoff, aus dem Toluol erstmalig hergestellt wurde.

Es entsteht eine Säure, die **Benzolkarbonsäure** (**Benzoësäure**):



Methylbenzol dient zur Herstellung von Farbstoffen, Sprengstoffen, Süßstoff, Arzneimitteln und anderen Stoffen. Es wird ferner als sehr klopffester Kraftstoff verwendet.

2. Dimethylbenzole (Xylole). Treten in einem Benzolmolekül an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen Methylgruppen, so erhält man die **Dimethylbenzole**. Es gibt drei isomere Verbindungen der Formel $C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$, die sich durch die Stellung der Methylgruppen unterscheiden. Diese Art von Isomerie wird als **Stellungsisomerie** bezeichnet. Zur Kennzeichnung der Isomeren gibt man die Stellung der Substituenten im Namen der Verbindung durch Ziffern an. Die Kohlenstoffatome des Benzolringes werden der Reihe nach beziffert. Befinden sich die Methylgruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, so spricht man von einer **1,2-Verbindung**. Sind die Kohlenstoffatome, die die Methylgruppen tragen, durch ein anderes Kohlenstoffatom getrennt, so handelt es sich um eine **1,3-Verbindung**; sind sie durch 2 Kohlenstoffatome getrennt, liegt eine **1,4-Verbindung** vor. Außer dieser Kennzeichnung sind auch die älteren Bezeichnungen **ortho-**, **meta-** und **para-** Stellung gebräuchlich:



Diese Stellungsbezeichnungen werden auch bei allen anderen Disubstitutionsprodukten des Benzols angewandt.

Die Dimethylbenzole sind farblose Flüssigkeiten, die in vielen Eigenschaften (z.B. Geruch, Brennbarkeit) dem Benzol ähnlich sind, in ihrem chemischen Reaktionsvermögen aber ein abweichendes Verhalten zeigen.

Dimethylbenzole werden aus Steinkohlenteer durch fraktionierte Destillation gewonnen. Sie dienen als Lösungsmittel, als klopffeste Beimischungen zu Kraftstoffen (besonders für Flugzeugmotoren) und werden ferner zur Herstellung von Farbstoffen und Riechstoffen verwendet.



Methylbenzol und Dimethylbenzole sind wichtige Homologe des Benzols. Sie dienen in der chemischen Industrie als Ausgangsstoffe für die Herstellung zahlreicher Produkte.

3. Substitutionen am Kern und in der Seitenkette. Die Substitutionsreaktionen der Benzolderivate sind von bestimmten Bedingungen abhängig und können in verschiedenen Richtungen verlaufen. Wir führen dazu zwei Versuche durch.

 Wir versetzen in einem Reagenzglas etwa 2 ml Methylbenzol mit der gleichen Menge Bromwasser und schütteln.

Was stellen Sie fest?

Welche Schlußfolgerung ziehen Sie aus Ihrer Beobachtung?

Nun erhitzen wir das Reagenzglas über kleiner Flamme unter dauerndem Schütteln.
Vorsicht! Methylbenzol ist feuergefährlich!

Wichtige Veränderungen beschreiten Sie:

Wie verhalten sich Bengal und Rasse?

Wie verhalten sich Benzol und Brom?

Nachdem sich der Inhalt des Reagenzglases wieder in zwei Schichten getrennt hat, bringen wir mit Hilfe einer Tropfpiptette zuerst einen Tropfen der oberen Schicht (Methylbenzol und Benzylbromid), dann einen Tropfen der unteren wäbrigten Schicht auf blaues Lackmuspapier.

Beobachten Sie den Farbumschlag des Indikatorpapiere!

Was für ein Stoff muß in der wäßrigen Schicht enthalten sein?

Bei diesem Versuch wird ein Wasserstoffatom der Seitenkette (der Methylgruppe) durch ein Bromatom ersetzt.



Der entstandene Bromwasserstoff löst sich in der wässrigen Schicht, die dadurch sauer reagiert.

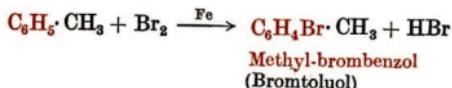
38

A! In einem trockenen Reagenzglas versetzen wir etwa 2 ml wasserfreies Methylbenzol mit trockenen groben Eisenfeilspänen und fügen dann 1 ml wasserfreies Brom hinzu. Anschließend verfahren wir wie bei Versuch 32.

Was stellen Sie fest?

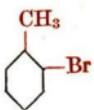
- Bezeichnen Sie diesen Vorgang auf Grund Ihrer Beobachtung als Addition oder Substitution?

Unter dem Einfluß von Halogenüberträgern (zum Beispiel Eisen) wird ein Wasserstoffatom des Ringsystems (des Kernes) durch Brom substituiert.



Beim Vergleich der Reaktionen der Versuche 35 und 36 erkennen wir: Arbeitet man in der Hitze, so erfolgt die Substitution in der Seitenkette, während in der Kälte in Gegenwart von Katalysatoren das Halogen in den Kern eintritt.

Bei der Bromierung von Methylbenzol nach Versuch 36 ist noch eine weitere Besonderheit zu beachten. Bei dieser Reaktion entstehen von den drei möglichen (isomeren) Methyl-brombenzolen (Bromtoluolen) nur die 1,2- und 1,4-Verbindungen.



1-Methyl-2-bromobenzol
(*o*-Bromtoluol)



1-Methyl-4-bromobenzol
(*p*-Bromtoluol)

Die Ursache dieser Erscheinungen liegt darin, daß neu eintretende Substituenten in Benzolkernen, die bereits einen Substituenten enthalten, nicht an beliebige Kohlenstoffatome treten, sondern an bestimmte Plätze dirigiert werden. Die Stelle, an der eine Substitution erfolgt, ist also abhängig von der Art der bereits vorhandenen Substituenten. Zu den Substituenten, die neuhinzutretende vorwiegend in die 1,2- und 1,4-Stellung dirigieren – man bezeichnet sie als **Substituenten erster Ordnung** – gehören zum Beispiel:

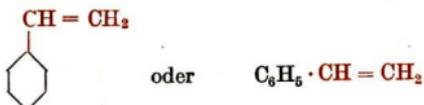


Die Substituenten erster Ordnung erleichtern außerdem die Substitution. Die **Substituenten zweiter Ordnung** lenken vorwiegend in die 1,3-Stellung; sie erleichtern die Substitution nicht. Zu dieser Gruppe gehören $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ und andere. Eine scharfe Grenze kann zwischen den beiden Gruppen jedoch nicht gezogen werden.

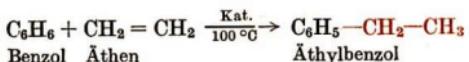
► Der Verlauf der Substitutionsreaktionen ist bei den Benzolderivaten von den bereits im Molekül vorhandenen Substituenten abhängig.

Styrol

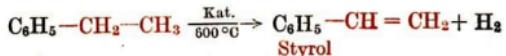
Ein Kohlenwasserstoff, der sich ebenfalls vom Benzol ableitet, jedoch eine ungesättigte Seitenkette aufweist, ist das Styrol (**Äthenylbenzol**, **Vinylbenzol**).



Die technische Herstellung von Styrol erfolgt meist in der Form, daß man Benzol mit Äthen bei etwa 100°C in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt:



Das Zwischenprodukt Äthylbenzol wird dann bei etwa 600°C katalytisch dehydriert:



- Nach welchen Methoden kann man Äthen darstellen?
Nennen Sie wichtige Eigenschaften des Äthens!
Warum gehört Äthylbenzol, aber nicht Styrol zu den Homologen des Benzols?

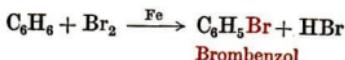
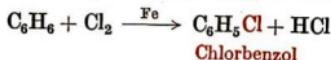
Styrol ist eine benzolartig riechende farblose Flüssigkeit, die sich in Wasser sehr wenig, jedoch gut in vielen organischen Lösungsmitteln löst.

► Styrol ist auf Grund der aktiven Doppelbindung in der Seitenkette sehr reaktionsfähig und dient als Ausgangsstoff für chemisch-technische Prozesse.

Von Bedeutung sind Polymerisationsreaktionen, die zu hochwertigen Produkten wie Polystyrol und Buna S führen. Über diese Stoffe wird im Kapitel „Makromolekulare Werkstoffe“ (Seite 211 bis 248) berichtet.

Einige Derivate aromatischer Kohlenwasserstoffe

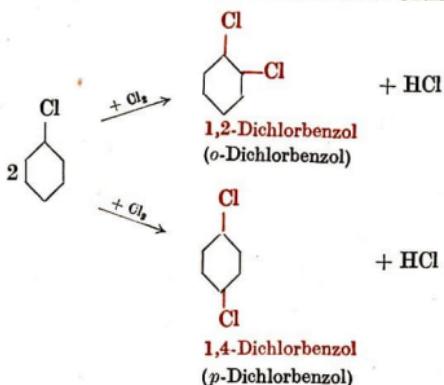
1. Halogenderivate. Im Abschnitt Benzol wurde bereits erwähnt, daß Benzol mit Halogenen nur in Gegenwart von Halogenüberträgern mit merklicher Geschwindigkeit unter Bildung von Monohalogenbenzol reagiert.



Monohalogenbenzole sind farblose Flüssigkeiten, die zum Teil technische Verwendung finden.

- Nennen Sie Halogenderivate der Alkane mit Namen und Formel!
Welche Verwendungszwecke der Halogenalkane sind Ihnen bekannt?

Chloriert man Chlorbenzol weiter, so entstehen in der Hauptsache 1,2- und 1,4-Dichlorbenzol, da Chlor ein Substituent erster Ordnung ist.



1,4-Dichlorbenzol ist ein fester weißer Stoff und Hauptbestandteil des Mottenschutzmittels „Globol“, da es als Atemgift sowohl auf die Mottenraupe als auch auf den Schmetterling wirkt.

► Halogenderivate des Benzols werden aus Benzol und Halogenen durch Substitutionsreaktionen hergestellt.

- Nennen Sie die Bedingung, unter welcher Chlor von Benzol addiert wird!
Nennen Sie Halogenderivate von Methylbenzol und schreiben Sie deren Formeln auf!

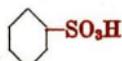
2. Benzolsulfonsäuren. Wir haben festgestellt, daß Benzol keine aktiven Doppelbindungen enthält.

- Nennen Sie Versuche, durch die man aktive Doppelbindungen nachweisen kann!**

Auch gegenüber Säuren verhält sich Benzol wie eine gesättigte Verbindung. So wird zum Beispiel konzentrierte Schwefelsäure nicht addiert, sondern wirkt substituierend auf Benzol:



Es entsteht eine wasserlösliche Verbindung, die **Benzolsulfinsäure**:



Dieser Vorgang wird als **Sulfonierung** bezeichnet. Wir führen die Sulfonierung von Benzol in einem Versuch durch:

37

A In einem großen Reagenzglas versetzen wir etwa 4 ml konzentrierte Schwefelsäure nach und nach mit 12 Tropfen Benzol und erwärmen vorsichtig unter Schütteln, bis sich alles Benzol gelöst hat. (Vorsicht! Spritzgefahr!) Nach einiger Zeit kühlen wir das Reagenzglas mit kaltem Wasser. Dann gießen wir das Reaktionsgemisch in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten kleinen Erlenmeyerkolben.

Beobachten Sie, ob sich das Reaktionsgemisch klar auflöst!

Was schließen Sie aus Ihrer Beobachtung?

- Erläutern Sie das Verhalten der ungesättigten kettenförmigen Kohlenwasserstoffe gegen Säuren am Beispiel der Umsetzung von Äthen bzw. Äthin mit Chlorwasserstoff!

Durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure kann die Sulfonierung zur Benzoldisulfonsäure weitergeführt werden. Da die Gruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ als Substituent zweiter Ordnung wirkt, wird die zweite Sulfonsäuregruppe in eine bestimmte Stellung eingeführt.

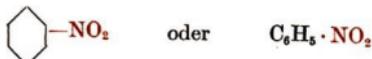
- Bezeichnen Sie die entstehende Disulfonsäure genau und stellen Sie die Strukturformel auf!

Die Sulfonierung organischer Verbindungen wird häufig durchgeführt, um die be-

treffenden Verbindungen wasserlöslich zu machen. Die Salze der Sulfonsäuren heißen **Sulfonate**, zum Beispiel Natriumbenzolsulfonat $C_6H_5 \cdot SO_3Na$.

► Durch Sulfonierung von Benzol entstehen (wasserlösliche) Benzolsulfonsäuren.

3. Nitroderivate. Salpetersäure wirkt ebenfalls substituierend auf Benzol ein. Bei dieser Reaktion entsteht **Nitrobenzol**, ein technisch wichtiges Derivat des Benzols. Es hat die Formel:



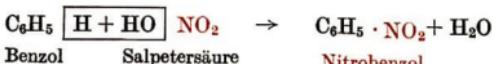
- Stellen Sie Nitrobenzol nach Versuch S 43 dar!

Gießen Sie anschließend die Flüssigkeit in einen mit Wasser gefüllten Standzylinder! Was beobachten Sie?

Vergleichen Sie die Dichten von Nitrobenzol, Wasser und Benzol!

Gießen Sie das Wasser aus dem Standzylinder weg, geben Sie dann das Nitrobenzol in eine Schale und prüfen Sie den Geruch des Stoffes!

► Reagiert konzentrierte Salpetersäure mit Benzol, so wird Benzol nitriert.
Vorsicht! Nitrobenzol ist giftig!



Die in der Nitriersäure vorhandene konzentrierte Schwefelsäure begünstigt durch Bindung von Wasser die Bildung von Nitrobenzol. Nitrobenzol riecht ähnlich wie bittere Mandeln und wurde deshalb früher im Handel als „falsches Bittermandelöl“ bezeichnet. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, die sich in Wasser nur spurenweise löst. In Äthanol, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln ist es sehr gut löslich.

- Führen Sie die Bildung von Nitrobenzol nach Versuch S 5 durch!

► Nitrobenzol ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie.

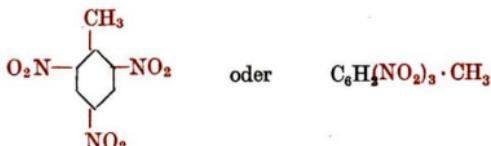
Läßt man rauchende Salpetersäure auf Benzol einwirken, so entstehen je nach den Reaktionsbedingungen **1,3-Dinitrobenzol** beziehungsweise **1,3,5-Trinitrobenzol**.

- Begründen Sie, warum nicht 1,2- oder 1,4-Dinitrobenzol entstehen!

Für die Nitroverbindungen ist charakteristisch, daß das Stickstoffatom der Gruppe $-\text{NO}_2$ direkt an ein Kohlenstoffatom der organischen Verbindungen gebunden ist. Wir werden später noch Verbindungen kennenlernen, bei denen die Gruppe $-\text{NO}_2$ über ein Sauerstoffatom mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist $-\text{O}-\text{NO}_2$; diese Stoffe sind keine Nitroverbindungen.

Die Nitrierung von Methylbenzol läßt sich verhältnismäßig leicht durchführen. Der Grund dafür ist, daß die Methylgruppe als Substituent erster Ordnung diese Umsetzung erleichtert, denn es handelt sich um eine Substitution. Aus diesem Grund

entsteht ohne große Schwierigkeit **1-Methyl-2,4,6-trinitrobenzol (2,4,6-Trinitrotoluol):**

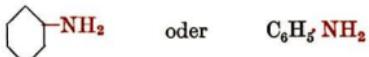


- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Trinitrotoluol auf!

Trinitrotoluol (auch als Trotyl oder TNT bezeichnet) ist ein blaßgelber kristalliner Stoff, der nach Entzündung durch besondere Stoffe (**Initialsprengstoffe**¹) heftig explodiert.

Das Explosionsvermögen ist dadurch begründet, daß Trinitrotoluol im Molekül viel Sauerstoff in lockerer Bindung enthält, so daß es nach erfolgter Zündung zum außerordentlich schnellen (explosiven) Ablauf der Verbrennung kommt.

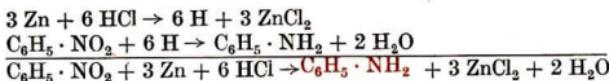
4. Aminobenzol (Anilin). Aminobenzol ist ein Benzolderivat, bei dem ein Wasserstoffatom des Benzols durch die **Aminogruppe** —NH₂ substituiert ist. Es hat die Formel:



Aminobenzol wurde 1826 erstmalig von dem deutschen Chemiker OTTO UNVERDORBEN aus dem Naturstoff Indigo hergestellt. 1834 entdeckte FRIEDEMANN RUNGE das Aminobenzol im Steinkohlenteer. Nach der portugiesischen Bezeichnung „anil“ für Indigo gab man im Jahre 1840 der Verbindung den Namen Anilin. 1841 gelang dem russischen Chemiker NIKOLAI NIKOLAJEWITSCH SININ die erste Synthese von Aminobenzol durch Reduktion von Nitrobenzol. Diese Synthese von SININ hat in der Folgezeit große Bedeutung für die chemische Industrie erlangt und ist heute noch ein technisch wichtiges Verfahren.

- Stellen Sie Aminobenzol nach Versuch S 44 dar!

Dem Versuch liegen folgende Reaktionen zugrunde: Zink reagiert mit Salzsäure unter Bildung von atomarem Wasserstoff, der Nitrobenzol zu Aminobenzol reduziert:



Da Aminobenzol eine Base ist, bildet es in der stark sauren Lösung ein Salz. Durch Zugabe von Natronlauge wird Aminobenzol aus dem Salz wieder in Freiheit gesetzt. Es wird aus dem erhaltenen Gemisch durch eine Wasserdampfdestillation isoliert.

- Führen Sie die Darstellung von Aminobenzol nach Versuch S 6 durch!

► **Vorsicht! Aminobenzol ist giftig!**

¹ initium (lat.) = Anfang, Beginn.

Aminobenzol ist eine leicht ölige, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell bräunt und bei $-6,2^{\circ}\text{C}$ erstarrt. Aminobenzol ist in Wasser wenig löslich, aber mit vielen organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar.

38

-  In einem Reagenzglas wird 1 ml Natriumhypochloritlösung mit etwa 5 ml Wasser verdünnt. Dann setzen wir 2 ml einer wäßrigen Aminobenzollösung zu.
Welche Färbung wird im Reagenzglas sichtbar?

- Führen Sie den Nachweis von Aminobenzol mittels der Ligninreaktion nach Versuch S 7 durch!

Reagiert eine geringe Menge Aminobenzol mit einer Hypochloritlösung, so entsteht eine violette Färbung, die immer kräftiger wird. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Bei Zugabe von großen Mengen Aminobenzol tritt eine fast schwarze Färbung auf. Die Reaktion gelingt nur mit Aminobenzol selbst, jedoch nicht mit seinen Salzen. Lignin reagiert mit Aminobenzol und seinen Salzen unter Bildung einer gelben Färbung.

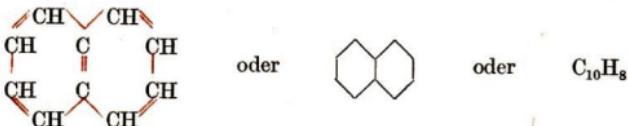
Aminobenzol dient vor allem zur Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln.

- Aminobenzol wird durch Reduktion von Nitrobenzol hergestellt. Es ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie.

Mehrkernige Verbindungen

Neben den aromatischen Verbindungen, in deren Molekül nur ein Benzolring enthalten ist, gibt es viele, die aus mehreren Benzolringen aufgebaut sind. Sie werden als **mehrkernige** oder **polyzyklische Verbindungen** bezeichnet. Ist eine mehrkernige Verbindung so aufgebaut, daß Kohlenstoffatome gleichzeitig mehreren Ringen angehören, so liegt ein **kondensiertes Ringsystem** vor. Aromatische Kohlenwasserstoffe, die zu den kondensierten Ringsystemen gehören, sind zum Beispiel Naphthalin und Anthrazen.

1. **Naphthalin.** Dieser mehrkernige Kohlenwasserstoff baut sich aus zwei Benzolringen auf, wobei zwei Kohlenstoffatome beiden Ringen gemeinsam angehören. Die Formel für Naphthalin ist:



Naphthalin entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohle und wird bei der Destillation des Steinkohlenteers gewonnen. Dabei reichert es sich im Mittelöl mit etwa 6% an und wird aus dieser Teerfraktion durch Abkühlen als Feststoff ausgeschieden. Durch Pressen und Schleudern wird es von der Hauptmenge der Begleitstoffe befreit, anschließend raffiniert und sublimiert.

Naphthalin kristallisiert in glänzenden, farblosen Blättchen und besitzt einen charakteristischen Geruch.

Wir untersuchen weitere Eigenschaften des Naphthalins.

39

Wir versetzen in Reagenzgläsern je 5 ml Wasser, Benzol und Trichlormethan mit je einer kleinen Messerspitze Naphthalin und schütteln.

In welchen Flüssigkeiten tritt Lösung ein?

40

Wir erhitzen vorsichtig etwas Naphthalin in einer flachen Abdampfsschale, bis sich weißer Rauch bildet. Dann bedecken wir die Schale mit einer Uhrglasschale (Wölbung nach unten) und gießen etwas kaltes Wasser auf die Uhrglasschale. Anschließend nehmen wir den Brenner von der Schale weg, lassen sie einige Zeit bedeckt stehen, gießen dann das Wasser ab und betrachten die Unterseite der Uhrglasschale.

Was stellen Sie fest?

41

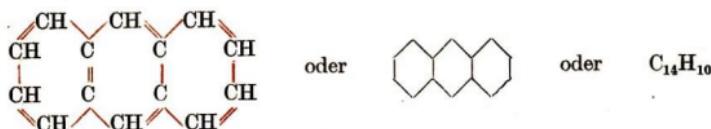
Wir erhitzen eine kleine Probe Naphthalin kräftig in einem offenen Porzellantiegel. Nach kurzer Zeit lassen sich die entstandenen Dämpfe entzünden. Dieser Versuch muß unter dem Abzug durchgeführt werden.

Welches Aussehen hat die Naphthalinflamme?

Naphthalin ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch in vielen organischen Lösungsmitteln. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert Naphthalin; seine Dämpfe brennen mit stark rußender Flamme. Naphthalin zeigt ähnliche chemische Reaktionen wie Benzol. So wirken zum Beispiel Halogene substituierend, während Wasserstoff unter bestimmten Bedingungen addiert wird.

Naphthalin ist ein wichtiger Ausgangsstoff zur Herstellung von Farbstoffen, Lösungsmitteln, Ruß, Plasten, Weichmachern und anderen Produkten.

2. Anthrazen. Dieser aromatische Kohlenwasserstoff baut sich aus drei kondensierten Benzolringen auf und hat folgende Formel:



Anthrazen ist zu etwa 0,5 bis 1,5% im Steinkohlenteer enthalten und findet sich infolge seiner hohen Siedetemperatur in der letzten Fraktion der Teerdestillation, dem Anthrazenöl. Anthrazen wird aus dieser Fraktion durch Abkühlen ausgeschieden und anschließend gereinigt.

Anthrazen kristallisiert in farblosen Blättchen und ist in Wasser und auch in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es dient hauptsächlich als Ausgangsstoff zur Herstellung von Farbstoffen (Alizarin und Küpenfarbstoffen).

► Naphthalin und Anthrazen sind mehrkernige Kohlenwasserstoffe. Sie werden aus dem Steinkohlenteer gewonnen und zu zahlreichen Produkten weiterverarbeitet.

Vergleichende Betrachtung der kettenförmigen und ringförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffe

1. Beiden Gruppen von Verbindungen ist gemeinsam, daß sie nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind.
2. Die Strukturen der kettenförmigen Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene, Diene, Alkine) sind dadurch gekennzeichnet, daß das zugrunde liegende Kohlenstoffgerüst offene Ketten bildet.
3. Die aromatischen Verbindungen leiten sich alle vom Benzol ab, das ein ringförmiges Skelett aus sechs Kohlenstoffatomen aufweist.
4. Die Kohlenstoffatome der kettenförmigen Kohlenwasserstoffe sind bei den Alkanen durch einfache, stabile Bindungen (σ -Bindungen) verknüpft, während bei Alkenen, Dienen und Alkinen aktive Mehrfachbindungen – bedingt durch π -Bindungen – vorliegen. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des Benzolringes verhalten sich bei manchen Reaktionen wie die einfachen Bindungen der Alkane. In bestimmten Fällen zeigen sie jedoch Verhaltensweisen von Mehrfachbindungen.
5. Obwohl beide Verbindungsgruppen verschiedene Wesensmerkmale aufweisen, bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede. Wie die Synthesen von Benzol durch Trimerisation von Äthin oder durch Zyklisierung von Hexan mit anschließender Dehydrierung zeigen, ist die Umwandlung von kettenförmigen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen möglich.
6. Sowohl die kettenförmigen wie auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe bilden je nach den Grundstrukturen verschiedene homologe Reihen mit zum Teil gleichen, zum Teil schrittweise sich ändernden Eigenschaften.
7. In zahlreichen Fällen treten Verknüpfungen von kettenförmigen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auf. Man bezeichnet dann den Teil, der sich vom Benzol herleitet, als Kern; der kettenförmige Teil wird Seitenkette genannt.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Vergleichen Sie das chemische Verhalten des Benzols mit dem der ungesättigten kettenförmigen Kohlenwasserstoffe!
2. Was muß man beim Arbeiten mit Benzol beachten?
3. Nennen Sie die wichtigsten Verwendungszwecke des Benzols!
4. Wie weist man Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandteile des Benzols nach?
5. Nennen Sie die Eigenschaften des Benzols!
6. Erläutern Sie den Begriff „aromatische Verbindungen“!
7. Was ist beim Löschen von Benzolbränden zu beachten?
8. Wieviel Liter Sauerstoff (Normzustand) werden benötigt, um 39 g Benzol vollständig zu Kohlendioxid und Wasser zu verbrennen?
9. Wieviel Gramm Benzol sind vollständig oxydiert worden, wenn bei dieser Reaktion (s. Aufgabe 8) 6,721 Kohlendioxid (Normzustand) entstehen?
10. Beim Nachweis von Kohlenstoff in Benzol nach Versuch S 75 werden in das Reagenzglas 0,39 g Benzol eingetragen. Wieviel Kupfer(II)-oxid werden theoretisch zur Oxydation dieser Benzolmenge benötigt, wenn Sie das Atomgewicht des Kupfers mit 63,6 annehmen?

11. Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung die Darstellung von Brombenzol!
12. Nennen Sie Reaktionen, bei denen sich Benzol wie eine ungesättigte Verbindung verhält!
13. Welche Brommenge wird zur Darstellung von 314 g Brombenzol benötigt?
14. Berechnen Sie die Menge Zyklohexan, die bei der Hydrierung von 39 g Benzol entsteht!
15. Wieviel Gramm Benzol können durch 33,6 l Wasserstoff (Normzustand) zu Zyklohexan umgewandelt werden?
16. Welche Strukturbesonderheiten weist das Benzol auf?
17. Welche Verhaltensweisen des Benzols stehen mit der KEKULÉSchen Formel in Widerspruch?
18. Schildern Sie die Gewinnung des Benzols auf der Grundlage der trockenen Destillation der Steinkohle!
19. Erläutern Sie ein Verfahren zur petrochemischen Herstellung von Benzol!
20. Nennen Sie Substitutionsreaktionen des Benzols!
21. Nennen Sie Benzolhomologe mit Namen und Formeln!
22. Welche Eigenschaften besitzt Methylbenzol und wozu wird es verwendet?
23. Wieviel Liter Kohlendioxid (Normzustand) entstehen bei der quantitativen Verbrennung von 46 g Methylbenzol?
24. Nennen Sie Reaktionen, bei denen Methylbenzol ein vom Benzol abweichendes chemisches Verhalten zeigt!
25. Welche isomeren Dimethylbenzole sind möglich und wie werden die einzelnen Verbindungen benannt?
26. Unter welchen Bedingungen erfolgt beim Methylbenzol die Halogenierung der Seitenkette bzw. die des Kernes?
27. Erläutern Sie die Begriffe „Substituenten erster Ordnung“ und „Substituenten zweiter Ordnung“ und nennen Sie Beispiele!
28. Erklären Sie, warum bei der Kernbromierung von Methylbenzol kein 1-Methyl-3-brombenzol (m-Bromtoluol) entsteht!
29. Schildern Sie ein Herstellungsverfahren für Styrol!
30. Welche Eigenschaften hat Styrol und wozu wird es verwendet?
31. Nennen Sie Halogenderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Formeln!
32. Wie stellt man Benzolsulfinsäure her?
33. Erläutern Sie die Gemeinsamkeiten der Sulfonierung und Nitrierung von Benzol an Hand von Reaktionsgleichungen!
34. Begründen Sie, welche Stoffe bei der weiterführenden Sulfonierung von Benzolsulfinsäure entstehen!
35. Erläutern Sie die Nitrierung von Benzol!
36. Wieviel Gramm Nitrobenzol entstehen bei vollständiger Nitrierung von 7,8 g Benzol?
37. Wieviel Kilogramm 65%ige Salpetersäure würden zur Nitrierung von 156 kg Benzol benötigt, wenn sich nur 50% der Säure umsetzen?
38. Bei einer Nitrierung entstehen 245 kg Nitrobenzol. Wieviel Wasser wird bei dieser Reaktion gebildet?
39. Welche Eigenschaften hat Nitrobenzol?
40. Wozu wird Nitrobenzol verwendet?
41. Welches Strukturmerkmal müssen organische Nitroverbindungen aufweisen?
42. Warum lässt sich Methylbenzol verhältnismäßig leicht nitrieren und welche Verbindungen können bei dieser Reaktion entstehen?
43. Erläutern Sie die Darstellung von Aminobenzol aus Nitrobenzol!
44. Wieviel ~~Mink~~ (Atomgewicht 65,4) wird theoretisch zur Umsetzung von 6,15 g Nitrobenzol zu Aminobenzol benötigt?

45. Welche Menge Nitrobenzol wird theoretisch gebraucht, um 465 kg Aminobenzol herzustellen?
46. Nennen Sie Eigenschaften und Verwendungszwecke von Aminobenzol!
47. Welche Kohlenwasserstoffe werden als mehrkernige Verbindungen bezeichnet? Nennen Sie Beispiele!
48. Welches Strukturmerkmal weisen die kondensierten Ringsysteme auf?
49. Nennen Sie aromatische Kohlenwasserstoffe, die aus Steinkohlenteer gewonnen werden!
50. Welche Eigenschaften besitzen Naphthalin und Anthrazan und wozu werden diese Kohlenwasserstoffe verwendet?
51. Vergleichen Sie Strukturen und Eigenschaften von Hexan C_6H_{14} , Hexen C_6H_{12} und Benzol C_6H_6 !
52. Erläutern Sie an Hand von Reaktionsgleichungen die Umwandlung von kettenförmigen in ringförmige Verbindungen!



Ergänzende Literatur aus der Reihe „Bücher für den Schüler“
des Verlages Volk und Wissen:

Farben aus Teer — Ein Abfallprodukt wird Rohstoff

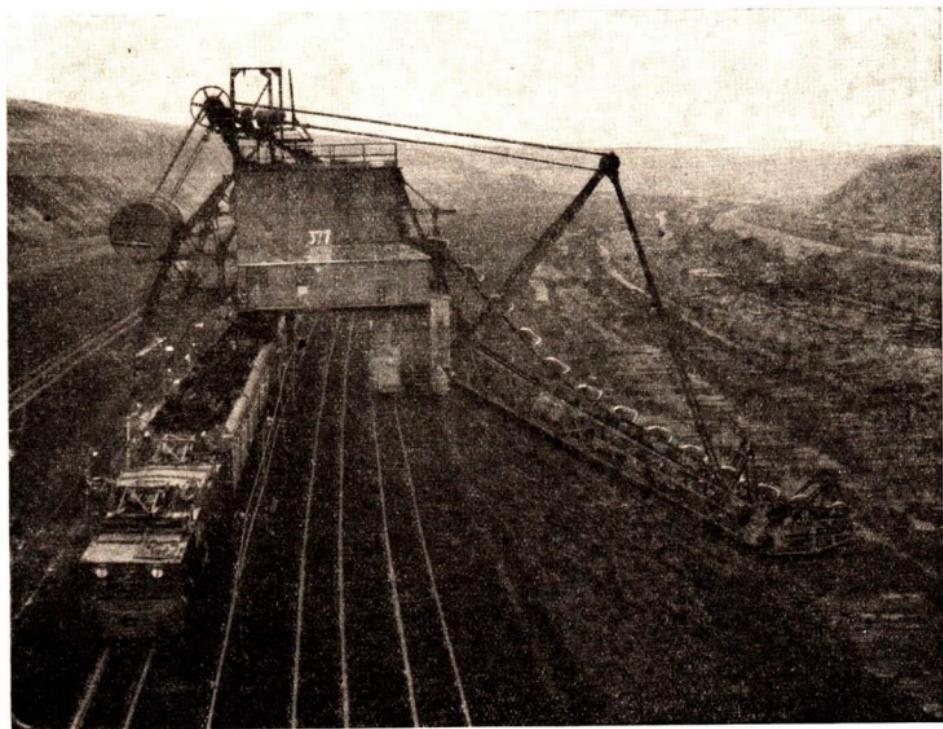
Von Kurt Gaede

64 Seiten mit 16 Abbildungen. Bestell-Nr. 08151. 1,20 MDN
Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

4. KAPITEL

Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus Kohle

Tag für Tag rattern die schweren Eimerketten und Schaufelräder der Bagger in unseren Braunkohlengruben. Sie fördern jährlich etwa 250 Millionen Tonnen des braunen Rohstoffs. Die Braunkohle ist zur Zeit unser wichtigster Brennstoff, aber auch der wichtigste Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Durch chemisch-technische Verfahren werden aus Braunkohle hochwertige feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe, ferner Kraftstoffe, Schmierstoffe, Paraffin und viele Zwischenprodukte für die chemische Industrie hergestellt. In den Braunkohlengebieten befinden sich die bedeutendsten Chemiewerke unserer Republik. Sie verbrauchen einen großen Teil der Braunkohlenförderung. Allein der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ benötigt jährlich 6 Millionen Tonnen Braunkohle. Die Kohlenveredlungsindustrie ist einer der bedeutendsten Zweige unserer chemischen Industrie.



Kohlenveredlung

Gegenwärtig werden große Mengen Braunkohlen und Steinkohlen als Heizstoffe verfeuert. Trotz technischer Vervollkommenung der Heizungsanlagen kann der Heizwert der Kohlen hierbei nur zu einem verhältnismäßig geringen Grade ausgenutzt werden. Darüber hinaus hat die Kohlenfeuerung eine Reihe von weiteren Nachteilen. Der Transport, zu dem umfangreiche Verlade- und Entladearbeiten notwendig sind, ist mit hohen Kosten verbunden. Feste Brennstoffe sind schwer entzündbar, benötigen Luftüberschuss und bilden Schläckerückstände. Beim Verfeuern von Kohle gehen außerdem wertvolle Bestandteile der Kohle verloren. Ein Nachteil bestimmter Kohlenarten ist ihr hoher Wassergehalt. Die in unserer Republik geförderte Rohbraunkohle enthält im Durchschnitt etwa 40% brennbare Substanz, 5% Asche und 55% Wasser. Schon auf Grund dieser Zusammensetzung ist es unvorteilhaft, Rohbraunkohle über weite Strecken zum Verbraucher zu transportieren. Beim Versand eines Waggon-Rohkohle von 15 t werden etwa 8 t Wasser mitbefördert. Beim Verfeuern von Rohbraunkohle wird ein großer Teil der in ihr gespeicherten Energie zum Verdampfen des Wassergehaltes benötigt. Für viele Verbraucher ist die Rohkohle außerdem wegen ihrer bröcklichen Struktur unzweckmäßig. Man geht daher immer mehr dazu über, die Rohbraunkohle zu veredeln.

Die erste Stufe der Veredlung der Braunkohle ist die **Trocknung** und **Brikettierung**. Braunkohlenbriketts enthalten nur noch 17% Wasser. Ihr Gehalt an brennbarer Substanz beträgt 74%, ihr Aschegehalt 9%. Ihr Heizwert ist mit 5000 kcal je kg mehr als doppelt so groß wie der von Rohbraunkohle. Die Rohkohle wird jedoch nicht nur für Feuerungszwecke brikettiert. In erheblichen Mengen benötigt unsere Industrie Braunkohlenbriketts zur Verkokung und zur Verschwelung.

Die nächste Stufe der Kohlenveredlung ist die **Umwandlung in gasförmige und flüssige Brennstoffe und Kraftstoffe**, denn diese können weit günstiger ausgenutzt werden. Außerdem lassen sie sich einfacher transportieren, sie sind leicht entzündbar und verbrennen bei hoher Temperatur aschefrei. Sie haben darüber hinaus den Vorzug der größeren Sauberkeit.

- Feste Brennstoffe werden in großem Maße in flüssige und gasförmige Produkte umgewandelt. Bei dieser Form der Kohlenveredlung fallen auch wertvolle Ausgangsstoffe für die chemische Industrie an.

Im folgenden sollen wichtige Kohlenveredlungsverfahren behandelt werden.

- Beschreiben Sie die Entstehung der Mineralkohlen!
- Erläutern Sie die Förderung der Braunkohlen im Tagebau!
- Wie wird die Förderung der Steinkohle durchgeführt?

Verkokung und Vergasung

1. Verkokung der Kohle. Bei der **Verkokung der Steinkohle** wird die zerkleinerte Kohle in Kammeröfen auf etwa 1100°C erhitzt. Das aus den Kammern entweichende Steinkohlegas wird gereinigt. Dabei fallen als wichtige Nebenprodukte Teer, ringförmige

Kohlenwasserstoffe (Benzol, Benzolhomologe, Naphthalin usw.), Ammoniak und Schwefelverbindungen an. Als Rückstand verbleibt Steinkohlenkoks. In der Deutschen Demokratischen Republik hat auch die **Hochtemperaturverkokung von Braunkohlenbriketts** nach dem Verfahren von BILKENROTH und RAMMLER große Bedeutung. Dieses Verfahren liefert BHT-Koks, Braunkohlengas, Teer, Schwefelverbindungen und andere Produkte.

- Bei der Verkokung werden aus Kohle durch Erhitzen unter Luftabschluß Heizgase, Koks und zahlreiche wertvolle Nebenprodukte erzeugt.
- Erläutern Sie den Bau und die Wirkungsweise von Kammeröfen der Kokereien und Gaswerke!
Schildern Sie die Reinigung des Steinkohlenrohsgases!
Welche Bedeutung haben die Regeneratoren der Kokereien und Gaswerke?
Welche Unterschiede bestehen zwischen der Hochtemperaturrengasung von Steinkohle und der von Braunkohle?

2. Vergasung der Kohle. Bei der Vergasung der Kohle wird Luft oder Wasserdampf in Generatoren bei hohen Temperaturen über Koks oder gasarme Kohlen geleitet. Hier wird die Kohle fast vollständig in gasförmige Produkte umgewandelt. Die wichtigsten auf diesem Wege hergestellten Gase sind Generatorgas, Wassergas, Mischgas und Druckgas. Diese Gase dienen als Heizgase und als Ausgangsstoffe für eine Reihe von großtechnischen Synthesen.

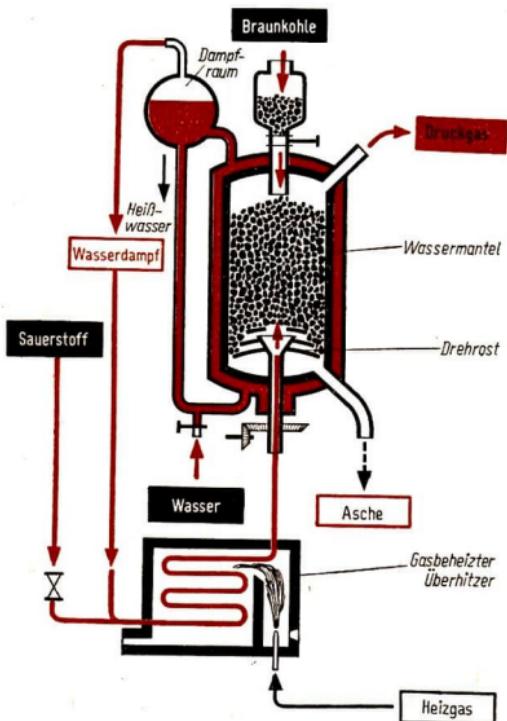
- Welche chemischen Umsetzungen vollziehen sich bei der Herstellung von Generatorgas und Wassergas?
Vergleichen Sie die Energieumsetzung bei der Erzeugung von Generatorgas und Wassergas!
Beschreiben Sie an Hand einer von Ihnen angefertigten einfachen Skizze Bau und Wirkungsweise eines Winklergenerators! Schildern Sie die Zusammensetzung von Generatorgas, Wassergas und Mischgas!

Unter den verschiedenen Verfahren der Kohlenvergasung hat die **Druckvergasung der Braunkohle** immer größere Bedeutung erlangt. Bei diesem Verfahren wird das eingebrachte Brennmaterial (Braunkohlen, Schwelkoks oder Braunkohlenbriketts) im Druckgenerator bei 22 bis 24 at vergast. Der **Druckgaserzeuger** besteht aus einem Doppelmantelgefäß (Abb. 32), in dessen äußerem Zwischenraum sich Wasser befindet. Dieses Wasser kühlt die stark erhiitzte Innenwand (den eigentlichen Vergassungsschacht) und wird dabei in Dampf umgewandelt. Der entstehende Dampf wird über einen Dampfsammler geleitet und dann mit Sauerstoff gemischt. Diese Mischung dient als Vergasungsmittel; sie strömt durch einen mit Gas beheizten Überhitzer und gelangt dann mit einer Temperatur von etwa 500 °C durch die Hohlwelle des Drehrotes in den Reaktionsraum.

Durch die Umsetzung von Wasserdampf mit Kohlenstoff im unteren Teil des Generators entstehen bei 800 bis 1000 °C Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Wassergaserzeugung):



Abb. 32 Druckvergasungsanlage



Durch den im Generator herrschenden Druck kommt es aber auch zur Methanbildung aus Kohlenstoff und Wasserstoff:



Aus dem Gaserzeuger entweicht daher durch das Ableitungsrohr ein Gas, das in der Hauptsache aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan besteht. Außerdem sind Kohlendioxid, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und auch Entgasungsprodukte enthalten, da im oberen Teil des Vergasungsschachtes in gewissem Umfang auch eine Entgasung der eingebrachten Kohlen beziehungsweise Briketts stattfindet. In den folgenden Apparaturen wird das Druckgas gereinigt, wobei Teere, Wasser und Benzin ab-

geschieden werden. In besonderen Anlagen wird dem Gas entfernt.

Das Reingas enthält als Hauptbestandteile

| | |
|---------------|------------|
| Wasserstoff | 50 bis 59% |
| Kohlenmonoxid | 18 bis 31% |
| Methan | 13 bis 24% |

Auf Grund des hohen Methangehaltes besitzt das gereinigte Druckgas einen viel höheren Heizwert als Generatorgas, Wassergas und Mischgas. Es kann sowohl als Synthesegas als auch als Heizgas verwendet werden. Im VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhmen arbeiten zehn Gasgeneratoren nach diesem Verfahren und erzeugen jährlich 160 Millionen Kubikmeter Reingas.

- ▶ Bei der Vergasung wird hocherhitzte Kohle durch Überleiten von Luft oder Wasserdampf in Heizgase und Synthesegase umgewandelt.

Schwelung der Braunkohle

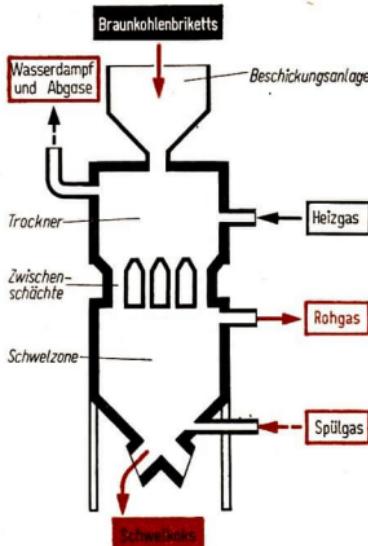
Ein weiteres Verfahren der Kohlenveredlung ist die Entgasung von Braunkohle bei 600°C, die man als **Schwelung** bezeichnet. Braunkohlen sind oft bitumenreich, das heißt, sie enthalten größere Mengen organischer Verbindungen (z.B. verschiedene Kohlenwasserstoffe), die durch vorsichtiges Erhitzen ausgetrieben und durch anschließende Kondensation gewonnen werden.

Durch Konstruktion geeigneter Apparate gelang es, die Schwelung zu einem großtechnischen Verfahren zu entwickeln und damit Kraftstoffe und andere wichtige Produkte herzustellen.

Die modernen großen Schwelanlagen unserer Republik arbeiten fast ausnahmslos nach dem **Spülgas-Schwelverfahren**.

Abb. 33 Spülgas-Schwelofen

Die Braunkohlenbriketts rutschen aus dem Kohlenbunker in den Trockner, der dem eigentlichen Schwelofen vorgeschaltet ist und in dem sie durch Heizgase bei etwa 250°C weitgehend entwässert werden. Der Wasserdampf wird nach außen abgeleitet. Nach der Trocknung gelangt die Kohle durch Zwischenräume in die Schwelzone (Abb. 33). Das Besondere des Verfahrens besteht darin, daß die Braunkohle im Schwelofen von etwa 600°C heißen Gasen „umspült“ wird. Dadurch werden die Schwelprodukte ausgetrieben. Die mit den Entgasungsprodukten der Kohle gemischten Spülgase werden entstaubt und gelangen dann in einen Vorkühler. Hier wird der Teer kondensiert, während bestimmte höhere Alkane (Paraffin) Nebel bilden, die in einem angeschlossenen Elektrofilter abgeschieden werden. Das Gas strömt nun in Kühler, die mit wasserdurchflossenen Rohren versehen sind, und gibt das sogenannte Mittelöl (Teeröl) und Wasserdämpfe (Schwelwasser) ab. Es folgen das Gasgebläse und der Gaswäscher, in dem Benzine durch Waschöl aus dem Gas herausgewaschen werden. Ein Teil der gereinigten Schwelgase wird auf 600°C angeheizt und als Spülgas wieder dem Schwelofen zugeführt. Der verbleibende Teil wird in Kraftwerken zum Beheizen von Dampfkesseln verwendet. Der Rückstand der Schwelung ist Grudekok. Er wird am unteren Ende des Schwelofens abgezogen. Abbildung 34 gibt einen Überblick über das Spülgas-Schwelverfahren.



Bei der Spülgasschwelung werden Braunkohlenbriketts beziehungsweise vorgetrocknete Braunkohlen von 600 °C heißen Gasen umspült. Dadurch werden zahlreiche Bestandteile der Kohle ausgetrieben.

Abb. 34

Spülgas-Schweißverfahren

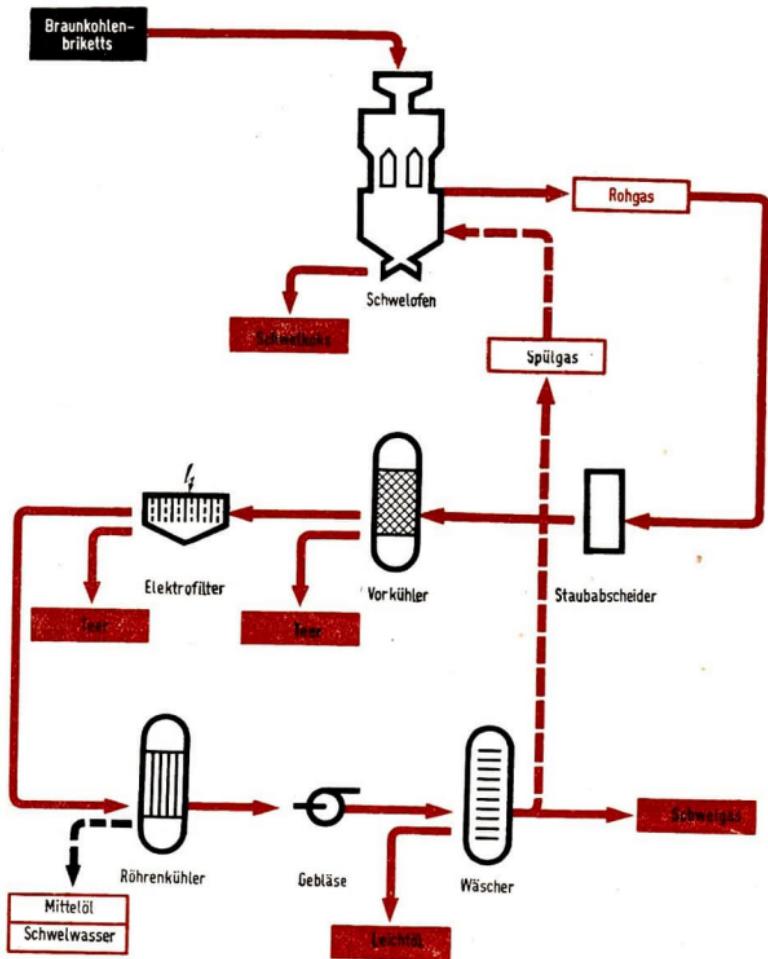
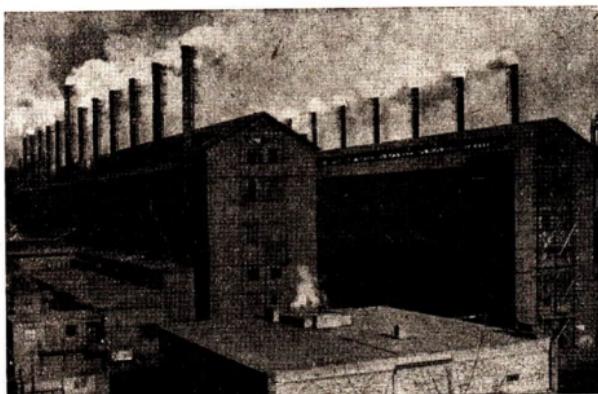


Abb. 35 Braunkohlenbriketts werden bei 600°C in Schwelöfen entgast.
Mehrere Schwelöfen sind jeweils zu einer Ofenbatterie zusammengefaßt
(VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhmen)



Bei der Schwelung von 1 t Braunkohlenbriketts fallen als Produkte etwa an:

| | |
|--------------------|---|
| 130 kg | Braunkohlenschwelteer (Paraffinteer) als Hauptprodukt, Mittelöl (wird hauptsächlich auf Dieselöl verarbeitet), Leichtöl (Benzin), |
| 200 m ³ | Schwelgas (enthält Methan und andere gasförmige Kohlenwasserstoffe), |
| 470 kg | Braunkohlenschwelkoks (Grudekoks), |
| 180 l | Schwelwasser. |

Der **Braunkohlenschwelteer** wird entweder durch katalytische Hydrierung (siehe Seite 83) in Benzin umgewandelt oder durch fraktionierte Destillation zerlegt. Dabei werden Benzin, Dieselöl, Heizöl, Paraffin, Schmierstoffe und als Rückstand geringe Mengen Pech gewonnen. Der **Grudekoks** ist ein hochwertiger Brennstoff, der ohne Flammen- und Rauchentwicklung verbrennt. Für feinkörnigen Grudekoks gibt es besondere „Grudeöfen“ ohne Rost. Große Mengen von Braunkohlenschwelkoks dienen zur Wassergaserzeugung in Winklergeneratoren.

Die Schwelung hat für die Wirtschaft unserer Republik große Bedeutung. Die größten Schwelbetriebe unserer Republik sind der VEB Kombinat Espenhain mit 30 Öfen und der VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ mit 24 Öfen (Abb. 35).

► **Die Schwelung von Braunkohlen liefert Kraftstoffe, Schmierstoffe, Grudekoks und Ausgangsstoffe für die chemische Industrie.**

Synthesen nach FISCHER-TROPSCH und FISCHER-PICHLER

In den Jahren 1921 bis 1925 entwickelten die deutschen Chemiker **FRANZ FISCHER** und **HANS TROPSCH** eine Kohlenwasserstoffsynthese, die von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ausgeht.

Für die Fischer-Tropsch-Synthese können alle Ausgangsstoffe verwendet werden, die sich im Gasgenerator in das Synthesegas, ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, überführen lassen.

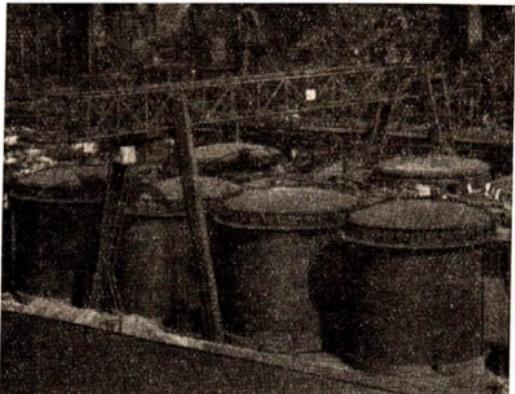
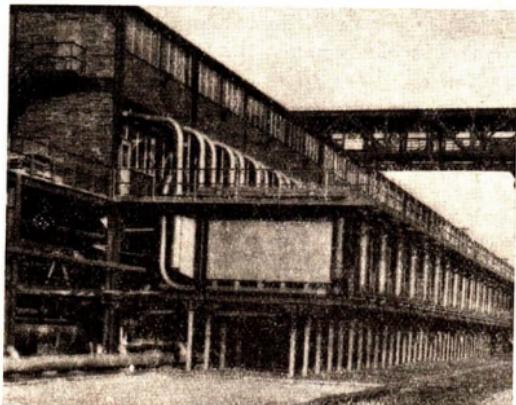


Abb. 36 In der Schwefelreinigung werden Schwefelverbindungen vollständig aus dem Synthesegas entfernt (VEB Synthesewerk Schwarzeide)

Abb. 37 Die Umsetzung des Synthesegases erfolgt in der Kontaktöfenbatte-rie (VEB Synthesewerk Schwarzeide)



Aus Braunkohlenbriketts, Koks oder Rohbraunkohlen und Wasser wird im Generator Wassergas ($\text{CO} + \text{H}_2$) hergestellt.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Wassergas auf und äußern Sie sich über den Energieumsatz dieses Prozesses!
- Welche Arten von Gasgeneratoren sind Ihnen bekannt?

Das Rohgas, das aus den Gaserzeugern kommt, enthält noch Verunreinigungen, wie Staub und Schwefelverbindungen. Da die bei der Synthese verwendeten Katalysatoren außerordentlich empfindlich sind, muß das Synthesegas sorgfältig gereinigt werden. Vor allem müssen die Schwefelverbindungen vollständig entfernt werden (Abb. 36), da sie als Kontaktgifte wirken.

Außerdem muß das Gas auf das richtige Mischungsverhältnis von einem Volumteil Kohlenmonoxid und zwei Volumteilen Wasserstoff gebracht werden. Das Synthesegas gelangt nun in den Kontaktöfen (Abb. 37). Bei einer Temperatur von etwa 200°C und normalem Druck entstehen hauptsächlich kettenförmige unverzweigte Kohlenwasserstoffe mittlerer Länge (Alkane und Alkene) und als Nebenprodukt Wasser:

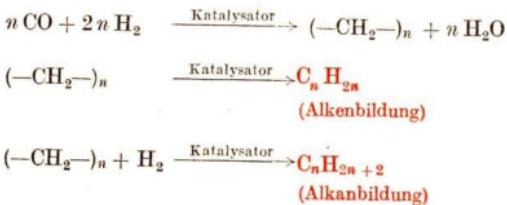


Abb. 38 In Aktivkohleadsorbern trennt man das Leichtöl aus dem Reaktionsprodukt ab (VEB Synthesewerk Schwarzheide)

- Wenden Sie die allgemeinen Gleichungen für die FISCHER-TROPSCH-Synthese auf die Bildung von Okten und Oktan an!

Mit steigender Temperatur bildet sich am Kobalt-Katalysator vorwiegend Methan, wodurch die Benzin- und Paraffinausbeute sinkt. Da die FISCHER-TROPSCH-Synthese stark exotherm verläuft, müssen fortwährend große Wärmemengen abgeleitet werden, damit die Temperatur im Kontaktöfen annähernd konstant gehalten wird. Man lagert deshalb den Katalysator, der zum Beispiel aus etwa zwei Teilen Kieselgur, einem Teil Kobalt und aktivierenden Zusätzen besteht, auf wassergekühlte Röhre.

Nach der Reaktion wird das aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf bestehende Gemisch in Luft- und Wasserkühlern kondensiert. Dabei scheiden sich die höher-siedenden Kohlenwasserstoffe und die Hauptmenge des Wassers ab. Die Schwerbenzine werden in Ölwäschern ausgewaschen. Aktivkohle entzieht dem Restgas Leichtbenzine (Abb. 38).

- Beim FISCHER-TROPSCH-Verfahren werden aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 200 °C unter normalem Druck Flüssiggase, Benzine, Paraffin und andere Kohlenwasserstoffgemische erzeugt.

Abbildung 39 gibt einen Gesamtüberblick über das Verfahren. Die Deutsche Demokratische Republik verfügt über große FISCHER-TROPSCH-Anlagen im VEB Synthesewerk Schwarzheide.

Die FISCHER-PICHLER-Mitteldrucksynthese, die auch als Paraffinsynthese bezeichnet wird, geht vom gleichen Gasgemisch wie die FISCHER-TROPSCH-Synthese aus.

- Bei der Mitteldrucksynthese entsteht aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 200 °C und unter einem Druck von 5 bis 20 at hauptsächlich ein Paraffingemisch (Paraffingatsch).

Paraffingatsch besteht vorwiegend aus unverzweigten Kohlenwasserstoffen, die ein vorzügliches Ausgangsmaterial für viele chemisch-technische Prozesse (zum Beispiel für die Fettsäuresynthese) darstellen. Neben Paraffin liefert die Mitteldrucksynthese auch Benzin, Diesel- und Heizöl.

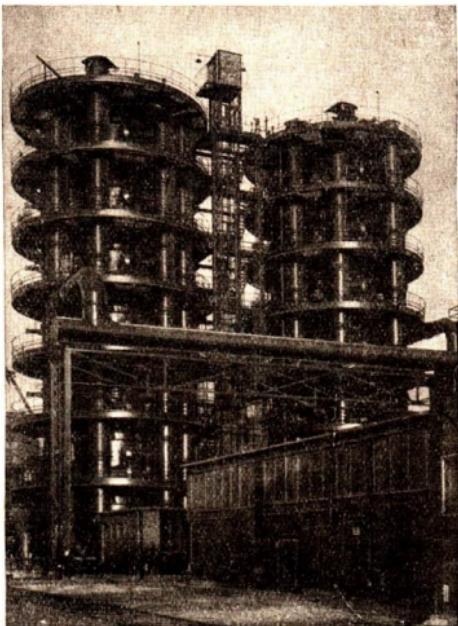
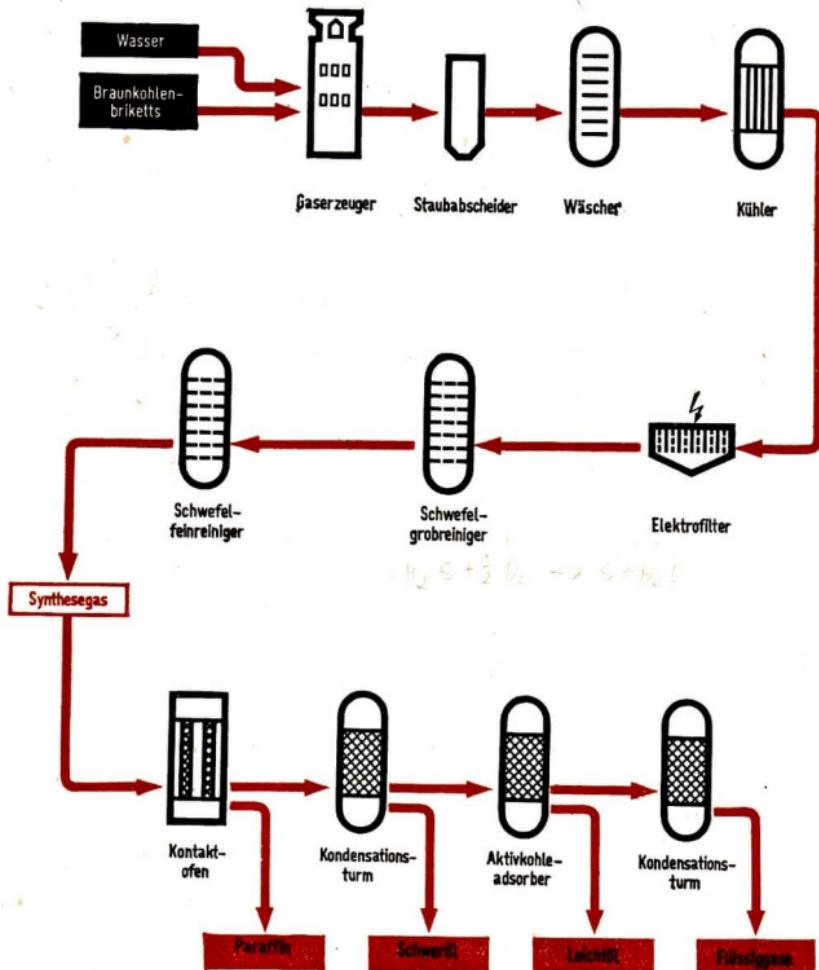


Abb. 39

FISCHER-TROPSCH-Synthese



- Stellen Sie Reaktionsgleichungen für die Bildung von Hexadekan $C_{16}H_{34}$, Pentakosan $C_{25}H_{52}$ und Dekan $C_{10}H_{20}$ auf!
Nennen Sie Alkane, die Bestandteil des Paraffingatsches sein können!
Geben Sie deren Formel an!

Hochdruckhydrierung

Bei der Verkokung und Schwelung der Kohlen wird nur ein Teil des Ausgangsmaterials in Kraftstoffe und andere hochwertige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Eine erhebliche Menge Kohlenstoff fällt jedoch infolge Wasserstoffmangels in Form von Koks an. Der deutsche Chemiker FRIEDRICH BERGIUS führte 1912 die Hitzespaltung von Kohle unter Wasserstoffzusatz durch, wobei die Koksbildung erheblich verringert wurde. Eine vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe zu Benzin wurde erst 1924 möglich, als MATTHIAS PIER und andere deutsche Chemiker geeignete Katalysatoren (Wolfram- und Molybdänverbindungen) fanden. 1926 wurde in Leuna die erste Großanlage zur Hochdruckhydrierung von Braunkohlen gebaut, die 1927 das erste Benzin lieferte.

- Was verstehen Sie unter Hydrierung? Nennen Sie Beispiele!

Die Ausgangsstoffe für die Benzinherstellung durch Hochdruckhydrierung sind heute nicht mehr Kohlen, sondern Braunkohlenteere und hochsiedende Erdölfraktionen. Unsere Republik verfügt über Hochdruckhydrierungsanlagen in drei Großbetrieben der chemischen Industrie. Der VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhmen und der VEB Hydrierwerk Zeitz hydrierten Braunkohlenschwelteere, während in der Hydrieranlage des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ Erdöl verarbeitet wird. Der für das Verfahren in großen Mengen benötigte Wasserstoff wird durch Konvertierung von Wassergas hergestellt.

- Erläutern Sie den Verfahrensweg, nach welchem der für die Hochdruckhydrierung benötigte Wasserstoff gewonnen wird!
- Bei der Hochdruckhydrierung werden Teere und Erdölprodukte durch Hitzespaltung und gleichzeitige Wasserstoffanlagerung in Benzin oder Diesekraftstoff umgewandelt.

Das Verfahren soll am Beispiel der Hydrierung von Braunkohlenschwelteer erläutert werden. Die Hydrierung wird in zwei Stufen durchgeführt, der **Sumpfphase** und der **Gasphase**. Die Aufteilung in zwei Phasen ist notwendig, weil die Katalysatoren in der Sumpfphase durch Kontaktgifte bald unwirksam werden.

Der Schwelteer wird mit dem Katalysator und mit Schweröl, das in der Sumpfphase anfällt, vermengt. Pumpen befördern das Gemisch mit einem Druck von 200 at und höher durch Vorheizer in den Reaktionsofen (Abb. 40). Gleichzeitig wird der zur Hydrierung benötigte Wasserstoff mittels Kompressoren zugeführt. In hohen röhrenförmigen Reaktionsofen von 1,5 m Durchmesser werden die eingebrachten organischen Verbindungen bei etwa 500 °C unter gleichzeitiger Wasserstoffanlagerung gespalten. In der Sumpfphase entstehen Schweröl, Mittelöl, Benzin und geringe Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

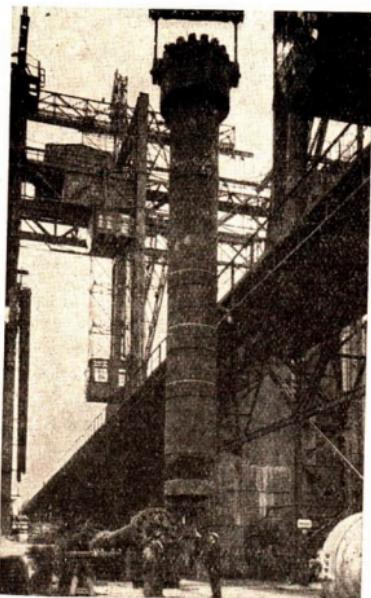


Abb. 40 Im Sumpfphasekontaktofen werden die Ausgangsstoffe der Hochdruckhydrierung bei etwa 500°C und unter 200 at Druck umgesetzt (VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“)

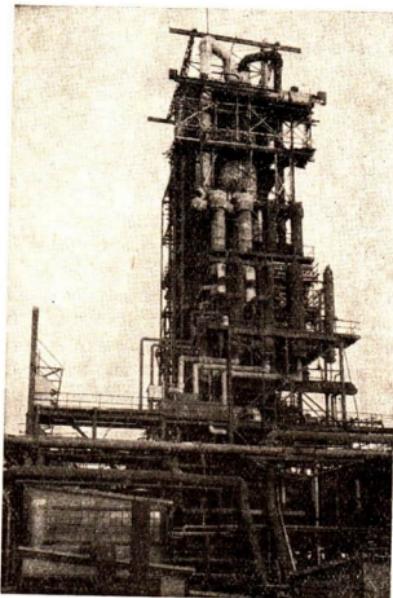
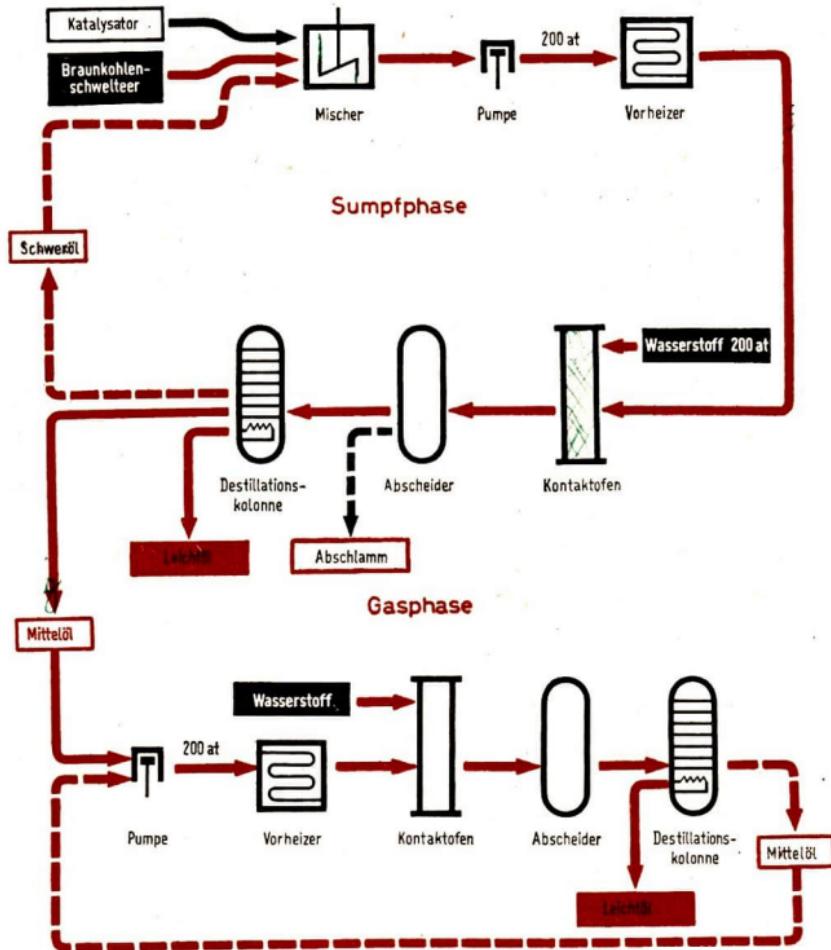


Abb. 41 In Destillationskolonnen trennt man die Produkte der Hochdruckhydrierung (VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“)

In dem nachfolgenden Abscheider wird das Sumpfphasengemisch getrennt. Die unbrauchbar gewordenen Kontaktstoffe werden, mit Schweröl vermischt, als Abschlamm abgezogen. Die Dämpfe der Hydrierung werden durch Kondensation in flüssige und gasförmige Anteile getrennt. Durch fraktionierte Destillation zerlegt man die flüssigen Stoffe in Benzin, Mittelöl und Schweröl (Abb. 41). Das hier anfallende Schweröl wird zusammen mit dem aus Abschlamm zurückgewonnenen Öl in den Prozeß zurückgeführt. Das Mittelöl wird durch Erhitzen verdampft und mit weiterem Wasserstoff bei denselben Druck- und Temperaturbedingungen wie in der Sumpfphase in den Öfen der Gasphase in Benzin umgewandelt. Diese Öfen enthalten einen auf Siebböden ruhenden Kontaktstoff, der gegenüber Schwefel unempfindlich ist. Das Reaktionsprodukt wird anschließend durch Kühlung kondensiert und fraktioniert destilliert. Die hier anfallenden kleinen Mengen Mittelöl werden wieder in die Gasphase zurückgeführt. In Abbildung 42 ist die Hochdruckhydrierung schematisch dargestellt. Als Nebenprodukte fallen in beiden Phasen gasförmige Alkane (Methan, Äthan, Propan, Butan) an. Diese Gase werden zum großen Teil als „Ferngas“ den Verbrauchern zugeführt. Ein weiterer Teil wird in Druckflaschen abgefüllt (Treibgas, Flüssiggas, Leuna-

Abb. 42
Hochdruckhydrierung



propan) oder als Ausgangsstoff für die chemische Industrie, zum Beispiel zur Herstellung von Wasserstoff und Äthin, verwendet.

Je nach Bedarf kann man die Bedingungen der Hochdruckhydrierung ändern und verschiedene Kraftstoffe oder Düsentreibstoff erzeugen. Manchmal wird den Hydrieranlagen auch Mittelöl entnommen, das als Diesalkraftstoff oder Heizöl verwendet wird. Alle durch die Hochdruckhydrierung hergestellten Kraftstoffe und Heizöle sind den direkt aus Erdöl gewonnenen Produkten gleichwertig.

- Die Hochdruckhydrierung wird bei etwa 500 °C unter einem Druck von mindestens 200 at durchgeführt. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen, der Sumpfphase und der Gasphase. Neben Benzin und Diesalkraftstoff fallen auch gasförmige Kohlenwasserstoffe an.
- Nennen Sie die Formeln der bei der Hochdruckhydrierung anfallenden gasförmigen Alkane und geben Sie die Verwendung dieser Verbindungen an!

Kraftstoffe

Als Kraftstoffe bezeichnet man alle brennbaren Stoffe, die zum Betrieb von Verbrennungsmotoren dienen. Sie gelangen mit Luft in den Zylinder des Motors. Das Gemisch wird im Zylinder gezündet und verbrannt. Die entstehenden Verbrennungsgase treiben den Kolben des Zylinders. Von der in den Kraftstoffen gespeicherten chemischen Energie kann im Verbrennungsmotor nur ein Teil in mechanische Arbeit umgesetzt werden. Bei einem Dieselmotor entfallen zum Beispiel 34% der Energie des Kraftstoffs auf Nutzarbeit, 21% auf Kühlwasser-Wärmeverlust, 35% auf Abgas-Wärmeverlust und 10% auf Verluste durch Reibung, Strahlung usw. Gegenüber Dampfkraftmaschinen ist jedoch der Anteil an Nutzarbeit verhältnismäßig günstig, so daß Verbrennungsmotoren zu den wirtschaftlichsten Kraftmaschinen rechnen.

Durch die ständig steigende Anwendung von Verbrennungsmotoren, besonders im Verkehrswesen, hat in den letzten Jahrzehnten die Erzeugung von Kraftstoffen ganz besondere Bedeutung erlangt. Mehr als 100 Millionen Personenkraftwagen, Lastkraftwagen und Omnibusse gibt es auf der Erde. Dazu kommt noch die große Anzahl von Mopeds, Motorrollern, Motorrädern, Traktoren, Flugzeugen, Motorschiffen, Dieselschienenfahrzeugen, Maschinen mit Verbrennungsmotor und stationären Anlagen. Die Verbrennungsmotoren werden unterschieden in Ottomotoren und Dieselmotoren. Für die Verbrennungsmotoren werden vor allem flüssige Kraftstoffe, wie Vergaserkraftstoff (Benzin), Diesalkraftstoff (Dieselöl) und gelegentlich als Beimengungen Alkohole und Benzol, verwendet. Aber auch gasförmige Kraftstoffe (z. B. Treibgas) haben Bedeutung. Ottomotoren lassen sich ohne große Veränderungen auf Treibgasantrieb umbauen. Sie können dann aber auch noch mit flüssigen Kraftstoffen betrieben werden.

Vergaserkraftstoff (Benzin) ist eine klare, wasserhelle, leicht brennbare, sehr feuergefährliche Flüssigkeit. Er ist aus Alkanen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenen und ringförmigen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt. Sein Siedebereich liegt zwischen 50 und 200 °C.

Wichtig für die Güte eines Vergaserkraftstoffes ist außer seinem Heizwert die **Klopffestigkeit**. Die Zündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches beim Ottomotor muß zum

richtigen Zeitpunkt erfolgen, damit sich die Verbrennung von der Zündkerze aus gleichmäßig über den ganzen Zylinderraum ausbreitet (Abb. 43a). Bei Kraftstoffen mit geringer Klopffestigkeit entzünden sich durch Druck- und Temperaturerhöhung einige Bestandteile vorzeitig und explosionsartig (Abb. 43b). Dabei entsteht ein Stoß, der den Motor stark beansprucht. Man sagt, der Motor „klopft“. Klopferscheinungen erkennen man am Motorengeräusch. Sie reichen vom leisen Klingeln bis zum harten Stampfen. Wertmaßstab für die Klopffestigkeit eines Kraftstoffes ist seine **Oktanzahl**. Sie wird durch einen Prüfmotor ermittelt und ergibt sich durch Vergleich mit der Klopffestigkeit eines Isooctan-Heptan-Gemisches. Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan)

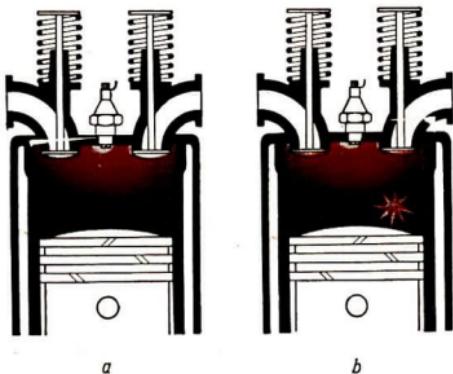
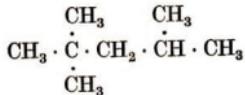


Abb. 43 Normale (a) und klopfende (b) Verbrennung des Kraftstoffs im Zylinder des Ottomotors

ist ein sehr klopffester Stoff, dessen Klopffestigkeit mit der Zahl 100 bezeichnet wurde. Ein Kraftstoff mit der Oktanzahl 60 weist zum Beispiel dieselbe Klopffestigkeit auf wie ein Gemisch von 60% Isooctan und 40% Heptan.

Die Klopffestigkeit eines Kraftstoffes hängt von seiner Zusammensetzung ab. Die Alkane mit unverzweigter Kette klopfen am stärksten. Mit zunehmender Kettenlänge steigt auch ihre Klopfnneigung. Alkane mit verzweigten Ketten und Alkene klopfen dagegen weniger. Alkohole und Benzol verbrennen fast kloppfrei. Die Klopffestigkeit der Kraftstoffe wird durch Zugabe von Alkoholen und anderen Stoffen wesentlich erhöht. Als das beste **Antiklopfmittel** hat sich eine organische Metallverbindung, das **Bleitetraäthyl** $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ erwiesen. Bleitetraäthyl ist außerordentlich giftig. Es kann sowohl beim Einatmen als auch durch die Haut vom menschlichen Körper aufgenommen werden.

► **Vergaserkraftstoffe neigen je nach ihrer Zusammensetzung zum „Klopfen“. Durch Zusatz von Antiklopfmitteln kann die Klopffestigkeit erhöht werden.**

In unserer Republik werden an den Tankstellen des VEB Minol (Abb. 44) zwei Vergaserkraftstoffe angeboten:

VK normal mit der Oktanzahl 72 und

VK extra mit der Oktanzahl 78.

VK normal ist durch Farbstoffzusatz rot gefärbt. Er wird in großen Mengen in Leuna, Zeitz, Böhmen und Schwarzeide hergestellt. VK extra wird in Leuna hergestellt. Er ist gelb gefärbt. Die hohe Klopffestigkeit beider Vergaserkraftstoffe wird meist durch Zusatz geringer Mengen Bleitetraäthyl erreicht, wobei VK extra höher „verbleit“ ist als VK normal. Wegen der Giftigkeit



Abb. 44 Tankstelle
des VEB Minol

dürfen verbleite Benzine nicht zum Reinigen der Hände oder Kleidung, zum Abwaschen öiger Maschinenteile, für Lötlampen, Feuerzeuge usw. verwendet werden.

► **Vorsicht beim Umgang mit verbleiten Benzinen! Sie enthalten das stark giftige Antiklopfmittel Bleitetraäthyl $Pb(C_2H_5)_4$.**

Dieselkraftstoff (Dieselöl) ist eine helle, brennbare Flüssigkeit. Er ist schwer entflammbar und daher weniger feuergefährlich. Dieselkraftstoff ist vor allem aus Kohlenwasserstoffen des Siedebereichs 190 bis 345°C zusammengesetzt.

Für die Güte eines Dieselkraftstoffes ist seine **Zündwilligkeit** von Bedeutung. Darunter versteht man die Zeit, die zwischen dem Einspritzen in den Zylinder und der Entzündung liegt. Bei den Kraftstoffen mit großer Zündwilligkeit ist diese Zeit sehr kurz. Als Maßstab für die Zündwilligkeit dient die **Zetanzahl**, die entsprechend der Oktanzahl bei Vergaserkraftstoffen durch Vergleich bestimmt wird. Ein Dieselkraftstoff, der ebenso schnell zündet wie reines Zetan (Hexadekan $C_{16}H_{34}$) hat die Zetanzahl 100. Die Zetanzahl der in der Deutschen Demokratischen Republik verwendeten Dieselkraftstoffe liegt zwischen 40 und 55.

Treibgase sind gasförmige Kraftstoffe für Ottomotoren. Überwiegend verwendet man Flüssiggase. Das in unserer Republik verwendete Treibgas besteht zu 55 bis 75% aus Butan. Den Rest bilden Propan, Äthan, Pentan und (in geringen Mengen) andere Bestandteile. Treibgas hat den Vorteil sehr hoher Klopffestigkeit.

Die Kohlenveredlungsindustrie unserer Republik

Unsere Republik verfügt über ausgedehnte Braunkohlenlagerstätten. Die Braunkohle ist daher unsere wichtigste Energiequelle und auch unser wichtigster Rohstoff für die chemische Industrie. Durch die planmäßige Entwicklung der Volkswirtschaft auf der

Grundlage der Volkswirtschaftspläne konnte seit dem Bestehen unserer Republik die Förderung von Rohbraunkohle in gewaltigem Ausmaß gesteigert werden. Während im Jahre 1936 auf dem Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik 101 Millionen Tonnen Braunkohle gefördert wurden, betrug die Förderung 1962 mit rund 247 Millionen Tonnen bereits mehr als das Doppelte (Abb. 45). Unsere Republik steht in der Braunkohlenförderung an erster Stelle in der Welt. Heute entfallen rund 35% der Weltförderung auf die Deutsche Demokratische Republik.

Abb. 45
Braunkohlen-
förderung der
Deutschen
Demokratischen
Republik

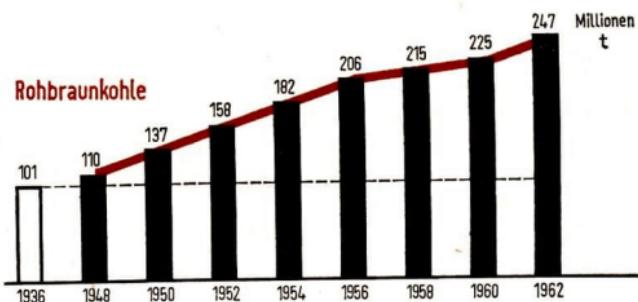
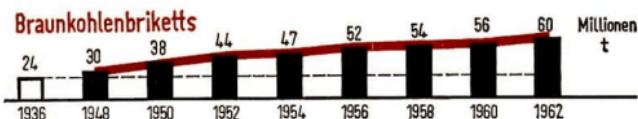


Abb. 46
Braunkohlen-
briketterzeugung
der Deutschen
Demokratischen
Republik



Gleichzeitig mit dem Anstieg der Rohbraunkohlenförderung erhöhte sich auch die Braunkohlenbriketterzeugung (Abb. 46).

● Nennen Sie die Braunkohlenlagerstätten unserer Republik!

Die Hauptmenge der geförderten Braunkohlen wird als Heizstoff verwendet. Einen großen Teil nutzt man in den Kraftwerken unserer Republik zur Elektroenergieerzeugung aus. Dazu wird vor allem die Kohle verwendet, die wegen ihres hohen Aschegehaltes für die Veredlung durch chemische Verfahren nicht in Frage kommt. In der Deutschen Demokratischen Republik wurde in den vergangenen Jahren eine große Anzahl neuer Kohlekraftwerke gebaut. Unsere bedeutendsten Großkraftwerke liegen in Niederstedt, Harbke, Zschornewitz, Lauta, Hirschfelde, Vockerode, Vetschau, Lübbenaу, Trattendorf, Berzdorf, Großkayna und im Kombinat „Schwarze Pumpe“. Darüber hinaus befinden sich in den meisten Werken der Kohlenveredlungsindustrie größere Kraftwerke. Während im Jahre 1950 in unserer Republik 19466 Millionen kWh erzeugt wurden, betrug die Energieerzeugung 1962 schon 45 063 Millionen kWh. Die Steigerung der Elektroenergieerzeugung ist eine wichtige Voraussetzung für die weitere Entwicklung unserer Volkswirtschaft.

● Erläutern Sie am Beispiel bestimmter chemisch-technischer Verfahren deren Abhängigkeit von der Elektroenergieerzeugung!

Von besonderer Bedeutung für die gesamte Industrie, für das Verkehrswesen und für den Export unserer Republik ist die Veredlung der Braunkohle durch chemisch-

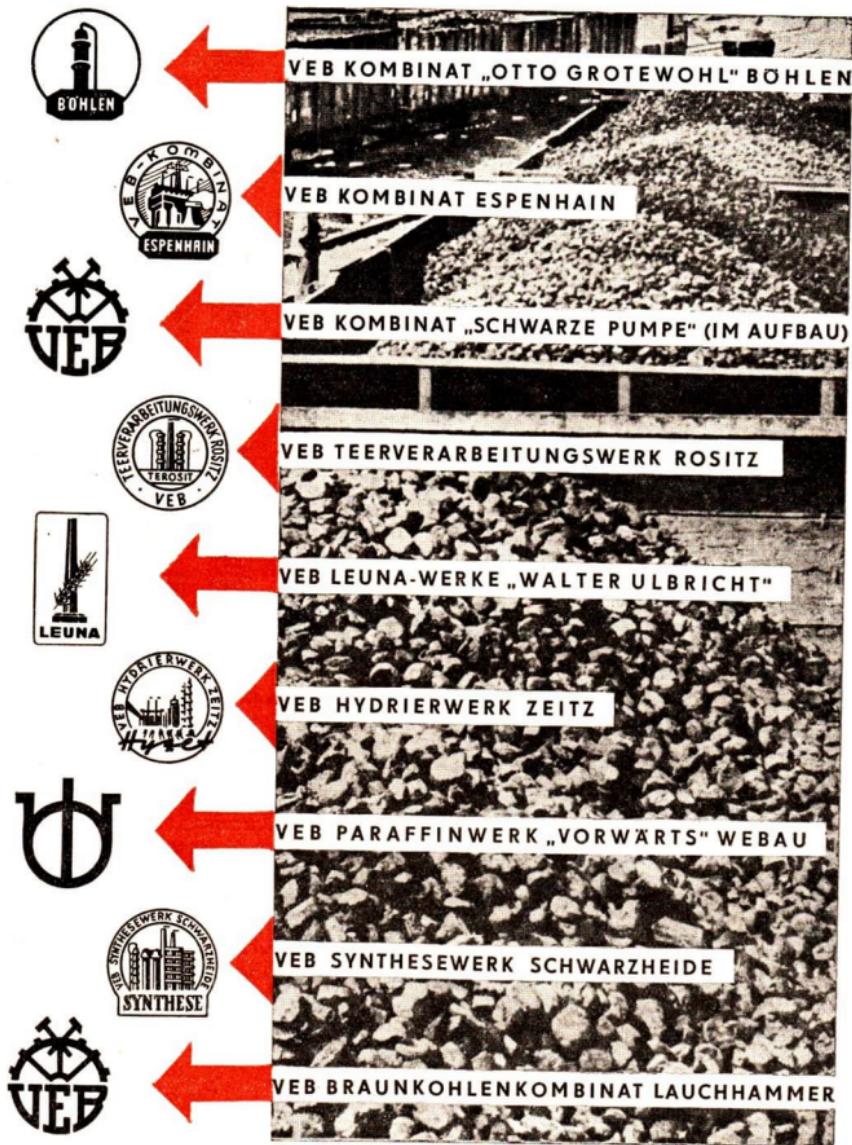


Abb. 47 Wichtige Kohlenveredlungswerke unserer Republik

technische Verfahren, bei denen Koks, Heizgas, Kraftstoffe, Schmierstoffe, Heizöl, Paraffin, Teerpech und eine große Anzahl von wichtigen Grundchemikalien gewonnen werden. Aus diesem Grunde hat sich in den Braunkohlengebieten, besonders im Gebiet Halle-Leipzig, eine ausgedehnte Kohlenveredlungsindustrie entwickelt. In der Abbildung am Anfang des Buches ist die vielseitige Verwendung der Braunkohle veranschaulicht. Die Braunkohlenveredlungswerke nehmen einen bedeutenden Platz in der chemischen Industrie unserer Republik ein. Mit Unterstützung der Sowjetunion gelang es unseren Arbeitern, Technikern, Ingenieuren und Chemikern in sehr kurzer Zeit, die im zweiten Weltkrieg größtenteils schwer zerstörten Werke wieder aufzubauen und in Betrieb zu nehmen. Im Rahmen unserer Volkswirtschaftspläne wurden die Anlagen noch wesentlich erweitert und modernisiert und weitere Werke völlig neu aufgebaut.

Im Jahre 1951 wurde mit dem Bau der ersten Braunkohlengroßkokerei der Welt in Lauchhammer begonnen. Der VEB Braunkohlekombinat Lauchhammer, der heute über 24 Ofeneinheiten zur Erzeugung von BHT-Koks nach dem Verfahren von BILKENROTH-RAMMLER verfügt, ist der wichtigste Kokslieferant für die Roheisenherstellung im Niederschachtofen und für die Karbidindustrie.

1956 wurde mit dem Bau eines gewaltigen Braunkohlenveredlungswerkes, des Kombinats „Schwarze Pumpe“ bei Hoyerswerda, begonnen. Der Aufbau dieses Kombinats ist ein Schwerpunkt der industriellen Entwicklung unserer Republik. Es wird Brikettfabriken, Braunkohlenkokereien, Druckvergasungsanlagen und Kraftwerke erhalten. Bereits 1959 wurden die ersten Teilanlagen in Betrieb genommen. Ein weiteres bedeutendes Braunkohlenveredlungswerk ist der VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhmen. Die wichtigsten Anlagen dieses Werkes sind eine Spülgasschwelanlage, eine Hydrieranlage und eine Druckvergasungsanlage. Im VEB Kombinat Espenhain wird Braunkohle nach dem Spülgasverfahren verschwelt. Im VEB Hydrierwerk Zeitz wird Braunkohlenschwelteer hydriert. Der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ verfügt über Vergasungsanlagen und eine bedeutende Hydrieranlage.

Von großer Bedeutung für unsere Wirtschaft ist auch die FISCHER-TROPSCH-Syntheseanlage im VEB Synthesewerk Schwarzeide.

Weitere wichtige Veredlungswerke sind der VEB Teerverarbeitungswerk Rositz, der VEB Paraffinwerk „Vorwärts“ Webau und der VEB Teerdestillation und chemische Fabrik Erkner.

In Abbildung 47 sind die wichtigsten Kohlenveredlungswerke unserer Republik zusammengestellt. Unsere Kohlenveredlungsindustrie wird in den nächsten Jahren ihre Produktion noch erheblich erhöhen und somit beitragen, die Versorgung der Industrie und der Bevölkerung mit wichtigen Produkten weiter zu verbessern.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

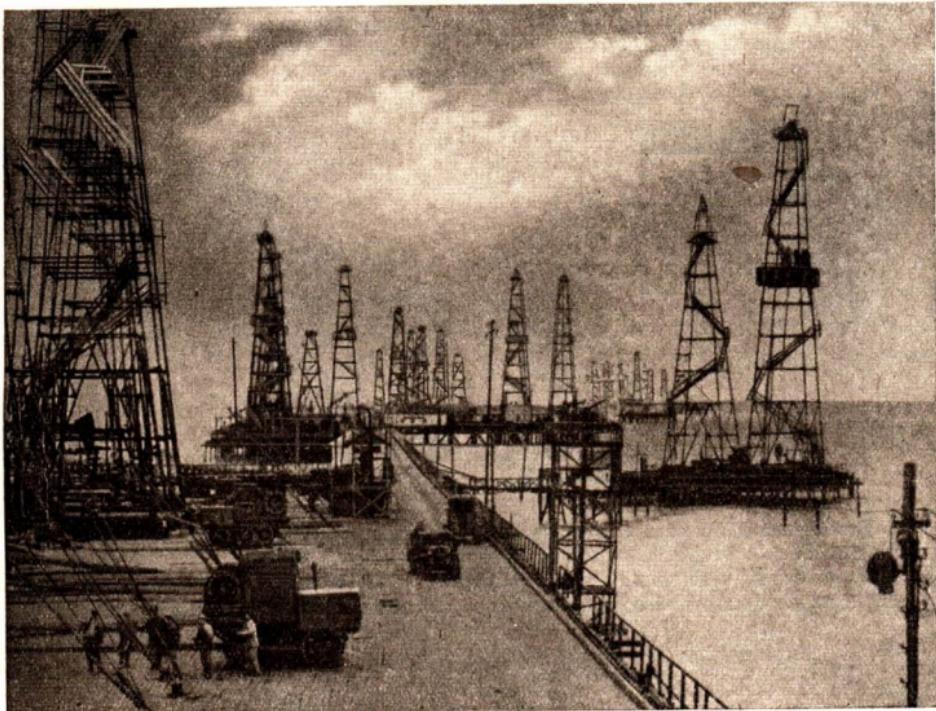
1. Welche Nachteile treten bei der Verbrennung stückiger Kohlen auf?
2. Was verstehen Sie unter „Veredlung der Kohlen“?
3. Geben Sie einen Überblick über die Verfahren der Kohlenveredlung!
4. Welche Bedeutung hat die Kohlenveredlung?
5. Erläutern Sie die Verkokung der Steinkohlen in Kokerei und Gaswerk!

6. Welche Bedeutung hat die Verkokung von Braunkohlen, wie sie in Lauchhammer durchgeführt wird?
7. Vergleichen Sie Vergasung und Verkokung von Kohle!
8. Sprechen Sie über die volkswirtschaftliche Bedeutung der Kohle!
9. Erläutern Sie Durchführung und Bedeutung der Druckvergasung von Braunkohle!
10. Erläutern Sie die Schwelung der Braunkohle nach dem Spülgas-Verfahren!
11. Welche Produkte liefert die Schwelung der Braunkohle?
12. Vergleichen Sie die Hochtemperatur-Verkokung (Kokerei) mit der Schwelung in bezug auf Ausgangsstoffe, Temperaturen und Endprodukte!
13. Welche Ausgangsstoffe werden für die Hochdruckhydrierung verwendet?
14. Erläutern Sie die Durchführung der Hochdruckhydrierung!
15. Zu welchen Zwecken wird die Entschwefelung von Industriegasen durchgeführt?
16. Erläutern Sie die Synthese nach FISCHER-TROPSCH, beginnend mit dem Vergasungsprozeß!
17. Vergleichen Sie die Synthese nach FISCHER-TROPSCH mit der Synthese nach FISCHER-PICHLER!
18. Fertigen Sie über die verschiedenen Verfahren der Kohlenveredlung eine Übersichtstabelle an, die folgende Spalten enthält: Verfahren; Ausgangsstoffe, Hauptprodukte, Nebenprodukte, Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysator)!
19. Was versteht man unter einem Kraftstoff?
20. Nennen Sie die wichtigsten Kraftstoffe und ihre Zusammensetzung!
21. Was versteht man unter der Klopffestigkeit der Vergaserkraftstoffe?
22. Was versteht man unter „verbleiten“ Benzinen?
23. Nennen Sie einige Kohlenveredlungswerke unserer Republik, und geben Sie Produkte dieser Werke an!

5. KAPITEL

Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Erdöl und Erdgas

Erdöl ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Erzeugung technischer Kohlenwasserstoffe. Zum Beispiel werden Kraftstoffe, Heizöle, Schmierstoffe, Lösungsmittel, Asphalt usw. daraus hergestellt. Auf Produkten aus Erdöl baut sich ferner ein ganzer Zweig der chemischen Industrie, die Petrolchemie, auf. In den nächsten Jahren wird die Versorgung unserer chemischen Industrie mit Erdöl durch den Bau einer gewaltigen Erdölleitung aus der Sowjetunion in die Deutsche Demokratische Republik wesentlich verbessert werden. In der Sowjetunion steigt die Erdölförderung durch Erschließung zahlreicher neuer Vorkommen ständig an. Sogar vom Grunde des Kaspischen Meeres erheben sich Bohrtürme. Durch die Entwicklung der Petrolchemie wird sich unsere Produktion von Plasten, synthetischem Kautschuk, Chemiefasern und anderen Erzeugnissen beträchtlich erhöhen.

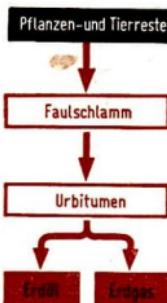


Erdöl

1. Zusammensetzung. Erdöl ist eine charakteristisch riechende hellbraune bis schwarzbraune Masse, die je nach Zusammensetzung dünnflüssig bis zähflüssig ist. Meist sind Alkane die Hauptbestandteile, daneben treten in bestimmten Erdölen große Mengen ringförmiger gesättigter Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , sogenannte Naphthenen, auf. In geringen Mengen sind im Erdöl auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie organische Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen enthalten. Da die Anzahl der im Erdöl vorhandenen Verbindungen sehr groß ist und die Mischungsverhältnisse außerordentlich verschieden sind, gleicht kaum ein Rohöl dem anderen. Selbst am gleichen Fundort kann die Zusammensetzung stark schwanken.

► Erdöl besteht hauptsächlich aus einem Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe.

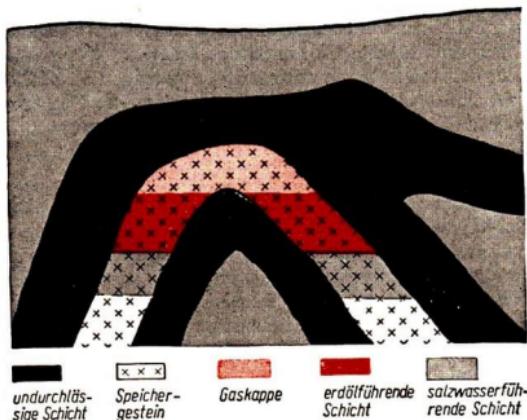
2. Entstehung. Nach den Forschungen der deutschen Geologen KARL ENGLER und HANS VON HÖFER ist das Erdöl aus Faulschlamm oder anderen organischen Stoffen entstanden. Die chemischen Vorgänge der Erdölbildung sind noch nicht restlos geklärt. Die Ausgangsstoffe waren vor allem Fette, Öle, Eiweiße und andere Stoffe aus tierischen und pflanzlichen Organismen. Durch Anhäufung abgestorbener Kleinlebewesen am Grunde stehender Gewässer (Stillwasserbuchten, Lagunen usw.) bildete sich in der erdgeschichtlichen Vergangenheit Faulschlamm, der durch Bakterien sowie unter dem Einfluß hoher Temperaturen und Drücke in Kohlenwasserstoffe und andere Verbindungen umgewandelt wurde. Man faßt die auf diese Weise entstandenen Verbindungen unter der Bezeichnung Bitumen zusammen. Wir können für die Erdölbildung folgende Stufen annehmen:



► Erdöl ist aus Pflanzen- und Tierresten durch Einwirkung von Bakterien, hohen Temperaturen und hohen Drücken entstanden.

3. Vorkommen. Erdöl kommt in der Natur in riesigen Lagerstätten vor. Es tritt jedoch nicht in Adern oder großen, unterirdischen Hohlräumen auf, sondern ist von porösen Gesteinsschichten schwammartig aufgesaugt. Die ölführenden Speichergesteine liegen zwischen undurchlässigen Ablagerungen, zum Beispiel zwischen tonigen Schich-

Abb. 48 Erdöllagerstätte
in einer Antiklinale



ten. Die Fundstätten des Erdöls sind nicht die Orte der Erdölentstehung. Durch hohe Drücke wurde das Erdöl aus den primären Lagerstätten herausgepreßt und sammelte oder staute sich in „Erdölfallen“. Am häufigsten findet man das Erdöl in Sätteln, auch Antiklinalen genannt, die durch Faltung der Erdkruste entstanden sind. In der porösen Schicht trennten sich Gas, Erdöl und Begleitwasser auf Grund ihrer unterschiedlichen Dichten (Abb. 48). In den höchsten Teilen sammelte sich das Gas und bildete Gaskappen. In der Mitte lagert das Erdöl und darunter das Salzwasser. In den Lagerstätten herrschen meist hohe Drücke.

Die wichtigsten Erdölvorkommen auf der Erde umfassen zwei ausgedehnte Gebiete: das eine, das die weitaus größten Lagerstätten umfaßt, liegt auf der östlichen Halbkugel und erstreckt sich vom Persischen Golf mit seinen südlichen Randstaaten über das Kaspische Meer bis in das westliche Vorland des Ural. Das andere liegt auf der westlichen Halbkugel und zieht sich von den USA über den Golf von Mexiko, der das Zentrum bildet, ein mächtiges Stück in die südamerikanischen Festlandsmassen hinein. Die bedeutendsten Lagerstätten liegen in der Sowjetunion, in den USA, Venezuela, Saudi-Arabien, Kuweit, Irak, Iran, Kanada, Mexiko, in der Rumänischen Volksrepublik und in Indonesien. In der letzten Zeit wurden auch in der Volksrepublik China und in Algerien ausgedehnte Erdölvorkommen entdeckt. In unserer Republik wurde früher Erdöl nur aus einem kleinen Vorkommen am Fallstein bei Osterwieck gefördert. Diese Lagerstätte ist bereits Anfang der 30er Jahre in der Zechstein-Formation entdeckt worden. Das Auffinden dieses Vorkommens erregte damals erhebliches Aufsehen, da die deutschen Geologen in so alten Schichten kein Erdöl vermuteten. Die Erdölkonzerne der USA waren stark daran interessiert, ihre Vormachtstellung zu behaupten, und verbreiteten daher wissenschaftlich getarnte Theorien, nach denen in Europa ein Auftreten von Erdöl in älteren geologischen Formationen nicht möglich sei. Durch diese irreführende Theorie wurde die Entwicklung der deutschen Erdöl- und Erdgasförderung jahrzehntelang gehemmt. In Erkenntnis dieser Tatsache hat die Staatliche Geologische Kommission in den vergangenen Jahren systematisch geologische Untersuchungen auf dem Gebiet unserer Republik durchgeführt. Die Untersuchungen haben ergeben, daß man in Thüringen, Mecklenburg und Brandenburg durchaus mit lohnenden Erdöl- oder Erdgasvorkommen rechnen

kann. Bohrungen nach Erdöl im Raum von Stralsund und in anderen Gebieten wurden bereits fündig. Die genannten Gebiete werden weiter erforscht, so daß im Verlauf der nächsten Jahre in unserer Republik eigenes Erdöl in nennenswerten Mengen gefördert werden kann. Im Jahre 1957 wurde der Spezialbetrieb VEB Erdöl und Erdgas gegründet, der die Aufgabe hat, die Erschließung und Ausnutzung der Vorkommen durchzuführen.

4. Erkundung. Bevor in einem Gebiet mit Bohrungen begonnen wird, erkunden Geophysiker, Geologen und Bohrfachleute in gemeinsamer Arbeit den strukturellen und gesteinsmäßigen Aufbau der Schichten, in denen Erdöl vermutet wird. Hierzu benutzt man verschiedene geophysikalische Meßmethoden, für die äußerst empfindliche Apparate entwickelt wurden. Bei diesen Erkundungen spielen die **seismischen¹ Verfahren** die Hauptrolle. Man erzeugt hierbei durch Explosionen Erschütterungswellen, die sich in den verschiedenen Erdschichten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fortpflanzen und – da bestimmte Gesteine die Wellen reflektieren – auf Grund der Schichtenstruktur unterschiedlich reflektiert werden (Abb. 49). Diese Wellen werden durch Apparate aufgezeichnet.

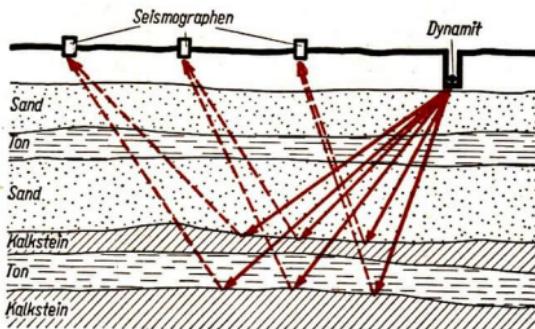


Abb. 49 Seismische Messungen

Ein anderes Verfahren der Erkundung arbeitet mit Hilfe der **Schweremessung**. Es beruht auf der Tatsache, daß sich die Dichten der verschiedenen Gesteinsschichten unterscheiden und daß dadurch Unterschiede in der Gravitation hervorgerufen werden. Mit Hilfe von physikalischen Geräten, zum Beispiel mit einer sehr empfindlichen Federwaage, wird an verschiedenen Punkten die unterschiedliche Schwerkraft bestimmt.

Die Auswertungen der seismischen Aufzeichnungen und anderer geophysikalischer Meßergebnisse ermöglicht nur Schlüsse über Bau, Tiefe und Neigung bestimmter Erdschichten. Der direkte Nachweis von Erdöllagerstätten ist mit den genannten Methoden nicht zu erbringen. Er kann anschließend nur durch Probebohrungen geführt werden. Durch die Anwendung geophysikalischer Methoden lassen sich aber die Ansatzpunkte für Probebohrungen recht gut bestimmen, so daß häufige Fehlbohrungen vermieden werden können.

¹ seismos (griech.) = Erdbeben.

Abb. 50 Bohrtürme sind die Kennzeichen eines Erdölfeldes. Sie tragen die Bohrausrüstungen (Aserbaidschanische SSR)

5. Erbohrung und Förderung. Ist in einem Gebiet die mögliche Lage von Erdöl ermittelt worden, dann wird mit den Bohrungen begonnen. 20 bis 45 m hohe **Bohrtürme** (Abb. 50) tragen die Bohrausrüstungen. Um 1900 wurde in den USA das **Drehbohrverfahren** entwickelt. Bei diesem Verfahren arbeiten sich rotierende Stahlrohre mit einer Bohrvorrichtung am unteren Ende in den Boden ein. Der anfallende Bohrschutt wird durch Druckwasser aus den Stahlrohren herausgespült.

Einen bedeutenden Fortschritt stellt das in der Sowjetunion entwickelte **Turbinenbohrverfahren** dar. Bei diesem treibt eine Wasserturbine, die sich am unteren Ende des feststehenden Rohrgestänges befindet, den Bohrer an. Das Druckwasser wird der Turbine durch das Rohrgestänge zugeführt und strömt nach Verlassen der Antriebsvorrichtung außerhalb der Rohre nach oben. Dadurch wird gleichzeitig der Bohrschutt entfernt. Früher wurden wegen der hohen Kosten selten Bohrungen über 1500 m Tiefe ausgeführt. Durch die Modernisierung des Tiefbohrwesens ist es heute möglich, Tiefen bis zu 7000 m zu erreichen.

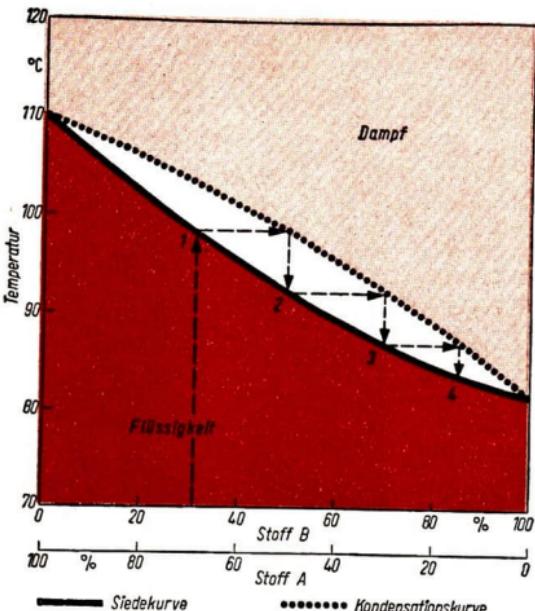
Ist ein Erdöllager angebohrt, so genügt oft der herrschende Lagerstättendruck, um das Öl ausfließen zu lassen. Zuweilen steht das Lager unter einem hohen Gasdruck, der mehrere hundert Atmosphären betragen kann. In diesen Fällen wird das Öl beim Anbohren des Lagers in einem mächtigen Strahl herausgedrückt. Wenn der innere Druck fehlt, muß das Öl durch Pumpen gefördert werden.

► Die Gewinnung des Erdöls erfolgt durch Anbohren der Lager. Man wendet zu diesem Zweck das Drehbohr- und das Turbinenbohrverfahren an.

6. Aufarbeitung durch Destillation. Das geförderte Erdöl ist häufig durch Sand und Salzwasser verunreinigt. Diese Verunreinigungen würden den Verarbeitungsprozeß stören und müssen daher abgetrennt werden. Das geschieht meist durch Absetzen auf Grund der unterschiedlichen Dichte von Öl und Verunreinigungen. Die im Erdöl gelösten gasförmigen Alkane (Methan, Äthan, Propan, Butan) sind leichtflüchtig. Sie werden zur Vermeidung von Gasverlusten meist unmittelbar auf dem Bohrfeld abgetrennt. Man verwendet diese Gase entweder zur Energieversorgung für den Bohrbetrieb oder als Ausgangsstoffe für die chemische Industrie. Die einzelnen Bestandteile des so vorgereinigten Rohöls unterscheiden sich physikalisch vor allem durch ihre



Abb. 51 Siedediagramm



Siedetemperaturen. Man zerlegt daher das Erdöl durch **Destillation in Fraktionen** bestimmter Siedebereiche.

Zum Verständnis der Destillation in einer Fraktionierkolonne soll die Trennung eines Gemisches aus zwei Stoffen, dessen Anteile verschiedene Siedetemperaturen aufweisen, erläutert werden. Wir betrachten ein Gemisch aus einem Stoff A und einem (leichtersiedenden) Stoff B. Innerhalb des Siedebereiches beider Stoffe stellt sich für jede Temperatur ein Gleichgewicht zwischen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der Zusammensetzung des gebildeten Dampfes ein. Der Dampf enthält in jedem Falle mehr von dem leichtersiedenden Stoff B als die siedende Flüssigkeit. Trägt man die Werte für die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes und ihre Beziehung zur Temperatur (bei gleichbleibendem Druck) in ein Koordinatensystem ein, so erhält man ein **Siedediagramm** (Abb. 51). Die untere Kurve (Siedekurve) gibt die Flüssigkeitszusammensetzung, die obere (Kondensationskurve) die Dampfzusammensetzung an. Als Beispiel nehmen wir an, daß das Ausgangsgemisch etwa 70% Stoff A und 30% Stoff B enthält. Das Gemisch wird zunächst zum Sieden erhitzt (Destillation 1). Kondensiert man den entstehenden Dampf, so entsteht eine Flüssigkeit mit mehr leichtsiedendem Stoff als im Ausgangsgemisch. Bringt man das gewonnene Kondensat wieder zum Sieden (Destillation 2), so erhält man wiederum einen Dampf (und anschließend ein Kondensat) mit einem noch höheren Anteil an leichtsiedendem Stoff. Jede weitere Destillation (3 und 4) bringt demnach eine weitere Anreicherung des leichtsiedenden Anteiles im Stoffgemisch, so daß nach zahlreichen Wiederholungen der Destillation eine fast vollständige Trennung

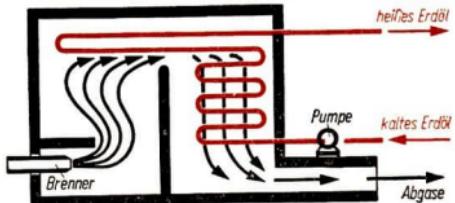


Abb. 52 Röhrenofen

erfolgt ist. Die einzelnen Destillationen und Kondensationen sind in der Abbildung 51 als gestrichelte Linie erkennbar.

- Ermitteln Sie aus dem Siedediagramm die ungefähren Prozentanteile der Stoffe A und B bei den Destillationen 2, 3 und 4!

In einer Fraktionierkolonne entspricht nun jeder Zwischenboden einer Destillation, da das von oben nach unten laufende Kondensat vom entgegenströmenden Dampf erhitzt wird.

Zur technischen Aufarbeitung von Erdöl im Sinne des beschriebenen Verfahrens wird gegenwärtig meist die Röhrendestillation angewandt. Das Erdöl durchfließt in einem **Röhrenofen** ein System von Stahlrohren, die durch Flammen-gase stark erhitzt werden (Abb. 52). Das erhitzte und zum Teil verdampfte Erdöl wird in einen Fraktionierturm geleitet.

Die **Fraktionierkolonne**¹ (Abb. 53) ist ein senkrechtstehendes zylindrisches Rohr, dessen Inneres durch zahlreiche waagerechte Böden, meist **Glockenböden**, unterteilt ist. Die aufsteigenden verdampften Anteile des Erdöls durchströmen den nach unten fließenden Rückfluß, der durch Kondensation der Dämpfe entsteht (Abb. 54). Bei jeder Berührung von Dampf mit dem Rückfluß werden aus diesem die leicht-siedenden Anteile verdampft, während aus dem sich dabei abkühlenden Dampf die schwer-siedenden Bestandteile durch Verflüssigung (Kondensation) abgetrennt werden. Jeder Zwischenboden enthält eine bestimmte Fraktion. Die leichter flüchtigen Anteile (niedrige Siedetemperatur) sammeln sich am oberen und die schwerflüchtigen (hohe

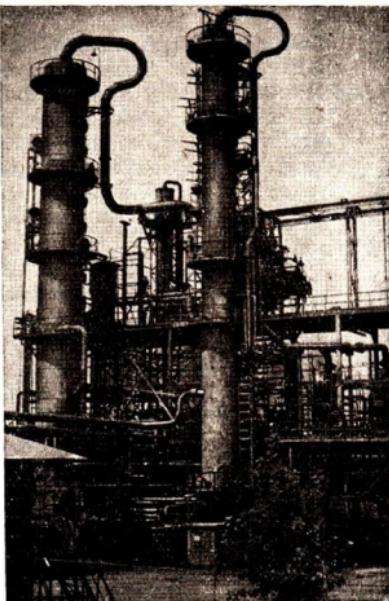


Abb. 53 Im Fraktionierturm wird das Erdöl durch Destillation in Fraktionen bestimmter Siedebereiche zerlegt (VEB Mineralölwerk Lützkendorf)

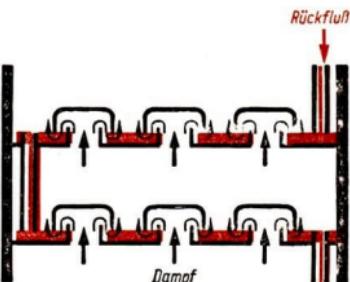


Abb. 54 Glockenböden eines Fraktionierungsturms

¹ fractum (lat.) = unterbrochen.

Siedetemperatur) am unteren Ende des Fraktionierturnes. Von bestimmten Zwischenböden werden die Fraktionen in Behälter abgezogen.

Der Rückstand der ersten Destillation wird nochmals erhitzt und unter möglichst hohem Vakuum in einer zweiten Fraktionierkolonne weiter zerlegt. Da die Siedetemperatur eines Stoffes um so tiefer liegt, je niedriger der Druck ist, bedeutet die Vakuumdestillation die einzige Möglichkeit, die temperaturempfindlichen Verbindungen der hochsiedenden Anteile ohne chemische Zersetzung durch Destillation zu trennen. Der Rückstand der Vakuumdestillation besteht überwiegend aus Erdölpech.

- Das rohe Erdöl wird nach Abtrennung von Sand und Wasser durch Destillation in Fraktionen bestimmter Siedebereiche zerlegt.

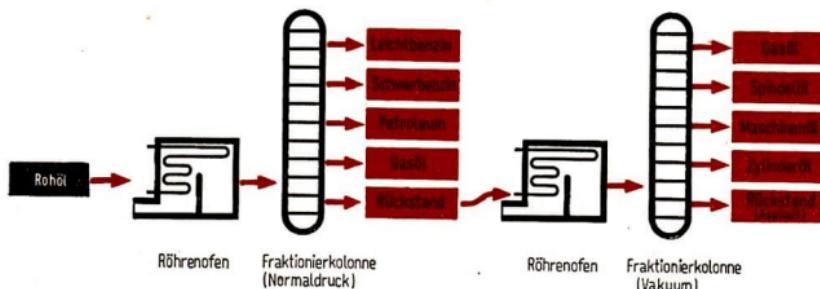


Abb. 55 Destillation von Erdöl

In Abbildung 55 ist die Destillation von Erdöl schematisch dargestellt.

- Führen Sie die Trennung eines Kohlenwasserstoffgemisches in Fraktionen bestimmter Siedebereiche mittels Destillation nach Versuch S 52 durch!

7. Destillationsprodukte des Erdöls. Niedrigsiedende Destillate des Erdöls werden als leichte Fraktionen, hochsiedende als schwere Fraktionen bezeichnet, da mit steigender Siedetemperatur auch die Dichte steigt. Durch die Destillation wird das Erdöl in folgende Stoffgemische mit bestimmten Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten zerlegt:

Leichtbenzin (Siedebereich 60 bis 110°C) dient als Lösungsmittel (in der chemischen Reinigung und zur Fettgewinnung), als Vergaserkraftstoff und als Brennstoff (z. B. in der Benzinlötlampe).

Schwerbenzin (Siedebereich 100 bis 180°C) wird als Vergaserkraftstoff und als Lösungsmittel (z. B. zur Lackherstellung) verwendet.

42



Wir nähern die Flamme eines brennenden Holzspans langsam einer Schale, in der sich etwas Benzin befindet.

Was beobachten Sie?

Wir gießen vorsichtig Wasser auf die Flamme.

Was beobachten Sie?

- Prüfen Sie die Mischbarkeit von Benzin mit Benzol und Methanol nach Versuch S 65!
Untersuchen Sie das Verhalten von Benzin gegen Wasser und Fett nach Versuch S 66 und S 67!
- Wieviel Liter Sauerstoff (Normzustand) werden zur vollständigen Verbrennung von 570 g Oktan C_8H_{18} benötigt?
- Entfernen Sie einen Fettfleck aus Papier mit Hilfe von Leichtbenzin oder Petroläther nach Versuch S 8!

Benzin ist mit Wasser nicht mischbar und hat eine geringere Dichte als Wasser. Mit Benzol und Alkanolen (zum Beispiel Methanol) ist es in jedem Verhältnis mischbar. Benzin bildet bei Raumtemperatur leicht entzündliche Dämpfe.

► **Vorsicht beim Arbeiten mit Benzin! Benzin ist feuergefährlich!**

Leere Benzinbehälter (Fässer, Kanister oder Flaschen) enthalten oft Benzindämpfe, die mit Luft explosive Gemische bilden. Benzinbehälter sind daher nie, auch wenn sie leer sind, in der Nähe von Flammen zu öffnen! Benzindämpfe werden durch Aktivkohle adsorbiert.

- Prüfen Sie diese Eigenschaft der Benzindämpfe nach Versuch S 9!

Petroleum (Siedebereich 150 bis 300°C) wird als Raketentreibstoff und Kraftstoff verwendet. Ferner dient es als Brennstoff für Petroleumöfen. Bei Petroleum darf die Flammmtemperatur, das heißt die niedrigste Temperatur, bei der sich die Entwicklung von brennbaren Dämpfen durch deren Entzündung an einer genäherten Flamme nachweisen lässt, nicht unter 21°C liegen, sonst würden sich bei Raumtemperatur explosive Gas-Luft-Gemische bilden.

- Führen Sie die Flammmtemperaturbestimmungen von Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffgemischen nach Versuch S 59 durch!

Gasöl (Siedebereich 300 bis 350°C) dient als Kraftstoff für Dieselmotoren (Dieselöl) und als Heizöl für Ölfeuerungen. Die in der Vakuumdestillation anfallenden höher-siedenden Fraktionen werden vorwiegend zu Schmierölen verarbeitet. Je nach der Zähigkeit unterscheidet man die dünnflüssigen **Spindelöle** (z. B. Nähmaschinenöle), die dickflüssigeren **Maschinenöle** und die bei Raumtemperatur sehr zähflüssigen **Zylinderöle**. Für im Freien befindliche Schmierstellen (Eisenbahn, Kraftfahrzeuge), die jahreszeitlich bedingten starken Temperaturänderungen ausgesetzt sind, müssen im Winter und Sommer verschiedene Schmieröle verwendet werden.

- Prüfen Sie das Verhalten von Schmierstoffen gegen Benzin und Wasser nach Versuch S 68!
Untersuchen Sie die Viskositätsänderungen bei Schmierölen durch Temperaturerhöhung nach Versuch S 10!

Weitere Erdölprodukte sind **Paraffin** und **Vaseline**. Vaseline ist ein halbfestes Gemisch aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, das in der Technik als salbenartiges Schmiermittel, **Staufferfett** genannt, verwendet wird. Staufferfett muß mittels Schmierbüchsen in die Maschinellager gepreßt werden (Abb. 56). Gereinigte Vaseline dient in der Arzneimittelindustrie als Salbengrundlage.



Abb. 56 Bedienungsraum der Hochdruckschmieranlage eines Eimerkettenbaggers

- Welche Verbindungen sind im Paraffin enthalten?
Nennen Sie Eigenschaften und Verwendung von Paraffin!

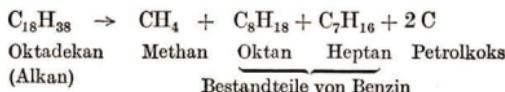
Als Rückstand der Erdöldestillation verbleibt eine schwarze, bei Raumtemperatur feste Masse, die als künstlicher Asphalt beim Straßenbau verwendet wird.

Durch die Destillation von Erdöl erhält man Leichtbenzin, Schwerbenzin, Petroleum, Gasöl und Schmierstoffe.

8. Krackverfahren. Bei der Destillation von Erdöl erhält man meist nur 10 bis 15% Benzine. Dagegen fallen höhersiedende Kohlenwasserstoffe in solchen Mengen an, daß man sie nicht ohne weiteres verwerten kann. Erhitzt man diese langkettigen Kohlenwasserstoffe auf hohe Temperaturen, so werden deren Moleküle „aufgesprengt“ und zerfallen in kleinere Bruchstücke. Der Prozeß heißt **Krackvorgang**. Auf Seite 36 wurden bereits einige grundsätzliche Reaktionen des Krackvorganges erläutert.

- Welche Ursachen hat die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkenen) beim Kracken von Alkangemischen? Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für das Kracken von Oktadekan $C_{18}H_{38}$ auf!

Bei der Erläuterung des Krackvorganges wurde gezeigt, daß als Spaltprodukte auch Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 8 Kohlenstoffatomen auftreten. Da Kohlenwasserstoffe dieser Kettenlänge wichtige Bestandteile der Benzine sind, wird durch das Kracken die Benzinausbeute bei der Aufarbeitung des Erdöls bis auf etwa 50% erhöht. Beim Krackvorgang treten auch unerwünschte Spaltzungen auf. So können sich zum Beispiel Kohlenstoff, sogenannter Petrokoks, und Methan bilden:



- Berechnen Sie nach obiger Reaktionsgleichung den Verlust bei der Krackung, der durch die Bildung von Methan und von Kohlenstoff (Petrolkoks) auftritt!

Die Krackung kann auf zwei verschiedene Arten ausgeführt werden: als thermische oder als katalytische Spaltung.

Bei der **thermischen Krackung** werden bestimmte Destillate des Erdöls bei Temperaturen bis 600°C , niedrigem Druck und nur kurzer Verweilzeit im Reaktionsraum gespalten. Manchmal arbeitet man auch bei niedrigeren Temperaturen, hohem Druck, benötigt aber dann zur Spaltung etwas längere Zeit.

Die **katalytische Krackung** ist, obwohl sie höhere Kosten verursacht, der thermischen Spaltung überlegen: Es bilden sich weniger Kohlenstoff, Methan und Äthan, wodurch die Ausbeute an Benzin steigt, und das entstehende Benzin ist klopfester und weist eine günstigere Zusammensetzung auf als das bei der thermischen Spaltung erhaltene Benzin. Die katalytischen Krackprozesse arbeiten nach dem **Festbett-Verfahren** (fest angeordneter Katalysator) oder nach dem **Fließbett-Verfahren** (bewegter Katalysator). Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung eines staubförmigen Katalysators, der wie eine Flüssigkeit bewegt werden kann (**Wirbelschicht-Verfahren**). In Abbildung 57 ist ein solches Verfahren schematisch dargestellt. Der staubfeine

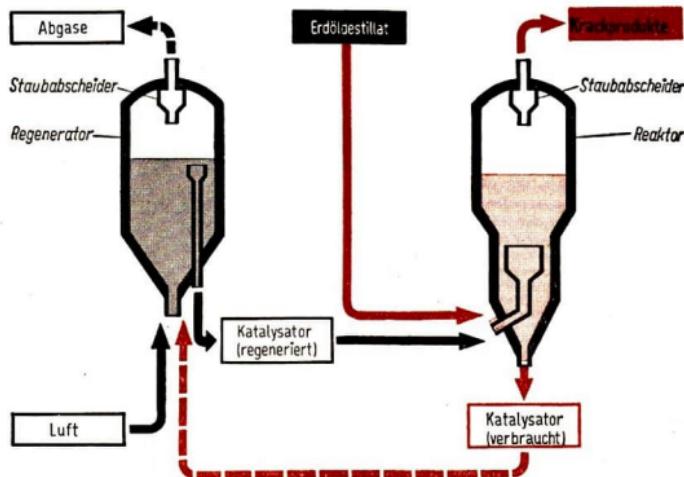


Abb. 57 Anlage zum katalytischen Kracken (Wirbelschicht-Verfahren)

(flüssigkeitsähnliche) Katalysator wird zusammen mit den Dämpfen des Erdöldestillates in wenigen Sekunden durch einen Reaktor befördert, wobei die Krackung erfolgt. Nachdem die Reaktionsprodukte im Staubabscheider vom Katalysatorstaub befreit sind, werden sie zur Kondensation gelitet. Der verbrauchte Katalysator wird mit Luft in einen Regenerator geblasen und durch Abbrennen vom abgeschiedenen Koks (Nebenprodukt der Krackung) befreit und damit regeneriert. Anschließend wird

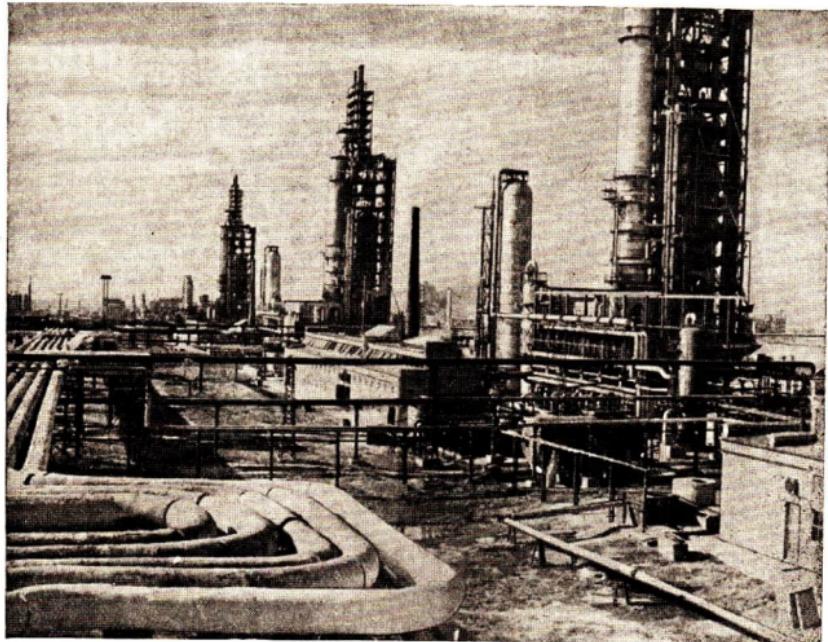


Abb. 58 In der Krackanlage werden hochsiedende Erdölfraktionen in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe gespalten (Erdölverarbeitungswerk Nowokuibyschewsk, Sowjetunion)

er wieder zusammen mit neuem Öldampf dem Reaktor zugeführt. Abbildung 58 zeigt eine moderne Krackanlage.

- Beim Krackverfahren werden hochsiedende Kohlenwasserstoffe durch Anwendung von Druck, hohen Temperaturen und Katalysatoren in Benzin und andere Produkte zerlegt.

9. Katalytisches Reformieren. Das bei der Destillation von Erdöl gewonnene Benzin ist meist nicht klopffest. Durch geeignete Reaktionen kann man jedoch aus den Alkanen des Benzins Wasserstoff abspalten, wodurch sich Alkene bilden. Man kann ferner aus unverzweigten Alkanen stark verzweigte Isoverbindungen und aromatische Kohlenwasserstoffe herstellen. Da mit dem Gehalt an Alkenen, stark verzweigten Alkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen die Oktanzahl eines Benzin stark ansteigt, bedeuten die genannten Umwandlungen, die man als **Reformieren** bezeichnet, eine Erhöhung der Klopffestigkeit bei Kraftstoffen.

- Untersuchen Sie Benzin und andere technische Kohlenwasserstoffgemische auf ungesättigte Verbindungen nach Versuch S 84!

Die Anlagen zur Durchführung der Reformierungsverfahren gleichen im wesentlichen den Krackanlagen. Beim thermischen Reformieren arbeitet man bei Temperaturen bis 600°C unter Drücken bis 50 at. Bei den neueren Reformierungsverfahren wendet man jedoch Katalysatoren (meist Platin) an und arbeitet in einer Wasserstoffatmosphäre bei 35 bis 55 at und bei 450 bis 480°C.

Die Reformierungsverfahren haben in den letzten Jahrzehnten eine große Bedeutung erlangt.

- Beim Reformieren wird die Klopffestigkeit der Vergaserkraftstoffe erhöht. Außerdem werden wichtige Ausgangsstoffe für chemisch-technische Verfahren erzeugt.

14. Nachbehandlungsverfahren. Die bei der Destillation von Erdöl anfallenden Rohfraktionen und auch Produkte von Krackprozessen enthalten eine Reihe von Verbindungen, die bei der Weiterverwendung der Destillate als Kraftstoffe und Schmierstoffe sehr stören würden und deshalb durch verschiedene Nachbehandlungen entfernt werden (Abb. 59).

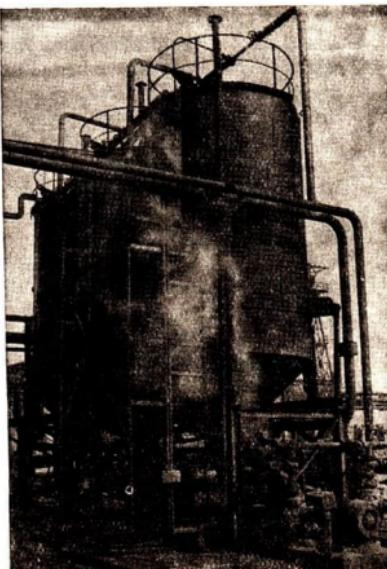
Das wichtigste Nachbehandlungsmittel ist Schwefelsäure, die je nach der zu reinigenden Fraktion als 85%ige bis 98%ige Säure angewendet wird. Durch Einwirkung der Schwefelsäure werden die störenden Beimengungen in lösliche Verbindungen umgewandelt, die dann in die Waschsäure übergehen. Am Ende des Reinigungsprozesses setzt sich die Schwefelsäure mit den Verunreinigungen als spezifisch schwerere Schicht im unteren Teil des Reaktionsgefäßes ab und wird dann abgezogen. Die gereinigte Erdölfraktion, die noch Säurereste enthält, wird gewaschen, neutralisiert und nochmals gewaschen.

Erdölfraktionen aus naphthenreichen Rohölen enthalten häufig noch bestimmte organische Säuren. In diesem Fall behandelt man die Destillate mit Natronlauge, wodurch die störenden Säuren als Salze gebunden und auf diese Weise aus den Destillationsprodukten entfernt werden.

- Durch Nachbehandlung mit Schwefelsäure beziehungsweise Natronlauge werden aus Erdöldestillaten störende Verbindungen entfernt.

11. Erdöl als Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Die bisher erwähnten Produkte der Erdölverarbeitung sind vor allem Lösungsmittel, Kraftstoffe und Schmierstoffe. In steigendem Maße dient jedoch heute das Erdöl auch als Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Bei der Aufarbeitung des Erdöls und vor allem

Abb. 59 Die Rohfraktionen werden durch Nachbehandlung mit Schwefelsäure oder Natronlauge von störenden Verbindungen gereinigt
(VEB Mineralölwerk Lützkendorf)



beim Krackverfahren fallen in beträchtlichen Mengen niedrigmolekulare (meist ungesättigte) Kohlenwasserstoffe und ringförmige Verbindungen an. Auf diesen Produkten baut sich ein besonderer Zweig der chemischen Industrie, die **Petrolchemie**, auf. Die vielseitige Verwendung des Erdöls ist in der Abbildung am Ende des Buches veranschaulicht. Neuerdings wurden spezielle Krackverfahren entwickelt, durch die diese Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen hergestellt werden können.

► **Erdöl ist Ausgangsstoff für einen wichtigen Zweig der chemischen Industrie, die Petrolchemie.**

Die Entwicklung der Petrolchemie ist eine wichtige Aufgabe beim umfassenden Aufbau des Sozialismus in unserer Republik. Durch die Petrolchemie wird unsere chemische Industrie einen gewaltigen Aufschwung erfahren.

Erdgas

An verschiedenen Stellen der Erde entströmen dem Boden brennbare Gase, die man als **Erdgas** bezeichnet¹. Diese Gase bestehen vor allem aus Methan (bis zu 95%), daneben treten noch andere Kohlenwasserstoffe (Äthan, Propan, Butan) auf. Als nicht brennbare Gase sind im Erdgas Kohlendioxid und Stickstoff enthalten, deren Anteile 50% und mehr betragen können.

Erdgas hat sich ähnlich wie das Erdöl durch Zersetzung pflanzlicher und tierischer Organismen gebildet. Bohrt man Erdgaslagerstätten an, so strömt das Gas unter hohem Druck (100 at und mehr) aus dem Boden. Man kann es daher direkt mit seinem natürlichen Druck, der meist auf etwa 60 at reduziert wird, in Ferngasleitungen den Verbrauchern zuführen. Die größten Ferngasleitungen haben eine Länge von über 3000 km.

In den Gebieten mit ausreichenden Erdgasquellen (Sowjetunion, USA, Italien, Rumanische Volksrepublik) dient Erdgas vielfach an Stelle von Kohle und Heizöl als wirtschaftliche Energiequelle. Darüber hinaus ist Erdgas ein sehr geeigneter Ausgangsstoff für die Petrolchemie. Aus Erdgas werden zum Beispiel Benzin, Lösungsmittel, Ruß, Chemiefasern, synthetischer Kautschuk und Plaste hergestellt.

Auch unsere Republik verfügt über Vorkommen an Erdgas, die jedoch bisher nur wenig erschlossen wurden. Aus dem Erdgasvorkommen bei Mühlhausen und Bad Langensalza wird bereits Erdgas gewonnen. Allein im Raum Mühlhausen liefern Sonden aus Tiefen von 1000 bis 1200 m beträchtliche Mengen Gas, das über Ferngasleitungen nach Mühlhausen, Eisenach, Erfurt, Volkenroda und Nordhausen geleitet wird. Es dient als Zusatz zum Steinkohlengas der Gaswerke und ermöglicht so eine wesentlich bessere Gasversorgung des thüringischen Raumes.

► **Erdgas enthält als Hauptbestandteil Methan. Es dient als Brennstoff und Ausgangsstoff für die chemische Industrie.**

¹Andere der Erde entströmende Gase, zum Beispiel Helium oder Kohlendioxid, werden im weiteren Sinne ebenfalls zu den Erdgasen gerechnet.

Die Erdöl- und Erdgasindustrie unserer Republik

Erdgas und Erdöl spielen eine wichtige Rolle in der Volkswirtschaft der sozialistischen Länder. Dabei sind sowohl ihre Ausnutzung als Brenn- und Kraftstoff als auch ihre Verwendung als Ausgangsstoff für die Petrochemie von Bedeutung. Auf dem V. Parteitag der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands im Jahre 1958 wurde der weitere großzügige Aufbau unserer erdölverarbeitenden Industrie beschlossen. Diese Entwicklung ist uns jedoch nur durch die Hilfe der Sowjetunion möglich. Unsere Republik importierte in den vergangenen Jahren bereits erhebliche Mengen Erdöl, vor allem aus der Sowjetunion. Die Erdölimporte werden in den nächsten Jahren auf mehr als 5 Millionen Tonnen ansteigen. Der Transport solcher gewaltiger Erdölmengen auf dem Schienenwege wäre verkehrstechnisch schwer zu bewältigen und mit hohen Kosten verbunden. Wesentlich wirtschaftlicher ist der Transport durch Erdölleitungen. Im Jahre 1960 wurde mit dem Bau der mehrere tausend Kilometer langen Erdölleitung „Freundschaft“ begonnen, die sowjetische Erdölgebiete mit der Volksrepublik Polen, der Deutschen Demokratischen Republik, der Tschechoslowakischen Sozialistischen Republik und der Ungarischen Volksrepublik verbindet. Die neuesten Erkenntnisse der Wissenschaft und Technik wurden bei der Verwirklichung dieses gigantischen Projekts ausgewertet. Zum Transport des Erdöls ist in jeweils 100 km Abstand eine Pumpstation erforderlich. Die Verlegung der Rohrleitungen erfolgte nach hochmechanisierten Verfahren (Abb. 60). Daneben wird auch der Transport auf dem Wasserwege weiter eine Rolle spielen. Die Handelsflotte unserer Republik hat in den letzten Jahren moderne Tanker erhalten. Für den VEB Deutsche Seereederei wurden in den Jahren 1958 bis 1961 auf der Leningrader Admiraltätswerft die Tanker „Leuna I“ (Abb. 61), „Leuna II“, „Böhlen“, „Zeitz“ und „Schwedt“ gebaut. Weitere Tanker wurden von ausländischen Reedereien angekauft und auf die Namen „Rositz“, „Schwarzheide“, „Lützkendorf“, „Buna“, „Bitterfeld“ und „Mersburg“ getauft.

Durch den Import von beträchtlichen Erdölmengen werden sich starke Veränderungen in der Rohstoffbasis unserer chemischen Industrie ergeben. Neben die Braunkohle als wichtigsten Rohstoff wird in steigendem Maße das Erdöl treten. Gegenwärtig wird

Abb. 60 Die Erdölleitung „Freundschaft“ wurde nach hochmechanisierten Verfahren errichtet (Abschnitt Mosyr-Litowsk, Sowjetunion)



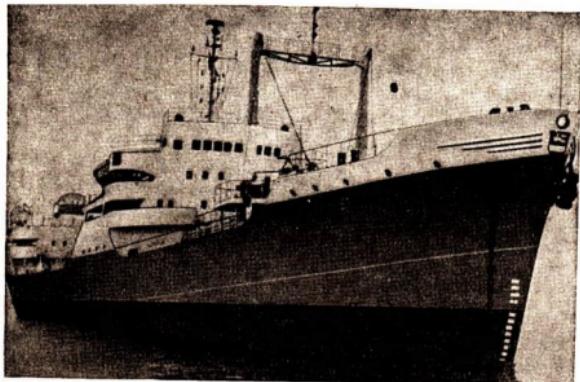


Abb. 61 Tanker dienen dem Transport des Erdöls auf dem Seeweg (Tanker „Leuna I“, VEB Deutsche Seereederei)

Erdöl in unserer Republik im VEB Mineralölwerk Lützkendorf, im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, im VEB Synthesewerk Schwarzheide, im VEB Kombinat Espenhain und im VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt verarbeitet.

Von besonders großer Bedeutung ist der auf dem V. Parteitag der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands beschlossene Bau des **VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt (Oder)**. Auf einer Fläche von 16 bis 20 km² wird dieses Werk mit riesigen Tanklagern (Abb. 62) und modernsten Verarbeitungsanlagen errichtet. Die Sowjetunion stellte für mehrere Teile des neuen Werkes Projektierungen kostenlos zur Verfügung. Mehrere Anlagen dieses Industriebetriebes haben bereits mit der Produktion begonnen. Hier endet auch die Erdölleitung „Freundschaft“.

Auf dem VI. Parteitag der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands im Jahre 1963 wurde festgelegt, die nationale Wirtschaft unserer Republik auf der Grundlage des höchsten Standes der Wissenschaft und Technik entsprechend den besonderen Entwicklungsbedingungen unseres Landes zu gestalten. Das bedeutet, daß sich unsere Industrie auf die Produktion hochveredelter, arbeitsintensiver, qualitativ hochwertiger Erzeugnisse mit niedrigen Selbstkosten konzentriert. Dabei sollen die eigenen Möglichkeiten umfassend genutzt und gleichzeitig eine noch bessere Koordinierung mit den anderen Ländern des sozialistischen Weltwirtschaftssystems erreicht werden. Bei der weiteren Entwicklung unserer Wirtschaft wird die chemische Industrie der führende Industriezweig sein. Die Hauptaufgabe hierbei ist der schnelle Aufbau unserer Petrochemie.

Der VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt wird neben Kraftstoffen, Heizöl, Schmierölen und anderen Produkten auch Ausgangsstoffe für die Petrochemie unserer Republik liefern. Das Zentrum der Petrochemie wird aber das im Bau befindliche Werk **Leuna II** sein, das modernste Anlagen zur Erzeugung von Petrochemikalien und Plastvorprodukten erhalten wird. Dadurch werden wir zahlreiche bisher überwiegend importierte chemisch-technische Erzeugnisse und Plasttypen selbst herstellen. Die Stadtgasversorgung unserer großen Städte wird in den nächsten Jahren durch die Gaserzeugung aus Erdöl verbessert werden. In Rostock und Stralsund wurden bereits moderne, vollautomatische **Erdölpaltgasanlagen** gebaut.

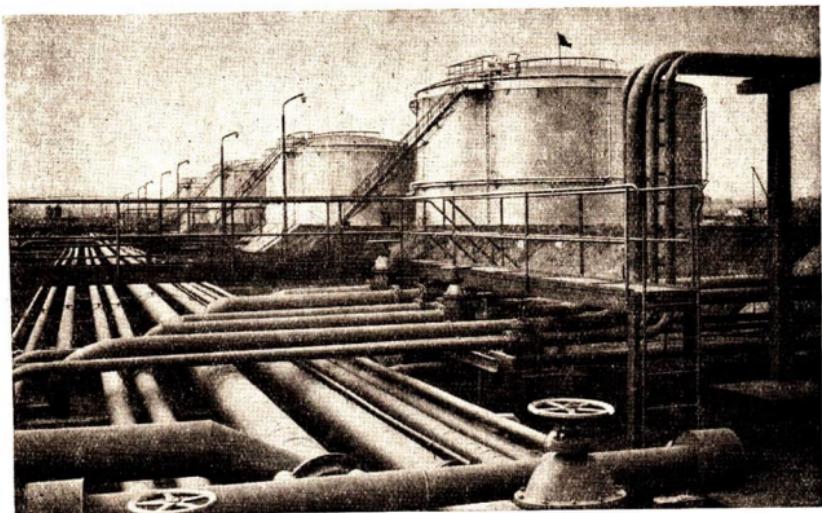


Abb. 62 Tanklager und Rohrleitungen sind typisch für jedes Erdölverarbeitungswerk (VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt)

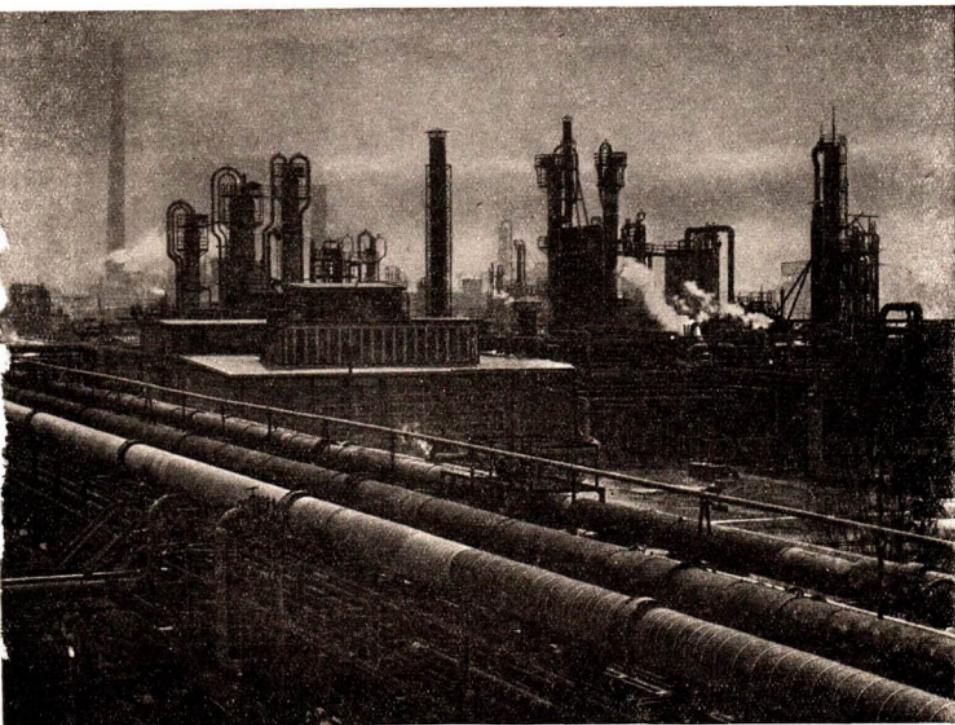
Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Aus welchen Stoffen ist Erdöl zusammengesetzt?
2. Erläutern Sie die Entstehung von Erdöl!
3. Nennen Sie wichtige Vorkommen von Erdöl!
4. Beschreiben Sie an Hand einer selbstgefertigten Skizze die Besonderheiten eines Erdöl-Antiklinallagers!
5. Erläutern Sie wichtige Erkundungsverfahren für Erdöllagerstätten!
6. Erläutern Sie die Verfahren zur Erbohrung von Erdöl!
7. Schildern Sie die destillative Aufarbeitung von Erdöl!
8. Zeichnen Sie das Schema eines Fraktionierturmes mit Glockenböden und erläutern Sie dessen Arbeitsweise!
9. Nennen Sie wichtige Destillationsprodukte des Erdöls!
10. Welche Verwendung finden die verschiedenen Benzine?
11. Schildern Sie die Eigenschaften und Zusammensetzung der Benzine!
12. Warum führt man die Destillation der hochsiedenden Erdölanteile im Vakuum durch?
13. Welche Eigenschaften haben Schmieröle?
14. Sprechen Sie über Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendung von Vaseline und Paraffin!
15. Begründen Sie die Notwendigkeit der Nachbehandlungsverfahren für Erdöldestillate und erläutern Sie deren Durchführung!
16. Erläutern Sie das Prinzip des Krackverfahrens!

17. Stellen Sie verschiedene Reaktionsgleichungen für das Kracken von Oktadekan C₁₈H₃₈ auf!
18. Erklären Sie an Hand einer Reaktionsgleichung die Bildung von unerwünschten Spaltprodukten beim Kracken!
19. Bei einer Krackung zerfällt Hexadekan C₁₆H₃₄ entsprechend folgender Gleichung:
$$\text{C}_{16}\text{H}_{34} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{16} + 3 \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_8$$
- Wieviel Prozent Alkene werden hierbei gebildet?
20. Wie wird die katalytische Krackung durchgeführt?
21. Welche Vorteile bietet die katalytische Krackung?
22. Was verstehen Sie unter Reformieren von Erdöldestillaten?
23. Welche Verbindungen beeinflussen die Klopffestigkeit der Benzine?
24. Schildern Sie die technische Durchführung der Reformierungsverfahren!
25. Erläutern Sie die Bedeutung des Erdöls als Ausgangsstoff für die chemische Industrie!
26. Was versteht man unter der Petrochemie und welche Bedeutung hat sie?
27. Woraus besteht Erdgas und welche Bedeutung hat es?
28. Berichten Sie über die Erdöl- und Erdgasförderung in der Deutschen Demokratischen Republik!
29. Welche Bedeutung haben die Erdölimporte für unsere Republik?
30. Berichten Sie über den Transport des Erdöls aus der Sowjetunion in unsere Republik!
31. Geben Sie einen Überblick über die Erdölverarbeitungsindustrie der Deutschen Demokratischen Republik!

Derivate der Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffe bilden eine große Anzahl von Derivaten. Die wichtigsten sind die Hydroxylderivate, die Aldehyde und die Karbonsäuren. Die chemische Umwandlung von Ausgangsstoffen in bestimmte Endprodukte verläuft meist über Zwischenverbindungen. Die Derivate der kettenförmigen und ringförmigen Kohlenwasserstoffe haben in der chemischen Industrie als Zwischenprodukte große Bedeutung. So wird zum Beispiel die Äthansäure (Essigsäure) zur Herstellung so unterschiedlicher Produkte wie Arzneimittel, Farbstoffe, Riechstoffe, Sicherheitsfilme, Chemiefasern und Lösungsmittel benötigt. Derivate der kettenförmigen und ringförmigen Kohlenwasserstoffe werden in unserer Republik in beträchtlichen Mengen im VEB Chemische Werke Buna Schkopau, im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ (unser Bild) und in anderen Betrieben hergestellt.

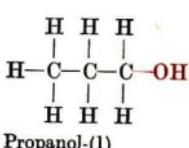
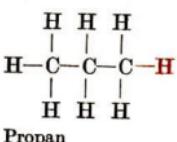
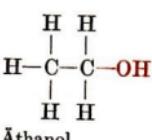
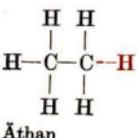
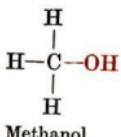
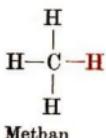


Alkanole (einwertige gesättigte Alkohole)

1. Aufbau. Mit den Alkanolen lernen wir eine Gruppe von Verbindungen kennen, in denen außer den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten ist. Die Alkanole sind Derivate der Alkane.

- Erläutern Sie den Begriff „Derivate“!
Welche Derivate der Alkane haben Sie schon kennengelernt?

Man kann die Alkanole aus den Alkanen formal durch Austausch von jeweils einem Wasserstoffatom gegen eine Hydroxylgruppe ableiten, zum Beispiel:



- Alkanole sind Derivate der Alkane und enthalten eine Hydroxylgruppe.

2. Bestimmung der Strukturformel einer Verbindung. Die Formeln für Verbindungen sind das Ergebnis oft sehr mühevoller und langwieriger Arbeiten. Im folgenden soll am Beispiel der Untersuchung eines einfach aufgebauten Alkanols, des Methanols, gezeigt werden, auf welchem Wege man zur Strukturformel einer Verbindung gelangt. Zuerst muß die Frage beantwortet werden, aus welchen Elementen die zu untersuchende Verbindung besteht.



43 Wir brennen etwas Methanol in einer Abdampfschale aus Porzellan ab und halten ein kaltes, trockenes Becherglas mit der Öffnung nach unten über die Flamme.

Was können Sie am Becherglas beobachten?

Welche Schlufffolgerung ziehen Sie aus Ihrer Beobachtung?

Wir schwenken nun ein zweites Becherglas mit gesättigter Bariumhydroxidlösung aus und halten es ebenfalls einige Sekunden mit der Öffnung nach unten über die Methanolflamme.

Was können Sie beobachten?

- Was wird durch die beobachtete Reaktion bewiesen?
Untersuchen Sie Methanol nach Versuch S 76!

Die Versuche beweisen, daß im Methanol Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten sind. Durch andere Versuche wurde auch Sauerstoff als Bestandteil des Methanolmoleküls nachgewiesen.

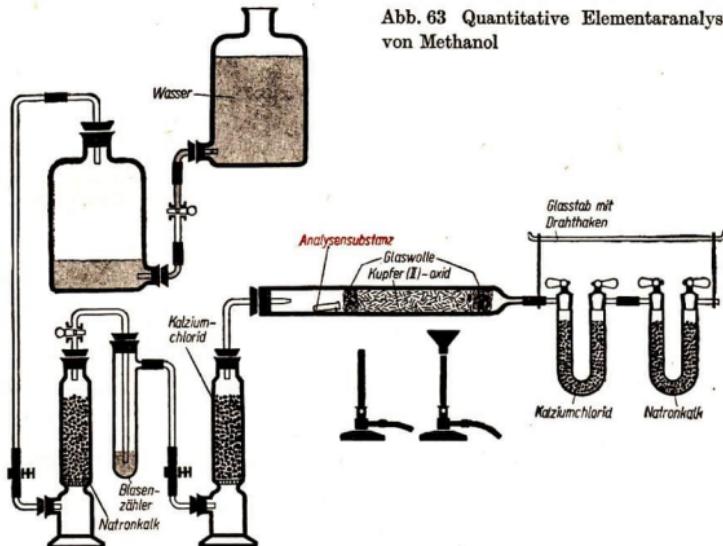
► **Methanol ist aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut.**

Nachdem die elementare Zusammensetzung geklärt ist, müssen die Mengen der Elemente, die die zu untersuchende Verbindung aufzubauen, ermittelt werden. Man bezeichnet diese Untersuchungen als **quantitative Elementaranalyse**.

Das Prinzip der quantitativen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung besteht in folgendem: Eine genau gemessene Menge Methanol wird im Luftstrom durch Kupfer(II)-oxid (oder andere geeignete Stoffe) oxydiert. Die Oxydationsprodukte Kohlendioxid und Wasser werden getrennt absorbiert und gewogen. Absorptionsmittel für Wasser ist Kalziumchlorid, für Kohlendioxid Natriumhydroxid (oder Natronkalk). Die mengenmäßige Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt meist durch Berechnung.
Wir führen nun eine quantitative Elementaranalyse von Methanol durch:

- 44**
 Wir verwenden die Apparatur nach Abbildung 63. Wir wägen die beiden gefüllten U-Rohre, die völlig staubfrei und trocken sein müssen, bei geschlossenen Hähnen. Dann erhitzen wir das Kupfer(II)-oxid mit beiden Brennern auf Rotglut und lassen langsam Luft (etwa 3 Blasen je Sekunde) durch die Apparatur streichen; gleichzeitig erhitzen

Abb. 63 Quantitative Elementaranalyse von Methanol



wir auch den leeren Teil des Verbrennungsrohres, damit die letzten Spuren von Feuchtigkeit entfernt werden. Dann wird der obere Hahn wieder geschlossen. Der Schlitzbrenner unter dem Kupfer(II)-oxid brennt weiter, den anderen Brenner nehmen wir vom leeren Rohrteil weg. Nun schließt man die beiden U-Rohre an den Schnabel des Verbrennungsrohres in der angegebenen Reihenfolge an und öffnet die vier Hähne. Dann messen wir in das kleine, völlig trockene Reagenzglas mit einer Mikropipette 0,3 ml (= 0,238 g) Methanol ein, öffnen das Verbrennungsrohr, schieben das Gläschen mit Methanol so weit ein, daß seine Öffnung fast an der Glaswolle ist, verschließen sofort das Verbrennungsrohr wieder mit dem Verbindungsteil zum Kalziumchloridturm und lassen dann wieder langsam Luft durch die Apparatur. Nun nehmen wir den zweiten Brenner, setzen ihn neben den Schlitzbrenner und rücken die Flamme ganz langsam gegen das mit Methanol gefüllte Röhrchen vor. In etwa 6 Minuten ist die Analysensubstanz verdampft und hat sich quantitativ sowohl mit dem Sauerstoff der Luft als auch am Kupfer(II)-oxid zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt, die vom Luftstrom in die U-Rohre getragen werden. Nun lassen wir noch einige Zeit Luft durch die Apparatur, löschen dann die Flammen der Brenner, nehmen die U-Rohre (deren Hähne vorher geschlossen werden) ab und wägen sie einzeln. Die Massenzunahme beim Kalziumchloridrohr entspricht dem entstandenen Wasser, beim Natronkalkrohr dem Kohlendioxid.

Die rechnerische Auswertung der Analysenergebnisse geschieht folgendermaßen:
Wir haben mit der Mikropipette für jede Bestimmung 0,3 ml Methanol ($e: 0,7923 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$), also 0,238 g, abgemessen.

Bei drei durchgeführten Analysen haben wir zum Beispiel nebenstehende Werte ermittelt.

Aus den Proportionen

$$\begin{array}{rcl} \text{CO}_2 & \text{C} \\ 44 & : 12 = 0,326 : x \\ & x = 0,089 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{H}_2\text{O} & \text{H}_2 \\ 28 & : 2 = 0,267 : y \\ & y = 0,030 \end{array}$$

| Versuche | Kohlendioxid in g | Wasser in g |
|-------------|----------------------|----------------|
| 1. | 0,320 | 0,270 |
| 2. | 0,332 | 0,267 |
| 3. | 0,326 | 0,266 |
| Mittelwerte | 0,326 | 0,267 |

ermitteln wir die Grammengen an Kohlenstoff und Wasserstoff in der Einwaage und rechnen sie auf Prozente um. Die Rechnung ergibt 37,4% Kohlenstoff und 12,6% Wasserstoff. Die Summe aus Kohlenstoff und Wasserstoff ergibt 50%.

Da in der untersuchten Substanz außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten ist, muß der Sauerstoffgehalt 50% betragen.

Ergebnis: Methanol besteht auf Grund unserer Bestimmung aus:

37,4 % Kohlenstoff
12,6 % Wasserstoff
50,0 % Sauerstoff

Wollen wir vom Ergebnis der quantitativen Elementaranalyse zur Summenformel des Methanols gelangen, so müssen wir folgenden Weg einschlagen:

Aus den prozentualen Anteilen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff berechnen wir zunächst das Verhältnis, in welchem die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauer-

stoffatome zueinander stehen. Dazu ist erforderlich, die errechneten Prozentzahlen durch das Atomgewicht der entsprechenden Elemente zu teilen:

$$C \triangleq \frac{37,4}{12} \quad H \triangleq \frac{12,6}{1} \quad O \triangleq \frac{50}{16}$$

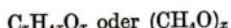
Dabei erhalten wir folgende abgerundete Werte:

$$C \triangleq 3,12 \quad H \triangleq 12,6 \quad O \triangleq 3,12$$

Eine Division dieser Zahlen durch die niedrigste Zahl (3,12) ergibt ein Atomverhältnis von rund

$$C:H:O = 1:4:1$$

Dieses Ergebnis berechtigt uns noch nicht zur Aufstellung der Summenformel CH_4O . denn auch in den Formeln $C_2H_8O_2$, $C_3H_{12}O_3$ usw. bleibt das Verhältnis 1:4:1 gewahrt. Dem Methanol muß deshalb vorläufig die allgemeine Summenformel



zugeordnet werden. Für die Ermittlung der endgültigen Summenformel ist eine Molekulargewichtsbestimmung notwendig. Da das Molekulargewicht eines Stoffes aus seiner Dampfdichte errechnet werden kann, ermitteln wir in einem Versuch diese physikalische Konstante des Methanols nach der Methode von VIKTOR MEYER.

45



Wir stellen die Apparatur nach Abbildung 64 zusammen und erhitzten das im Kolben befindliche Wasser zum Sieden. Dabei muß darauf geachtet werden, daß das gewinkelte Rohr vom Experimentierenden abgewendet ist, da hier der entstandene heiße Wasserdampf ausströmt. Durch die Erhitzung des Innenrohres dehnt sich die darin befindliche Luft aus und entweicht zum Teil durch das Gasableitungsrohr, das sich im Sperrwasser der pneumatischen Wanne befindet. Sobald dort keine Luftblasen mehr entweichen, hat die Birne am Unterteil des Innenrohres die Temperatur des Wasserdampfes angenommen. In der Zwischenzeit messen wir mit einer Mikropipette genau 0,05 ml Methanol in ein Fläschchen und führen letzteres in den Oberteil der Apparatur ein. Wenn wir Volumkonstanz im Innenteil des Gerätes feststellen, befestigen wir ein mit Wasser gefülltes Audiometer über dem Gasableitungsrohr und ziehen dann den Glasstab zurück, so daß

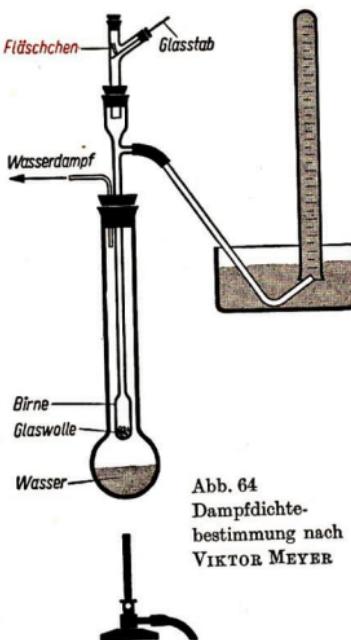


Abb. 64
Dampfdichte-
bestimmung nach
VIKTOR MEYER

das Fläschchen in die Birne fällt, deren Boden mit Glaswolle gepolstert ist. Nun verdampft das Methanol und der entstehende Methanoldampf verdrängt eine gleichgroße Luftmenge, die im Eudiometer aufgefangen und gemessen wird. Gleichzeitig lesen wir die Raumtemperatur und den Barometerstand ab.

Wir haben mit der Mikropipette 0,05 ml Methanol ($\rho: 7923 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$), also 0,040 g, abgemessen. Am Eudiometer lesen wir 29,0 ml verdrängte Luft, gemessen mit Wasser als Absperrfüssigkeit bei 17°C und 750 Torr, ab. Das abgemessene Luftpolumen muß nun auf den Normzustand reduziert werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß aus dem Gerät trockene Luft verdrängt worden ist, sie aber mit Wasserdampf gesättigt gemessen wurde. Der Druck des Wasserdampfes (p_w) beträgt bei 17°C 15 Torr; dieser Druck ist daher vom Barometerstand abzuziehen.¹

- Formulieren Sie die Gasgesetze von BOYLE und GAY-LUSSAC!
Leiten Sie daraus die Zustandsgleichung der Gase ab!

Mit Hilfe der Zustandsgleichung der Gase reduzieren wir das abgelesene Gasvolumen auf den Normzustand:

$$V_o = \frac{V_t \cdot T_o \cdot (p_t - p_w)}{T \cdot p_o} = \frac{29 \cdot 273 \cdot (750 - 15)}{290 \cdot 760} = 26,4 \text{ ml}$$

Durch unseren Versuch haben wir festgestellt, daß 0,040 g Methanol eine bestimmte Menge Methanoldampf liefert, die, auf Normzustand umgerechnet, 26,4 ml beträgt. Da 22400 ml Dampf jedes Stoffes einem Mol entsprechen, ergibt sich für die Berechnung des Molekulargewichtes von Methanol folgende Proportion:

Volumen: Masse

$$26,4 : 0,040 = 22400 : x$$

$x = 33,9$ (experimentell bestimmtes Molekulargewicht des Methanols)

Setzen wir in die durch die Elementaranalyse ermittelte (allgemeine) Summenformel $(\text{CH}_4\text{O})_x$ für x probeweise die Werte 1, 2 und 3 ein, so ergibt

$x = 1$ ein Molekulargewicht von 32;

$x = 2$ ergibt ein solches von 64 und bei

$x = 3$ erhalten wir den Wert von 96.

Der experimentell bestimmte Wert von 33,9 deckt sich zwar mit keiner dieser Zahlen, steht aber innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit dem theoretischen Wert von 32. Demzufolge hat Methanol die Summenformel CH_4O .

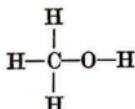
- Ermitteln Sie aus folgenden Angaben die Summenformeln einer untersuchten Verbindung, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist!
Einwaage 0,038 g

Ergebnisse der Elementaranalyse: Kohlendioxid 0,073 g
Wasser 0,045 g

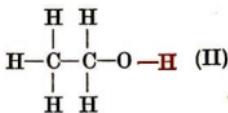
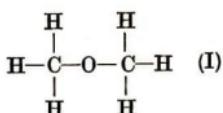
Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung: 46

¹ Weitere Korrekturen (Barometerkorrektur und Berücksichtigung der Niveaudifferenzen zwischen der Wasserhöhe im Eudiometer und in der pneumatischen Wanne) sind hier weggelassen.

Die Strukturformel des Methanols ergibt sich aus der Summenformel und den bekannten Wertigkeiten



Eine andere Atomanordnung ist bei diesem sehr einfach gebauten Stoff nicht möglich. Bei höhermolekularen Verbindungen ist die Zahl der denkbaren Strukturen auf Grund der Isomerie groß. Man prüft in solchen Fällen, welche der möglichen Strukturen im Einklang mit dem chemischen Verhalten des betreffenden Stoffes steht. Dieses Vorgehen sei an einem einfachen Beispiel erläutert. Für Äthanol wurde die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ermittelt. Auf Grund der Wertigkeiten können wir folgende Strukturformeln aufstellen:



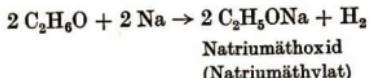
In Formel (I) sind alle Wasserstoffatome in bezug auf ihre Stellung gleichwertig, in Formel (II) nimmt ein Wasserstoffatom eine Sonderstellung ein.

Man führt in solchen Zweifelsfällen chemische Umsetzungen der betreffenden Verbindung durch, um hieraus Schlußfolgerungen auf die Struktur zu ziehen. Wir prüfen zu diesem Zwecke Äthanol in folgendem Versuch:

46

 Ein Stück sorgfältig entrindetes Natrium geben wir in ein Reagenzglas zu etwa 5 ml wasserfreiem Äthanol. Das entweichende Gas fangen wir pneumatisch in einem zweiten Reagenzglas auf.
Prüfen Sie die Brennbarkeit dieses Gases und das Aussehen der Flamme!
Was für ein Gas wurde bei obiger Umsetzung entwickelt?
Wir setzen anschließend weitere kleine Stücke Natrium zu, bis sich ein weißer Stoff aus der Flüssigkeit abscheidet. Nun gießen wir den Inhalt des Reagenzglases auf eine Uhrglasschale und dampfen ihn auf einem Wasserbad zur Trockene ein.

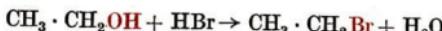
Bei genauer Untersuchung des erhaltenen weißen Stoffes wurde die Summenformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ermittelt. Auf Grund dieser Analyse und unserer Beobachtung, daß sich bei der Umsetzung von Äthanol mit Natrium Wasserstoff gebildet hat, können wir folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



Aus der Formel des bei Versuch 46 gebildeten Natriumäthoxids erkennen wir, daß im Äthanolmolekül ein Wasserstoffatom eine Sonderstellung einnimmt. Quantitative Untersuchungen haben ergeben, daß nie mehr als ein Wasserstoffatom je Molekül

Äthanol durch Natrium ersetzbar ist. Betrachten wir die Formeln (I) und (II), so erkennen wir, daß in der Atomanordnung (II) ein Wasserstoffatom eine besondere Stellung einnimmt. Es liegt demnach der Schluß nahe, daß diese Formel die Struktur des Äthanols richtig angibt, daß wir also für Äthanol die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, das heißt die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe, annehmen können.

In Übereinstimmung damit stehen auch andere Reaktionen des Äthanols, bei denen die Hydroxylgruppe als Ganzes abgespalten und beispielsweise durch Halogen ersetzt wird, zum Beispiel:



Im Falle Äthanol genügen einige verhältnismäßig einfache Reaktionen zur eindeutigen Strukturbestimmung. Bei komplizierter gebauten Verbindungen sind meist sehr langwierige Untersuchungen notwendig.

- Stellen Sie die möglichen Strukturformeln auf, die der Summenformel C_3H_8O entsprechen!

3. Benennung und Isomerie. Die Namen der Alkanole setzen sich aus dem Namen des Stammkohlenwasserstoffes mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen und der Endung „ol“ zusammen, zum Beispiel Methanol CH_3OH und Äthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Bei Propanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ bestehen, bedingt durch die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe, zwei isomere Verbindungen. In solchen Fällen wird die Stellung der Hydroxylgruppe durch eine dem Namen der Verbindung nachgestellte, in Klammern gesetzte Ziffer angegeben.



Propanol-(1)



Propanol-(2)

- Wieviel isomere Verbindungen der Formel C_4H_9OH sind möglich?

Vergleichen Sie die Zahl der möglichen Isomeren bei Alkanen und Alkanolen gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen an Beispielen C_3H_7OH und C_4H_9OH !

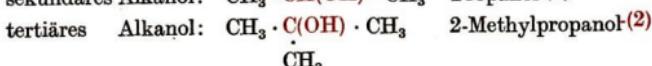
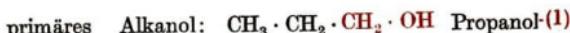
Neben den wissenschaftlichen Benennungen sind auch ältere Bezeichnungen gebräuchlich. Sie setzen sich aus dem Namen des Kohlenwasserstoffradikals und der Bezeichnung Alkohol zusammen, zum Beispiel: CH_3OH Methylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ Äthylalkohol usw.

4. Die Hydroxylgruppe der Alkanole. Die Eigenschaften der Alkanole werden durch das Verhalten des Kohlenwasserstoffrestes und durch das der Hydroxylgruppe bestimmt. Da das Reaktionsvermögen der Hydroxylgruppe vorherrschend ist, zeigen die Alkanole in bestimmten chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit. Gruppen, die wie die Hydroxylgruppe weitgehend das chemische Verhalten von Verbindungen bestimmen, nennt man **funktionelle Gruppen**.

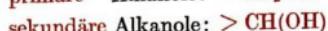
► Die Hydroxylgruppe ist die funktionelle Gruppe der Alkanole.

Die endständigen (am Ende der Kette befindlichen) Kohlenstoffatome eines Kohlenwasserstoffs bezeichnet man als primäre Kohlenstoffatome, da sie nur an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden sind. Entsprechend nennt man Kohlenstoffatome, die an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden sind, sekundäre und solche, die an drei andere

Kohlenstoffatome gebunden sind, **tertiäre Kohlenstoffatome**. Von dieser Regel ausgehend erhalten Alkanole, deren Hydroxylgruppe mit einem primären Kohlenstoffatom verknüpft ist, die Bezeichnung **primäre Alkanole**. Ist die Hydroxylgruppe mit einem sekundären beziehungsweise tertären Kohlenstoffatom verknüpft, so bezeichnet man diese Alkanole als **sekundäre** beziehungsweise **tertiäre Alkanole**, zum Beispiel:



Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, daß für primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole jeweils bestimmte Gruppen typisch sind:



► Je nach Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole.

Bei der Betrachtung der Formeln für Methanol $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Äthanol $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ und Propanol $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ könnte eine Verwandtschaft der Alkanole mit den anorganischen Basen angenommen werden.

● Erläutern Sie den Begriff „Basen“!

Welche anorganischen Basen sind Ihnen bekannt?

In welche Ionen ist Natriumhydroxid in wäßriger Lösung dissoziiert?

Welche Ionenart liegt in allen anorganischen Basen vor und wie weist man diese Ionen nach?

Zur Klärung der Frage, ob Alkanole eine Art organischer Basen sind, führen wir folgenden Versuch durch:

 47 In ein Reagenzglas wird etwas Natronlauge gegeben, in ein zweites 2 ml Methanol und 8 ml destilliertes Wasser. Dann versetzen wir beide Lösungen mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung.
Was beobachten Sie?

● Untersuchen Sie das Verhalten von Methanol gegen Wasser nach Versuch S 69!

Die wäßrige Methanolösung verhält sich anders als die wäßrige Lösung von Natriumhydroxid. Da die Methanolösung keine Farbänderungen von Phenolphthalein oder anderen Indikatoren bewirkt, können hier keine Hydroxid-Ionen vorliegen. Das Methanolmolekül dissoziiert nicht in Radikal- und Hydroxid-Ionen. Die gleichen Feststellungen wurden auch bei den anderen Alkanolen gemacht. Da Alkanole in wäßrigen Lösungen nicht dissoziieren, können ihre Moleküle nicht aus Ionen aufgebaut sein. Die Hydroxylgruppe der Alkanole muß durch Atombindung mit einem Kohlenstoff-

atom des Alkanradikals verbunden sein. Das ist die Ursache, weshalb Alkanole anders als die Basen reagieren.

► Die Hydroxylgruppe der Alkanole zeigt ein anderes Verhalten als die Hydroxidgruppe der Basen.

5. Homologe Reihe der Alkanole. Methanol ist das erste Glied einer **homologen Reihe**, deren Glieder eine unverzweigte Kohlenstoffkette und eine endständige Hydroxylgruppe aufweisen.

Auch bei dieser homologen Reihe unterscheiden sich die einzelnen Glieder jeweils durch die Gruppe $-\text{CH}_2-$. Die Molekülvergrößerung vom Methanol $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ bis zum Äthanol $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ um ein Atom Kohlenstoff und zwei Atome Wasserstoff bedeutet eine quantitative Veränderung. Ebenso haben die Moleküle vom Propanol $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ gegenüber Äthanol und vom Butanol $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$ gegenüber Propanol die gleichen quantitativen Veränderungen erfahren. Die Zunahme der Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Alkanolmolekülen sind quantitative Änderungen; sie haben qualitative Änderungen, also neue Eigenschaften zur Folge. In Tabelle 5 sind einige Eigenschaften von Alkanolen dieser Reihe zusammengestellt.

Tabelle 5 Eigenschaften einiger primärer Alkanole

| Formel | Name | Verhalten gegen Wasser | Zustand bei Raumtemperatur | Geruch |
|--|---------------|------------------------|------------------------------|---|
| $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ | Methanol | unbegrenzt mischbar | leichtbewegliche Flüssigkeit | |
| $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ | Äthanol | | | Alkoholgeruch |
| $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ | Propanol-(1) | weniger gut löslich | | |
| $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$ | Butanol-(1) | | | leicht unangenehm |
| $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$ | Pentanol-(1) | | leicht ölige Flüssigkeit | |
| $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$ | Hexanol-(1) | | | |
| $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$ | Heptanol-(1) | wenig löslich | | unangenehmer Geruch, der mit steigendem Molekulargewicht schwächer wird |
| $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$ | Oktanol-(1) | | | |
| $\text{C}_9\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$ | Nonanol-(1) | | ölige Flüssigkeit | |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{OH}$ | Dekanol-(1) | schwer löslich | | |
| $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{OH}$ | Undekanol-(1) | | | |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{OH}$ | Dodekanol-(1) | unlöslich | fest | geruchlos |

- Stellen Sie auf Grund der in Tabelle 5 angegebenen Formeln die allgemeine Formel für die Alkanole auf!

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Eigenschaften der Alkanole zum Teil durch das Verhalten ihrer funktionellen Gruppe, der Hydroxylgruppe, bestimmt werden. Diese Gruppe bedingt zum Beispiel die Wasserlöslichkeit der niedrigmolekularen Alkanole, da bei diesen ihr Einfluß überwiegt. Der Kohlenwasserstoffrest wirkt in entgegengesetzter Richtung. Sein Einfluß auf die Eigenschaften der Alkanole steigt mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome und überdeckt in bezug auf die Löslichkeit schließlich die Wirkung der Hydroxylgruppe. Die höheren Alkanole sind in einigen Eigenschaften den Alkanen bereits sehr ähnlich.

Diese Betrachtung zeigt, daß es falsch wäre, die Eigenschaften einzelner, bestimmter Gruppen, zum Beispiel der Hydroxylgruppe, einfach auf die ganze Verbindung zu übertragen. Da jede Gruppe nur ein Teil der ganzen Verbindung ist, kann sie auch nur zum Teil die Eigenschaften bestimmen. Diese Betrachtung der Alkanole ist ein Beispiel dafür, daß man die Vorgänge und Erscheinungen in der Natur erkennen kann, wenn man sie allseitig und im Zusammenhang erforscht.

6. Methanol (Methylalkohol). Methanol CH_3OH entsteht bei der Entgasung des Holzes und wurde deshalb früher auch „Holzgeist“ genannt. Das moderne großtechnische Herstellungsverfahren, das in unserer Republik im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ durchgeführt wird (Abb. 65), geht von Wassergas aus. Man stellt, wie beim FISCHER-TROPSCH-Verfahren, ein Synthesegas aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Volumverhältnis 1:2 her.

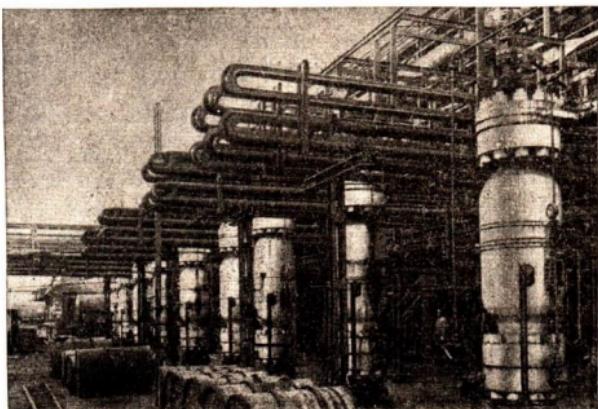
- Erläutern Sie die Herstellung des Wassergases!

Das Gasgemisch wird bei etwa 370°C und unter einem Druck von 200 at mit Hilfe von Mischkatalysatoren zu Methanol umgesetzt:



Im Gegensatz zur Kohlenwasserstoffsynthese bestehen diese Katalysatoren jedoch meist aus einem Gemisch von Zinkoxid und Chrom(III)-oxid. Am Beispiel der Methanol- und Kohlenwasserstoffherstellung erkennt man deutlich den Einfluß der

Abb. 65 Methanol wird durch Synthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestellt
(VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“)



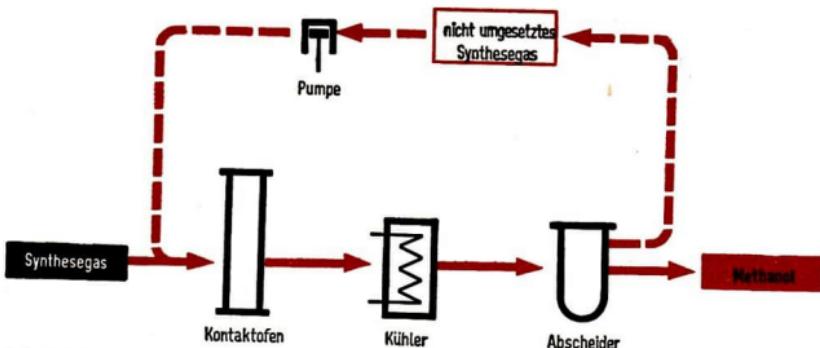


Abb. 66 Methanolsynthese

Katalysatoren auf den Verlauf einer chemischen Reaktion. Kohlenwasserstoff- und Methanolsynthese haben die gleichen Ausgangsstoffe. Während aber Eisen- oder Kobaltkatalysatoren die Entstehung von Kohlenwasserstoffen begünstigen, bildet sich bei Verwendung von Zinkoxid-Chromoxid-Katalysatoren überwiegend Methanol. Für die Methanolsynthese werden die gleichen Hochdrucksyntheseöfen wie bei der Hochdruckhydrierung verwendet. Sie sind allerdings mit einem Kupferfutter versehen, da Stahl (Eisen) die Bildung von Kohlenwasserstoffen begünstigt. Die vom Syntheseeofen kommenden Gase werden durch Kübler geleitet, wobei das Methanol durch Kondensation abgetrennt wird. Die nicht umgesetzten Gase kehren wieder in den Prozeß zurück. In Abbildung 66 ist die Methanolsynthese schematisch dargestellt.

- Methanol CH_3OH wird vorwiegend durch Synthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestellt.
- Vergleichen Sie die Methanolsynthese mit den Synthesen nach FISCHER-TROPSCH und FISCHER-PICHLER!

Wir untersuchen nun einige Eigenschaften des Methanols:

48

Wir geben ein erbsengroßes Stück Harz (Kolophonium) in ein Reagenzglas, fügen etwa 5 ml Methanol hinzu und schütteln.

- Prüfen Sie das Lösevermögen von Methanol nach Versuch S 70!
Bestimmen Sie die Dichte von Methanol mit Hilfe eines Aräometers nach Versuch S 60!
Ermitteln Sie die Siedetemperatur des Methanols nach Versuch S 58!

Methanol ist eine farblose Flüssigkeit, die charakteristisch riecht, bei 65°C siedet und mit blaßblauer Flamme brennt. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser zeigt, daß im Methanolmolekül Wasserstoff enthalten ist.

Methanol löst sich in Wasser und anderen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung von Methanol reagiert neutral. Methanol löst Harze und verschiedene andere Stoffe.

- Vorsicht beim Arbeiten mit Methanol! Methanol ist außerordentlich giftig!

Deshalb ist sein Zusatz zu Getränken verboten. Auch der Name „Methylalkohol“ ist, um Verwechslungen zu vermeiden, als Handelsbezeichnung nicht gestattet. Kleine Mengen Methanol verursachen bereits Verdauungsstörungen. Nach dem Genuß von etwa 10 g Methanol treten Erblindung und Tod ein.

Methanol wird in großen Mengen hergestellt. Es dient als Ausgangsstoff für die chemische Industrie, als Raketentreibstoff, Lösungsmittel, zum Denaturieren¹ von Äthanol und gelegentlich als Zusatz zu Kraftstoffen.

7. Äthanol (Äthylalkohol). Äthanol $C_2H_5 \cdot OH$ – im täglichen Sprachgebrauch kurz als Alkohol bezeichnet – wird in der Hauptsache durch Vergärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten mittels Hefe hergestellt. Besonders gut ist die Glukose (Traubenzucker) $C_6H_{12}O_6$ für die Gärung geeignet. Sie wird durch den Gärprozeß größtenteils in Äthanol und Kohlendioxid zerlegt:



Außerdem können durch Nebenreaktionen kleine Mengen von höheren Alkanolen, Säuren und anderen organischen Verbindungen entstehen.

- Berechnen Sie auf Grund der für die Gärung angegebenen Reaktionsgleichung, wieviel Kilogramm Äthanol und wieviel Liter Kohlendioxid (Normzustand) aus 45 kg Glukose $C_6H_{12}O_6$ entstehen!

Die **Äthanolgärung** (alkoholische Gärung) ist von dem eigentlichen Lebensprozeß der Hefe unabhängig. Sie wird durch bestimmte chemische Verbindungen bewirkt, die in den Hefezellen enthalten sind und als Katalysatoren wirken. Derartige Wirkstoffe nennt man **Enzyme** oder **Fermente**. Die Enzyme der Hefezellen werden als **Zymase** bezeichnet.

► **Die Äthanolgärung von Zuckerlösungen wird durch die Zymase der Hefezellen bewirkt.**

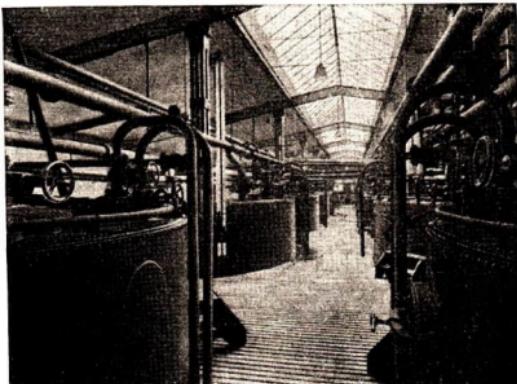
- Führen Sie eine Äthanolgärung nach Versuch S 11 durch!

Zur industriellen Herstellung von Äthanol geht man häufig von stärkehaltigen Stoffen (z. B. Kartoffeln) aus. Da aber Stärke direkt nicht vergoren werden kann, führt man sie zunächst in vergärbare Zucker über.

Die Kartoffeln werden gewaschen und in Druckkesseln (2 bis 6 m³ Fassungsvermögen) mit Wasserdampf bei 120 bis 130°C behandelt. Die gedämpften Kartoffeln werden in einen Maischbottich abgelassen. Dem

¹ In diesem Zusammenhang bedeutet denaturieren: für den menschlichen Genuss unbrauchbar machen.

Abb. 67 Die verzuckerte Stärke wird in Gärkesseln zu einer wässrigen Äthanollösung vergoren
(VEB Gärungsschemie Dessau)



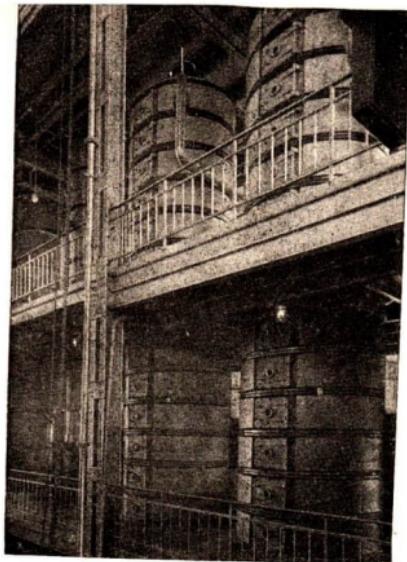


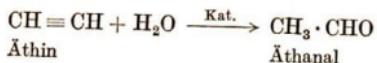
Abb. 68 Aus der Äthanollösung gewinnt man durch Destillation Äthanol (VEB Gärungchemie Dessau)

entstandenen Brei setzt man gekeimte Gerste („Grünmalz“) zu, die stärkeabbauende Enzyme enthält. Bei einer Temperatur von 60°C ist die Stärke der Kartoffeln nach ungefähr einer Stunde verzuckert. Nun folgt die Gärung. Sie wird nach Zusatz von Hefe in geschlossenen eisernen Gärkesseln (Abb. 67) bei 20 bis 30°C durchgeführt und dauert 2 bis 4 Tage. Aus der erhaltenen wäßrigen Lösung wird Äthanol durch wiederholte Destillation gewonnen (Abb. 68).

- Erläutern Sie die Wirkungsweise einer Destillationskolonne!

Gärungsäthanol wird in unserer Republik in zahlreichen Betrieben hergestellt, in denen verschiedene Ausgangsstoffe, zum Beispiel Ge-

treide, Melasse und Ablaugen der Zellstoffherstellung verarbeitet werden. Wichtige Betriebe, in denen die Äthanoldestillation durchgeführt wird, sind der VEB Gärungchemie Dessau, der VEB Spiritus Berlin-Adlershof, der VEB Spiritus Magdeburg, der VEB Spiritus Lutherstadt Wittenberg und andere. Äthanol wird auch synthetisch erzeugt. Dabei geht man von Äthin aus und lagert an diese Verbindung katalytisch Wasser an. Es entsteht als Zwischenverbindung Äthanal, das in Gegenwart von Katalysatoren durch Wasserstoff zu Äthanol umgewandelt wird:



Das so hergestellte Äthanol wird auch als **Karbidsprit** bezeichnet.

- Wieviel Liter Äthin (Normzustand) werden zur Synthese von 92 kg Äthanol benötigt?

Wir führen einige Versuche mit Äthanol durch:

 49 Wir brennen etwas Äthanol in einer kleinen Abdampfschale aus Porzellan ab. Welches Aussehen hat die Flamme?

- Untersuchen Sie die Verbrennungsprodukte von Äthanol nach Versuch S 76!
Untersuchen Sie das Verhalten von Äthanol gegen Wasser nach Versuch S 71!
Prüfen Sie die Brennbarkeit wäßriger Äthanollösungen nach Versuch S 54!

 In eine trockene Bürette werden 10 ml wasserfreies Äthanol eingefüllt. Dann lassen wir aus einer zweiten Bürette 10 ml Wasser zulaufen und vermischen beide Flüssigkeiten durch Schütteln.

*Lesen Sie das gesamte Flüssigkeitsvolumen ab!
Was stellen Sie fest?*

 Wir gießen in zwei Reagenzgläser je 5 ml wasserfreies Äthanol, geben in das erste Reagenzglas etwa 5 ml Benzin, in das zweite 5 ml Benzol hinzu und mischen die Flüssigkeiten durch Schütteln.

Was beobachten Sie?

- *Führen Sie den Versuch S 12 zum Nachweis von Äthanol in Kraftstoffen durch!*

Äthanol ist eine wasserklare Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die mit schwach leuchtender Flamme brennt und sich in Wasser, Benzin, Benzol und anderen Flüssigkeiten löst. Bei der Mischung mit Wasser ist eine Volumenverminderung zu beobachten. Äthanol siedet bei $78,3^{\circ}\text{C}$ und erstarrt bei etwa -112°C . Wasserfreies Äthanol, auch **absoluter Alkohol** genannt, zieht die Luftfeuchtigkeit an und muß daher in dicht schließenden Gefäßen aufbewahrt werden. Für viele Zwecke (zum Beispiel zur Mischung mit Benzin) muß Äthanol völlig wasserfrei sein. Die Anwesenheit von Wasser im Äthanol kann auf verschiedene Weise nachgewiesen werden. Dazu können folgende Nachweisreaktionen dienen:

 Etwa 3 ml Äthanol, dem wir etwas Wasser zugesetzt haben, werden in einem Reagenzglas mit der gleichen Menge Benzol geschüttelt. Enthält das Äthanol mehr als 5% Wasser, so entsteht eine Trübung, da sich Wasser kaum in Benzol löst.

- *Prüfen Sie das Lösevermögen von Äthanol nach Versuch S 72!*
Führen Sie den Nachweis von Wasser in Äthanol nach Versuch S 13 durch!

Äthanol findet im Laboratorium und in der Industrie vielseitige Verwendung. Es dient als Lösungsmittel für Harze, Farbstoffe, Duftstoffe und so weiter, als Zusatz zu Kraftstoffen, als Rakettentreibstoff, als Brennspiritus, Konservierungsmittel (z.B. für anatomische Präparate) und als Ausgangsstoff für die chemische Industrie.

Äthanol wird auch in Form alkoholischer Getränke verbraucht. Alkoholische Getränke sind Genußmittel, die sich nachteilig, besonders auf das Zentralnervensystem, auswirken. Schon der Genuß geringer Mengen wirkt nach einem anfänglichen Erregungsstadium lähmend und setzt das Reaktionsvermögen des Menschen herab. Daher sind alkoholische Getränke besonders gefährlich für alle Verkehrsteilnehmer. Reichlicher Alkoholgenuss setzt die Empfindlichkeit der Sinnesorgane erheblich herab und kann zu völliger Hilfslosigkeit führen. Bei dauerndem Mißbrauch alkoholischer Getränke tritt eine Vergiftung des Körpers ein, die mit einer Reihe von Körperschäden verbunden ist.

Besonders gefährlich ist Äthanol für den jungen, in der Entwicklung befindlichen Organismus. Die viel verbreitete Auffassung, der Genuß äthanolhaltiger Getränke wirke vorbeugend oder heilend bei verschiedenen Infektionskrankheiten (z. B. bei Grippe), entbehrt jeder wissenschaftlichen Grundlage.

► Äthanol wirkt sich sehr schädigend auf den menschlichen Organismus aus. Daher sollten vor allem Jugendliche den Genuss alkoholischer Getränke meiden!

Für technische, gewerbliche und andere Zwecke wird Äthanol durch Zusatz von Vergällungsmitteln denaturiert.

► Vorsicht beim Umgang mit denaturiertem Äthanol! Es enthält giftige Vergällungsmittel!

Alkandiole und Alkantriole (mehrwertige gesättigte Alkohole)

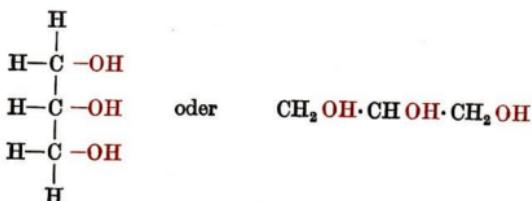
1. Äthandiol (Glykol). Äthandiol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ist ein Derivat des Äthans und enthält zwei Hydroxylgruppen.

Alkanderivate mit zwei Hydroxylgruppen werden **Alkandiole (Glykole, zweiwertige Alkohole)** genannt. Äthandiol $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ist eine giftige, farblose, süß schmeckende Flüssigkeit von leicht öliger Beschaffenheit, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt. Die genaue Bezeichnung für diese Verbindung lautet **Äthandiol-(1,2).**

- Erläutern Sie die Bedeutung der hinter der Bezeichnung Äthandiol in Klammer gesetzten Ziffern!

Äthandiol ist der Hauptbestandteil des bekannten Frostschutzmittels „Glysantin“ für Autokühler. Äthandiol dient ferner als Lösungsmittel, als Schmierstoff und zur Herstellung verschiedener anderer Produkte, zum Beispiel von Sprengstoffen. Äthandiol wird auch zur Großraumdesinfektion verwendet. Zu diesem Zwecke lässt man eine wässrige Lösung von Äthandiol verdampfen. Die giftigen Dämpfe des Äthandials werden von den Wassertropfchen der Luft aufgenommen und vernichten die meisten Krankheitserreger.

2. Propantriol (Glycerin). Derivate der Alkane mit drei Hydroxylgruppen im Molekül werden als **Alkantriole** bezeichnet. Der wichtigste Vertreter dieser Stoffgruppe ist das **Propantriol-(1,2,3).** Es hat die Formel:



Propantriol ist eine farblose, klare, ölige, geruchlose, süßlich schmeckende Flüssigkeit, die sich mit Wasser oder Äthanol in jedem Verhältnis mischt und hygroskopisch ist. Die Fette des Tier- und Pflanzenreiches sind Verbindungen des Propantrions mit den sogenannten Fettsäuren. Industriell wird Propantriol durch Fettspaltung und auch synthetisch hergestellt.

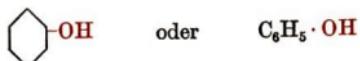
Propantriol wird sehr vielseitig angewendet. Wegen seiner hygroskopischen und damit feuchterhaltenden Eigenschaft dient es als Zusatz zu Zahnpasten, Stempelfarben, Modelliermassen, Tubenfarben und Schuhcremes. Da es die Haut weich und geschmeidig macht, wird Propantriol in der kosmetischen Industrie Hautcremes und Feinseifen zugesetzt. Es ist ferner ein Frostschutzmittel für Autokühler. Propantriol dient auch als Druckflüssigkeit in hydraulischen Pressen, als frostsichere Füllung für Gasmeßuhren, als Lösungs- und Konservierungsmittel und zu vielen anderen Zwecken. Wichtig ist auch seine Verwendung als Ausgangsstoff für die chemische Industrie, so zum Beispiel zur Herstellung von Propantrioltrinitrat („Nitroglycerin“), einem wichtigen Explosivstoff.

- Führen Sie eine Nachweisreaktion für Propantriol-(1,2,3) nach Versuch S 14 durch!
Stellen Sie aus Propantriol-(1,2,3) nach Versuch S 15 einen Metallkitt her!

► Äthandiol und Propantriol sind Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen. Sie sind farblose, ölige, hygroskopische Flüssigkeiten mit sehr viel seitiger Verwendung.

Phenole

1. Phenol. Den bisher erwähnten Hydroxylverbindungen liegen offene Kohlenstoffketten zugrunde. Außer diesen gibt es auch ringförmige Hydroxylverbindungen, die unmittelbar an Kohlenstoffatome des Benzolringes gebundene Hydroxylgruppen enthalten. Sie heißen Phenole. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungen ist das Phenol (Hydroxybenzol):



Phenol bildet farblose Nadeln, die eigenartig riechen und bei 41 °C schmelzen. An der Luft färben sie sich nach einiger Zeit rötlich. Phenol ist bei Raumtemperatur in Wasser wenig löslich.

► Vorsicht! Phenol ist stark giftig und wirkt ätzend auf die Haut!

Phenole sind ebenso wie die Alkanole Hydroxyderivate von Kohlenwasserstoffen. Als Beispiele seien Äthanol und Phenol genannt:



Äthan



Benzol



Äthanol



Phenol

Trotz dieser ähnlichen Struktur unterscheidet sich Phenol in seinem chemischen Verhalten von den kettenförmigen Hydroxylverbindungen. Phenol besitzt einen stärker sauren Charakter als die Alkanole. Während Alkanole nicht mit Alkalilaugen reagieren, bildet Phenol mit Alkalilaugen salzartige Verbindungen, die Phenolate.

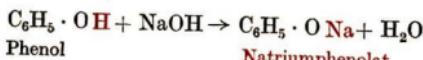
A Wir versetzen eine kleine Spatelspitze Phenol in einem Reagenzglas mit 3 ml Wasser und schütteln, wobei eine trübe Emulsion entsteht. Dann versetzen wir mit Natronlauge in kleinen Anteilen und schütteln nach jeder Zugabe.
Was stellen Sie fest?

Die entstandene klare Lösung verteilen wir auf zwei Reagenzgläser. In das eine Glas geben wir Salzsäure bis zur sauren Reaktion, in das andere Glas leiten wir eine Zeitlang Kohlendioxid ein.

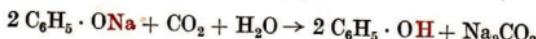
Was stellen Sie in beiden Gläsern fest?

Welche Schlußfolgerungen bezüglich der Stärke des Phenols als Säure ziehen Sie aus Ihrer Beobachtung?

Da Phenol nur mäßig in kaltem Wasser löslich ist, bildet sich zu Beginn des Versuches 53 eine trübe Emulsion. Bei Zugabe von Natronlauge entsteht ein in Wasser leicht lösliches Salz, das **Natriumphenolat**:



Bei Säurezusatz zur wäßrigen Phenolatlösung wird das Phenol wieder in Freiheit gesetzt und trübt wiederum die Lösung.



- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Natriumphenolat mit Salzsäure auf!

Phenol unterscheidet sich nicht nur in bezug auf seine stärkere Säurereaktion, sondern auch noch in einigen anderen chemischen Eigenschaften von den Alkanolen. Die Ursache für das verschiedene Verhalten von Phenolen und Alkanolen liegt in den verschiedenen Radikalen beider Stoffgruppen: Beim Zusammenwirken von aromatischen Radikalen (zum Beispiel der Gruppe C_6H_5-) mit einer Hydroxylgruppe werden zum Teil andere chemische Eigenschaften einer Verbindung ausgebildet, als wenn kettenförmige Radikale mit der gleichen funktionellen Gruppe zusammentreten. Am Beispiel des Phenols wird wieder deutlich, daß die Eigenschaften einer Verbindung nicht nur von der funktionellen Gruppe allein bestimmt werden, sondern daß auch das jeweils vorhandene Radikal Einfluß hat. Wir lernen damit an einem weiteren Beispiel kennen, daß die Vorgänge und Erscheinungen der Natur stets im Zusammenhang betrachtet werden müssen. Wir untersuchen weitere Eigenschaften des Phenols.

Wir füllen ein Reagenzglas zu einem Viertel mit Phenol und geben einige Tropfen Wasser unter geringer Erwärmung zu. Nachdem sich eine Flüssigkeit gebildet hat, verdünnen wir mit Wasser.

Was beobachten Sie?

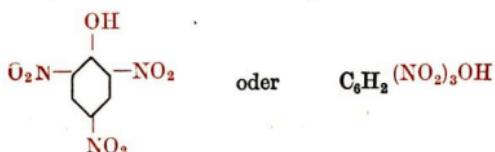
Im Verhalten der beiden Stoffe Phenol und Wasser zeigen sich Besonderheiten: Während Phenol in kaltem Wasser nur mäßig löslich ist – 8,2 g lösen sich in 100 ml Wasser von 15°C – werden umgekehrt auch kleine Mengen Wasser in Phenol gelöst. Dadurch wird die Schmelztemperatur des Phenols stark gesenkt, so daß ein Phenol mit 2%

Wasser bei Raumtemperatur flüssig ist. Wenn wir diese Flüssigkeit mit Wasser verdünnen, so bilden sich zwei Schichten, die eine stellt eine Lösung von Wasser in Phenol, die andere eine Lösung von Phenol in Wasser dar.
Phenol gibt eine Reihe von Farbreaktionen.

• Führen Sie eine Farbreaktion nach Versuch S 89 durch!

Die bei Versuch S 89 auftretende violette Färbung ist keine typische Phenolreaktion, da auch andere Phenole und deren Derivate ähnlich gefärbte Eisen(III)-Komplexsalze bilden.

Die Hydroxylgruppe des Phenols erleichtert als Substituent erster Ordnung Substitutionsreaktionen, zum Beispiel die Nitrierung. Behandelt man Phenol mit 50%iger Salpetersäure, so entsteht **2,4,6-Trinitrophenol**.



• Warum erfolgt der Eintritt der Nitrogruppe in die 2,4,6-Stellungen?

2,4,6-Trinitrophenol bildet blaßgelbe Kristalle, die sich in Wasser mit kräftig gelber Farbe lösen. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schmeckt bitter, weshalb man die Substanz auch als **Pikrinsäure¹** bezeichnet. Sowohl die Säure als auch ihre Salze, die **Pikrate**, sind explosiv. Werden sie durch Initialsprengstoffe gezündet, so erfolgt heftige Detonation.

► Phenol ist eine bei Raumtemperatur feste Verbindung. In seinem chemischen Verhalten unterscheidet es sich deutlich von den Alkanolen.

Phenol wurde im Jahre 1834 erstmalig von dem deutschen Chemiker FRIEDLIEB FERDINAND RUNGE im Steinkohlenteer entdeckt. Wegen seines Verhaltens gegenüber Laugen wurde es von RUNGE als **Karbolsäure** bezeichnet.

Von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist das Vorkommen von Phenol im Braunkohlenschwelteer, im Steinkohlenteer und in den Abwässern der Schwelereien, Braunkohlenkokereien, Hydrierwerke, Gaswerke und Teerverarbeitungswerke.

Phenolhaltige Abwässer wirken sich sehr schädlich aus, wenn sie in die Flussläufe abgeführt werden. Schon geringe Phenolgehalte im Flusswasser führen zu Störungen im Stoffwechsel der Fische, Abwanderung des Fischbestandes und zu einem übermäßigen Fischsterben. Außerdem werden die Frischwasserversorgung in den Flussgebieten und der Wassersport erheblich beeinträchtigt. Da Phenole andererseits sehr wichtige Ausgangsstoffe für die chemische Industrie sind, ist die **Entphenolung der Industrieabwässer** ein volkswirtschaftlich wichtiges Verfahren. Bei der Aufarbeitung dieser Abwässer kommt in steigendem Maße das **Phenosolvverfahren** zur Anwendung. Hierbei wird Phenol durch geeignete Lösungsmittel aus den Abwässern herausgelöst. Aus der Phenollösung wird Phenol durch Abdestillieren des Lösungsmittels

¹ Pikros (griech.) = bitter

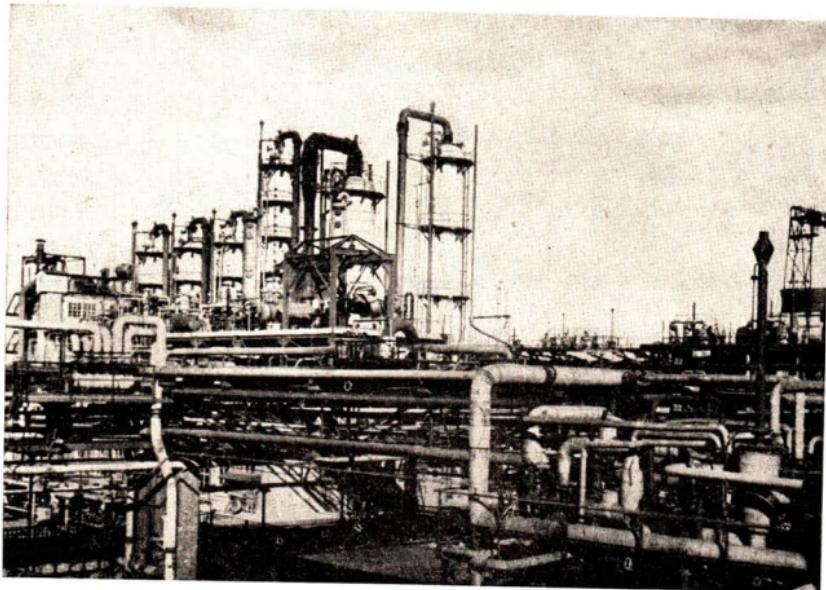


Abb. 69 In Destillationskolonnen wird Phenol aus der Lösung abdestilliert (VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“)

gewonnen (Abb. 69). Das gereinigte Lösungsmittel kehrt wieder in den Prozeß zurück. In unserer Republik wird die Phenolgewinnung aus Abwässern planmäßig weiter ausgebaut. Unsere Wissenschaftler sind ständig bemüht, die Verfahren zur Entphenolung zu verbessern, den Phenolgehalt der Abwässer zu senken und Möglichkeiten zur Gewinnung größerer Phenolmengen für die chemische Industrie zu finden. Phenol wird auch aus dem Leichtöl und Mittelöl der Steinkohlenteer-Destillation und dem Mittelöl der Braunkohlenschwelung gewonnen. Man behandelt diese Fraktionen mit Natronlauge, wodurch das gut wasserlösliche Natriumphenolat gebildet wird, das in die wäßrige Lösung übergeht. Die Phenolatlösung wird von den Teerfraktionen abgetrennt und dann in Vakuumverdampfern konzentriert. Zum Schluß leitet man Kohlendioxid in die Phenolatlösung ein, wodurch Phenol ausgeschieden wird. Wir veranschaulichen dieses Verfahren durch einen Versuch.

55

 Wir lösen in einem Reagenzglas eine Spatelspitze Phenol in etwa 5 ml Benzol. Es bildet sich eine klare, meist bräunliche Flüssigkeit, die ungefähr dem Leichtöl der Teerdestillation entspricht. Dann fügen wir 3 ml 10%ige Natronlauge hinzu, verschließen das Glas mit einem Stopfen und schütteln etwa eine Minute lang, wodurch das Phenol in das wasserlösliche Phenolat übergeführt wird. Anschließend gießen wir das Gemisch in einen Scheide-trichter, warten, bis zwei Schichten entstanden sind, und lassen dann

durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes die untere (wässrige) Schicht in ein Reagenzglas ablaufen. In diese Lösung leiten wir nun Kohlendioxid ein.
Was beobachten Sie?

Neben den Verfahren zur Gewinnung von Phenol gibt es auch wichtige Synthesen. Zunehmende Bedeutung hat ein vom Benzol ausgehender petrochemischer Prozeß, das **Kumolverfahren**, erlangt. Durch Reaktion von Benzol mit Propen entsteht **Kumol**, das dann durch Luftoxydation in **Kumolhydroperoxid** umgewandelt wird. Diese Verbindung wird anschließend mit verdünnten Säuren in Phenol und Propanon gespalten.

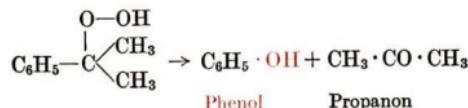
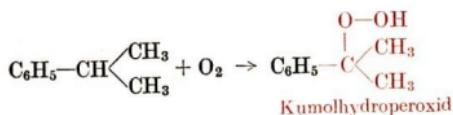
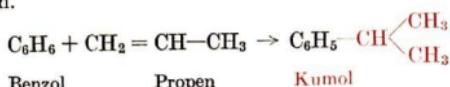
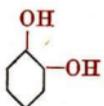


Abb. 70 Verwendung von Phenol

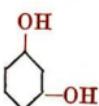
Phenol hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt. Abbildung 70 zeigt einige Beispiele für die vielseitige Verwendung von Phenol.

► Phenol wird in unserer Republik vor allem aus Braunkohlenprodukten und Abwässern der Kohlenveredlungsindustrie gewonnen. Es ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die chemische Industrie.

2. Dihydroxybenzole (zweiwertige Phenole). Ersetzt man zwei Wasserstoffatome im Benzolmolekül durch zwei Hydroxylgruppen, so erhält man **Dihydroxybenzole** $C_6H_4(OH)_2$, von denen es drei stellungsisomere Formen gibt:



1,2-Dihydroxybenzol
(Brenzkatechin)



1,3-Dihydroxybenzol
(Resorzin)



1,4-Dihydroxybenzol
(Hydrochinon)

Alle Dihydroxybenzole sind feste Stoffe. Sie dienen in der chemischen Technik zur Herstellung von Farbstoffen, Arzneimitteln und anderen Produkten. 1,2-Dihydroxybenzol und 1,4-Dihydroxybenzol sind Reduktionsmittel und werden deshalb, vor allem das letztere, als fotografische Entwickler verwendet.



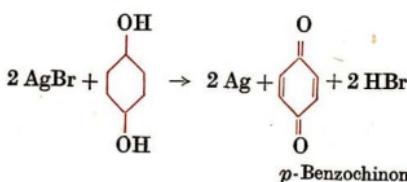
In einem Reagenzglas versetzen wir Kaliumbromidlösung mit Silbernitratlösung. Wir lassen das gefällte Silberbromid absetzen, gießen die überstehende Flüssigkeit ab, füllen das Glas mit Wasser, schütteln und trennen den Niederschlag wieder durch Dekantieren.

Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Silberbromid auf!

In ein zweites Reagenzglas geben wir eine Spatelspitze 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), fügen dann je eine Spatelspitze Natriumsulfit und Natriumkarbonat zu, versetzen mit 5 ml Wasser und schütteln, bis sich alles gelöst hat. Diese Lösung gießen wir dann in das andere Glas zum gewaschenen Silberbromid und schütteln einige Zeit.

Welche Veränderungen treten am Silberbromid auf?

Belichtetes Silberbromid wird durch alkalische 1,4-Dihydroxybenzollösung zu Silber reduziert, wobei das 1,4-Dihydroxybenzol zu *p*-Benzochinon $C_6H_4O_2$ oxydiert wird.



Um das Nebenprodukt Bromwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wird Natriumkarbonat zugesetzt.

- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Bromwasserstoff mit Natriumkarbonat auf!*

*Warum wird die Anordnung der Doppelbindungen im *p*-Benzochinon als konjugiert bezeichnet?*

Der Zusatz von Natriumsulfit zu fotografischen Entwicklern erfolgt, um die Oxydation des 1,4-Dihydroxybenzols durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern.

- Untersuchen Sie die Oxydierbarkeit einer alkalischen 1,4-Dihydroxybenzollösung durch den Sauerstoff der Luft nach Versuch S 16!
- Es gibt drei stellungsisomere Dihydroxybenzole. Sie werden als Ausgangsstoffe für chemische Synthesen und zu anderen Zwecken verwendet.

Vergleichende Betrachtung der Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe

Die Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe zeigen in mancher Beziehung Ähnlichkeit, in einigen Punkten jedoch große Unterschiede.

1. Die Hydroxylderivate der Alkane und die Phenole enthalten Hydroxylgruppen. Sie besitzen also die gleiche funktionelle Gruppe.
2. In beiden Verbindungsgruppen ist der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzbar.
3. Von den Hydroxylderivaten der Alkane kann die Hydroxylgruppe als Ganzes leicht abgetrennt werden. Diese Besonderheit hat für die chemische Technik, aber auch für die wissenschaftliche Forschung große Bedeutung.
4. Bei den Hydroxylderivaten der Alkane und den Phenolen zeigt sich der unterschiedliche Einfluß der Radikale auf das chemische Verhalten der Hydroxylgruppe. So reagieren zum Beispiel nur die Phenole mit verdünnter Natronlauge, die Alkanole jedoch nicht. Die Ursache liegt in dem säurefreundlichen Charakter der aromatischen Radikale, durch welchen die Säurereaktionen der Hydroxylgruppe verstärkt werden.
5. Mehrwertige Phenole sind meist kräftige Reduktionsmittel, während bei mehrwertigen Alkoholen das Reduktionsvermögen nur schwach ausgeprägt ist. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten liegt wieder bei den Radikalen. Die aromatischen Radikale bewirken eine starke Lockerung des Wasserstoffs in der Hydroxylgruppe.
6. Die Phenole werden zu Chinonen oxydiert. Die Oxydationsprodukte von Hydroxylderivaten der Alkane sind je nach der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül Alkanale und Karbonsäuren beziehungsweise Alkanone. Diese Stoffe werden wir in den folgenden Abschnitten noch kennenlernen.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie den Begriff „Alkanol“!
2. Was versteht man unter einer funktionellen Gruppe?
3. Nach welchen Regeln werden die Namen für die kettenförmigen Alkanole gebildet?
4. Wie bestimmt man die Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff, die in einer organischen Verbindung enthalten sind?
5. Schildern Sie den rechnerischen Weg, der vom Ergebnis einer Elementaranalyse (Mengen Kohlendioxid und Wasser) zur allgemeinen Summenformel führt!

6. Begründen Sie, warum man aus der Dampfdichte eines Stoffes sein Molekulargewicht errechnen kann!
7. Wie wird die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von VIKTOR MEYER durchgeführt?
8. Welche Beziehung besteht zwischen den Siedetemperaturen der untersuchten Substanz und der Heizflüssigkeit im Apparat nach VIKTOR MEYER?
9. Die Elementaranalyse eines Kohlenwasserstoffes ergab 85,7% Kohlenstoff und 14,3% Wasserstoff. Der experimentell bestimmte Wert für das Molekulargewicht beträgt 73. Welche Summenformel hat die untersuchte Verbindung?
10. Auf Grund der Elementaranalyse eines Stoffes wurde ein Atomzahlenverhältnis C:H:O = 3:8:1 ermittelt.
Warum genügt diese Angabe noch nicht für die Aufstellung der Summenformel?
11. Erläutern Sie die Methanolsynthese!
12. Wieviel Liter Wasserstoff (Normzustand) werden theoretisch zur Synthese von 0,8 t Methanol benötigt?
13. Berechnen Sie die Methanolmenge, die bei der Synthese theoretisch aus 896 m³ Kohlenmonoxid (Normzustand) und der entsprechenden Menge Wasserstoff entsteht!
14. Nennen Sie wichtige Eigenschaften des Methanols!
15. Erläutern Sie die Unterschiede zwischen anorganischen Basen und organischen Hydroxylverbindungen (Alkanolen).
16. Erläutern Sie die Verfahren zur Äthanolverarbeitung!
17. Nennen Sie Eigenschaften des Äthanols!
18. Wozu werden Methanol und Äthanol verwendet?
19. Erläutern Sie, weshalb man die Alkanole als Derivate der Alkane bezeichnen kann!
20. Welche Reaktionen des Äthanols können zur Bestimmung der Struktur dieser Verbindung verwendet werden, wenn die Summenformel C₂H₆O vorliegt? Begründen Sie Ihre Aussage!
21. Erläutern Sie, weshalb Methanol im Handel nicht als „Methylalkohol“ bezeichnet werden darf!
22. Wieviel Glukose C₆H₁₂O₆ muß theoretisch vergoren werden, damit 92 kg Äthanol entstehen?
23. Welche Stoffe dienen in der Deutschen Demokratischen Republik als Ausgangsstoffe für die Äthanolgärung?
24. Wieviel Liter Kohlendioxid (Normzustand) entstehen bei der vollständigen Verbrennung von 23 g Äthanol?
25. Wir nehmen an, aus 40 t Äthin würden bei der Synthese 69 t Äthanol hergestellt. Wieviel Prozent beträgt die Ausbeute an Äthanol gegenüber der theoretischen Menge?
26. Aus 100 g eines wasserhaltigen Äthanols werden bei Zugabe einer ausreichenden Menge Kalziumkarbid 5,6 l Äthin (Normzustand) entwickelt. Wieviel Massenprozent Äthanol sind in einer solchen Flüssigkeit enthalten?
27. Erläutern Sie, warum bei den Alkanolen die Wasserlöslichkeit mit steigendem Molekulargewicht immer geringer wird!
28. Leiten Sie aus Ihren Kenntnissen über die homologe Reihe der Alkanole einige Eigenschaften des Pentadekanols C₁₅H₃₁ · OH ab!
29. Stellen Sie den wissenschaftlichen Bezeichnungen einiger wichtiger Alkanole die entsprechenden älteren Bezeichnungen gegenüber!
30. Nennen Sie Formel und Verwendung von Äthandiol-(1,2)!
31. Schreiben Sie die Formel für Propantriol-(1,2,3) auf und nennen Sie Eigenschaften dieser Verbindung!
32. Wozu wird Propantriol verwendet?

33. Berechnen Sie den Sauerstoffgehalt des Propantriols in Prozenten!

34. Bilden Sie die wissenschaftlichen Namen für folgende Verbindungen:

 - $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$
 - $$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & | \\ \text{c) } \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

35. Schreiben Sie die Formeln für folgende Stoffe auf:

 - Butandiol-(1,2)
 - Buten-(2)-diol-(1,4)
 - 2,2-Dimethyl-pentanol-(3).

36. Welche Verbindungen werden als Phenole bezeichnet?
Nennen Sie auch Beispiele mit Formel und Namen!

37. Weshalb unterscheidet sich Phenol in seinem chemischen Verhalten von den Alkanolen?

38. Sprechen Sie über die Eigenschaften des Phenols!

39. Wo tritt Phenol auf und wie wird es gewonnen?

40. Welche Bedeutung hat die Entphenolung der Industrieabwasser?

41. Erläutern Sie die chemischen Grundlagen der Phenolgewinnung aus dem Leichtöl der Steinkohlenteerdestillation!

42. Erläutern Sie die Phenolsynthese nach dem Kumolverfahren!

43. Geben Sie wichtige Verwendungszwecke des Phenols an!

44. Wieviel Milliliter 10%ige Natronlauge ($\rho: 1,11 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$) werden zur Umwandlung von 4,7 g Phenol in Natriumphenolat benötigt?

45. Wieviel Liter Kohlendioxid (Normzustand) werden theoretisch gebraucht, um aus 11,6 kg einer 10%igen Natriumphenolatlösung das Phenol frei zu machen?

46. Wieviel Phenol entsteht aus 34,8 g Natriumphenolat?

47. Begründen Sie, warum sich Phenol leicht nitrieren lässt!

48. Welche Strukturformel besitzt Pikrinsäure und wozu wird dieser Stoff verwendet?

49. Erläutern Sie die Reduktion von (belichtetem) Silberbromid durch 1,4-Dihydroxybenzol an Hand einer Reaktionsgleichung!

50. Warum enthalten fotografische Entwickler auf Basis 1,4-Dihydroxybenzol noch Zusätze von Alkalikarbonat und Natriumsulfit?

51. Wieviel Gramm Silber werden theoretisch gebildet, wenn bei der Reduktion von Silberbromid 5,5 g 1,4-Dihydroxybenzol verbraucht wurden?

52. Berechnen Sie die Menge 1,4-Dihydroxybenzol, die theoretisch zur Reduktion von 3,76 g Silberbromid benötigt wird? (Abgerundetes Molekulargewicht von Silberbromid: 188).

53. Wieviel Kubikmeter Propen (Normzustand) werden beim Kumolverfahren zur Herstellung von 188 t Phenol benötigt?

54. Welche Menge Kumol entsteht, wenn bei den Ausgangsstoffen 3,9 t Benzol eingesetzt werden?

Alkanale (Aldehyde)

1. Aufbau und Benennung. Leitet man primäre Alkanole bei hohen Temperaturen dampfförmig über bestimmte Katalysatoren, so wird Wasserstoff abgegeben. Die dabei entstehenden Verbindungen heißen **Alkanale (Aldehyde)**.

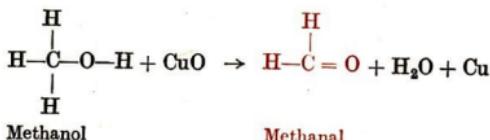
- Wodurch sind primäre, sekundäre und tertiäre Alkanole charakterisiert?

57

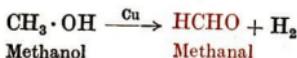
 Wir gießen in einen Erlenmeyerkolben (200 ml) etwa 5 ml Methanol und erwärmen vorsichtig. Dadurch füllt sich der Kolben mit Methanoldampf. Dann erhitzen wir eine Kupferdrahtspirale zum Glühen, bis sich eine schwarze Kupferoxidschicht bildet, und tauchen sie in den Methanoldampf.

Prüfen Sie den Geruch der entstehenden Dämpfe!

Bei diesem Versuch wird Methanoldampf zunächst durch das Kupfer(II)-oxid zu Methanal umgewandelt (Oxydation von Methanol):



Das dabei entstandene Kupfer wirkt nun als Katalysator und beschleunigt die Wasserstoffabspaltung aus Methanol (Dehydrierung von Methanol):



Nach dieser Methode können alle primären Alkanole in die entsprechenden Alkanale umgewandelt werden.

- Führen Sie die Oxydation beziehungsweise Dehydrierung von Methanol nach Versuch S 40 durch!

Erläutern Sie den Unterschied, der bei dieser Reaktion in der Wirkung von Kupfer(II)-oxid und Kupfer auftritt!

Führen Sie die Oxydation (Dehydrierung) von Äthanol nach Versuch S 86 durch!

- ▶ Alkanale entstehen durch Oxydation beziehungsweise Dehydrierung von primären Alkanolen.

Alle Alkanale enthalten die einwertige Gruppe **—CHO**, in der das Sauerstoffatom durch eine Doppelbindung mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist:



Die Gruppe —CHO bestimmt weitgehend das chemische Verhalten dieser Verbindungen.

Bei der wissenschaftlichen Bezeichnung der Alkanale geht man von der Überlegung aus, daß sich diese Verbindungen formal von den Alkanen ableiten. Der Name eines Alkanals setzt sich zusammen aus dem Namen des Alkans, das die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen hat, und der Endung „-al“ (Tabelle 6).

- Vergleichen Sie die Bindung des Sauerstoffs im Methanol und Methanal!

► Alkanale sind kettenförmige Verbindungen mit der funktionellen Gruppe —CHO.

2. Homologe Reihe der Alkanale. Ebenso wie Alkane, Alkene, Alkine und Alkanole bilden auch Alkanale homologe Reihen.

- Erläutern Sie den Begriff „homologe Reihe“!

Welche Gesetzmäßigkeiten wurden bei den bisher im Text aufgeführten homologen Reihen festgestellt?

In Tabelle 6 sind die ersten Glieder einer homologen Reihe von Alkanalen angeführt, bei denen unverzweigte Kohlenstoffketten vorliegen.

Tabelle 6 Alkanale

| Formel | wissen-schaftliche Bezeichnung | alte Bezeichnung | Verhalten gegen Wasser | Siedetemperatur in °C | Zustand bei Raumtemperatur |
|--|--------------------------------|------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|
| HCHO | Methanal | Formaldehyd | sehr gut löslich | — 21 | gasförmig |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ | Äthanal | Azetaldehyd | löslich | + 20,2 | flüssig |
| $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ | Propanal | Propionaldehyd | löslich | + 48,8 | flüssig |
| $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHO}$ | Butanal | Butyraldehyd | wenig löslich | + 74,7 | flüssig |
| $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CHO}$ | Pentanal | Valeraldehyd | wenig löslich | + 103,7 | flüssig |
| $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CHO}$ | Hexanal | Kapronaldehyd | fast nicht löslich | + 128 | flüssig |

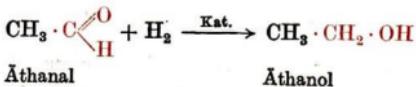
- Stellen Sie fest, welche Formel-Differenzen bei den Alkanalen von Verbindung zu Verbindung auftreten!

Von welchen Alkanen kann man sich die genannten Alkanale abgeleitet denken?

Die Betrachtung der Tabelle 6 führt zu der Erkenntnis, daß auch bei den Alkanalen mit zunehmender Molekülgröße eine schrittweise Änderung vieler Eigenschaften verbunden ist.

- Leiten Sie aus den Angaben in Tabelle 6 die allgemeine Formel von Alkanalen ab!

3. Reaktionen der Alkanale. Durch Aufrichtung der Doppelbindung in der Gruppe —CHO können Atome oder Atomgruppen angelagert (addiert) werden, zum Beispiel:



Alkanale addieren Wasserstoff und werden dabei in primäre Alkanole umgewandelt.

Diese Reaktion ist die Umkehrung der Dehydrierung von primären Alkanolen:



Es hängt demnach von der Art des verwendeten Katalysators ab, welche von den beiden Reaktionen beschleunigt wird. Nickel als Katalysator bewirkt die Wasserstoffaddition, Kupfer die Wasserstoffabspaltung (Dehydrierung).

Die funktionelle Gruppe $\text{C}(=\text{O})\text{H}$ enthält ein sehr reaktionsfähiges Wasserstoffatom.

Aus diesem Grunde haben die Alkanale **Reduktionsvermögen**. Das soll durch einige Versuche gezeigt werden.

Ein wichtiger Stoff zur Feststellung der Reduktionswirkung organischer Verbindungen ist die sogenannte **FEHLINGSche Lösung**. Diese Lösung besteht aus zwei Teilen, die erst kurz vor Gebrauch vermischt werden.

Die Lösung Fehling I wird durch Lösen von 7 g kristallisiertem Kupfersulfat in 100 ml Wasser hergestellt. Für Fehling II werden 37 g Kaliumnatriumtartrat (Seignette-Salz) und 10 g festes Natriumhydroxid in 100 ml Wasser gelöst.

八

58
Wir mischen etwa 3 ml Fehling I mit der gleichen Menge Fehling II. Zu der entstandenen klaren, tiefblauen Lösung fügen wir 1 ml Methanallösung oder Äthanal hinzu und erhitzen zum Sieden. Vorsicht! Alkalische Flüssigkeiten neigen zum Siedeverzug!
Was beobachten Sie?

Versetzt man FEHLINGSche Lösung mit Alkanallösungen, so tritt beim Erhitzen zunächst eine Verfärbung ein, dann fällt ein ziegelroter Niederschlag von Kupfer(I)-oxid Cu_2O aus. Bei Verwendung von Methanol, das sehr stark reduziert, bildet sich elementares Kupfer, das sich am Glas als Kupferspiegel abscheidet.

八

Etwa 5 ml einer 5%igen Silbernitratlösung versetzen wir vorsichtig mit so viel schwächer Ammoniaklösung, daß der zuerst ausfallende, braune Niederschlag gerade wieder gelöst wird. Zu diesem Gemisch geben wir etwa 1 ml Methanallösung und erwärmen vorsichtig im Wasserbad.

Was beobachten Sie?

Bei der Reaktion von Alkanalen mit **ammoniakalischer Silbersalzlösung** färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit durch Ausscheidung von feinverteiltem Silber fast schwarz. Meist entsteht auch ein Silberspiegel an der Gefäßwand.

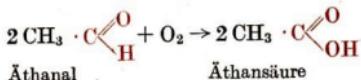
Die Umwandlung von zweiwertigem Kupfer (aus Kupfer(II)-sulfat) in einwertiges (enthalten in Kupfer(I)-oxid) oder in elementares Kupfer ist ebenso wie die Bildung

von Silber aus Silbersalzen eine Reduktion. Bei beiden Versuchen wurde die Reduktion durch ein Alkanal bewirkt.

- Prüfen Sie das Reduktionsvermögen eines Alkanals mit Hilfe von NYLANDERS Reagens nach Versuch S 90 und Kaliumpermanganat nach Versuch S 91!

Das Wismut(III)-salz in **NYLANDERS Reagens** wird durch Alkanale zu Wismut reduziert, das dann in Form eines schwarzen Niederschlages ausfällt. Kaliumpermanganatlösung wird in Versuch S 91 zu braunem Mangan(IV)-oxidhydrat $MnO(OH)_2$ umgewandelt. Auch diese Reaktion ist eine Reduktion, welche durch ein Alkanal verursacht wird.

Wenn ein Stoff als Reduktionsmittel wirkt, so wird er selbst oxydiert; zum Beispiel:



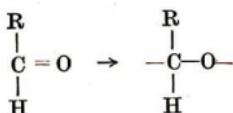
► Alkanale wirken reduzierend und bilden dabei organische Säuren.

Die Versuche 58, 59, S 90 und S 91 sind aber keine Reaktionen, mit denen wir Alkanale eindeutig nachweisen können, da andere Reduktionsmittel ebenso reagieren. Mit **fuchsinschwefliger Säure (SCHIFFS Reagens)** kann man dagegen Alkanale nachweisen.

60
5 ml fuchsinschweflige Säure (SCHIFFS Reagens) versetzen wir mit einigen Tropfen Methanallösung.
Was beobachten Sie?

Bei der Reaktion von Alkanalen mit **fuchsinschwefliger Säure** tritt eine violette Färbung auf. Die Reaktion ist sehr empfindlich, schon Spuren von Alkanalen rufen (unter Umständen erst nach 10 und mehr Minuten) Violettfärbung hervor. Bei dieser Reaktion bilden die Alkanale mit der farblosen fuchsinschwefligen Säure eine violettfarbige Additionsverbindung.

Die Alkanale zeigen auch die Besonderheit, daß sich die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff in der funktionellen Gruppe $-\text{C}=\text{O}-$ unter bestimmten Bedingungen aufrichtet, wodurch zweiwertige Radikale entstehen.



Diese Radikale reagieren sofort weiter und bilden, ohne daß dabei die Elementarzusammensetzung geändert wird, höhermolekulare Verbindungen.

► Vereinigen sich Moleküle zu höhermolekularen Verbindungen und das Endprodukt weist dasselbe Atomzahlenverhältnis wie der Ausgangsstoff auf, so bezeichnet man die Reaktion als Polymerisation.¹

¹ polys (griech.) = viel; meros (griech.) = Teil.

- Welche Stoffe haben Sie bereits kennengelernt, die ebenfalls polymerisieren können?

Bei der Polymerisation von Alkanalen können niedrigmolekulare oder hochmolekulare Verbindungen entstehen.

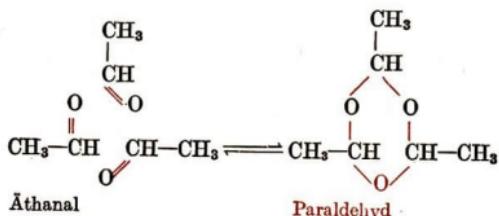
Wir führen eine Polymerisation von Äthanal in einem Versuch durch

81



Wir füllen 10 ml frisch destilliertes Äthanal in einen Erlenmeyerkolben, halten diesen in ein großes Becherglas mit Kühlwasser und versetzen das Äthanal mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Vorsicht! Die Reaktion verläuft meist mit großer Heftigkeit! Nachdem das Reaktionsgemisch einige Zeit gestanden hat, geben wir Wasser zu, schütteln das Ganze in einem Scheidetrichter kräftig aus und trennen den entstandenen (in Wasser unlöslichen) Stoff von dem nunmehr säurehaltigen Wasser.

Unter den Bedingungen des Versuches 61 lagern sich durch Aufrichtung der Doppelbindung C = O jeweils drei Moleküle Äthanal zu einem Molekül **Paraldehyd** zusammen:



Paraldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, die (in reinem Zustand) keine Reaktionen der Alkanale zeigt, da dieser Verbindung die Gruppe —CHO fehlt. Der Vergleich der Summenformeln von Paraldehyd ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$) und Äthalan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) zeigt, daß in beiden Verbindungen das gleiche Atomzahlenverhältnis vorliegt. Die Bildung von Paraldehyd aus Äthalan ist demnach eine Polymerisation.

In Gegenwart von Alkalien verlaufen die Polymerisationen der Alkanale je nach der Laugenkonzentration in verschiedenen Richtungen.

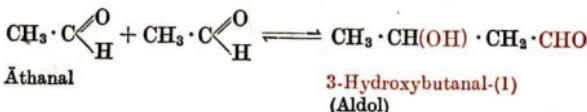
62



Wir füllen in ein Reagenzglas etwa 2 ml Äthanal und versetzen es mit 3 ml 50%iger Kali- oder Natronlauge.

Was haben Sie?

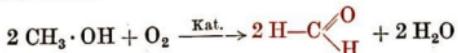
Setzt man Alkanalen konzentrierte Kali- oder Natronlauge als Katalysator zu, so entstehen gefärbte, klebrige, harzartige Massen von hohem Molekulargewicht. Behandelt man Äthalan jedoch mit verdünnten Laugen, so vereinigen sich nur je zwei Moleküle des Alkanals zu einer neuen Verbindung.



Diese Umsetzung ist eine Teilreaktion der Butadiensynthese aus Äthin.

- Erläutern Sie, daß die Herstellung von 3-Hydroxybutanal-(1) aus Äthalan eine Polymerisation ist!
- Alkanale haben Additions- und Reduktionsvermögen und neigen zu Polymerisationen.

4. Methanal (Formaldehyd). Methanal **HCHO** wird industriell hergestellt, indem man ein Gemisch von Methanolämpfen und Luft über erhitztes Silber oder Kupfer als Katalysator leitet:



Die Reaktion ist stark exotherm. Der Vorgang verläuft daher, wenn er einmal in Gang gebracht ist, ohne Energiezufuhr von außen. Methanal wird in unserer Republik im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ hergestellt.

⁶³
Wir stellen die Versuchsanordnung nach Abbildung 71 zusammen. In das im Wasserbad stehende Reagenzglas werden etwa 20 ml Methanol gegossen. Die erste der beiden Waschflaschen bleibt leer und steht in einem mit kaltem Wasser (noch besser mit Eis) gefüllten Becherglas. In die zweite Waschflasche geben wir SCHIFFS Reagens (fuchsin-schweflige Säure). Wir erhitzen zunächst den Kupferkatalysator und saugen dann einen kräftigen Luftstrom durch die Apparatur, wobei wir das Wasserbad auf 50°C erwärmen. Wenn die Kupferwolle glüht, wird der Luftstrom so reguliert, daß der Katalysator auch nach Entfernung des Brenners weiterglüht.

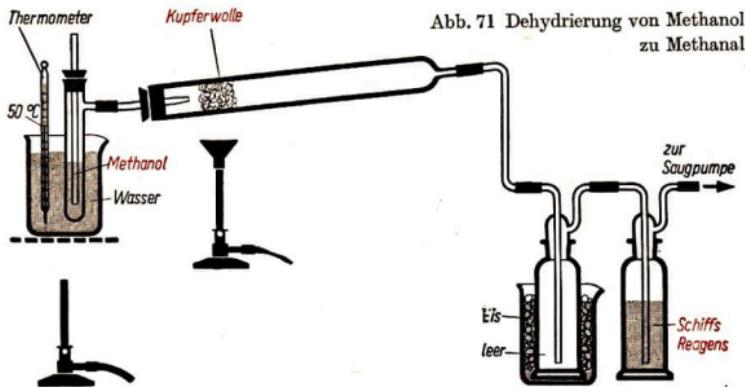


Abb. 71 Dehydrierung von Methanol zu Methanal

- Beobachten Sie das Verhalten von SCHIFFS Reagens!
- Führen Sie die Methanabbildung nach Versuch S 41 durch!
- Oxydieren Sie Methanol mit Kaliumpermanganat nach Versuch S 87 zu Methanal!
- Methanal wird aus Methanol durch Wasserstoffentzug hergestellt.

Methanal ist ein stechend riechendes, farbloses Gas, das sich in Wasser leicht löst. Es kommt als 35- bis 40%ige wäßrige Lösung unter der Bezeichnung **Formalin** in den Handel. Aus den wäßrigen Lösungen scheidet sich bei längerem Stehen eine weiße, schwerlösliche Masse ab, der **Paraformaldehyd**. Paraformaldehyd ist ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt des Methanals und kann durch Erhitzen wieder in Methanal zerlegt (depolymerisiert) werden.

- Führen Sie die Hitzespaltung von Paraformaldehyd nach Versuch S 17 durch, und prüfen Sie Geruch, Löslichkeit und Reaktion des entstehenden Gases!

64

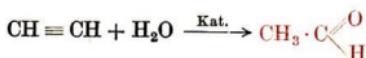
 In ein Reagenzglas gießen wir etwa 5 ml Formalin, setzen etwas Eiklar aus einem Hühnerlei hinzu und lassen das Gemisch einen Tag stehen.
Was stellen Sie fest?

Methanal ist sehr reaktionsfähig und verbindet sich mit Eiweiß unter Bildung unlöslicher, oft harter Massen. Wegen seines starken Reaktionsvermögens mit Eiweiß greift Methanal auch Bakterien und andere Krankheitserreger an. Es wird daher zur Raumdesinfektion, zur Herstellung desinfizierender Seifen und in Form von Tabletten zur Mund- und Rachendesinfektion verwendet. Bei der Bekämpfung von Viehseuchen wendet man eine 1%ige wäßrige Methanallösung an. Da Methanal auch Fäulniserreger abtötet, dient es als 3%ige Lösung zur Konservierung anatomischer Präparate. Beizt man Saatgut mit einer 0,1%igen Methanallösung, so werden Pilzsporen vernichtet.

Methanal reagiert in Gegenwart von Katalysatoren leicht mit Phenolen oder Aminen, wobei sich unter Abspaltung von Wasser hochmolekulare Verbindungen bilden. Derartige Reaktionen werden als Polykondensationen bezeichnet. Sie dienen in großem Ausmaße zur Herstellung der Phenoplaste und Aminoplaste. Über Polykondensationen wird im Kapitel „Makromolekulare Werkstoffe“ (Seite 211 bis 248) berichtet.

- Methanal wird zur Herstellung von Plasten, als Desinfektionsmittel und zu anderen Zwecken verwendet.

5. Äthanal (Azetaldehyd). Äthanal $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ entsteht, wenn Äthin in Gegenwart bestimmter Katalysatoren mit Wasser reagiert.



65

 Wir stellen die Versuchsanordnung nach Abbildung 72 zusammen. In den ersten Erlenmeyerkolben bringen wir eine etwa 1 cm hohe Schicht Kalziumkarbid. In die erste Waschflasche füllen wir 50%ige Schwefelsäure und Kaliumdichromat, in die zweite 50%ige Natronlauge. In den zweiten Erlenmeyerkolben geben wir 50 ml Wasser, 30 ml konzentrierte Schwefelsäure, 0,5 g Quecksilber(II)-oxid und (nach Abkühlung des Gemisches) 0,3 g Mangan(IV)-oxid. In die dritte Waschflasche füllen wir SCHIFFS Reagens. Wir lassen auf das Kalziumkarbid Wasser tropfen, so daß die Apparatur von einem Äthinstrom durchspült wird. Wenn alle Luft aus der Apparatur verdrängt ist (Knallgasprobe), erwärmen wir den Kolben auf 75 bis 80°C. Diese Temperatur muß während der gesamten Versuchsdauer eingehalten werden.

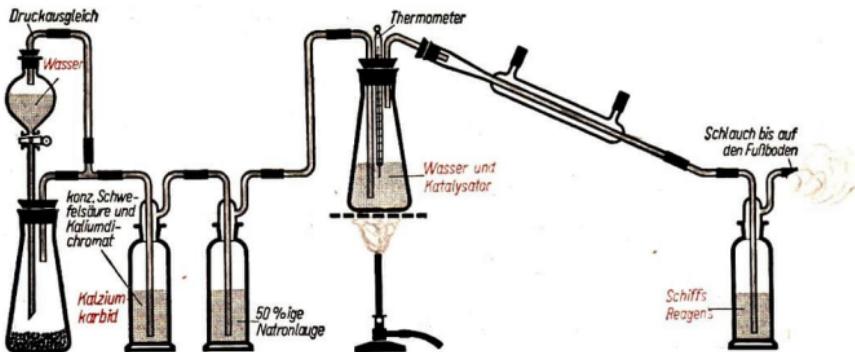


Abb. 72 Darstellung von Äthanal aus Äthin und Wasser

- Beobachten Sie die Färbung von SCHIFFS Reagens!

Die durch Versuch 65 veranschaulichte Methode zur Äthalanalherstellung ist die Grundlage eines technischen Verfahrens, das im VEB Chemische Werke Buna Schkopau durchgeführt wird.

► Äthanal wird industriell aus Äthin durch katalytische Wasseranlagerung hergestellt.

Die allgemeine Darstellungsmethode für Alkanale, die Oxydation primärer Alkanole gleicher Kohlenstoffanzahl, läßt sich auch bei Äthanal anwenden.

- Führen Sie die Darstellung von Äthanal aus Äthanol und schwefelsaurer Dichromatlösung nach Versuch 8 18 durch! Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Oxydation von Äthanol zu Äthanal auf, wobei Sie an Stelle des Dichromates nur atomaren Sauerstoff in die Gleichung einsetzen.

Für die technische Verwendung des Äthanal ist die Tatsache von Bedeutung, daß die Oxydation von Äthanol zu Äthanal eine umkehrbare Reaktion ist. Da Äthanal durch die Synthese aus Äthin leicht hergestellt werden kann, ist die katalytische Hydrierung (Reduktion) von Äthanal ein technisches Verfahren zur Herstellung von Äthanol:



Äthanal ist eine brennbare, leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit mit eigenständigem Geruch, die bei 20,2°C siedet. Äthanal löst sich leicht in Wasser, Äthanol, Benzol und anderen Flüssigkeiten. Es zeigt die Reduktions- und Additionsreaktionen der Alkanale. Von Methanol kann es durch folgenden Nachweis unterschieden werden:

66

Wir füllen in zwei Reagenzgläser je 3 ml fuchsinschweflige Säure und geben in das eine Glas einige Tropfen Methanallösung, in das andere etwas Äthanal. Beide Flüssigkeiten

färben sich violett. Danach versetzen wir beide Proben mit je 2 ml konzentrierter Salzsäure.

Was beobachten Sie?

Beim Nachweis von Methanal und Äthanal durch fuchsinschweflige Säure kann man beide Alkanale durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure unterscheiden. Die Probe mit Methanal färbt sich etwas dunkler, die Farbe der Äthanal enthaltenden Probe schlägt nach Hellgelb um.

- Führen Sie die Reaktion nach Versuch S 94 durch!

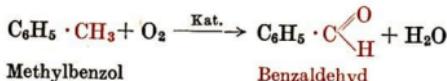
Äthanal wird in der chemischen Industrie sehr vielseitig verwendet

► Äthan ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die technische Erzeugung von Kautschuk, Farbstoffen, Arzneimitteln, Äthanol, Äthansäure und vielen anderen Stoffen.

Aromatische Aldehyde

Benzaldehyd. Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ kommt in den Bittermandeln und den Kernen von Aprikosen, Pfirsichen und anderen pflanzlichen Produkten vor, denen er den charakteristischen „Bittermandelgeruch“ verleiht. Aus diesem Grunde bezeichnet man den Benzaldehyd auch als „echtes Bittermandelöl“.

Industriell wird Benzaldehyd nach verschiedenen Verfahren, zum Beispiel durch katalytische Oxydation von Methylbenzol (Toluol) mit Luft hergestellt:



Benzaldehyd enthält die gleiche funktionelle Gruppe wie die Alkanale, wodurch Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten der genannten Stoffe bedingt sind.

Wir untersuchen das Reduktionsvermögen des Benzaldehyds durch Versuche:

67

 Wir mischen fünf Tropfen Benzaldehyd in einem Reagenzglas mit 3 ml 6%iger Kaliumpermanganatlösung und erhitzten unter Schütteln zum Sieden.

Was für einen Farbumschlag beobachten Sie?

Stellen Sie fest, ob nach dem Sieden der typische Bittermandelaeruch noch vorhanden ist!

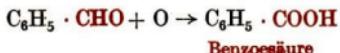
68

A In einem Reagenzglas geben wir zu 5 ml 5%iger Silbernitratlösung soviel 10%ige Ammoniaklösung, bis sich der anfänglich entstandene Niederschlag eben wieder gelöst hat. Dann fügen wir 1 ml 10%ige Natronlauge und einige Tropfen Benzaldehyd hinzu und erwärmen unter Schütteln.

Welche Veränderung im Reagenzglas beobachten Sie?

- Prüfen Sie das Verhalten des Benzaldehyds gegenüber Sauerstoff nach Versuch S. 19!

Bei den Versuchen 67, 68 und S 19 zeigte Benzaldehyd Reduktionsvermögen, so wie wir es bei den Alkanalen kennengelernt haben.
Bei diesen Reaktionen wird Benzaldehyd zu **Benzoesäure** oxydiert.



Im Gegensatz zu den Alkanalen reduziert Benzaldehyd jedoch **FEHLINGSche Lösung** nicht.

69

 Wir mischen gleiche Teile Fehling I und II, versetzen das entstandene tiefblaue Reagens mit etwas Benzaldehyd und erhitzen unter dauerndem Schütteln zum Sieden.
Vorsicht! Die alkalische Lösung neigt zum Siedeverzug!

Können Sie eine Veränderung der **FEHLINGSchen Lösung** feststellen?

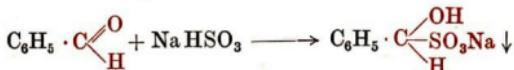
Als aromatischer Aldehyd zeigt Benzaldehyd bei manchen Reaktionen ein etwas von den Alkanalen abweichendes Verhalten. Die Ursache liegt in dem Einfluß, der von dem aromatischen Radikal auf die Gruppe —CHO ausgeübt wird. Wir erkennen auch in diesem Fall, daß es falsch wäre, die Eigenschaften der funktionellen Gruppe —CHO einfach auf die Verbindung zu übertragen. Die Eigenschaften werden vom Ganzen, von der funktionellen Gruppe und dem Radikal, bestimmt und können daher, wie alle Erscheinungen in der Natur, nur im Zusammenhang betrachtet werden.

Wir untersuchen weitere Eigenschaften des Benzaldehyds.

70

 In einem Reagenzglas mischen wir 1 ml reinen Benzaldehyd und etwa die doppelte Menge gesättigte Natriumhydrogensulfatlösung durch Schütteln.
Was beobachten Sie nach kurzer Zeit?

Benzaldehyd addiert Natriumhydrogensulfat unter Bildung einer schwerlöslichen kristallinen Verbindung.



Die Reaktion beruht auf der Aufrichtung der Doppelbindung in $\text{C}=\text{O}$.

● Untersuchen Sie das Verhalten von Benzaldehyd gegen fuchsinschweilige Säure nach Versuch S 95!

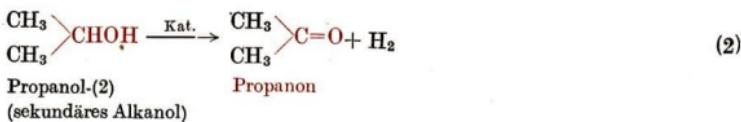
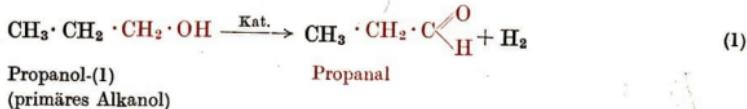
Vergleichen Sie die Ergebnisse des Versuches S 95 mit dem Verhalten von Methanal beziehungsweise Äthan al im Versuch S 94!

Benzaldehyd ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die sich nur wenig in Wasser löst. Die Verbindung wird zur Herstellung von Farbstoffen und anderen organischen Produkten, ferner als Aroma für Backwaren und andere Lebensmittel, sowie zur Geschmacks- und Geruchsverbesserung von Arzneimitteln verwendet.

► Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$ zeigt im allgemeinen die Reaktionen der Alkanale. Er dient hauptsächlich für organische Synthesen.

Alkanone (Ketone)

1. Darstellung und Eigenschaften. Bei der Oxydation (bzw. Dehydrierung) primärer Alkanole entstehen bekanntlich Verbindungen mit der funktionellen Gruppe $\text{C}=\text{O}$, die Alkanale. Die Oxydation (Dehydrierung) der sekundären Alkanole liefert andere Produkte.

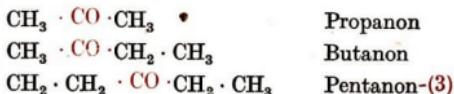


Bei Reaktionen entsprechend Gleichung (2) werden Verbindungen gebildet, die man als **Alkanone** bezeichnet. Sie enthalten als funktionelle Gruppe die **Oxogruppe =CO (Ketogruppe, Carbonylgruppe)**. Die Oxogruppe ist auch in den Alkanalen, dort jedoch immer als endständige Gruppe vorhanden. In den Alkanonen tritt die Oxogruppe binnentandig auf. Man kann daher für diese Verbindungen die allgemeine Formel $R_1 \cdot CO \cdot R_2$ aufstellen. Da Alkanale und Alkanone die gleiche Gruppe =CO enthalten, zeigen beide Verbindungen in bestimmten Fällen das gleiche chemische Verhalten. So können zum Beispiel an Alkanale und Alkanone Wasserstoff, Natriumhydrogensulfit oder andere Stoffe addiert werden. Zum Unterschied von den Alkanalen wirken die Ketone jedoch nicht reduzierend, da ihnen das leichtbewegliche Wasserstoffatom der Gruppe $-CHO$ fehlt.

Alkanone entstehen durch Oxydation (Dehydrierung) sekundärer Alkanole. Sie enthalten eine binnenständige Oxogruppe =CO.

Die niedrigmolekularen Alkanone sind leichtbewegliche, wasserlösliche Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch. Die mittleren Glieder dieser Stoffklasse sind ebenfalls flüssig, aber unlöslich in Wasser und besitzen teils aromatische, teils unangenehme Gerüche. Die höheren Alkanone sind bei Raumtemperatur fest.

2. Benennung. Die wissenschaftliche Bezeichnung der einzelnen Alkanone erfolgt, indem man an den Namen des entsprechenden Alkans (mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome) die Endung „-on“ anfügt. Die Stellung der Oxogruppe =CO wird vom Pentanon an durch eine in Klammern gesetzte Ziffer hinter dem Namen angegeben, zum Beispiel:



Die älteren Bezeichnungen Ketone leiten sich von einem noch oft gebräuchlichen Namen des einfachsten Alkanons $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, dem **Azeton**, ab. Sie werden gebildet aus dem Namen der enthaltenen Alkylgruppen und dem Namen Keton, zum Beispiel:



3. Propanon (Dimethylketon, Azeton). Das wichtigste Alkanon ist das Propanon $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Es ist eine wasserklare Flüssigkeit, die in reinem Zustand angenehm erfrischend riecht.

► **Vorsicht beim Arbeiten mit Propanon! Es ist feuergefährlich!**

Wir untersuchen weitere Eigenschaften dieser Verbindung.

71

 Wir geben einige Tropfen Propanon in eine Eisenschale und entzünden die Flüssigkeit.



Welches Aussehen hat die Flamme?

Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Propanon auf!

Untersuchen Sie die Löslichkeit von Propanon nach Versuch S 73!

72

 In Reagenzgläser geben wir kleine Mengen Rindertalg (oder ein anderes Speisefett), Pflanzenöl, Kolophonium und Zylinderöl. Dann fügen wir zu jeder Probe etwa 3 ml Propanon zu und schütteln.

Welches Lösevermögen zeigt Propanon?

73

 2 ml Propanon werden mit 1 ml 10%iger Natronlauge und dann mit 5%iger Lösung von Dinatrium-pentazyanonitrosoferrat (Nitroprussidnatrium) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ versetzt. Die Flüssigkeiten werden durch Schütteln gemischt.

Welche Färbung tritt auf?

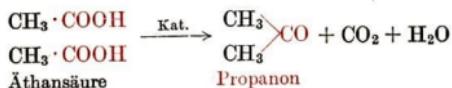
Die entstandene kräftig gefärbte Flüssigkeit wird mit etwas konzentrierter Äthsäure versetzt.

Was für ein Farbumschlag tritt ein?

Propanon verdampft leicht und brennt mit heller Flamme.

Propanon mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Äthanol und anderen organischen Flüssigkeiten. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Mineralöle und viele andere organische Stoffe. Mit Dinatrium-pentazyanonitrosoferrat entsteht in alkalischer Lösung eine rote Färbung, die auf Zusatz von Äthansäure nach Kirschrot umschlägt.

Von den verschiedenen industriellen Verfahren zur Herstellung von Propanon geht eines von Äthansäure aus. Äthansäuredämpfe werden über einen erhitzten Katalysator geleitet, wobei die Äthansäure umgesetzt wird:



Propanon entsteht in der chemischen Technik auch als Nebenprodukt bei der Phenolsynthese nach dem Kumolverfahren.

- Erläutern Sie, ausgehend vom Benzol, an Hand von Reaktionsgleichungen die einzelnen Stufen des Kumolverfahrens!

Eine Methode zur Darstellung von Propanon im Laboratorium ist die Oxydation des entsprechenden sekundären Alkanols.

- Nennen Sie Namen und Formel des Alkanols!
Führen Sie die Darstellung von Propanon nach Versuch S 20 durch

Propanon wird vielseitig verwendet. Es dient als Ausgangsstoff für chemisch-technische Verfahren, als Lösungsmittel, Quellungsmittel für Zelloidin in der Filmindustrie und für die Herstellung von rauchlosem Pulver.

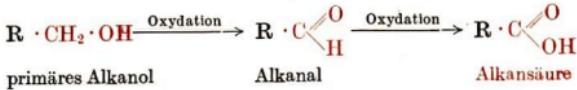
Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie die Herstellung von Alkanalen aus Alkanolen!
 2. Erklären Sie das chemische Verhalten der Alkanale aus der Struktur dieser Verbindungen!
 3. Erläutern Sie den Begriff „Dehydrierung“!
 4. Wann wird die Umwandlung eines Alkanols zu einem Alkanal als Oxydation und wann als Dehydrierung bezeichnet?
 5. Begründen Sie das unterschiedliche chemische Verhalten von Methanol und Methanal aus der Struktur dieser Verbindungen!
 6. Sprechen Sie über die homologe Reihe der Alkanale!
 7. Nach welchen Regeln erfolgt die wissenschaftliche Bezeichnung der Alkanale?
 8. Bilden Sie die Namen für folgende Verbindungen:
 - a) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 - b) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$
 9. Schreiben Sie die Reaktionsgleichung für die Dehydrierung von $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ auf, und benennen Sie alle Stoffe dieser Umsetzung!
 10. Wie wird Methanal hergestellt?
 11. Wozu wird Methanal verwendet?
 12. Vergleichen Sie die Eigenschaften von Methanal und Äthanal!
 13. Erläutern Sie die Synthese des Äthans ausgehend vom Rohstoff Kohle!
 14. Wozu wird Äthanal verwendet?
 15. Wieviel Liter Sauerstoff (Normzustand) werden zur Oxydation von 8 g Methanol zu Methanal benötigt?
 16. Wieviel Gramm wiegen 28 Liter Methanal (Normzustand)?
 17. Wieviel Äthanol entsteht theoretisch bei der Reduktion von 22 g Äthanal?
 18. Welche theoretische Menge Wasser wird zur Umwandlung von 33,6 Liter Äthin (Normzustand) in Äthalan gebraucht?
 19. Erläutern Sie das Polymerisationsvermögen der Alkanale am Beispiel von Äthanal!
 20. Begründen Sie, warum die Bildung von Paraldehyd aus Äthanal eine Polymerisation ist!
 21. Wie wird Benzaldehyd hergestellt?

22. Mit Hilfe welcher Reaktionen können Sie das Reduktionsvermögen von Benzaldehyd nachweisen?
23. Erläutern Sie das Additionsvermögen des Benzaldehyds an Hand einer Reaktionsgleichung!
24. Warum wird FEHLINGSche Lösung im Gegensatz zu den Alkanalen von Benzaldehyd nicht reduziert?
25. Nennen Sie Eigenschaften und Verwendungen von Benzaldehyd!
26. Wieviel Liter Sauerstoff (Normzustand) werden zur Oxydation von 53 g Benzaldehyd benötigt?
27. Wieviel Gramm Benzaldehyd werden theoretisch zur Bildung von 24,4 g Benzoësäure benötigt?
28. Erläutern Sie das unterschiedliche Verhalten der primären und sekundären Alkanole bei der Oxydation an Hand von Reaktionsgleichungen!
29. Begründen Sie, warum Alkanale und Alkanone teils ähnlich, teils verschieden reagieren!
30. Bilden Sie die wissenschaftlichen Bezeichnungen folgender Verbindungen:
- a) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
- CH₃
- b) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
31. Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung ein Herstellungsverfahren von Propanon!
32. Wozu wird Propanon verwendet?
33. Vergleichen Sie die Eigenschaften von Äthanal und Propanon!
34. Wieviel Kilogramm Propanon entstehen theoretisch aus 150 kg Äthansäure?
35. Wieviel Liter Kohlendioxid (Normzustand) werden bei der vollständigen Verbrennung von 116 g Propanon gebildet?
36. Das bei der Verbrennung von Propanon entstehende Kohlendioxid wird durch Barytwasser als Kalziumkarbonat gebunden. Wieviel Propanon wurde verbrannt, wenn 20 g Kalziumkarbonat gebildet wurden?

Alkansäuren (Kettenförmige gesättigte Monokarbonsäuren)

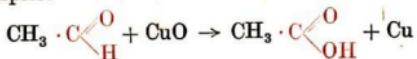
1. Aufbau und Benennung. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß **Alkansäuren** Oxydationsprodukte der Alkanale sind. Wenn man berücksichtigt, daß die Alkanale durch Oxydation von primären Alkanolen entstehen, läßt sich folgendes Schema aufstellen:



Dabei kann R jeder beliebige Alkanrest oder Wasserstoff sein.

 **Alkansäuren entstehen aus primären Alkanolen beziehungsweise Alkanalen durch Oxydation. Die funktionelle Gruppe der Alkansäuren ist die Karboxylgruppe —COOH.**

Die **Karboxylgruppe** entsteht bei der Oxydation der Alkanale aus der Gruppe —CHO, zum Beispiel:



 In ein Reagenzglas geben wir etwa 2 ml Äthanal und prüfen die Flüssigkeit mit Lackmus. Dann tauchen wir eine glühende Kupferdrahtwendl in die Flüssigkeit. Das Ein-tauchen des erhitzenen Kupferdrahtes wird mehrmals wiederholt.

Beobachten Sie die Veränderung des Kupferdrahtes!

Prüfen Sie die Flüssigkeit wiederum mit Lackmus!

 In einen kleinen Erlenmeyerkolben geben wir einige Magnesiumspäne und übergießen sie mit etwa 10%iger Äthansäure (Essigsäure). Die Öffnung des Kolbens wird mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr geführt ist, ver-schlossen. Das entweichende Gas wird nach Durchführung der Knallgasprobe ent-zündet. Wir halten ein kaltes Becherglas mit der Öffnung nach unten über die Flamme.

Welches Aussehen hat die Flamme?

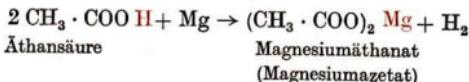
Was beobachten Sie an der Wand des Becherglases?

Was kann man daraus folgern?

- Prüfen Sie die Reaktionen niedrigmolekularer Alkansäuren nach Versuch S 97 und Ver-such S 98!

Die niedrigmolekularen Alkansäuren sind wasserlöslich. Ihre wäßrigen Lösungen reagieren sauer und bilden mit bestimmten Metallen Salze, wobei Wasserstoff ent-wickelt wird. Sie verhalten sich also wie die wäßrigen Lösungen anorganischer Säuren.

Bei den Salzbildungsreaktionen wird der Wasserstoff der Karboxylgruppe durch Metall ersetzt, zum Beispiel:



Im Abschnitt „Ester“ werden noch weitere Reaktionen der Alkansäuren behandelt, bei denen aus der Karboxylgruppe nicht der Wasserstoff, sondern die Hydroxylgruppe abgespalten und durch andere Gruppen ersetzt wird.

Die Umkehrung der Bildungsreaktion der Alkansäuren, also die Reduktion von Alkansäuren zu Alkanolen, ist möglich, wenn Wasserstoff bei hohen Temperaturen und unter hohem Druck in Gegenwart bestimmter Katalysatoren auf Alkansäuren ein-wirkt. In der chemischen Industrie wendet man diesen Vorgang zur Herstellung

Tabelle 7 Niedrigmolekulare Alkansäuren

| Säure | | Salz | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| Formel | wissenschaftliche Bezeichnung | ältere Bezeichnung | wissenschaftliche Bezeichnung | ältere Bezeichnung |
| H · COOH | Methansäure | Ameisensäure | Methanat | Formiat |
| CH ₃ · COOH | Äthansäure | Essigsäure | Äthanat | Azetat |
| C ₂ H ₅ · COOH | Propansäure | Propionsäure | Propanat | Propionat |
| C ₃ H ₇ · COOH | Butansäure | Buttersäure | Butanat | Butyrat |
| C ₄ H ₉ · COOH | Pentansäure | Valeriansäure | Pantanat | Valerat |

höhermolekularer Alkanole (z.B. $C_{18}H_{37} \cdot OH$) an, die für die Erzeugung moderner Waschmittel benötigt werden.

Die wissenschaftlichen Namen der Alkansäuren werden aus dem Namen des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs und der Endung „-säure“ gebildet. Darüber hinaus sind aber auch noch andere Bezeichnungen gebräuchlich.

Die Alkansäuren bilden mit Metallen Salze. Die Namen der Salze werden gebildet, indem man an den Namen des zugrunde gelegten Kohlenwasserstoffs die Endung „-at“ anhängt. In Tabelle 7 sind einige einfach aufgebaute Alkansäuren und ihre Salze genannt.

Für die Alkansäuren wird auch die Bezeichnung **Karbonsäuren** verwendet. Kettenförmige unverzweigte Alkansäuren werden auch als **Fettsäuren** bezeichnet, da verschiedene Vertreter dieser Gruppe Bausteine der Fette sind. Da die Alkansäuren nur eine Karboxylgruppe je Molekül enthalten, gehören sie zu den Monokarbonsäuren. Die Alkansäuren bilden je nach der Struktur der Kohlenwasserstoffreste (unverzweigte und verzweigte Ketten) verschiedene **homologe Reihen**. Auch bei diesen Reihen ist mit Zunahme der Molekülgröße eine Änderung der Eigenschaften festzustellen. Die Erkenntnis, daß quantitative Veränderungen qualitative Veränderungen zur Folge haben, wird wiederum bestätigt. Darüber hinaus zeigt sich bei den Eigenschaften der

Tabelle 8 Einige Eigenschaften der Alkansäuren

| Formel | Verhalten gegen Wasser | Zustand bei Raumtemperatur | Geruch |
|---------------------------|------------------------|-------------------------------|---|
| $H \cdot COOH$ | unbegrenzt mischbar | leicht bewegliche Flüssigkeit | stechend sauer |
| $CH_3 \cdot COOH$ | weniger gut löslich | leicht ölige Flüssigkeit | unangenehm |
| $C_2H_5 \cdot COOH$ | wenig löslich | ölige Flüssigkeit | unangenehmer Geruch, der mit steigendem Molekulargewicht schwächer wird |
| $C_3H_7 \cdot COOH$ | schlecht löslich | | |
| $C_4H_9 \cdot COOH$ | | | |
| $C_5H_{11} \cdot COOH$ | | | |
| $C_6H_{13} \cdot COOH$ | | | |
| $C_7H_{15} \cdot COOH$ | | | |
| $C_8H_{17} \cdot COOH$ | | | |
| $C_9H_{19} \cdot COOH$ | | | |
| . | | | |
| . | | | |
| $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ | unlöslich | fest | geruchlos |
| $C_{16}H_{33} \cdot COOH$ | | | |
| $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ | | | |

Alkansäuren wieder das Zusammenwirken zweier Faktoren: Ähnlich wie bei den Alkanolen bestimmen auch bei den Alkansäuren die Eigenschaften der funktionellen Gruppe stark das Verhalten der niedermolekularen Verbindungen. Mit wachsender Anzahl der Kohlenstoffatome gewinnt dagegen der Kohlenwasserstoffrest immer mehr Einfluß auf die Eigenschaften der Alkansäuren. Die größte Bedeutung hat die Reihe der unverzweigten Alkansäuren. Einige Eigenschaften der Verbindungen dieser Reihe sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

- Leiten Sie aus den Angaben in Tabelle 8 die allgemeine Summenformel der Alkansäuren ab!
- Stellen Sie bei Durchführung des Versuches S 99 das Verhalten von Alkansäuren gegenüber Karbonaten fest!
- Was schließen Sie aus diesem Versuch?

2. Methansäure (Ameisensäure). Die Methansäure **HCOOH** kommt in den Giftdrüsen der Ameisen und Bienen, in den Brennhaaren der Brennessel sowie in kleinen Mengen in Tannennadeln vor. Methansäure wird technisch aus Natriumhydroxid und Kohlenmonoxid hergestellt. Man läßt Generatorgas bei 110 °C unter 6 bis 8 at Druck auf festes Natriumhydroxid oder Natronlauge einwirken. Bei diesem Vorgang entsteht Natriummethanat (Natriumformiat), das Natriumsalz der Methansäure:

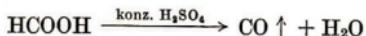


- Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung die Umsetzung von Natriumhydroxid mit Kohlendioxid!
- Erläutern Sie die Herstellung von Generatorgas!

Aus dem Natriummethanat der Umsetzung (1) bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure die Methansäure:



Die bei der Reaktion (2) verwendete Schwefelsäure muß durch Zugabe von Methansäure etwas verdünnt werden, da konzentrierte Schwefelsäure Methansäure in Kohlenmonoxid und Wasser zerlegt:



 Wir gießen etwa 4 ml konzentrierte Schwefelsäure in ein Reagenzglas, geben 1 ml konzentrierte Methansäure dazu und erwärmen. Das entweichende Gas wird entzündet. Der Versuch ist unter dem Abzug durchzuführen!
Welches Aussehen hat die Flamme?

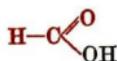
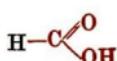
► Methansäure wird durch Reaktion von Kohlenmonoxid mit Natriumhydroxid hergestellt. Dabei bildet sich Natriummethanat, das durch Schwefelsäure in Methansäure und Natriumsulfat umgesetzt wird.

Wasserfreie Methansäure ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die stechend riecht und mit Wasser oder Äthanol in jedem Verhältnis mischbar ist. Sie wirkt stark ätzend und erzeugt auf der Haut Blasen.

77
⚠ Wir gießen in zwei Reagenzgläser je 5 ml 50%ige Methansäure und geben kleine Stücke von Magnesium und Zink dazu.
Was beobachten Sie?

- Stellen Sie die chemischen Gleichungen für beide Reaktionen auf!

Methansäure reagiert mit unedlen Metallen, wobei Wasserstoff und Salze der Methansäure, die **Methanate (Formiate)** entstehen. Methansäure zeigt einige besondere chemische Eigenschaften, die in ihrer Struktur begründet sind. Wie die Betrachtung der nachstehenden Formeln zeigt, enthält das Methansäuremolekül



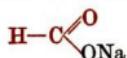
sowohl die funktionelle Gruppe der Alkansäuren ($-\text{COOH}$), als auch die funktionelle Gruppe der Alkanale ($-\text{CHO}$). Die Gruppe $-\text{CHO}$ verleiht den Verbindungen, in denen sie auftritt, Reduktionsvermögen. Die Methansäure wirkt daher auch als Reduktionsmittel.

78
⚠ Wir füllen 3 ml 10%ige Schwefelsäure in ein Reagenzglas und versetzen sie mit so viel Kaliumpermanganat, daß die Flüssigkeit kräftig violett gefärbt ist. Dann geben wir 5 ml 50%ige Methansäure dazu und erhitzten.
Was beobachten Sie?

Methansäure reduziert in Gegenwart von Schwefelsäure das Kaliumpermanganat zu fast farblosem Mangan(II)-sulfat und wird dabei zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert:



Nicht nur die freie Methansäure, sondern auch ihre Salze enthalten die reduzierende Gruppe $-\text{CHO}$. Als Beispiel sei die Formel des Natriummethanats angeführt:



Natriummethanat (Natriumformiat)

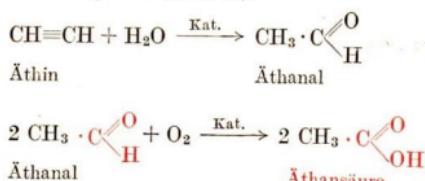
- Prüfen Sie das Reduktionsvermögen von Natriummethanat mit Hilfe von ammoniakalischer Silbersalzlösung nach Versuch S 21!

In unserer Republik wird Methansäure im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld und im VEB Chemische Fabrik Finowtal hergestellt. Methansäure wirkt stark desinfizierend und konservierend. Sie wird zur Desinfektion von Bier- und Weinflaschen und zum Konservieren von Fruchtsäften und Silofutter verwendet. Das viel verwendete Siliermittel **Amisal** ist eine Methansäurelösung.

Auch die Salze der Methansäure dienen als Konservierungsmittel. Das vom VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld in den Handel gebrachte Siliermittel **Kofa-**

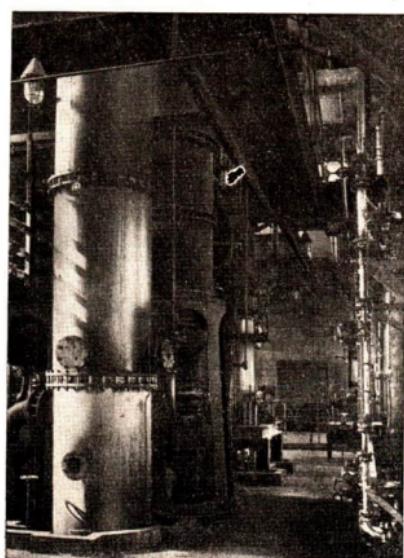
Salz enthält zum Beispiel Kalziummethanat (Kalziumformiat) (HCOO)₂Ca und Natriumnitrit. Methansäure und Kofa-Salz sind besonders zur Einsäuerung von sehr eiweißreichen, schwer vergärbaren Futterpflanzen, wie Luzerne und Wicken, geeignet. Methansäure wird auch in größeren Mengen in der Textilveredlung, zum Beispiel in der Färberei, verwendet. In der Gerberei dient sie zum Entkalken des Leders.

3. Äthansäure (Essigsäure). Die Äthansäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ist die wichtigste der niedrigmolekularen Alkansäuren. Sie wird vorwiegend nach zwei Verfahren hergestellt. Die **Äthansäuresynthese**, die in unserer Republik im VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, durchgeführt wird, ist das wichtigste Herstellungsverfahren. Man geht bei diesem Verfahren von Äthin aus und bildet durch katalytische Anlagerung von Wasser Äthalan. Das Äthalan wird dann katalytisch mit Luft oder reinem Sauerstoff zu Äthansäure oxydiert (Abb. 73).



Man erhält eine 95- bis 97%ige rohe Säure, die durch Destillation gereinigt werden muß. Äthansäure wurde erstmalig Mitte des vorigen Jahrhunderts von dem deutschen Chemiker HERMANN KOLBE, einem Schüler WÖHLERS, synthetisch hergestellt. KOLBE konnte damit die Forschungsergebnisse WÖHLERS erneut bestätigen.

- Erläutern Sie am Beispiel der Äthansäure an Hand von Reaktionsgleichungen die technische Herstellung einer organischen Verbindung aus Kohle und Kalk!



Das Gärungsverfahren, das schon seit Jahrtausenden bekannt ist, beruht auf der **Essiggärung** äthanohaltiger Flüssigkeiten. Das Verfahren ist eine katalytisch beschleunigte Oxydation von Äthanol zu Äthsäure:



Als Oxydationsmittel dient der Sauerstoff der Luft. Als Katalysatoren wirken Enzyme, die von Essigbakterien erzeugt werden. Die gebildete Äthansäure ist im günstigsten Falle etwa 14%ig, da die Bakterien nur bis zu dieser Säurekonzentration lebensfähig sind. Das Gärungsverfahren, das auch als **Schnellessigverfahren** bezeichnet

Abb. 73 In Kontaktöfen wird Äthanal zu Äthansäure oxydiert (VEB Chemische Werke Buna, Schkopau)

Abb. 74
In Gärbehältern wird Äthanol zu Äthansäure vergoren
(Konsum-Essig- und Mostrichfabrik Berlin)



wird, dient zur Herstellung von Speiseessig und wird in 2 bis 4 m hohen Behältern durchgeführt (Abb. 74). Als Ausgangsmaterial dient meist 6- bis 10%iges Äthanol, das man über Buchenholzspäne rieseln lässt. Auf den Spänen befinden sich die Essigbakterien. Im Gegenstrom dazu wird Luft durch den Gärbehälter geblasen. Neuerdings arbeitet man in einigen Fabriken ohne Buchenholzspäne und gibt Essigbakterien direkt in die Gärflüssigkeit.

► Äthansäure wird durch Synthese aus Äthin und durch Gärung äthanolhaltiger Flüssigkeiten hergestellt.

Konzentrierte wasserfreie Äthansäure ist eine stechend riechende, klare, farblose, stark ätzende Flüssigkeit, die bereits bei 16,6 °C zu einer eisartigen Masse erstarrt. Aus diesem Grunde wird konzentrierte Äthansäure oft als **Eisessig** bezeichnet. Äthansäure besitzt im Gegensatz zu Methansäure keine Reduktionswirkung. Mit unedlen Metallen reagiert Äthansäure unter Wasserstoffentwicklung und Salzbildung.

79

⚠ Wir wiederholen Versuch 77, setzen aber an Stelle von Methansäure etwa die gleiche Menge Äthansäure hinzu.

Was beobachten Sie?

- Erläutern Sie die Umsetzung von Magnesium und Äthansäure an Hand der Reaktionsgleichung!

Die Salze der Äthansäure heißen **Äthanate (Azetate)**. Sie sind größtenteils in Wasser gut löslich.

Erhitzt man wäßrige Lösungen von Eisen-, Chrom- und Aluminiumäthanaten zum Sieden, so bilden sich unlösliche Verbindungen. Auf dieser Reaktion beruht die Fixierung von Metallverbindungen auf Textilfasern, die sogenannte Faserbeize, zur Erzeugung echter Färbungen.

Die zur Behandlung von Schwellungen und Entzündung viel verwendete **essigsaurer Tonerde** ist eine etwa 10%ige Lösung von Aluminium-hydroxidäthanat (basisches Aluminiumazetat) $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \text{Al}(\text{OH})$ in Wasser.

Da Äthansäure unedle Metalle angreift, dürfen mit Essig angesäuerte Speisen nicht in Metallgefäßen zubereitet oder aufbewahrt werden. Selbst das Halbedelmetall Kupfer reagiert in Gegenwart von Luft mit Äthansäure unter Bildung von verschiedenen Kupferhydroxidäthanaten (Kupferhydroxidazetaten), die man als **Grünspan** bezeichnet.

80

 Wir legen einen Kupferblechstreifen so in konzentrierte Äthansäure, daß etwa die Hälfte des Bleches mit Flüssigkeit bedeckt ist. Nach einigen Tagen hat sich Grünspan gebildet.

Äthansäure ist wie alle niedrigmolekularen Alkansäuren eine verhältnismäßig leichtflüchtige Verbindung und kann daher durch schwerer flüchtige Säuren aus ihren Salzen verdrängt werden.

- Führen Sie die Verdrängung von Äthansäure aus Natriumäthanat (Natriumazetat) mit Hilfe von Schwefelsäure nach Versuch S 22 durch!
Wie lautet die Reaktionsgleichung für diesen Vorgang?

Äthansäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie. Ihre vielseitige Verwendung ist in Abbildung 75 dargestellt.

Der handelsübliche Speiseessig enthält gewöhnlich 10% Äthansäure. Unter der Bezeichnung **Essigessenz** wird eine 80%ige Äthansäure verkauft.

 **Vorsicht beim Umgang mit Essigessenz! Sie wirkt stark ätzend und darf daher zum Würzen der Speisen nur in etwa 20facher Verdünnung verwendet werden.**

Um Verwechslungen zu vermeiden, wird Essigessenz in besonders geformten Flaschen in den Handel gebracht (Abb. 76).

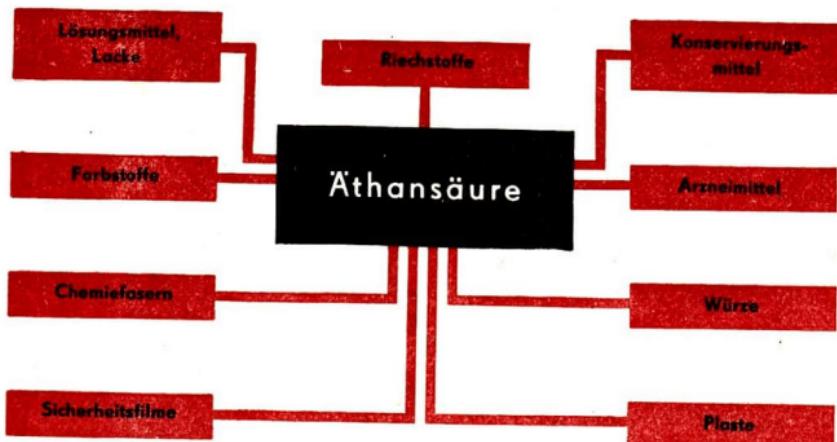
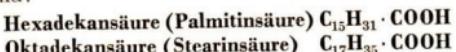


Abb. 75 Verwendung von Äthansäure



Abb. 76 Essigessenzflasche

4. Hexadekansäure und Oktadekansäure. Zwei wichtige Alkansäuren mit verhältnismäßig langen Kohlenstoffketten sind:



Beide Verbindungen sind wichtige Bausteine der pflanzlichen und tierischen Fette. Sie haben auch große Bedeutung für die Herstellung von Seifen und Neutralwaschmitteln.

Die Hexadekansäure und die Oktadekansäure sind weiße, geruchlose, bei Raumtemperatur feste Stoffe, die in Wasser unlöslich sind. Dagegen lösen sie sich gut in organischen Lösungsmitteln.

- Leiten Sie die Unlöslichkeit in Wasser und den Aggregatzustand dieser beiden Alkansäuren aus ihrer Stellung in der entsprechenden homologen Reihe ab!

Die Hexadekansäure und die Oktadekansäure leiten sich von Alkanen ab. Sie sind gesättigte Verbindungen.

81

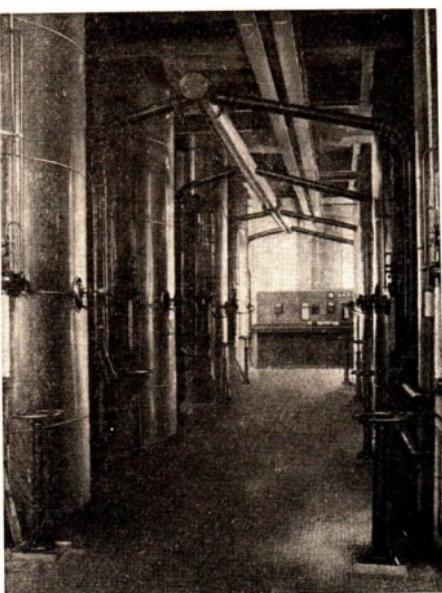
In ein Reagenzglas geben wir eine Spatelspitze Oktadekansäure und lösen sie in 5 ml Tetrachlormethan. Dann fügen wir 2 ml Bromwasser hinzu und schütteln kräftig.
Was stellen Sie fest?

Hexadekansäure, Oktadekansäure und andere unverzweigte Alkansäuren (Fettsäuren) werden in beträchtlichen Mengen sowohl durch Fettspaltung als auch synthetisch hergestellt. Bei der **Fettsäuresynthese** wird ein Gemisch von höheren Alkanen (Paraffin) katalytisch zu Alkansäuren oxydiert (Abb. 71). Als Ausgangsstoffe für diesen Prozeß dienen Paraffingatsch oder Braunkohlenparaffin.

Die Fettsäuresynthese wird in unserer Republik im VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben durchgeführt.

- Hexadekansäure, Oktadekansäure und andere Fettsäuren können durch katalytische Oxydation von Paraffin hergestellt werden. Die synthetisch hergestellten Fettsäuren dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Seifen und Neutralwaschmitteln.

Abb. 77 In Paraffinoxidatoren wird Paraffin zu Fettsäuren oxydiert
 (VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben)

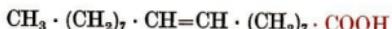


Die Fettsäuresynthese hat große volkswirtschaftliche Bedeutung, da mit Hilfe dieses Verfahrens die Verwendung von Fetten zur Seifenherstellung erheblich eingeschränkt wird.

Alkensäuren (Kettenförmige ungesättigte Monokarbonsäuren)

Ein wichtiger Vertreter aus der Gruppe der ungesättigten Monokarbonsäuren ist die **Oktadekensäure (Ölsäure) $C_{17}H_{33} \cdot COOH$** . Sie ist der wichtigste Baustein der pflanzlichen und tierischen Öle.

Als Derivat eines Alkens enthält sie eine Doppelbindung im Molekül.



Oktadekensäure

- Stellen Sie die Summenformeln von Oktadekensäure und Oktadekansäure auf und vergleichen Sie den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt beider Verbindungen!

Als ungesättigte Verbindung besitzt die Oktadekensäure Additionsvermögen. Wir weisen diese Eigenschaft in einem Versuch nach:

82



In ein Reagenzglas geben wir etwa 1 ml Oktadekensäure und verfahren weiter entsprechend Versuch 81.

Was stellen Sie fest? Was schließen Sie aus Ihrer Feststellung?
Vergleichen Sie diese Reaktion mit der von Brom und Äthen!
Welche Gemeinsamkeit haben beide Umsetzungen?

- Erläutern Sie den Begriff „Addition“!
Welche Menge Brom wird von 14,1 g Oktadekensäure addiert?

Die Oktadekensäure ist eine farblose, geruchlose, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Sie löst sich gut in vielen organischen Lösungsmitteln.



Oktadekensäure (Ölsäure) ist eine ungesättigte Monokarbonsäure.

Alkandisäuren (Kettenförmige gesättigte Dikarbonsäuren)

Alkanderivate mit zwei Karboxylgruppen an den Enden der Kohlenstoffkette werden als **Alkandisäuren** bezeichnet. Einige einfache Verbindungen dieser Art sind:



Äthandisäure
(Oxalsäure)



Propandisäure
(Malonsäure)



Butandisäure
(Bernsteinsäure)

Alle Alkandisäuren sind feste Stoffe, die gut kristallisieren.

Äthandisäure (**Oxalsäure**) kommt (meist als Salz) in vielen Pflanzen, so zum Beispiel im Sauerklee, Sauerampfer, in Algen, Rhabarber, Spinat, in einigen Grasblättern, Pilzen, Flechten, im Bast der Linde und in Buchenblättern vor. Sie ist ein weißer, fester, geruchloser, wasserlöslicher Stoff. Äthandisäure wirkt reduzierend und wird dabei zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert:



- Weisen Sie die Reduktionswirkung der Äthandisäure durch Versuch S 101 nach!

Die Salze der Äthandisäure werden als Äthandiate (**Oxalate**) bezeichnet. Die Alkalisalze der Äthandisäure sind in Wasser leicht löslich, ihre Erdalkali- und Schwermetallsalze dagegen nahezu unlöslich. Die geringe Löslichkeit des Kalziumäthandiat (Kalziumoxalats)



wird in der chemischen Analyse sowohl zur Fällung von Äthandisäure als auch zum Kalziumnachweis benutzt.

- Führen Sie die Fällung von Kalzium-Ionen nach Versuch S 102 durch!
Beurteilen Sie auf Grund Ihrer Feststellungen bei diesem Versuch die Löslichkeit von Kalziumäthandiat in Salzsäure beziehungsweise Äthansäure!

83

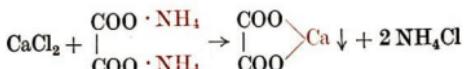
In zwei Reagenzgläser geben wir gleiche Mengen je einer Probe von einem kalkarmen und einem kalkreichen Boden und fügen gleiche Mengen 10%iger Salzsäure hinzu.
Was beobachten Sie?

- Schlußfolgern Sie aus Ihrer Beobachtung, und stellen Sie die Gleichung für den ablaufenden Vorgang auf!

Dann filtrieren wir aus den beiden Reagenzgläsern gleiche Flüssigkeitsmengen ab und versetzen sie mit ausreichenden Mengen von festem Natriumäthanat (Natriumazetat). Zu der Lösung (enthält nur wenig dissozierte Äthansäure) geben wir 10%ige Lösung von Ammoniumäthandiat (Ammoniumoxalat).

Was beobachten Sie?

Durch Zugabe von Ammoniumäthandiatlösung zu einer äthansauren Lösung von Kalziumchlorid wird Kalziumäthandiat (Kalziumoxalat) ausgefällt:



Aus den Mengen der entstandenen Niederschläge kann man auf den Kalkgehalt der untersuchten Böden schließen. Der Versuch 83 kann auch zum Nachweis des Kalkgehaltes von Düngemitteln benutzt werden.

Größere Mengen von Äthandisäure wirken auf den menschlichen Körper stark giftig.

Nach den bisherigen Forschungsergebnissen kann man annehmen, daß die Säure die Kalziumverbindungen des Blutes fällt und dadurch Veränderungen im Körper her vorruft, die lebensgefährlich sein können.
Ein Kaliumsalz der Äthandisäure, das im Handel als **Kleesalz** bezeichnet wird, hat die Eigenschaft, Eisen(III)-hydroxid (Rost) aufzulösen.

● *Lösen Sie Rost nach Versuch S 23!*

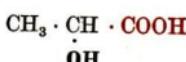
Äthandisäure und ihre Salze werden in der Textilveredlung (Färberei, Zeugdruck), ferner zum Entfernen von Rostflecken, zum Bleichen von Strohgeflechten, zur Herstellung von Farbstoffen und Metallputzmitteln verwendet.

► Äthandisäure (Oxalsäure) und ihre Salze finden vielseitige Verwendung in der Industrie, im Haushalt und in der chemischen Analyse.

Kettenförmige Hydroxsäuren (Azyklische Oxsäuren)

Als Hydroxsäuren werden organische Verbindungen bezeichnet, die sowohl Hydroxyl- als auch Karboxylgruppen enthalten. Sie zeigen das Verhalten von Hydroxylverbindungen (z. B. von Alkanolen) und zugleich auch das von Säuren.

1. 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure). Eine wichtige Hydroxsäure ist die 2-Hydroxypropansäure. Sie hat die Formel:



2-Hydroxypropansäure entsteht bei der Milchsäuregärung aus Zucker unter dem Einfluß bestimmter Enzyme, die von den Milchsäurebakterien gebildet werden. Sie kommt in saurer Milch, Sauerkraut, sauren Gurken, Käse, Silofutter und anderen Produkten vor. Im menschlichen und tierischen Organismus entsteht sie durch Muskelarbeit als Abbauprodukt von Glukose (Traubenzucker).

2-Hydroxypropansäure wirkt schon bei einer Konzentration von 1% hemmend auf die Lebensvorgänge der Bakterien und ist deshalb ein gutes Konservierungsmittel für Gemüse und für Futterpflanzen.

Für die Silierung von Futterpflanzen sind Behälter oder Erdgruben in lehmigem Boden wegen der Wasserundurchlässigkeit geeignet.

● *Informieren Sie sich über die wichtigsten Formen der Silierung von Futterpflanzen!*

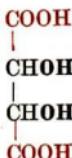
Da die Anwesenheit von Luft die Entwicklung schädlicher Erreger (z. B. Faulnisbakterien) begünstigt, wird das zu silierende Futter vorher zerkleinert und dann fest eingestampft. Auf diese Weise wird die Luft weitgehend verdrängt, so daß die Gärung in erster Linie als Milchsäuregärung abläuft. Die durch die Milchsäuregärung in Nahrungs- und Futtermitteln entstandenen geringen Mengen an 2-Hydroxypropan säure werden von Mensch und Tier gut vertragen.

Die 2-Hydroxypropansäure wird industriell erzeugt und kommt als klare, sirupartige

Flüssigkeit in den Handel. Sie ist gut in Wasser löslich und dient zur Herstellung von Limonaden und Essenzen; ferner wird sie in der Zahnheilkunde als Ätzmittel, in der Gerberei zum Entkalken des Leders und als Ausgangsstoff für chemische Prozesse verwendet.

► **2-Hydroxypropansäure (Milchsäure)** dient als Konservierungsmittel für Nahrungs- und Futtermittel und zu vielen anderen Zwecken.

2. 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure). Die 2,3-Dihydroxybutandisäure hat die Formel:



Sie kommt frei oder als Salz in vielen Früchten, zum Beispiel in Weintrauben, Weißdornbeeren, Weichselkirschen und Vogelbeeren vor. Die 2,3-Dihydroxybutandisäure bildet farblose Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen.

Die Salze der 2,3-Dihydroxybutandisäure werden mit dem Trivialnamen **Tartrat**¹ bezeichnet. Das Kaliumhydrogentartrat HOOC · CH(OH) · CH(OH) · COOK ist schwerlöslich in Äthanollösungen und scheidet sich daher bei der Gärung und anschließenden Lagerung des Weines als harte Kruste („roher Weinstein“) an den Gefäßwänden ab. Dieses Salz wird gereinigt und dient dann unter anderem auch als Ausgangsstoff zur Herstellung der Säure. Das Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz)



ist Bestandteil der **FEHLINGSchen Lösung**.

● *Wozu und bei welchen Reaktionen wird FEHLINGSche Lösung verwendet?*

2,3-Dihydroxybutandisäure und ihre Salze werden zur Herstellung von Brause- und Backpulvern, zur Bereitung von Süßwaren, zur Spiegelherstellung, in der Galvanotechnik, in der chemischen Analyse und zu anderen Zwecken verwendet.

► **2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure)** wird aus **Kaliumhydrogentartrat (Weinstein)** oder synthetisch hergestellt. Die Säure und ihre Salze werden vielseitig verwendet.

3. Optische Aktivität. Bekanntlich breitet sich das Licht in Form von Transversalwellen aus.

● *Erläutern Sie die Unterschiede zwischen Transversalwellen und Longitudinalwellen!*

Bei gewöhnlichem Licht erfolgt die Transversalschwingung in allen Richtungen. Durch geeignete Apparate (Polarisationsfilter) kann man erreichen, daß das Licht nur noch

¹ von dem lateinischen Namen der Säure (acidum tartaricum) abgeleitet.

in einer einzigen Ebene schwingt. Durch das Polarisationsfilter werden alle Schwingungskomponenten absorbiert, die nicht in die Durchlaßrichtung des Lichtes fallen. Man bezeichnet solches Licht als linear polarisiert.

Läßt man **polarisiertes Licht** durch eine Lösung von 2-Hydroxypropansäure fallen, so wird die Schwingungsebene dieses Lichtes in einem bestimmten Winkel gedreht. Man nennt diese Erscheinung **optische Aktivität** und bezeichnet die 2-Hydroxypropansäure als optisch aktive Substanz.

Erfolgt die Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes für den Einfallrichtung des Lichtes entgegensehenden Beobachter im Uhrzeigersinn, so bezeichnet man dies als **Rechtsdrehung**; die entgegengesetzte Drehung wird **Linksdrehung** genannt. Winkel und Richtung der Drehung sind charakteristische Größen für die optisch aktiven Verbindungen.

Durch zahlreiche Versuche hat man festgestellt, daß optische Aktivität immer dann auftritt, wenn die Verbindungen **asymmetrische Kohlenstoffatome** enthalten.

► **Kohlenstoffatome, deren vier Valenzen durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen abgesättigt sind, heißen asymmetrische Kohlenstoffatome.**

Das mittlere Kohlenstoffatom der 2-Hydroxypropansäure ist asymmetrisch, da es mit einer Methylgruppe, einem Wasserstoffatom, einer Hydroxyl- und einer Karboxylgruppe verbunden ist. Abbildung 78 veranschaulicht die Anordnung der verschiede-

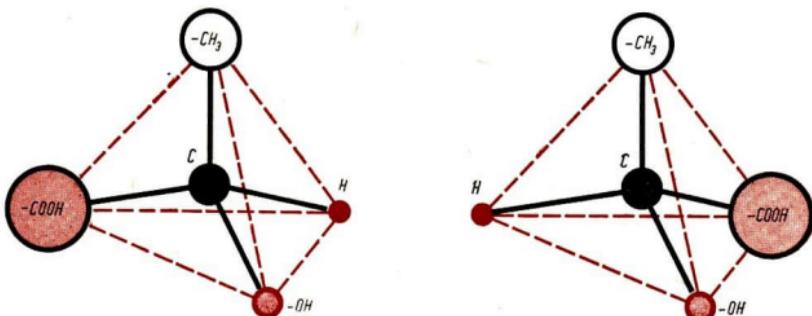
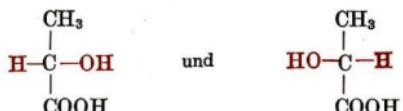


Abb. 78 Tetraedermodelle beider Stereoisomere der 2-Hydroxypropansäure

nen Atome und Atomgruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom der 2-Hydroxypropansäure.

Wie wir sehen, tritt die Verbindung in zwei isomeren Formen auf, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Man nennt diese Art von Isomerie **Stereoisomerie**. Die Moleküle stereoisomerer Verbindungen können durch keine Drehung zur Dekkung gebracht werden. Wenn man die räumliche Anordnung der Atome solcher Verbindungen darstellen will, so kann man dazu nicht ihre Strukturformeln benutzen. Man verwendet dafür Formeln, die man durch Projektion der räumlichen Moleküllmodelle in die Papierebene erhält. Man nennt sie **Konfigurationsformeln**.

Die Konfigurationsformeln der 2-Hydroxypropansäure zeigen folgendes Bild:



Man muß aber beachten, daß die stereoisomeren Moleküle keinesfalls flächenhaft sind. Da man obige Formeln als Projektionsformeln nur in der Projektionsebene drehen darf, lassen sich auch die Konfigurationsformeln stereoisomerer Verbindungen nicht zur Deckung bringen.

Eine der beiden stereoisomeren Formen der 2-Hydroxypropansäure dreht die Schwingungsebene nach rechts. Man bezeichnet diese Verbindung als (+)-2-Hydroxypropan-säure. Die linksdrehende Verbindung wird durch ein vorgesetztes (-) charakterisiert. Liegt ein Gemenge gleicher Teile der rechts- und linksdrehenden Form vor, so ist die Mischung nach außen hin optisch inaktiv. Man spricht in diesem Fall von einem **razemischen Gemisch**.

► Enthalten Verbindungen **asymmetrische Kohlenstoffatome**, so sind sie optisch aktiv. Die Stereoisomeren drehen die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts oder links.

Nicht alle optisch aktiven Verbindungen enthalten jedoch asymmetrische Kohlenstoffatome, da die Asymmetrie stereoisomerer Moleküle, die der Grund der optischen Aktivität ist, auch andere Ursachen haben kann.

Aromatische Karbonsäuren

1. Benzoesäure (Benzolkarbonsäure). Benzoesäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ entsteht bei der Oxydation von Benzaldehyd.

● Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Oxydation von Benzaldehyd auf!
Mit welchen Stoffen lässt sich Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydieren?

Benzoesäure ist die einfachste aromatische Karbonsäure. Sie kommt in manchen Balsamarten (z. B. im Perubalsam) vor; gebunden als Ester ist sie ein wichtiger Bestandteil des Benzoeharzes. Benzoesäure bildet farblose, geruchsfreie Kristalle, die bei $121,7^\circ\text{C}$ schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen aber schon bei 100°C sublimieren.

Wir prüfen die Löslichkeit der Benzoesäure durch Versuche.

84

⚠ Wir geben in zwei Reagenzgläser je etwa 0,5 g Benzoesäure, übergießen mit 3 ml Wasser beziehungsweise Äthanol und schütteln.
Was stellen Sie fest?

85

⚠ Wir übergießen in einem Reagenzglas etwa 0,5 g Benzoesäure mit 2 ml Wasser, fügen dann 3 ml 10%ige Natronlauge hinzu und schütteln. Sollte sich die Substanz noch nicht

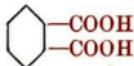
restlos gelöst haben, geben wir noch etwas Natronlauge hinzu. Anschließend versetzen wir die klare Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion.
Welche Veränderung können Sie beobachten?

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Natriumbenzoat auf!

Die Salze der Benzoesäure heißen **Benzoate**. Die Alkalibenzoate sind gut in Wasser löslich. Durch starke Säuren wird die Benzoesäure aus ihren Salzen verdrängt.

► Benzoesäure bildet farblose, geruchsfreie Kristalle, die sich nur wenig in Wasser lösen. Sie dient vor allem als Ausgangsstoff für chemische Synthesen.

2. Phthalsäure. Es gibt drei stellungsisomere Benzoldikarbonsäuren, von denen zuerst die o-Verbindung behandelt werden soll.



Phthalsäure oder **Benzoldikarbonsäure-(1,2)**

- Geben Sie die Strukturformeln der anderen noch möglichen Benzoldikarbonsäuren an!

Phthalsäure bildet farblose Kristalle, die sich nur wenig in Wasser lösen. Wir untersuchen das Verhalten der Phthalsäure beim Erhitzen und gegenüber Laugen.

86 Wir verteilen eine Spatelspitze Phthalsäure gleichmäßig auf dem Boden einer flachen Abdampfschale und erhitzen langsam auf einem Asbestdrahtnetz. Wenn sich weißer Rauch bildet, bedecken wir die Schale mit einer Uhrglasschale und gießen in deren flache Wölbung etwas kaltes Wasser. Nach einer halben Minute entfernen wir den Brenner und lassen die bedeckte Schale einige Zeit ruhig stehen. Dann betrachten wir die Unterseite der Uhrglasschale.

Was stellen Sie fest?

87

A In ein Reagenzglas geben wir eine nicht zu kleine Spatelspitze Phthalsäure, in ein zweites Glas die gleiche Menge Phthalsäureanhydrid. Zu beiden Stoffen fügen wir je 3 ml Wasser hinzu und schütteln.

Was stellen Sie bezüglich der Wasserlöslichkeit beider Stoffe fest?

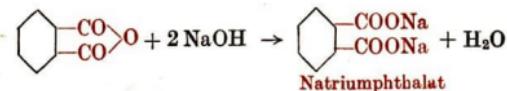
Anschließend geben wir in beide Gläser 10%ige Natronlauge bis zur Bildung klarer Lösungen. Dann säubern wir beide Proben mit konzentrierter Salzsäure an.

Was beobachten Sie in beiden Reagenzgläsern?

Beim Erhitzen wird aus Phthalsäure Wasser abgespalten, wodurch **Phthalsäureanhydrid** entsteht.



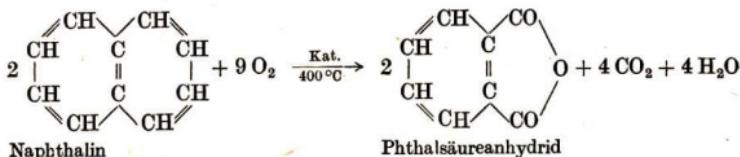
Phthalsäureanhydrid sublimiert und scheidet sich an der kalten Uhrglasschale in Form von langen Kristallnadeln ab, die sich nur geringfügig in Wasser lösen. Phthalsäureanhydrid und Phthalsäure reagieren mit Natronlauge unter Bildung von gut wasserlöslichem Natriumphthalat:



- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Phthalsäure und Natronlauge auf!

Säuert man die klaren Lösungen von Natriumphthalat mit Salzsäure an, so wird die Phthalsäure aus dem Salz verdrängt und in Freiheit gesetzt. Da sie nur wenig wasserlöslich ist, scheidet sie sich in Form von Kristallflocken ab.

Phthalsäure wird in der chemischen Technik durch katalytische Oxydation von Naphthalin mit dem Sauerstoff der Luft hergestellt, wobei als Zwischenprodukt Phthalsäureanhydrid entsteht:



Das Phthalsäureanhydrid wird durch Auflösen in Natronlauge und anschließender Zugabe von Salzsäure in Phthalsäure übergeführt.

- Welche Eigenschaften des Naphthalins sind Ihnen bekannt? Wie wird Naphthalin gewonnen?

Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid werden zur Herstellung von Farbstoffen, Weichmachern für die Plastikindustrie und zu anderen Zwecken verwendet.

► Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid bilden farblose Kristalle, die sich kaum in Wasser lösen. Sie dienen als Ausgangsstoffe für chemische Synthesen.

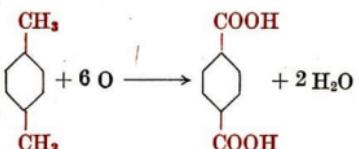
3. Terephthalsäure. Eine weitere Benzoldikarbonsäure von technischer Bedeutung ist die p-Verbindung:



Terephthalsäure¹ oder Benzoldikarbonsäure-(1,4)

¹ Die Bezeichnung „Tere“ leitet sich von „Terpentinöl“ ab, da die erste Darstellung dieser Säure auf der Oxydation von Terpentinöl beruht.

Terephthalsäure bildet farblose Kristallnadeln, die bei 300 °C sublimieren. Sie ist in Wasser und Äthanol schwerlöslich und bildet beim Erhitzen kein Anhydrid, zeigt also in dieser Beziehung ein anderes Verhalten als die Phthalsäure. Von den technischen Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure steht die Oxydation von 1,4-Dimethylbenzol (p-Xylo) im Vordergrund.



- Welche Eigenschaften hat 1,4-Dimethylbenzol?
Aus welchen Ausgangsstoffen wird 1,4-Dimethylbenzol gewonnen? Geben Sie die Strukturformeln aller Dimethylbenzole an und benennen Sie die einzelnen Isomere!

Terephthalsäure wird vor allem zur Herstellung von Polyesterharzen, einer wichtigen Gruppe von Plasten, und von Chemiefasern (Grisuten) verwendet.

- Terephthalsäure wird durch Oxydation von 1,4-Dimethylbenzol hergestellt und dient als Ausgangsstoff für die Plast- und Chemiefaserindustrie.

Vergleich der Derivate von Kohlenwasserstoffen

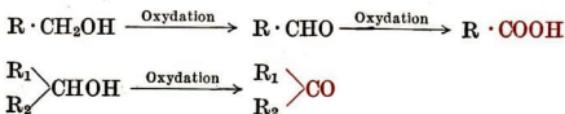
Im 6. Kapitel wurden einige Reihen von sauerstoffhaltigen Derivaten kettenförmiger und ringförmiger Kohlenwasserstoffe behandelt. Als funktionelle Gruppe treten in diesen Verbindungen auf:



- Geben Sie in einer Tabelle Vertreter der behandelten Arten von Derivaten mit Namen und Formeln an!

Die einzelnen funktionellen Gruppen bedingen ganz bestimmte Eigenschaften der Verbindungen, in denen sie auftreten. Dabei darf man aber nicht die Besonderheiten der einzelnen funktionellen Gruppen allein betrachten, denn die Eigenschaften der ganzen Verbindung resultieren aus dem Zusammenwirken von Radikal und funktioneller Gruppe. Kettenförmige und ringförmige Verbindungen mit gleichen funktionellen Gruppen werden deshalb teils gleiche, teils unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Die Oxydationsreihen der primären und der sekundären Alkohole führen zu grundsätzlich verschiedenen Endprodukten:

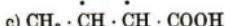


● Geben Sie für beide Oxydationsreihen Beispiele an!

Bei den angeführten Oxydationsprozessen tritt keine Veränderung am Kohlenstoffgerüst der Verbindungen ein. Unter besonderen Bedingungen und mit Hilfe starker Oxydationsmittel ist es möglich, die Endprodukte der beiden Oxydationsreihen unter Abbau der Verbindungen weiter zu oxydieren.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Sprechen Sie über Aufbau und Benennung der Alkansäuren!
2. Vergleichen Sie die im Lehrbuch genannten homologen Reihen der Alkanole und Alkan-säuren!
3. Stellen Sie die Formeln für 2,2-Dimethylpropansäure und 2-Methylbutansäure auf!
4. Bilden Sie die wissenschaftlichen Bezeichnungen folgender Verbindungen:



Beachten Sie bei der Namensbildung der Verbindungen b und c, daß das Kohlenstoffatom der Karboxylgruppe immer die Nummer 1 erhält!

5. Erläutern Sie die Herkunft des Begriffes „Fettsäuren“ und nennen Sie Vertreter dieser Gruppe!
6. Erläutern Sie die technische Herstellung der Methansäure!
7. Erläutern Sie an Hand von Reaktionsgleichungen den Weg einer laboratoriumsmäßigen Darstellung von Methansäure aus Methanol!
8. Wieviel Methansäure entsteht bei der Umsetzung von 136 kg Natriummethanat (Natrium-formiat) mit Schwefelsäure?
9. Wieviel Kubikmeter Kohlenmonoxid (Normzustand) werden zur Herstellung von 23 t Methansäure theoretisch benötigt?
10. Wieviel Liter Sauerstoff (Normzustand) werden gebraucht, um 45 g Methanal zu Methansäure zu oxydieren?
11. Welche Eigenschaften hat Methansäure?
12. Begründen Sie das Reduktionsvermögen der Methansäure aus ihrer Struktur!
13. Wieviel Liter Kohlenmonoxid (Normzustand) entstehen bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf 4,6 g Methansäure?
14. Nennen Sie Namen und Formeln einiger Methanate (Formiate)?
15. Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung die Umsetzung von Methansäure mit Eisen!
16. Wieviel Gramm Eisen werden von 46 g einer 10%igen Methansäure zu Eisen(II)-methanat aufgelöst?
17. Wozu wird Methansäure verwendet?
18. Beschreiben Sie die verschiedenen Herstellungsverfahren der Äthansäure!
19. Vergleichen Sie die alkoholische Gärung mit der Essiggärung!

20. Vergleichen Sie die Eigenschaften von Methansäure und Äthansäure! Stellen Sie Ähnlichkeiten und Unterschiede heraus!
21. Wozu dienen Äthansäure und ihre Salze?
22. Wieviel Kilogramm Äthansäure können theoretisch aus 33 600 l Äthin (Normzustand) erzeugt werden?
23. Wieviel Kilogramm Äthansäure entstehen theoretisch aus 690 kg Äthanol?
24. Berechnen Sie die Menge 10%ige Äthansäure, die theoretisch zum Lösen von 32,7 g Zink benötigt wird!
25. Wieviel Liter Wasserstoff (Normzustand) entstehen, wenn 12,16 g Magnesium mit ausreichenden Mengen Äthansäure reagieren?
26. Wieviel Äthansäure entsteht, wenn 41 g Natriumäthanat (Natriumazetat) mit Schwefelsäure reagieren?
27. Wieviel 5%ige Äthansäure (Speiseessig) kann man aus 50 g 80%iger Äthansäure (Essigessenz) herstellen?
28. Nennen Sie die Formeln von Hexadekansäure und Oktadekansäure! Welche älteren Bezeichnungen werden für diese Verbindungen gebraucht?
29. Vergleichen Sie Formeln und chemisches Verhalten von Oktadekansäure und Oktadekensäure, und begründen Sie die Unterschiede aus der Struktur dieser Verbindungen!
30. Erläutern Sie die Durchführung der Fettsäuresynthese!
31. Nach welchem Verfahren wird Paraffingatsch hergestellt, das als Ausgangsstoff für die Fettsäuresynthese dient?
32. Wo kommt Äthandisäure vor und welche Eigenschaften hat diese Verbindung?
33. Schreiben Sie die Formeln von Kalziumäthandiat, Natriumäthandiat, Magnesiumäthandiat und Ammoniumäthandiat auf und geben Sie die Wasserlöslichkeit dieser Salze an!
34. Wieviel Kalziumäthandiat wird aus 50 g einer 5%igen Äthandisäurelösung durch Kalzium-Ionen ausgefällt?
35. Es sollen 32 g Kalziumäthandiat aus einer Kalziumchloridlösung gefällt werden. Wieviel Gramm einer 10%igen Ammoniumäthandiatlösung werden hierzu benötigt?
36. Wie entsteht 2-Hydroxypropansäure und wo kommt sie vor?
37. Berechnen Sie den Sauerstoffgehalt der 2-Hydroxypropansäure in Prozenten!
38. Nennen Sie wichtige Verwendungszwecke der 2-Hydroxypropansäure!
39. Wie stellt man die 2,3-Dihydroxybutandisäure her?
40. Nennen Sie Salze der 2,3-Dihydroxybutandisäure mit Formeln und Namen!
41. Erläutern Sie den Begriff „asymmetrisches Kohlenstoffatom“!
42. Stellen Sie fest, welche Kohlenstoffatome im Molekül der 2,3-Dihydroxybutandisäure asymmetrisch sind!
43. Erklären Sie die Stereoisomerie am Beispiel der 2-Hydroxypropansäure!
44. Worin unterscheiden sich (+)-2-Hydroxypropansäure und (-)-2-Hydroxypropansäure?
45. Nennen Sie Formel und Eigenschaften der Benzoësäure!
46. Erläutern Sie, wie man ausgehend von der Steinkohle zur Phthalsäure gelangt!
47. Wieviel Liter Sauerstoff (Normzustand) sind theoretisch zur Oxydation von 64 g Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid nötig?
48. Wieviel Gramm Natriumphthalat entstehen aus 7,4 g Phthalsäureanhydrid?
49. Welche Eigenschaften der Phthalsäure sind Ihnen bekannt?
50. Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung die Herstellung der Terephthalsäure!
51. Wozu werden Phthalsäure und Terephthalsäure verwendet?
52. Vergleichen Sie Strukturen und Eigenschaften von Phthalsäure und Terephthalsäure!

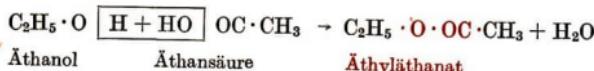
Ester

Eine der wichtigsten Reaktionen von Derivaten der ketten- und ringförmigen Kohlenwasserstoffe ist die Esterbildung. Ester entstehen bei der Reaktion von Hydroxylderivaten mit Säuren. Eine besondere Gruppe der Ester sind die Fette und fetten Öle. Sie entstehen durch Veresterung von Propantriol mit Karbonsäuren. Die natürlichen Fette und fetten Öle sind hochwertige Nährstoffe und haben deshalb große Bedeutung für die menschliche Ernährung. Für eine gesunde Ernährung ist es jedoch wichtig, daß wir unserem Körper nicht zuviel Fette zuführen. Außerdem soll der Fettanteil aller Speisen abwechslungsreich sein und in hohem Maße Pflanzenfette, wie Sonnenblumenöl, Rapsöl, Leinöl, Sojaöl, Kokosfett und Speisehartfett, enthalten. Wichtige streichfähige Speisefette aus pflanzlichen Rohstoffen sind unsere verschiedenen Margarinesorten.

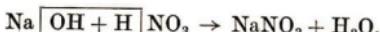


Aufbau, Benennung und Arten der Ester

1. Esterbildung. Reagiert eine Säure mit einem Alkanol oder mit Phenol, so entsteht eine Verbindung, die man als **Ester** bezeichnet. Bei der Esterbildung werden die Hydroxylgruppen der Säure und der Wasserstoff aus der Hydroxylgruppe des Alkanols (bzw. des Phenols) abgetrennt, zum Beispiel:



Dadurch unterscheidet sich die Esterbildung grundsätzlich von der Salzbildung aus Säure und Hydroxid, die wir in der anorganischen Chemie kennengelernt haben. Das bei der Salzbildung gebildete Wasser entsteht aus der Hydroxidgruppe des Hydroxids und dem Wasserstoff der Säure, zum Beispiel:



Ester- und Salzbildung unterscheiden sich auch noch dadurch voneinander, daß zur Esterbildung längere Zeit benötigt wird, während die Salzbildung aus Säure und Hydroxid in sehr kurzer Zeit vor sich geht. Die hohe Geschwindigkeit der Salzbildung ist durch die Dissoziation der anorganischen Säuren und Hydroxide in Ionen bedingt, die in wäßriger Lösung sehr rasch miteinander reagieren.
Die Esterbildung ist eine **Gleichgewichtsreaktion**:



Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, ist bei Raumtemperatur sehr klein, sie nimmt jedoch mit steigender Temperatur zu. Läßt man das Reaktionsgemisch sieden, so verläuft die Esterbildung mehr als hundertmal schneller als bei Raumtemperatur. Fügt man kleine Mengen starker anorganischer Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) hinzu, so wird die Umsetzung katalytisch beschleunigt. Das Gleichgewicht kann gestört werden, wenn man das Mengenverhältnis der Stoffe ändert.

88

 Wir verwenden zwei Rundkolben mit aufgesetzten Rückflußkühlnern. In beide Kolben geben wir je 12 ml Äthanol und 10 ml konzentrierte Äthansäure, in einen Kolben außerdem etwa 15 g wasserfreies Zinkchlorid. Wir lassen 20 Minuten sieden und gießen die Flüssigkeiten anschließend in Meßzylinder mit je 50 ml Wasser.

● Führen Sie die Bildung von Äthyläthanat nach Versuch S 24 durch!

Bei Versuch 88 hat der Zusatz des wasserbindenden Zinkchlorids eine verstärkte Esterbildung bewirkt. Der Ester ist fast wasserunlöslich und scheidet sich als dünne Schicht auf dem Wasser ab. Er besitzt einen angenehmen Geruch. Das zweite Reaktionsgemisch hat sich kaum verändert. Der stechende Geruch der Äthansäure ist geblieben und beweist, daß sich dieser Stoff nicht umgesetzt hat.

● Stellen Sie einen anderen Ester nach Versuch S 25 her!

Läßt man 1 Mol Äthansäure (≈ 60 g) und 1 Mol Äthanol (≈ 46 g) aufeinander einwirken, so entstehen, da keine quantitative Umsetzung erfolgt, nicht 1 Mol Ester (≈ 88 g) und 1 Mol Wasser (≈ 18 g), sondern nur zwei Drittel der letztgenannten zwei Stoffe. Hieraus läßt sich die **Gleichgewichtskonstante** berechnen.

Die Reaktionsgleichung für diese Esterbildung lautet:



Nach dem **Massenwirkungsgesetz** ist daher:

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}] \cdot [\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}]} = K$$

Da das Gleichgewicht bei dieser Esterbildung zu zwei Dritteln auf der Seite der Endprodukte liegt, sind bei Einstellung des Gleichgewichts im Reaktionsgemisch noch $\frac{2}{3}$ Mol Äthansäure und $\frac{2}{3}$ Mol Äthanol vorhanden.

Setzen wir die molaren Konzentrationen in obige Formel ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3} \\ & \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} = K \\ & \frac{3}{3} \cdot \frac{3}{3} \\ & K = 4 \end{aligned}$$

Wenn man den Wert für die Gleichgewichtskonstante dieser Esterbildung kennt, kann man berechnen, wie die Ausbeute an Ester steigt, wenn ein Reaktionspartner im Überschuß zugesetzt wird. Versetzt man zum Beispiel 1 Mol Äthansäure mit 4 Molen Äthanol, so liegen im Gleichgewicht folgende Mengen (in molaren Konzentrationen) vor:

Menge Äthyläthanat \triangleq Menge Wasser $\triangleq x$ Mol

Menge Äthansäure $\triangleq (1 - x)$ Mol

Menge Äthanol $\triangleq (4 - x)$ Mol

Wir können also folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (4-x)} = 4$$

$$\frac{x^2}{x^2 - 5x + 4} = 4$$

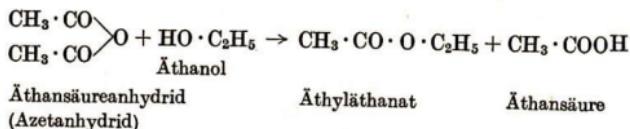
$$3x^2 - 20x + 16 = 0 \quad \text{Daraus folgt } x_1 = 5,73 \quad x_2 = 0,93$$

Aus der Aufgabe ergibt sich, daß nur der Wert x_2 brauchbar ist. Die Esterausbeute erhöht sich also bei überschüssiger Zugabe von Äthanol in der oben angegebenen Menge auf $0,93 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$.



Die Esterbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Bei Temperaturerhöhung und Zugabe von Katalysatoren (starke Säuren) stellt sich das Gleichgewicht schneller ein. Die Esterausbeute steigt, wenn dem Reaktionsgemisch Wasser entzogen wird oder wenn einer der Ausgangsstoffe im Überschluß vorliegt.

Eine weitere Methode zur Esterbildung beruht auf der Einwirkung von Säureanhydriden auf organische Hydroxylverbindungen, zum Beispiel:



Derartige Reaktionen verlaufen meist quantitativ.

2. Verseifung. Die Zerlegung eines Esters durch Wasser in Hydroxylverbindung und Säure bezeichnet man als **Verseifung**. Das Gleichgewicht bei der Esterbildung hat sich dann eingestellt, wenn in der Zeiteinheit die gleiche Anzahl Estermoleküle entsteht, wie zerlegt wird, also die Geschwindigkeiten der Esterbildung und der Verseifung gleich groß sind.

- Führen Sie die Verseifung eines Esters nach Versuch S 26 durch!

► Die Umkehrung der Esterbildung ist die Verseifung.

3. Benennung. Die Namen der Ester werden entsprechend den Namen der Salze dieser Säuren gebildet, wobei an Stelle des Metalls der Name des Alkanol- beziehungsweise Phenolrestes genannt wird. In Tabelle 9 werden einige Ester angegeben.

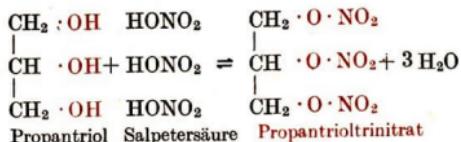
Tabelle 9 Ester

| Formel | wissenschaftliche Bezeichnung | ältere Bezeichnung |
|--|-------------------------------|----------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OSO}_3$ | Dimethylsulfat | Schwefelsäuredimethylester |
| $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONO}$ | Äthynitrit | Salpetrigsäureäthylester |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$ | Methyläthanat | Methylazetat |
| $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$ | Äthyläthanat | Essigsäuremethylester |
| $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ | Äthylpropanat | Äthylpropionat |
| $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$ | Pentyläthanat | Propionsäureäthylester |
| $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ | Phenylbenzoat | Amylazetat |
| | | Essigsäureamylester |
| | | Benzoesäurephenylester |

- Welche wissenschaftlichen Namen erhalten die Ester mit folgenden Formeln:
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ und
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$?

4. Einige wichtige Ester. Die Ester anorganischer Säuren haben technische, biologische und medizinische Bedeutung. Besonders wichtig sind die **Ester der Salpetersäure** mit Propantriol, Äthandiol und Zellulose.

Läßt man Salpetersäure auf Propantriol einwirken, so entsteht **Propantrioltrinitrat** (Glyceryltrinitrat)



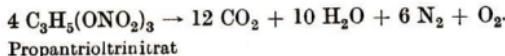
- Nennen Sie Eigenschaften von Propantriol und erläutern Sie ein wichtiges Herstellungsverfahren!

Da es sich beim Propantrioltrinitrat um einen Salpetersäureester handelt, ist die heute noch oft gebrauchte Bezeichnung „Nitroglycerin“ falsch und bezüglich der Struktur dieser Verbindung irreführend.

- Welche Strukturbesonderheit weisen Nitroverbindungen auf?

Propantrioltrinitrat ist ein schwach gelbliches, wasserunlösliches hochexplosives Öl. Bereits durch Stoß oder Schlag kann eine heftige **Detonation**¹ ausgelöst werden. Wegen dieser Eigenschaften war Propantrioltrinitrat trotz seiner hohen Sprengkraft zunächst kaum als Sprengstoff zu verwenden. Erst durch die Erfindung des schwedischen Ingenieurs ALFRED NOBEL gelang es 1864, aus dem gefährlichen „Sprengöl“ einen handhabungssicheren Sprengstoff zu machen. Der NOBELSche Sprengstoff wurde **Dynamit**² (genauer Gurdynamit) genannt und ist eine knetbare Masse, die durch Aufsaugen von Propantrioltrinitrat in Kieselgur hergestellt wurde. Das alte Gurdynamit wird heute kaum noch verwendet, da Kieselgur nur als volumen- und massevergrößernder Ballaststoff wirkt. In neuerer Zeit gelatinisiert man Propantrioltrinitrat oft mit Kollodiumwolle (Zellulosenitrat). Man erhält auf diese Weise die **Sprenggela-tine**, die mit Holzmehl, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat und anderen Stoffen vermischt und dadurch transportsicher wird (Gelatinized dynamite).

Die chemische Reaktion beim explosiven Zerfall des Propantrioltrinitrats kann in verschiedenen Richtungen ablaufen und beruht in der Hauptsache auf der Oxydation des in der Substanz enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, zum Beispiel:



- Berechnen Sie an Hand der angegebenen Reaktionsgleichung die Gasmenge (Liter im Normzustand), die aus 90,8 g Propantrioltrinitrat entsteht!

Die Auslösung einer Explosion kann aus sehr verschiedenen Gründen (Funke, Stoß, Schlag usw.) schon während der Herstellung, aber auch beim Trocknen, Verpacken,

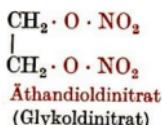
¹ detonare (lat.) = herabdonnern, losdonnern. Mit Detonation wird der explosive Zerfall einer Substanz bezeichnet, wenn er mit sehr hohen Geschwindigkeiten (bis zu $8000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) erfolgt.

² dynamis (griech.) = Bewegung.

Umfüllen, Transportieren oder Mischen mit anderen Stoffen erfolgen. Für den Umgang mit Explosivstoffen gelten sehr strenge Vorschriften, damit nicht Menschenleben oder Sachwerte in Gefahr gebracht werden. Wer diese Verbote mißachtet, wird bestraft.

► **Herstellung, Besitz und Gebrauch von Explosivstoffen ist nur Personen mit besonderer Genehmigung gestattet! Funde von Sprengkörpern und Munition sind sofort der Volkspolizei zu melden!**

Propantrioltrinitrat erstarrt schon bei 13°C und ist im festen Zustand, selbst in Form von Dynamit, nicht mehr handhabungssicher. Man verwendet daher jetzt häufig an Stelle dieses Stoffes das **Äthandioldinitrat**, das fast frostunempfindlich ist.



- *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Explosion von Äthandioldinitrat auf, unter der Annahme, daß hierbei Kohlendioxid, Wasser und Stickstoff entstehen!*

Gelatinedynamit detoniert mit einer Geschwindigkeit von etwa $6400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Aus einem Kilogramm dieses Sprengstoffes entwickeln sich rund 600 l Gase (berechnet auf den Normzustand), die sich bei der Explosionstemperatur von rund 4000°C gewaltig ausdehnen und einen außerordentlich hohen Druck auf die Umgebung ausüben. Deshalb werden die Dynamite überall dort eingesetzt, wo eine hohe Sprengwirkung erwünscht ist und sich die unvermeidliche starke Zersplitterung des gesprengten Materials nicht nachteilig auswirkt, zum Beispiel bei Tunnelbauten, Unterwassersprengungen, im Erzbergbau usw.

► **Dynamite bestehen hauptsächlich aus dem Trinitrat des Propantriools bzw. dem Dinitrat des Äthandiols. Durch Gelatinieren und Zumischen verschiedener Stoffe erhält man die Gelatinedynamite.**

Behandelt man Zellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ mit Salpetersäure, so bilden sich Zellulosenitrat. Die Salpetersäureester der Zellulose werden zur Herstellung von rauchschwachem Pulver, Gelatinedynamiten und Zelloid verwendet (siehe auch Kapitel „Kohlenhydrate“, Seite 249 bis 274!).

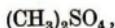
Die **Phosphorsäureester** haben vor allem biologische Bedeutung. Zu ihnen gehören lebenswichtige Verbindungen unseres Körpers, so zum Beispiel das im Gehirn vorkommende Lezithin. Einige andere Phosphorsäureester dienen als wirksame Schädlingsbekämpfungsmittel. Über besondere Phosphorsäureester wird im Kapitel „Chemische Kampfstoffe“, Seite 275 bis 286, berichtet.

Von der Schwefelsäure leiten sich zwei Gruppen von Estern ab, die **Alkylhydrogensulfate** (Alkylschwefelsäuren) und die **Alkylsulfate**. Die Alkylhydrogensulfate der höhermolekularen Alkanole sind technisch wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung bestimmter Neutralwaschmittel. Vertreter dieser Gruppe sind zum Beispiel:

$C_{16}H_{33} \cdot O \cdot SO_3H$ oder $C_{16}H_{33} \cdot HSO_4$ Hexadekylhydrogensulfat
(Hexadekylschwefelsäure)

$C_{18}H_{37} \cdot O \cdot SO_3H$ oder $C_{18}H_{37} \cdot HSO_4$ Oktadekylhydrogensulfat
(Oktadekylschwefelsäure)

Ein Alkylsulfat ist zum Beispiel das Dimethylsulfat (Schwefelsäuredimethylester)



das in der organischen Synthese zur Einführung von Methylgruppen verwendet wird. Dimethylsulfat ist eine sehr giftige ölige Flüssigkeit.

Die Ester der organischen Säuren werden in Fruchtester, Wachse, Polyester und Fette eingeteilt.

Fruchtester sind Ester aus niedrigmolekularen Alkanolen und niedrigmolekularen Alkansäuren. Ein solcher Ester ist zum Beispiel das Äthyläthanat $C_2H_5 \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$, das aus Äthanol und Äthansäure entsteht. Die Fruchtester werden synthetisch hergestellt. Sie sind in Wasser schwer oder fast gar nicht löslich und besitzen angenehme, fruchtartige Gerüche. Man verwendet sie als Backaromen und zur Limonadenherstellung. Außerdem dienen Fruchtester als Lösungsmittel für Klebstoffe und Lacke.

Wachse enthalten Ester aus hochmolekularen Alkanolen mit ebensolchen Alkansäuren. Es sind geruchlose, weiße bis gelbliche Stoffe, die wasserunlöslich sind. So enthält zum Beispiel das Bienenwachs den Ester $C_{31}H_{63} \cdot O \cdot OC \cdot O_{15}H_{31}$. Wichtige Wachse sind das Walrat, das aus den Kopfhöhlen des Pottwals stammt, und das Montanwachs, das aus bestimmten Braunkohlen gewonnen wird. Die Wachse werden zur Herstellung von Schuhcremes, Lederpflegemitteln, Bohnermassen, Möbelpolituren, Kerzen, Farbstiften, Schmierstoffen, Autopoliermitteln und anderen Produkten für den persönlichen und industriellen Bedarf verwendet. Skiwachse sind Gemische von Wachsen, Paraffin, Harz, Talg und Teer.

Polyester bauen sich aus Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen, zum Beispiel Äthandiol-(1,2) oder Propantriol-(1,2,3) und organischen Säuren mit zwei Karboxylgruppen auf. Polyester sind hochmolekulare Verbindungen, die als Plaste und Chemiefasern vielseitig verwendet werden.

Fette sind Ester von besonderer Bedeutung. Sie sollen daher im folgenden Abschnitt ausführlicher behandelt werden.

Fette

1. Begriff. Fette und fette Öle sind Gemische von Estern des Propantriools mit mittleren und höheren Monokarbonsäuren (Fettsäuren). Sind diese Ester bei Raumtemperatur fest, so nennt man sie **Fette**, sind sie dagegen flüssig, so spricht man von **fetten Ölen**. Die Bezeichnung „fette Öle“ dient zur Unterscheidung von den aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Mineralölen und den ätherischen Ölen, die verschiedenen chemischen Stoffgruppen angehören.

- Führen Sie den Versuch S 27 zur Unterscheidung eines fetten Öles von einem Mineralöl durch!

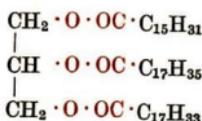
2. Aufbau und Eigenschaften. Die wichtigsten in den Fetten vorkommenden Monokarbonsäuren sind:

| | |
|--------------------------------|---------------------------|
| Hexadekansäure (Palmitinsäure) | $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ |
| Oktadekansäure (Stearinsäure) | $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ |
| Oktadekensäure (Ölsäure) | $C_{17}H_{33} \cdot COOH$ |

- Nennen Sie Eigenschaften dieser Verbindungen!

Durch welche Reaktion kann man Oktadekensäure von Oktadekansäure unterscheiden?

Die natürlichen Fette und fetten Öle bestehen aus gemischten Propantriolen sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Ein solcher Ester ist zum Beispiel durch die nachstehende Formel gekennzeichnet:



- Welche Karbonsäuren sind am Aufbau dieses Esters beteiligt?

Weisen Sie Propantriol in Fetten oder fetten Ölen durch Versuch S 28 nach!

In den natürlichen Fetten und fetten Ölen liegen sehr verschiedenartige Gemische derartiger gemischter Ester vor.

Enthält ein Fett vorwiegend die Reste gesättigter Karbonsäuren, so ist es bei Raumtemperatur fest, enthält es überwiegend Reste ungesättigter Säuren, so ist es flüssig. Die festen pflanzlichen Fette (z. B. Kokosfett, Palmkernfett) und die Körperfette der Landtiere sind vor allem aus Resten der Hexadekansäure und Oktadekansäure aufgebaut. Die Pflanzenöle (z. B. Olivenöl, Erdnußöl, Rapsöl, Sojaöl) sowie Waltran und Fischöl enthalten dagegen überwiegend den Rest der Oktadekensäure.

- Prüfen Sie fette Öle auf ungesättigte Karbonsäuren nach Versuch S 85!

► Fette und fette Öle sind Gemische von Estern des Propantriools mit kettenförmigen gesättigten und ungesättigten Monokarbonsäuren.

Die pflanzlichen und tierischen Fette und Öle sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in vielen organischen Lösungsmitteln. Ihre Dichte ist kleiner als 1; sie schwimmen also auf Wasser. Reine Fette sind geruchlos und geschmackfrei. Bei längerer Lagerung (vor allem im Sommer) werden sie durch Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit sowie unter Einfluß der Enzyme von Kleinlebewesen rancig. Dabei bilden sich unangenehm riechende und schmeckende Verbindungen.

3. Vorkommen. Die Fette und fetten Öle sind im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Die Pflanzen bauen Fette aus anorganischen Stoffen auf und lagern sie reichlich vor allem in den Samenkörnern ab. Der Fettgehalt der Pflanzensamen kann bis 50% betragen. In Mitteleuropa sind Raps, Senf, Mohn, Hanf und Lein, in den Mittelmeirländern die Olive und in anderen Gebieten zum Beispiel Kokos, Baumwollsaat,

Erdnuß und Sojabohne wichtige pflanzliche Fett- und Öllieleranten. Menschen und Tiere nehmen Fett entweder mit der pflanzlichen Nahrung auf, oder sie erzeugen Fette durch Spaltung von Kohlenhydraten (und zum Teil auch von Eiweißen), aus deren Spaltprodukten dann körpereigene Fette aufgebaut und an verschiedenen Stellen der Körper abgelagert werden, vor allem unter der Haut, in den Eingeweiden und Knochen. So enthält zum Beispiel Knochenmark bis zu 96% Fett. Für die Gewinnung von tierischen Fetten dienen außer den fetthaltigen Teilen der Schlachttiere noch die Milch (hauptsächlich Kuhmilch) und die Fettgewebe verschiedener Meerestiere (Wale, Robben, Fische).

4. Gewinnung und Verwendung. Die Fette und fetten Öle werden durch verschiedene Verfahren gewonnen.

Das **Ausschmelzen** wird hauptsächlich bei tierischen Fetten (z.B. Schweineschmalz, Rindertalg, Waltran und Fischöl) angewendet. Die fetthaltigen Körpergewebe werden zerkleinert und meist in dampfbeheizten offenen Kesseln auf etwa 50°C erwärmt. Die Fleischrückstände, **Grieben** genannt, werden von dem ausgeschmolzenen Fett getrennt. Je niedriger die Schmelztemperatur liegt, desto reiner und haltbarer sind die gewonnenen Fette.

Pflanzliche Fette und Öle können durch **Auspressen** und **Extrahieren** (Herauslösen mit Hilfe von Lösungsmitteln) gewonnen werden. Meist kommen beide Verfahren kombiniert zur Anwendung. Die Ölfrüchte werden zunächst gereinigt und dann in Walzenstühlen durch Walzen zerkleinert, die sich gegeneinander mit verschiedenen Geschwindigkeiten drehen (Abb. 79 und 80). Danach erwärmt man das Mahlgut, damit das Öl dünnflüssiger wird. In Schneckenpressen und hydraulischen Pressen (Abb. 81) preßt man nun das Öl unter hohem Druck aus. Es läuft durch Öffnungen im Mantel der Presse ab. Der Preßrückstand wird nochmals gepreßt. Das noch in ihm verbliebene Öl gewinnt man durch Extraktion mit Hilfe von Benzin, Benzol, Tetrachlormethan

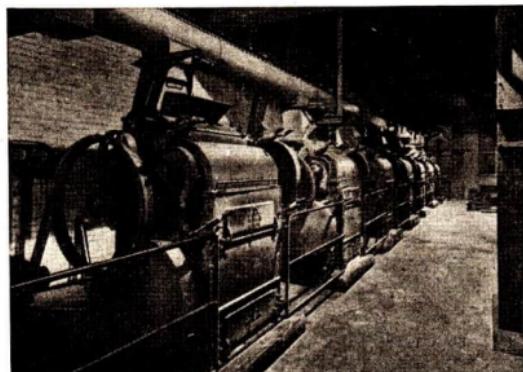


Abb. 79 Ölsaaten werden in Walzenstühlen zerkleinert
(VEB Öl- und Fettwerke „Hans Schellheimer“ Magdeburg)

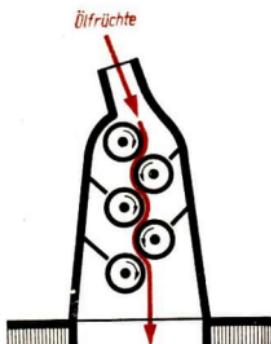


Abb. 80 Walzenstuhl

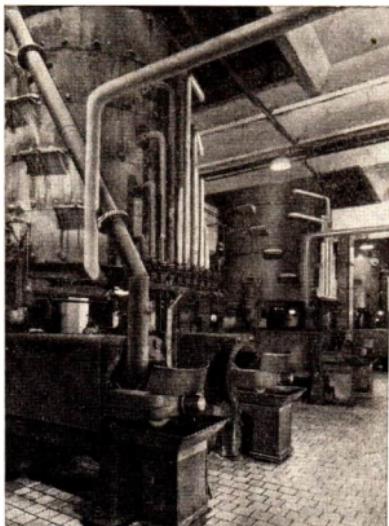


Abb. 81 Aus den zerkleinerten Ölsaaten wird Öl durch Pressen gewonnen (VEB Öl- und Fettwerke „Hans Schellheimer“ Magdeburg)

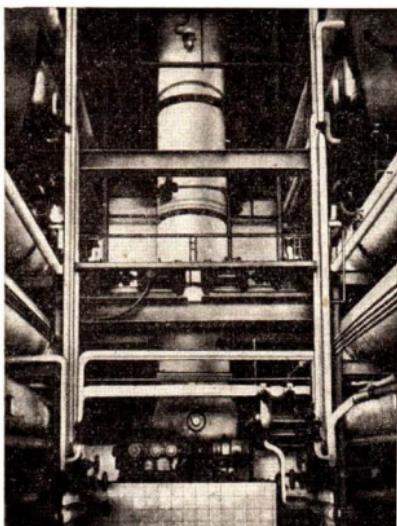


Abb. 82 In Extraktionstürmen behandelt man den Preßrückstand mit Fettlösungsmitteln (VEB Öl- und Fettwerke „Hans Schellheimer“ Magdeburg)

oder anderen Fettlösungsmittern. Zu diesem Zweck wird der Preßrückstand zerkleinert, erwärmt und in hohen, zylinderförmigen Extraktionstürmen (Abb. 82) mit einem Fettlösungsmittel behandelt. Aus den Lösungen gewinnt man das Öl, indem das leichtflüchtige Lösungsmittel durch Erwärmen verdampft wird. Die Lösungsmittel werden durch Kondensation der Dämpfe wiedergewonnen.
Die Rohöle werden durch besondere Nachbehandlung vollständig geschmackfrei und geruchlos gemacht, so daß sie für Speisezwecke geeignet sind.
Preßrückstände der Ölgewinnung (Ölkuchen) und Extraktionsschrot sind wertvolle eiweißreiche Futtermittel.

89



Wir führen eine Extraktion fetthaltiger Stoffe im Soxhletapparat (Abb. 83) durch. Rapssamen, Mohn oder andere ölhaltige Samen werden in einer Reibschale zerquetscht und damit die poröse Extraktionshülse des Apparates zu zwei Dritteln gefüllt. Die Hülse wird mit einem Wattebausch locker verschlossen und in den Mittelteil eingesetzt. Dann füllen wir in den Kolben Tetrachlormethan und erhitzen zum Sieden. Der Dampf steigt zum Kühler und wird dort kondensiert. Die Flüssigkeit tropft herunter, füllt langsam den Mittelteil und löst aus dem in der Extraktionshülse befindlichen Material das Fett. Hat die Fettlösung die obere Biegung des Heberrohres erreicht, so fließt sie durch Heberwirkung in den Kolben hinab. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis das Material völlig entfettet ist. Dann entfernt man Mittelteil und Kühler,

Abb. 83 Fettextraktion im Soxhletapparat

verbindet den Kolben mit einem abwärtsgeneigten Kühler und destilliert das Lösungsmittel vorsichtig ab. Das extrahierte Fett bleibt zurück.

- Führen Sie eine Extraktion von Fett nach Versuch S 29 durch!
- Die Gewinnung der Fette und fetten Öle geschieht durch Ausschmelzen, Auspressen und Extraktion.

Fette sind hochwertige Nahrungsmittel, aber auch wichtige Ausgangsstoffe für die chemische Industrie. Ihre vielseitige Verwendung geht aus Abbildung 84 hervor.

- Welche Bedeutung haben die Fette für den menschlichen Organismus?
- Studieren Sie in Ihrem Biologie-Lehrbuch den Abschnitt über Fettgehalt der Samen von Ölpflanzen!

5. Butter und Margarine. Die in unserer Republik für die menschliche Ernährung hauptsächlich verwendeten Fette sind in Butter und Margarine. Beide Produkte sind keine chemisch reinen Fette, sondern eine Emulsion von etwa 20% Wasser in Fett. Deswegen sind Butter und Margarine leicht verdaulich.

Butter wird aus dem Rahm der Kuhmilch gewonnen, den man durch Zentrifugieren von Vollmilch herstellt. Der Rahm, dessen Fettgehalt 20 bis 22% beträgt, wird zur Vernichtung schäd-

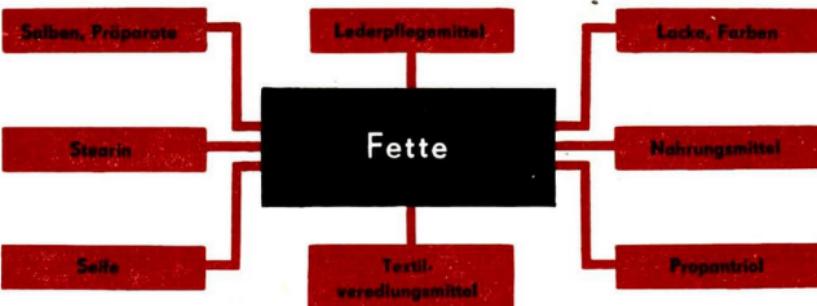
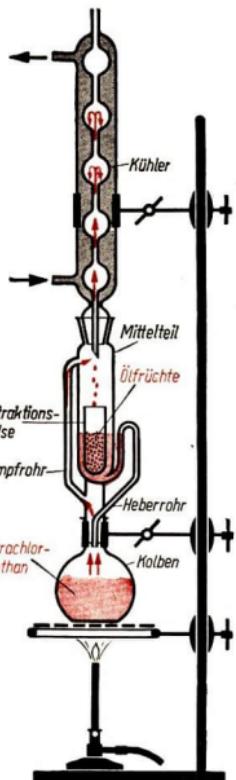


Abb. 84 Verwendung der Fette

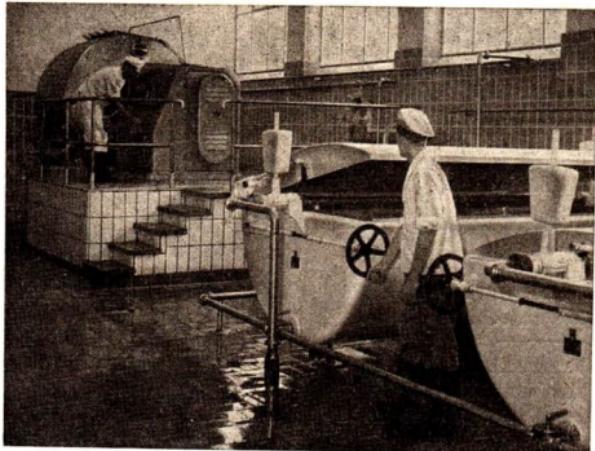


Abb. 85 Butterfertiger und Rahmreifer
(VEB Molkerei Döbeln)

licher Bakterien erhitzt (pasteurisiert) und dann gekühlt. Nach einem Säuerungsprozeß im Rahmreifer, manchmal aber auch als Süßrahm, kommt er in den Butterfertiger (Abb. 85), in der die Fetteilchen des Rahms zu Klumpen vereinigt werden. Die Butterklumpen werden von der Buttermilch getrennt und mit Wasser durchgeknetet, um die letzten Reste von Buttermilch zu entfernen.

Zur Herstellung von **Margarine**¹ werden Pflanzenfette, fette Öle, gehärtete Fette und Oleomargarin verwendet. Die Rohstoffe werden geschmolzen und in Rührbottichen mit Magermilch oder Wasser zu einem steifen Brei verrührt. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Kirnen**. Der Masse werden Pflanzenfarbstoffe, Eigelbextrakte, Vitamine und Speisesalz zugemischt. Außerdem muß Margarine auf Grund gesetzlicher Vorschriften 0,2% Stärkemehl enthalten, das mit Jodlösung leicht nachgewiesen werden kann. Die Masse erstarrt durch rasches Abkühlen.

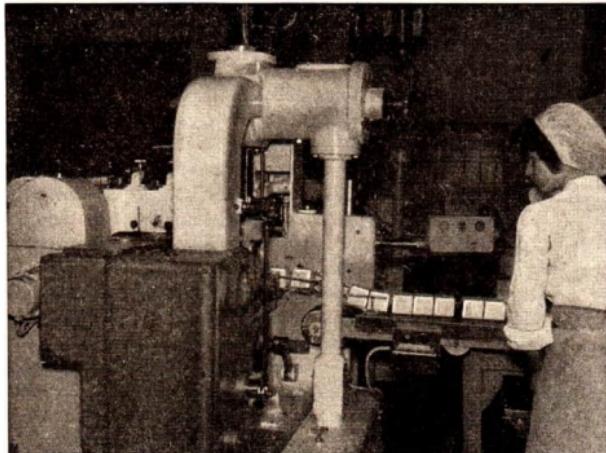
90

A Wir geben etwa 10 g Margarine in ein Reagenzglas und tauchen dieses in ein Becherglas mit siedendem Wasser. Die Margarine schmilzt. Dabei sammelt sich am Boden des Glases eine wäßrige Flüssigkeit an, auf der sich eine Fettschicht absetzt. Wir entnehmen nun mit einer Pipette die wäßrige Flüssigkeit, füllen sie in ein zweites Reagenzglas, geben die gleiche Menge Wasser dazu und erhitzen zum Sieden. Anschließend wird die Flüssigkeit auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Jodlösung versetzt. Die auftretende Blaufärbung zeigt Stärke an.

Die fertige Margarine wird in Spezialmaschinen gewalzt und geknetet, bleibt mehrere Stunden zur Reifung stehen und wird schließlich durch automatisch arbeitende Maschinen abgewogen und verpackt (Abb. 86). Um Verwechslungen mit Butter zu vermeiden, kommt Margarine in Würfelform in den Handel.

¹ Margarine ist nach dem Oleomargarin benannt, dem leicht schmelzenden Bestandteil des Rindertalg, der beim Auspressen von erwärmtem Talg in Form glänzender Ölperlen abtropft. Oleum (lat.) = Öl; margarites (griech.) = Perle.

Abb. 86 Margarine wird maschinell gewogen, geformt und verpackt
(VEB Berolina Margarinefabrik Berlin)



- Erläutern Sie am Beispiel der Fettnahrung die Grundsätze für eine gesunde Ernährung! Welche Margarinesorten werden in unserer Republik angeboten?

6. Fetthärtung. Um den großen Bedarf an bei Raumtemperatur festen Fetten zu decken, werden fette Öle durch katalytische Anlagerung von Wasserstoff gehärtet. In den fetten Ölen liegen hauptsächlich Propantriolester ungesättigter Karbonsäuren vor. Diese ungesättigten Karbonsäuren addieren Wasserstoff bei etwa 200 °C in Gegenwart bestimmter Katalysatoren (meist fein verteiltes Nickel), wobei die Doppelbindungen aufgerichtet und gesättigte Fettsäuren gebildet werden. Da die Ester von gesättigten Fettsäuren bei Raumtemperatur fest sind, bezeichnet man diesen Prozeß als **Fetthärtung**. Die gehärteten Fette werden als Speisehartfett, zur Margarineerzeugung und für technische Zwecke verwendet. Unsere Republik verfügt über eine bedeutende Fetthärtungsanlage im VEB Deutsches Hydrierwerk Rödeben.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Wodurch unterscheidet sich die Esterbildung von der Salzbildung?
2. Erläutern Sie die Besonderheiten einer Gleichgewichtsreaktion am Beispiel der Bildung von Äthyläthanat!
3. Erläutern Sie den Begriff „Ester“!
4. Wieviel Äthanol wird zur Bildung von 44 g Äthyläthanat benötigt, wenn nur zwei Drittel des Äthanols verestert werden?
5. Wieviel Gramm 10%ige Natronlauge sind notwendig, um die bei der Verseifung von 37 g Methyläthanat freiwerdende Äthansäure zu binden?
6. Wie lautet die Formel von Propylpropanat?
7. Geben Sie einen Überblick über wichtige Arten von Estern!
8. Warum ist die Bezeichnung „Nitroglycerin“ für $C_3H_5(ONO_2)_3$ falsch?

9. Erläutern Sie die Strukturunterschiede der organischen Nitrate und Nitroverbindungen!
10. Was ist Dynamit?
11. Erklären Sie den Unterschied in der Zusammensetzung von Gurdynamit und Gelatinedynamit!
12. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Äthandiodinitrat auf!
13. Berechnen Sie die Prozente Sauerstoff in Propantrioltrinitrat und Äthandiodinitrat!
14. Nennen Sie Schwefelsäureester von Alkanolen mit Formel und Namen!
15. Erläutern Sie Arten und Bedeutung der Schwefelsäureester!
16. Nennen Sie Ester mit Formeln und Namen, die zu den Fruchtestern gehören!
17. Erläutern Sie die Struktur der Fette!
18. Nennen Sie wichtige Monokarbonsäuren und ihre Eigenschaften, die am Aufbau der Fette und fetten Öle beteiligt sind!
19. Welche Stoffe bezeichnet man als fette Öle?
20. Welchen Strukturunterschied weisen Fette und fette Öle auf?
21. Geben Sie einen Überblick über wichtige Eigenschaften der Fette!
22. Nennen Sie pflanzliche und tierische Produkte, die zur Fettgewinnung dienen!
23. Sprechen Sie über die Gewinnung der natürlich vorkommenden Fette!
24. Aus 250 kg Ölsaaten werden 85 kg fettes Öl gepresst. Der Preßkuchen enthält 6% Fett. Wieviel Prozent Fett hat die Ölsaaten?
25. Erläutern Sie die Herstellung von Butter und Margarine!
26. Erklären Sie das Verfahren der Fetthärtung!
27. Geben Sie einen Überblick über die Verwendung der Fette!
28. Wieviel Gramm Wasser werden bei der vollständigen Veresterung von Schwefelsäure mit 12 g Propanol gebildet?
29. Stellen Sie die Formel eines Fettes auf, das im Molekül zwei Reste der Oktadekansäure und einen Rest der Hexadekansäure enthält!
30. Wir nehmen an, ein Fett würde in seiner durchschnittlichen Zusammensetzung der Formel des Esters auf Seite 176 entsprechen. Wieviel Propantriol entsteht theoretisch bei der hydrolytischen Spaltung von 430 kg dieses Fettes?

8. KAPITEL

Seifen und Neutralwaschmittel

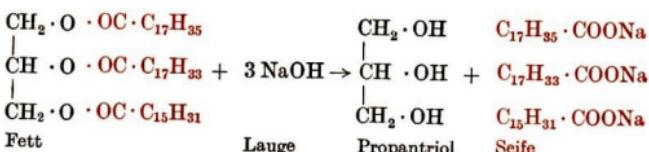
Wasch- und Reinigungsmittel sind wichtige Erzeugnisse unserer chemischen Industrie. Neben die schon seit dem Altertum gebräuchlichen Seifen und Seifenerzeugnisse sind seit einigen Jahren die Neutralwaschmittel getreten, die gegenüber den ersteren eine Reihe von Vorteilen aufweisen. Unsere Republik verfügt über eine leistungsfähige Seifen- und Waschmittelindustrie, die nicht nur den eigenen Bedarf deckt, sondern darüber hinaus noch in beträchtlichen Mengen Exportwaren liefert. Die Seifenerzeugung ist zur Zeit noch auf zahlreiche, zum Teil kleinere Betriebe verteilt. Für die Waschmittelproduktion stehen dagegen vor allem zwei Großbetriebe zur Verfügung, der VEB Waschmittelwerk Genthin und der VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt. In der weiteren Entwicklung wird auch die Seifenerzeugung unserer Republik auf wenige größere Betriebe konzentriert werden.



Seifen

1. Zusammensetzung. Als Seifen bezeichnet man allgemein die Metallsalze der mittleren und höheren Monokarbonsäuren (Fettsäuren). Die Produkte, die man im täglichen Leben als „Seife“ oder „Waschseife“ bezeichnet, sind feste oder halbfeste Gemische von Natrium- oder Kaliumseifen.

2. Herstellung. Seife wird industriell nach verschiedenen Verfahren hergestellt. Beim **Laugenverfahren** wird eine Mischung von Fetten mit Natronlauge oder Kalilauge in Siedekesseln (Abb. 87 und 88) durch Wasserdampf zum Sieden erhitzt und in Bewegung gehalten. Es bildet sich durch Fettspaltung eine Seifenlösung, die außerdem Propantriol enthält:



Bei einem anderen Verfahren lässt man Alkalilaugen mit freien Monokarbonsäuren reagieren. Die als Ausgangsstoff dienenden Fette werden in einem besonderen Arbeitsgang zunächst in Karbonsäuren und Propantriol gespalten. Das Propantriol lässt sich leicht abtrennen. Außer den durch Fettspaltung hergestellten Säuren werden bei diesem Verfahren in steigendem Maße auch synthetische Karbonsäuren verwendet. Die zur Verarbeitung kommenden Karbonsäuregemische werden mit Natronlauge zu Seife umgesetzt, zum Beispiel:

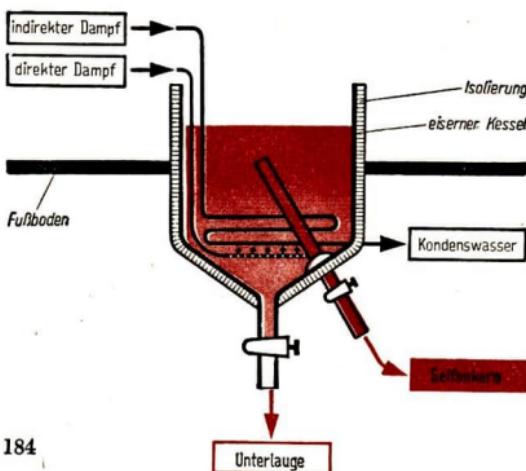
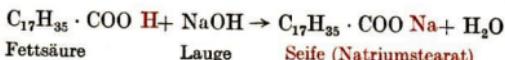


Abb. 87 Siedekessel

Abb. 88 In Siedekesseln werden Fette mit Laugen erhitzt
(VEB Steckenpferd Seifen- und Kosmetikwerk Radebeul)



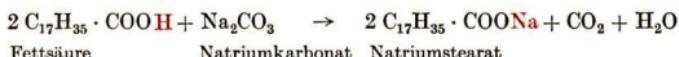
- Führen Sie die Darstellung von Seife aus Fettsäuren und Lauge nach Versuch S 30 durch!

Begründen Sie, warum diese Umsetzung eine Neutralisation ist!

Nennen Sie anorganische Neutralisationsreaktionen und schreiben Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen auf!

Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Seifendarstellung aus Hexadekansäure und Kalilauge auf!

Beim **Karbonatverfahren** geht man ebenfalls von freien Monokarbonsäuren aus, setzt sie aber mit Natriumkarbonat zu Seife um, zum Beispiel:



Bei der technischen Durchführung des Karbonatverfahrens werden die Karbonsäuren geschmolzen und dann in siedende Natriumkarbonatlösung eingetragen. Unter starkem Aufschäumen entweicht Kohlendioxid.

- Wichtige Verfahren zur Herstellung von Seife sind das Laugen- und das Karbonatverfahren.

Bei den genannten Herstellungsverfahren gibt man nach Beendigung des Siedeprozesses zu der heißen Lösung Natriumchlorid. Man sagt, die Seife wird **ausgesalzen**. Dabei trennt sich das Gemisch in zwei Schichten; in den halbflüssigen **Seifenkern** und die **Unterlauge**, die das zugesetzte Salz (und beim Laugenverfahren auch Propantriol) enthält (Abb. 87).

91

 In einem Becherglas erhitzen wir 100 ml destilliertes Wasser zum Sieden und lösen darin 7 g entwässertes Natriumkarbonat. Außerdem erhitzen wir in einer Abdampfschale 20 g technisches Fettsäuregemisch auf etwa 110°C und lassen die geschmolzenen Karbonsäuren ganz langsam unter ständigem Rühren in die Natriumkarbonatlösung einlaufen. Was stellen Sie fest?

Dann lassen wir die Flüssigkeit noch etwa 10 Minuten sieden und geben zum Schluß 10 g Natriumchlorid hinzu. Wir trennen den Seifenkern von der Unterlauge und lassen ihn in einer Abdampfschale erstarren.

Prüfen Sie die Eigenschaften der entstandenen Seife!

3. Weiterverarbeitung der Seife. Der halbfüssige Seifenkern gelangt nach Abtrennung von der Unterlauge in **Kühlpressen** (Abb. 89), in denen er zu Seifenplatten erstarrt. Die Seifenplatten werden in besonderen Schneidevorrichtungen gegen straff gespannte Stahldrähte gepreßt und dadurch in Riegel und Stücke geschnitten. Die Stücke durchlaufen eine Trockenanlage und werden dann geprägt. Damit ist die Herstellung der gewöhnlichen Kernseife (Waschseife) beendet.

Bei der Herstellung von **Feinseifen** (Toiletteseifen) läßt man den halbfüssigen Seifenkern auf gekühlte Walzen laufen. Es entstehen Seifenschnitzel, die im heißen Luftstrom bis auf einen Wassergehalt von 8 bis 15% trocknen, wodurch der Fettsäure-

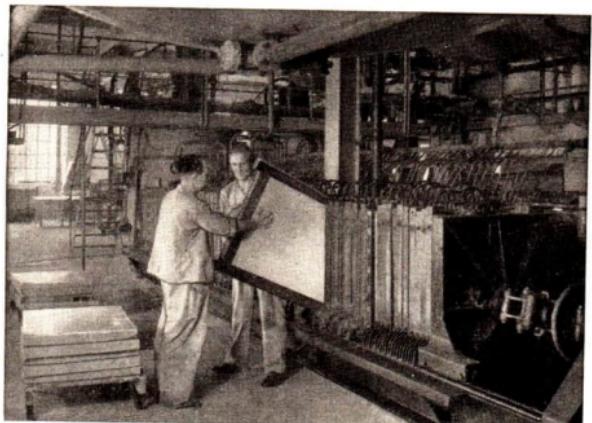


Abb. 89 Der Seifenkern erstarrt in Kühlpressen zu Seifenplatten
(Konsum-Seifenfabrik Riesa)

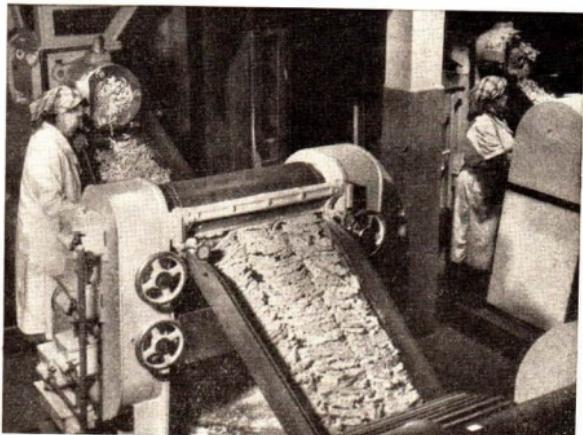


Abb. 90 In der Piliermaschine mischt man die Seifenmasse mit Zusätzen
(VEB Patina Seifen- und Parfümeriefabrik Halle)

Abb. 91 In der Schlagpresse werden die Seifenstücke geprägt
(Konsum-Seifenfabrik Riesa)



gehalt beträchtlich ansteigt. Die getrockneten Seifenschnitzel werden in **Knetmaschinen** kalt mit Duft- und Farbstoffen sowie anderen Zusätzen gemischt. Anschließend wird die Seifenmasse in der **Piliermaschine** (Abb. 90) durch mehrere Walzenpaare gedrückt und verrieben, wodurch eine gute und gleichmäßige Mischung von Seife und Zusätzen erzielt wird. Die Masse wird nun in der **Strangpresse** zu einem Strang gepreßt, dann in gleich große Stücke geschnitten und in **Schlagpressen** (Abb. 91) zu verkaufsfertigen Stücken gepreßt.

Außer Kern- und Feinseifen werden noch weitere Seifenerzeugnisse hergestellt. Die wichtigsten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10 Seifenerzeugnisse

| Name | Kennzeichen |
|---------------|---|
| Kernseifen | Erstarrter Seifenkern; durch Aussalzen hergestellt |
| Leimseifen | Erstarrter Natriumseifenleim; hoher Wassergehalt |
| Schmierseifen | In Fässern abgefüllte, erkalte Kaliumleimseifen |
| Feinseifen | Gute Kernseifen mit Zusätzen von Hautpflegemitteln, Duftstoffen, Farbstoffen usw. |
| Rasierseifen | Meist Gemische von Natrium- und Kaliumstearat mit Zusätzen |
| Seifenflocken | Gute Kernseifen in Flockenform; geringer Wassergehalt |
| Seifenpulver | Durch Zerstäubungstrocknung hergestellte pulverförmige Seifen; enthalten häufig Zusätze |

4. Eigenschaften und Waschwirkung der Seife. Alle Waschseifen sind Alkalosalze von Fettsäuren. Sie sind wasserlöslich. Wir untersuchen das Verhalten von Seifenlösungen.

⁹² Wir lösen 1 g Kernseife in 10 ml siedendem destilliertem Wasser auf und kühlen die Lösung ab. Dann geben wir zu 1 ml dieser Lösung einige Tropfen Phenolphthaleinlösung.

Was stellen Sie fest?

Nun verdünnen wir stark mit destilliertem Wasser.

Welche Farbe zeigt die Lösung nach der Verdünnung?

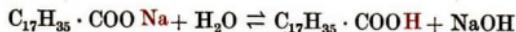
93

 Wir versetzen einige Milliliter einer alkoholischen Seifenlösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und verdünnen die farblose Lösung mit Methanol oder Äthanol.
Was beobachten Sie?

Lösungen von Seifen in Alkanolen reagieren bei allen Verdünnungsgraden neutral. Wäßrige Seifenlösungen ergeben bei bestimmten Verdünnungen mit Phenolphthalein eine Rotfärbung.

► Verdünnte wäßrige Seifenlösungen reagieren basisch.

Die Bildung von Alkalihydroxiden in wäßrigen Seifenlösungen ist eine Gleichgewichtsreaktion.



Das Gleichgewicht liegt bei konzentrierten Seifenlösungen ganz auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Die Lösung reagiert neutral. Setzen wir viel Wasser hinzu, so verschiebt sich dadurch das Gleichgewicht nach der anderen Seite. Die Lösung reagiert dann basisch.

94

 Wir geben in ein Reagenzglas klare, wäßrige Seifenlösung und fügen Äthansäure bis zur sauren Reaktion hinzu.
Was beobachten Sie?

Durch Zugabe von Säuren zu Seifenlösungen wird die Seife zerstört; es werden wasserunlösliche Karbonsäuren ausgeschieden. Seifen sind säureempfindlich. Seifenlösungen können also nicht durch Zugabe von Säuren neutralisiert werden.

Von großer Bedeutung sind die Reaktionen von Seifenlösungen mit Kalzium- und Magnesiumsalzen.

95

 In drei Standzylinder geben wir je 50 ml 0,5%ige Seifenlösung. Die Lösung im ersten Zylinder versetzen wir mit 10 ml 10%iger Kalziumchloridlösung, die Lösung im zweiten mit 10 ml 10%iger Magnesiumchloridlösung.

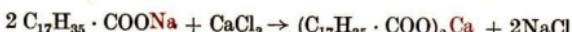
Was beobachten Sie?

Wir verschließen alle drei Zylinder und schütteln sie kräftig in der Längsrichtung.

Beobachten Sie die Schaumbildung in den Zylindern!

Was stellen Sie fest?

Seifenlösungen ergeben mit Kalzium- und Magnesiumsalzen unlösliche Verbindungen, zum Beispiel:



Natriumstearat
(wasserlöslich)

Kalziumstearat
(wasserunlöslich)

- Untersuchen Sie die Beeinflussung der Seifenwirkung durch die Wasserhärte nach Versuch S 31!

Durch diese Fällungen wird die Schaumkraft der Seifenlösungen zerstört. Außerdem haben die entstandenen (unlöslichen) Verbindungen keinerlei Waschwirkung. Da mit Ausnahme des Regenwassers alle natürlichen Wässer Kalzium- und Magnesiumsalze enthalten, muß man diese Salze durch Zugabe bestimmter Chemikalien aus dem Wasser entfernen, bevor man die Seife auflöst. Unterläßt man diese Maßnahme, so treten zum Beispiel beim Wäschewaschen erhebliche Seifenverluste durch Bildung von unlöslichen Erdalkaliseifen auf. Außerdem werden die Textilien durch Ablagerung der ausgefällten Verbindungen geschädigt.

► Seifen besitzen einige nachteilige Eigenschaften: Sie sind unbeständig gegen Säuren und die im Wasser gelösten Salze. Sie reagieren in wäßriger Lösung basisch.

96

 Zu etwa 5 ml einer Seifenlösung geben wir einige Milliliter konzentrierte Natriumchloridlösung.

Was beobachten Sie?

Seife löst sich in Wasser, nicht aber in Natrium- oder Kaliumchloridlösungen bestimmter Konzentration. Aus wäßrigen Seifenlösungen fällt daher die Seife bei Zusatz von Alkalichloriden aus. Diese Eigenschaft nutzt man beim Aussalzen des Seifenkerne. Sie macht aber auch die Verwendung von Meerwasser zum Waschen mit Seife unmöglich.

Von einem guten Waschmittel wird gefordert, daß es die Haut und die Textilfasern benetzt, daß es Fett und Schmutzteilchen von der Haut und der Wäsche entfernt, ferner möglichst viel Schmutz aufnimmt und in der Schwebé hält.

Wir untersuchen, ob Seife diese Eigenschaften besitzt.

97

 Wir füllen ein Reagenzglas zur Hälfte mit Wasser, ein anderes zur Hälfte mit Seifenlösung. In beide Gläser geben wir einige Tropfen Pflanzen- oder Paraffinöl und mischen durch kräftiges Schütteln.

In welchem Reagenzglas bleibt das Öl länger in der Flüssigkeit verteilt?

98

 Ein Standzylinder wird zur Hälfte mit Wasser, ein zweiter zur Hälfte mit Seifenlösung gefüllt. In beide Flüssigkeiten geben wir je eine Messerspitze Braунsteinpulver und schütteln kräftig durch. Der Braунstein soll in unserem Versuch den Schmutz darstellen.

Stellen Sie fest, welche Flüssigkeit das bessere Schmutztragevermögen hat!

- Untersuchen Sie die Herabsetzung der Oberflächenspannung bei Textilgeweben durch Seifenlösung nach Versuch S 32!

Beobachten Sie, welche Flüssigkeit das Gewebe schneller benetzt!

► Seife ist ein gutes Waschmittel. Sie benetzt rasch, nimmt Fette und Öle auf und besitzt ein gutes Schmutztragevermögen.

Wasserhärte und Wasserenthärtung

1. Die Härte des Wassers. Leitungswasser, Quellwasser, Flußwasser und andere natürliche Wässer, außer Regenwasser, enthalten neben gelösten Gasen auch Salze in wechselnden Mengen. In den meisten Fällen sind Kalziumhydrogenkarbonat, Magnesiumhydrogenkarbonat und Kalziumsulfat, gelegentlich auch Eisen(II)-hydrogenkarbonat und andere Schwermetallsalze im Wasser gelöst.

Der Gesamtgehalt an diesen Verbindungen wird als Härte des Wassers bezeichnet. Die im Wasser enthaltenen Salze nennt man Härtebildner.

Die temporäre Härte ergibt sich aus der Menge der gelösten Hydrogenkarbonate. Diese Salze werden beim Sieden des Wassers als schwerlösliche Karbonate ausgefällt. Auf diese Weise kann die temporäre Härte beseitigt werden.

Die permanente Härte ergibt sich vor allem aus dem Gehalt an Sulfaten und Silikaten. Im Gegensatz zur temporären Härte wird die permanente Härte durch Sieden nicht verändert. Zur Beseitigung der permanenten Härte können bestimmte Chemikalien verwendet werden.

► Die Wasserhärte ist durch die in den natürlichen Wässern gelösten Salze bedingt. Wir unterscheiden die temporäre und die permanente Härte. Die Summe beider ist die Gesamthärte.

Die Wasserhärte wird in Härtegraden angegeben.

► Ein deutscher Härtegrad (1°dH) entspricht der Menge von 10 mg Kalziumoxid in einem Liter Wasser.

Das heißt jedoch nicht, daß Kalziumoxid im Wasser gelöst ist. Man bestimmt durch Analysen die vorhandenen Härtebildner und rechnet die festgestellten Mengen von Kalzium-, Magnesium- und anderen Salzen (Hydrogenkarbonate, Sulfate, Chloride usw.) stöchiometrisch auf Kalziumoxid um.

Wasser bis zu 4°dH wird als sehr weich bezeichnet, mit 4 bis 8°dH heißt es weich, mit 8 bis 30°dH hart und mit über 30°dH sehr hart.

Abgesehen davon, daß ein mittlerer Gehalt an Hydrogenkarbonaten den Geschmack des Trinkwassers verbessert und auch vom Körper benötigt wird, wirkt sich die Wasserhärte fast immer nachteilig aus. Bei der Verwendung als Speisewasser für Dampfkessel scheiden sich aus dem Wasser Salze an den Innenwänden der Kessel als Kesselstein ab. Kesselstein ist ein schlechter Wärmeleiter und behindert die Wärmeübertragung an das Wasser. Dadurch verursacht er große Brennstoffverluste und bewirkt Überhitzungen der Kesselwand, die zu Ausbeulungen und Rissen in den Kesselblechen, in ungünstigen Fällen sogar zu Kesselexplosionen führen können. Röhren, in denen hartes Wasser erhitzt wird, werden infolge Kesselsteinbildung immer enger und „wachsen“ schließlich ganz zu.

Ebenso nachteilig wirkt sich die Wasserhärte in verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie, der Lebensmittelindustrie (z. B. in der Brauerei und bei der Zuckergewinnung) und auch beim Waschprozeß aus.

Beim Waschen bilden sich aus Seife und Härtebildnern schmierige und schwerlösliche Kalzium- und Magnesiumseifen, die nicht schäumen und keine Waschwirkung be-

sitzen. Abbildung 92 gibt über Seifenverluste bei verschiedener Härte des Wassers Aufschluß.

Die Herabsetzung und weitgehende Beseitigung der Wasserhärte ist eine der wichtigsten Aufgaben der Chemiker und Ingenieure in den Betrieben.

Bevor das Wasser enthärtert wird, bestimmt man nach verschiedenen Methoden die Wasserhärte. Die Gesamthärte des Wassers wird häufig nach der **Methode von BOUTRON** und **BOUDET** ermittelt. Zur Bestimmung der Wasserhärte dienen Seifenlösungen bestimmter Konzentration, Schüttelzylinder (Abb. 93) und Büretten (Abb. 94). An der Bürette kann man unmittelbar die Gesamthärte in °dH ablesen.

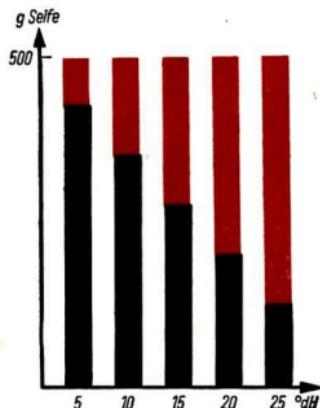


Abb. 92 Seifenverluste (rot)
von 500 g Seife in 100 l Wasser
bei verschiedener Härte



Abb. 93 Schüttelzylinder
zur Wasserhärte-
bestimmung

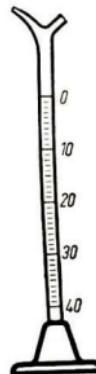


Abb. 94 Bürette
zur Wasserhärte-
bestimmung

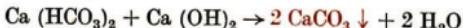
99

 Von dem zu untersuchenden Wasser geben wir 40 ml (die mit einer Pipette abgemessen werden) in den Schüttelzylinder. Dann füllen wir die Bürette mit Seifenlösung nach BOUTRON und BOUDET, geben sie tropfenweise in die Wasserprobe und schütteln kräftig um. Das Zusetzen und Schütteln wiederholen wir so lange, bis der Seifensaum im Schüttelzylinder etwa 5 Minuten stehen bleibt. Dann lesen wir den Seifenverbrauch beziehungsweise die °dH am Zulaufgefäß ab.

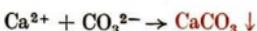
Bei hartem Wasser, das über 20°dH hat, wird die Bestimmung durch die ausgefällten Kalzium- und Magnesiumseifen sehr erschwert. In solchen Fällen messen wir nur 20 ml des zu untersuchenden Wassers ab und verdünnen durch Zugabe von 20 ml destilliertem Wasser. Die abgelesenen Härtegrade müssen in diesem Falle mit 2 multipliziert werden.

2. Wasserenthärtung durch chemische Verfahren. Die technische Enthärtung des Wassers ist abhängig von der Art der gelösten Salze und dem Verwendungszweck des Wassers. In der Industrie kommen hauptsächlich die Enthärtung durch chemische

Ausfällung der Härtebildner und die Enthärtung durch Ionenaustausch zur Anwendung. Die chemischen Verfahren zur Wasserenthärtung beruhen darauf, daß man durch Zugabe bestimmter Chemikalien (z. B. Kalziumhydroxid und Natriumkarbonat) die Härtebildner ausfällt. Das am häufigsten angewendete Fällungsverfahren ist das **Kalk-Soda-Verfahren**. In der ersten Stufe des Verfahrens werden die Hydrogenkarbonate, die die temporäre Härte des Wassers bilden, durch Zugabe von Kalziumhydroxid (Kalkmilch, Kalkwasser) ausgefällt, zum Beispiel:



In der zweiten Stufe wird die permanente Härte des Wassers durch Zusatz von Natriumkarbonat (Soda) beseitigt, zum Beispiel:



Das Prinzip des Kalk-Soda-Verfahrens wird durch folgende Versuche veranschaulicht.

100

 Wir geben einige Millimeter Kalziumhydrogenkarbonatlösung in ein Reagenzglas und versetzen sie mit einer klaren Lösung von Kalziumhydroxid (Kalkwasser).
Was beobachten Sie?

101

 Wir geben zu einer gesättigten Lösung von Kalziumsulfat etwas Natriumkarbonatlösung.
Was stellen Sie fest?

Das nach dem Kalk-Soda-Verfahren enthärtete Wasser enthält immer noch eine geringe Resthärte, meist 2 bis 4 °dH, die in bestimmten Fällen, vor allem bei der Verwendung des Wassers als Kesselspeisewasser, beseitigt werden muß. Man kann die restlichen Härtebildner mit Trinatriumphosphat Na_3PO_4 ausfällen und damit die Härte auf 0,1 °dH senken. Dieses Verfahren ist jedoch verhältnismäßig kostspielig.

3. Wasserenthärtung durch Ionenaustausch. Heute wendet man meist die Wasserenthärtung durch Ionenaustausch an. Bei diesem Verfahren werden entweder bestimmte Silikate, die Permutite, oder Kunstarze, die Wofatite, verwendet, die die Ionen der Härtebildner gegen andere Ionen austauschen.

Beim Permutitverfahren wird gekörntes Permutit in große eiserne Zylinder gefüllt, die von dem harten Wasser durchflossen werden. Dabei bindet das Permutit die Kalzium- bzw. Magnesium-Ionen der Härtebildner und gibt dafür Natrium-Ionen an das Wasser ab. Bei der Wasserenthärtung mit Wofatit, einem Erzeugnis des VEB Farbenfabrik Wolfen, werden ebenfalls die Metall-Ionen der Härtebildner gegen Natrium-Ionen ausgetauscht, zum Beispiel:



In der Industrie enthärtet man das Wasser gewöhnlich erst durch Zugabe von Kalk-

milch auf etwa 10°dH und entfernt dann die Resthärte mit Permutit oder Wofatit. Wir führen eine Wasserenthärtung mittels Wofatit in einem Versuch durch.

102

 Wir stellen die Apparatur nach Abbildung 95 zusammen. Fabrikneuer Wofatit P wird durch mehrstündiges Einlegen in destilliertes Wasser gequollen. Dann füllen wir in das Filterrohr (Fassungsvermögen 0,25 l) zuerst destilliertes Wasser und schütten dann den gequollenen Wofatit langsam in das Rohr. Hierdurch werden Lufteinschlüsse im Filter vermieden und eine gleichmäßige Lagerung des Filterbettes erzielt. Nun lassen wir langsam 2 l 10%ige Natriumchloridlösung aus dem Zulaufgefäß durch das Filterrohr laufen, um den Wofatit gebrauchsfertig zu machen. Wenn beim unteren Hahn Wasser herausläuft, das stark salzhaltig schmeckt, schließen wir ihn und lassen eine halbe Stunde die Natriumchloridlösung auf den Wofatiteinwirken. Dann lassen wir den Rest der Natriumchloridlösung durchlaufen und schalten noch einmal eine Reaktionszeit von etwa 10 min ein. Anschließend füllen wir das Zulaufgefäß mit destilliertem Wasser und verdrängen die Salzlösung aus dem Filterrohr durch langsames Zulaufenlassen. Nach dem Auswaschen des Wofatits lassen wir das zu entwässernde Wasser langsam durch das Filterrohr laufen.

Wir bestimmen die Wasserhärte nach der Methode von BOUTRON und BOUDET, die wir bereits im Versuch 99 kennengelernt haben, vor und nach der Wofatit-Entwässerung.

Was stellen Sie fest?

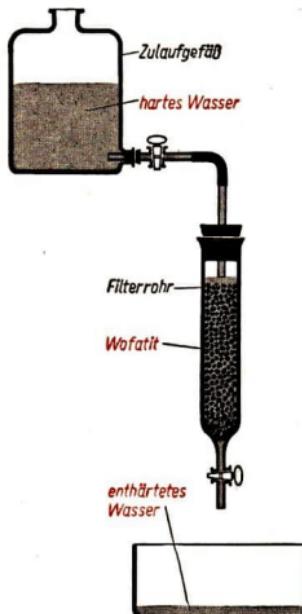


Abb. 95 Wasserenthärtung mit Wofatit

Mit bestimmten Wofatiten ist es auch möglich, die gelösten Salze aus dem Wasser gänzlich zu entfernen. Dieses Verfahren wird als Vollentsalzung bezeichnet. Bei der Vollentsalzung werden in einem Wofatitfilter zuerst die Metall-Ionen gegen Wasserstoff-Ionen ausgetauscht, zum Beispiel:



Das entstandene säurehaltige Wasser reagiert nun in einem zweiten Gefäß mit einem Anionenaustauscher, wobei die Säurereste gegen Hydroxid-Ionen ausgetauscht werden. Es bildet sich Wasser.



Ist die Austauschfähigkeit der Ionenaustauscher erschöpft, so können diese leicht regeneriert werden. Zum Beispiel werden Kationenaustauscher wieder gebrauchsfähig, wenn man sie mit Natriumchloridlösung behandelt:



Wir regenerieren das Wofatit von Versuch 102 nach seiner Verwendung.



103

Zur Wofatitregenerierung wird die gleiche Apparatur wie bei Versuch 102 verwendet. Wir füllen das Zulaufgefäß mit einer 5- bis 7%igen Natriumchloridlösung und lassen sie langsam durch das Filterrohr laufen.

Die Einwirkungsdauer der Salzlösung hängt von der aufgenommenen Menge Kalzium- und Magnesium-Ionen ab. Für je 1 g Kalziumoxid werden etwa 8 g Natriumchlorid benötigt.

Während der Regenerierung prüfen wir von Zeit zu Zeit das am unteren Hahn auslaufende Wasser auf Kalzium-Ionen, indem wir etwa 10 ml Wasser mit 10%iger Äthansäure ansäuern und dann mit 2 ml 10%iger Lösung von Ammoniumäthandiat (Ammoniumoxalat) versetzen.

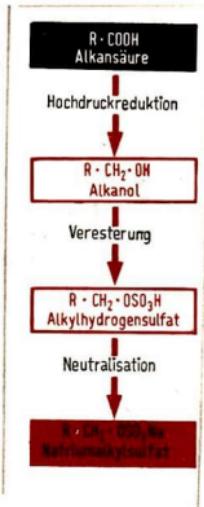
Stellen Sie eine weiße Fällung fest?

- Ermitteln Sie bei Betriebsbesichtigungen, nach welchem Verfahren das Kesselspeisewasser enthärtet wird!
- Die Härtebildner werden durch chemische Fällung (z.B. Kalk-Soda-Verfahren) oder mit Hilfe von Ionenaustauschern (Permutit oder Wofatit) aus dem Wasser entfernt.

Neutralwaschmittel

Da Seife trotz ihrer Vorteile auch eine Reihe von Nachteilen aufweist, wurde schon vor Jahrzehnten mit der Entwicklung von Waschmitteln gearbeitet, die an Stelle von Seife verwendet werden können, aber deren nachteilige Eigenschaften nicht aufweisen. Besonders in Deutschland wurden große Erfolge bei der Entwicklung neuer Waschmittel erzielt. Die chemische Industrie stellt heute eine große Anzahl von Wasch- und Reinigungsmitteln auf der Basis der neu entwickelten Produkte her.

Moderne Waschmittel sind keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische mehrerer Stoffe und enthalten als waschaktive Substanzen häufig **Alkylsulfate**. Die Alkylsulfate wurden im VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt entwickelt. Zu ihrer Herstellung werden **Karbonsäuren** verwendet, die man durch Paraffinoxidation oder Fettpaltung herstellt. Durch katalytische Hochdruckreduktion der Karbonsäuren erhält man bestimmte Alkanole. Diese Alkanole werden in ihre Schwefelsäureester umgewandelt, die man anschließend neutralisiert. Dabei entstehen Alkylsulfate. Für das Verfahren kann man nebenstehendes Schema aufstellen.



- Stellen Sie ein entsprechendes Schema auf, in dem Sie als Ausgangsstoff Oktadekansäure wählen!

Wir stellen Natriumalkylsulfate aus langkettigen Alkanolen ($C_{12}H_{25}\cdot OH$ bis $C_{18}H_{37}\cdot OH$) in einem Versuch her.

104



Wir geben in ein Reagenzglas eine kleine Menge von einem langkettigen Alkanol, in ein zweites Reagenzglas 1 ml konzentrierte Schwefelsäure, in ein drittes 3 ml 10%ige Natronlauge und erwärmen die drei Reagenzgläser in heißem Wasser. Wenn das Alkanol geschmolzen ist, fügen wir 4 Tropfen der erwärmten konzentrierten Schwefelsäure hinzu, schütteln und lassen das Reaktionsgemisch kurze Zeit im Wasserbad. Anschließend versetzen wir mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung und tropfenweise (Vorsicht!) mit so viel warmer 10%iger Natronlauge, bis sich eine bleibende schwache Rosafärbung zeigt. Nach erfolgter Neutralisation spülen wir das Reaktionsprodukt in ein großes Reagenzglas, füllen das Glas bis zur Hälfte mit Wasser, verschließen es mit einem Stopfen und schütteln kräftig in der Längsrichtung des Glases.

Was beobachten Sie?

Die Bildung einer hohen, bleibenden Schaumschicht ist ein Zeichen für entstandenes Natriumalkylsulfat.

Die Alkylsulfate werden in der Textilveredlung, in Wäschereien und im Haushalt verwendet. Sie kommen unter verschiedenen Namen (z.B. Fewa, Fit) in den Handel. Die folgenden Versuche mit Fewa zeigen einige Eigenschaften der Alkylsulfate:

105



Wir lösen etwas Fewa in destilliertem warmem Wasser und untersuchen die Reaktion der wäßrigen Lösung mit Lackmus und Phenolphthalein.

Wie reagiert die Alkylsulfatlösung?

106



Zwei Reagenzgläser werden je zur Hälfte mit 1%iger Seifenlösung gefüllt, ein drittes Reagenzglas mit der gleichen Menge 1%iger Fewalösung. Zu dem einen Glas mit Seifenlösung und zur Fewalösung geben wir etwas Magnesiumchloridlösung. Dann werden die drei Gläser verschlossen und kräftig in der Längsrichtung geschüttelt.

Was beobachten Sie?

Was können Sie aus dem Ergebnis des Versuches folgern?

107



Wir verbinden ein gebogenes Glasrohr, dessen kurzer Teil zu einer Kapillare ausgezogen ist, durch einen Schlauch mit einem kleinen Trichter (Abb. 96). Der Schlauch wird mit einem Quetschhahn geschlossen. In den Trichter füllen wir Öl. Wir öffnen nun den Quetschhahn, lassen so viel Öl in das Rohr, daß es gerade aus der Kapillare läuft und schließen ihn

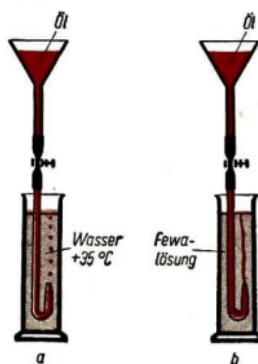


Abb. 96 Ausströmen von Öl in Wasser (a) und in Fewalösung (b)

wieder. Nun hängen wir das Rohr in einen großen Standzylinder mit Wasser und öffnen den Quetschhahn etwas.

Was beobachten Sie?

Dann hängen wir das Rohr in einen zweiten Standzylinder, der 2%ige Fewalösung von 30°C enthält.

Was beobachten Sie jetzt?

Fewa zeigt starkes Benetzungsvermögen und verringert die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser so sehr, daß die Tropfenbildung unterbleibt.

Die Alkylsulfate sind in Wasser leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen reagieren neutral. Deshalb heißen Waschmittel, die Alkylsulfate enthalten, **Neutralwaschmittel** oder **Feinwaschmittel**. Alkylsulfate zeigen gutes Aufnahmevermögen für Fette, sie benetzen rasch die zu reinigenden Stoffe, heben von ihnen den Schmutz ab und halten ihn lange in Schweben. Alkylsulfate sind aber auch säurebeständig und unempfindlich gegen hartes Wasser und Alkalichloride.

- Vergleichen Sie das Verhalten von Seife und Fewa nach Versuch S 1091
Was beobachten Sie?
Welche Schlußfolgerungen ziehen Sie aus Ihren Beobachtungen?

Neben den Alkylsulfaten sind auch andere waschaktive Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften entwickelt worden, zum Beispiel die **Alkylsulfonate**. Das sind Natriumsalze bestimmter Alkylsulfonsäuren. Bei der technischen Herstellung dieser Verbindungen geht man von langkettigen Alkanen aus, die bei der **FISCHER-TROPSCH-Synthese** in Form von Paraffingatsch anfallen.

- Welche Verbindungen werden als Alkane bezeichnet?
Erläutern Sie die **FISCHER-TROPSCH-Synthese** ausgehend vom Wassergas!

Dieses Alkangemisch wird mit Schwefeldioxid und Chlor behandelt, wobei Sulfochloride, das sind Verbindungen mit der Gruppe $-\text{SO}_2\text{Cl}$, entstehen. Letztere werden durch Behandlung mit Natronlauge in Natriumalkylsulfonate umgewandelt, etwa nach nebenstehendem Schema.

- Stellen Sie ein entsprechendes Schema auf, in dem Sie als Ausgangsstoff Oktadekan wählen!

Die Sulfochloride werden als **Mersole**¹, die Natriumalkylsulfonate als **Mersolate**¹ bezeichnet.

Natriumalkylsulfonate gehören ebenfalls zur Gruppe der **Neutralwaschmittel**. Handelsprodukte, wie Fewa, Fit, Milwa, Wok, Milwok, Gentina und andere, enthalten etwa 30 bis 50% waschaktive Substanz. Im Gegensatz zu den meisten Seifen, deren wässrige Lösungen erst nahe der Siedetemperatur vollwirksam werden, wirken die Neutralwaschmittel bereits unter 40°C.



¹ abgeleitet von dem Namen der Stadt Merseburg.

- Neutralwaschmittel (Feinwaschmittel) haben sehr gutes Waschvermögen und weisen nicht die nachteiligen Eigenschaften der Seife auf. Sie entfalten ihr volles Waschvermögen bereits in lauwarmen Lösungen und eignen sich daher vorzüglich zum Waschen empfindlicher Textilien.

Sie eignen sich auf Grund ihrer Eigenschaften besonders für solche Textilwaren, die alkaliempfindlich sind oder die nicht heiß gewaschen werden dürfen, wie Wolle, Dederon, Wolpryla, Grisutens, Viskosefasern und Kunstseiden. Gefärbte Textilien mit unbefriedigender Farbechtheit können meist in lauwarmen Lösungen mit Feinwaschmitteln gewaschen werden, ohne daß sich ihre Farbe ändert.

Häufig wird angenommen, daß die Schaumkraft der Waschmittel von großer Bedeutung für den Waschvorgang ist. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß die Waschkraft eines Waschmittels unabhängig von der Schaumbildung ist. Schaum unterstützt lediglich den Reinigungsprozeß. Lösungen von Feinwaschmitteln haben ein auffallend großes Schaumvermögen. Beim Vermischen mit Seifenlösungen fällt der Schaum jedoch zusammen.

Unter der Bezeichnung **Schnellwaschmittel** (z. B. Fay, Milwa, Wok) faßt man Waschmittel zusammen, deren siedende Lösung zum sofortigen Reinigen der Wäsche dient, ohne daß ein vorheriges Einweichen des Waschgutes erfolgt. Bei stark verschmutzter Wäsche ist allerdings auch bei Verwendung von Schnellwaschmitteln eine Vorreinigung durch Einweichen von Vorteil.

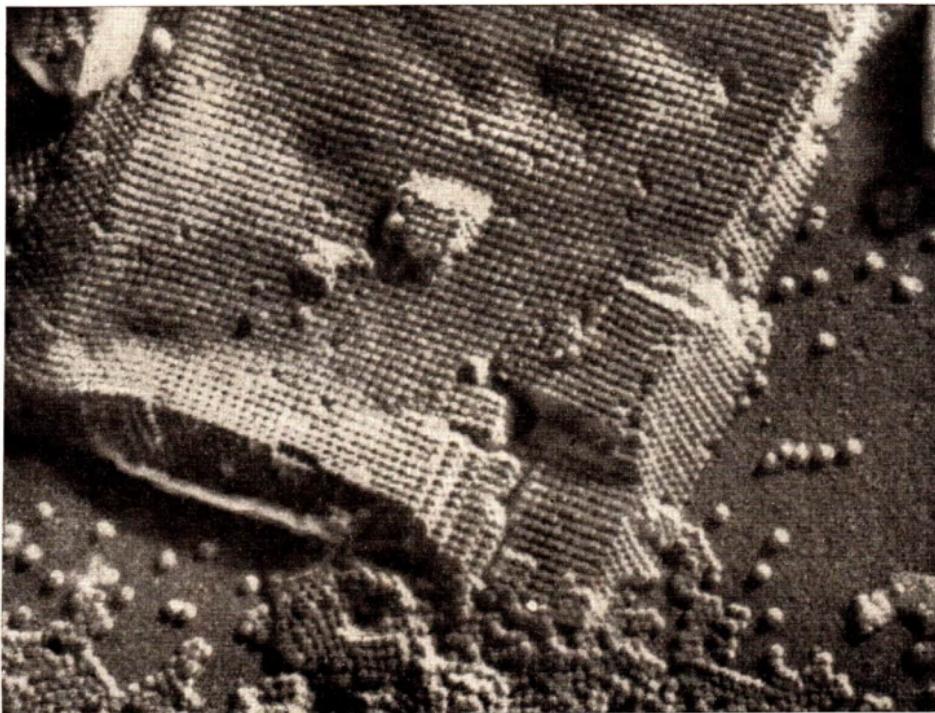
Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie den Begriff Seife!
2. Welche Ausgangsstoffe werden zur Seifenherstellung verwendet?
3. Beschreiben Sie wichtige Verfahren der Seifenherstellung!
4. Erklären Sie den Unterschied zwischen Kernseifen und Leimseifen!
5. Erläutern Sie die Herstellung von Feinseifen!
6. Wieviel Natriumkernseifen mit 30% Wassergehalt erhält man aus 100 kg Oktadekansäure?
7. Wieviel Kilogramm 20%ige Natronlauge werden theoretisch zur Umsetzung von 512 kg Hexadekansäure zu Seife benötigt?
8. Wieviel Kilogramm Oktadekansäure müssen in den Seifenkessel eingetragen werden, damit man 1600 kg einer 20%igen Kaliumschmierseife erhält?
9. 710 kg Oktadekansäure werden nach dem Karbonatverfahren zu Seife umgewandelt. Wieviel Liter Kohlendioxid (Normzustand) entstehen bei diesem Prozeß?
10. Welche Eigenschaften besitzen wäßrige Seifenlösungen?
11. Erläutern Sie, warum bestimmte Eigenschaften der Seife ungünstig sind!
12. Erklären Sie den Begriff „Härtebildner“ des Wassers!
13. Was versteht man unter einem deutschen Härtegrad?
14. Wieviel Gramm Substanz sind in 1 l Wasser von 22,4°dH gelöst, das nur Kalziumhydrogenkarbonat enthält?
15. Erklären Sie an Hand von Reaktionsgleichungen die Kalk-Soda-Enthärtung des Wassers!
16. Erläutern Sie die Begriffe temporäre, permanente und Gesamthärte des Wassers!
17. Aus 1 l Wasser von 28°dH werden beim Sieden 300 mg Kalziumkarbonat ausgefällt. Wieviel °dH beträgt bei diesem Wasser die permanente Härte?

18. Nennen Sie nachteilige Wirkungen des harten Wassers!
19. Erläutern Sie eine Methode, nach der die Gesamthärte des Wassers bestimmt werden kann!
20. Ein Wasser, das $0,544 \text{ kg}$ Kalziumsulfat in 1 m^3 enthält, soll durch Natriumkarbonat ent-härtet werden. Wieviel Liter einer 10%igen Natriumkarbonatlösung ($\varrho: 1,1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$) müssen auf 1 m^3 Wasser zugesetzt werden?
21. Wie wird die Enthärtung des Wassers nach dem Ionenaustauschverfahren durchgeführt?
22. Nennen Sie wichtige Ionenaustauscher und beschreiben Sie deren Regenerierung!
23. Vergleichen Sie die Eigenschaften der wäßrigen Lösungen von Seifen und Neutralwasch-mitteln!
24. Erläutern Sie die Herstellung von Alkylsulfaten ausgehend von der Hexadekansäure und benennen Sie die Zwischenverbindungen!
25. Schildern Sie die Herstellung von Alkylsulfonaten und beginnen Sie bei der Vergasung von Koks!
26. Erklären Sie die strukturellen Unterschiede von Natriumalkylsulfaten und Natriumalkylsul-fonaten an Hand von Formeln mit gleichem Alkanradikal!
27. Das Schnellwaschmittel Fay enthält auch Natriumhydrogenkarbonat. Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung, warum deshalb lauwarme Faylösungen annähernd neutral, sie-dende jedoch alkalisch reagieren!
28. Lösen Sie kleine Mengen von verschiedenen Wasch- und Reinigungsmitteln, wie sie im Haushalt verwendet werden, in Wasser auf, und prüfen Sie die Reaktion der erhaltenen Lösungen mit rotem Lackmuspapier oder Phenolphthalein! Halten Sie die Ergebnisse in einer Tabelle fest!
29. Prüfen Sie Proben von festen (nicht gelösten) Wasch- und Reinigungsmitteln durch Über-gießen mit 10%iger Salzsäure auf Karbonatgehalt! Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Natriumkarbonat und Salzsäure auf! Tragen Sie die Ergebnisse in die Tabelle von Aufgabe 28 ein!
30. Welche Substanzen sind in einem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten, wenn Sie alkalische Reaktion und Karbonatgehalt, beziehungsweise neutrale Reaktion und Karbonatgehalt fest-gestellt haben?

Eiweiße – Harnstoff

Die Eiweiße sind eine besonders wichtige Gruppe von organischen Verbindungen. Sie sind Bestandteil der pflanzlichen und tierischen Zellen. Alle uns zur Zeit bekannten Lebensvorgänge sind an Eiweiß gebunden. Menschlichem Forschergeist ist es gelungen, das Bauprinzip dieser kompliziert zusammengesetzten Stoffe aufzuklären und sogar Eiweißmoleküle, wie hier die eines Kristalls des Tabaknekrosevirus unter dem Elektronenmikroskop sichtbar zu machen. Die Bausteine der Eiweiße sind die Aminosäuren. Die Kenntnis vom Aufbau, den Eigenschaften und den Reaktionen der Aminosäuren ist von großer Bedeutung für die Erforschung der Eiweiße und der daran gebundenen Lebensvorgänge. Die Forschungsergebnisse setzen uns auch in die Lage, wissenschaftlich begründete Empfehlungen für eine gesunde Ernährung des Menschen und unserer Nutztiere auszuarbeiten.



Eiweiße

1. Zusammensetzung. Eiweiße sind auf das engste mit den Lebensvorgängen verbunden. „Überall, wo wir Leben vorfinden, finden wir es an einen Eiweißkörper gebunden, und überall, wo wir einen, nicht in der Auflösung begriffenen Eiweißkörper vorfinden, da finden wir ausnahmslos auch Lebenserscheinungen“, schreibt FRIEDRICH ENGELS in seinem Buch „Herrn Eugen Dührings Umwälzung der Wissenschaft“. Der Name „Eiweiß“ leitet sich von der Benennung der äußeren flüssigen Schicht des Hühner-ees, dem Eiklar ab, dessen wichtigster Bestandteil Eiweiß genannt wurde. Wir untersuchen die Zusammensetzung der Eiweiße.

- *Führen Sie den Nachweis von Stickstoff in Eiweißen nach Versuch S 78 durch!
Prüfen Sie Eiweiße nach Versuch S 80, ob sie schwefelhaltig sind!*
- **Eiweiße enthalten die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, oft Schwefel und verschiedentlich Phosphor.**

2. Eigenschaften und Reaktionen. Die Eiweiße zeigen auf Grund ihrer verschiedenen artigen qualitativen und quantitativen Zusammensetzung in ihrem Verhalten große Unterschiede. So gibt es wasserlösliche und wasserunlösliche Eiweiße, ferner Eiweiße, die in wäßrigen Salzlösungen leichter als in Wasser löslich sind. Wir untersuchen einige Eigenschaften der Eiweiße:

108

 Je 5 ml Eiweißlösung werden mit der gleichen Menge 96%igem Äthanol, Propanon bzw. 10%iger Salpetersäure versetzt.
Was beobachten Sie?

109

 Zu Eiweißlösungen geben wir salzaure Quecksilber(II)-chloridlösung.
Was beobachten Sie?

Die im Versuch 109 ausgeführte Ausfällung gelöster Eiweiße durch Schwermetallsalze ist wichtig als Erste Hilfe bei vielen Metallsalzvergiftungen. Man gibt dem Vergifteten Milch zu trinken. Das Milcheiweiß reagiert im Magen zum Beispiel mit dem Quecksilbersalz unter Bildung einer wasserunlöslichen und daher im Augenblick nicht mehr gefährlichen Verbindung. Durch Brechmittel (schwache Seifenlösung oder eine 3%ige Kupfersulfatlösung) erreicht man anschließend eine rasche Entleerung des Magens.

110

 Wir geben etwas festes Eiweiß (Federn, Haare, Horn) in ein trockenes Reagenzglas, erhitzen und prüfen die sich entwickelnden übelriechenden Dämpfe mit feuchtem, rotem Lackmuspapier.

Beim Erhitzen werden Eiweiße zersetzt, wobei auch Dämpfe von basischen Spaltprodukten auftreten.

111

 Wir geben 6 ml Eiweißlösung in ein Reagenzglas und versetzen sie mit 4 ml konzentrierter Salpetersäure.
Was stellen Sie fest?

Wir erwärmen das Reagenzglas.

Was beobachten Sie?

Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, gießen wir die Säure vom Eiweiß ab und geben 10%ige Ammoniaklösung dazu.

Was beobachten Sie?

Eiweiße geben mit konzentrierter Salpetersäure eine charakteristische Gelbfärbung.

Dieser Vorgang wird als Xanthoprotein-Reaktion¹ bezeichnet.

Bei Zugabe basischer Lösungen schlägt die gelbe Farbe nach Orange um. Auch die Gelbfärbung der Haut bei Einwirkung von Salpetersäure beruht auf der Xanthoprotein-Reaktion.

- Führen Sie die Xanthoprotein-Reaktion bei weißen Vogelfedern, weißer Schafwolle, hellen Haaren und hartgekochtem Eiklar nach Versuch S 115 durch!

- Die meisten Eiweiße koagulieren durch Hitze, Säuren und konzentriertes Äthanol. Mit vielen Metallsalzen geben sie unlösliche Verbindungen. Mit konzentrierter Salpetersäure geben viele Eiweiße eine charakteristische Gelbfärbung (Xanthoprotein-Reaktion).

Gelöste Eiweiße lassen sich leicht durch die sogenannte „Biuret-Reaktion“ nachweisen.

- Untersuchen Sie entrahmte Frischmilch mit Hilfe der Biuret-Reaktion nach Versuch S 116!

Wiederholen Sie im Abschnitt „Alkanale“ die Veränderung, die bei Eiweißen durch Methanal bewirkt wird!

Schildern Sie das Verhalten von Eiweiß bei Einwirkung von Methanal!

Wo findet diese Reaktion praktische Anwendung?

3. Kolloide Lösungen. In Wasser oder verdünnten Salzlösungen gelöste Eiweiße diffundieren nicht durch eine Pergamentmembran hindurch, da die gelösten Teilchen größer sind als die Poren einer solchen Membran. Man bezeichnet den Verteilungszustand der gelösten Eiweiße als **kolloiden Zustand²** und Eiweißlösungen als kolloide Lösungen.

Die Teilchen einer kolloiden Lösung sind bei durchfallendem Licht auch bei stärkster mikroskopischer Vergrößerung nicht sichtbar. Man kann aber kolloide Teilchen durch Licht nachweisen, das seitlich zur Beobachtungsrichtung einfällt.

112



Wir füllen einen kleinen Glastrog mit einer Eiweißlösung. Von der Seite her lassen wir einen Lichtstrahl auf die Lösung einfallen (Abb. 97).

Beschreiben Sie die zu beobachtende Erscheinung!



Abb. 97 Tyndalleffekt

¹ xanthos (gr'ech.) = gelb.

² kolla (griech.) = Leim.

Die in Versuch 112 zu beobachtende Erscheinung bezeichnet man als **Tyndalleffekt**. In kolloiden Lösungen liegen Teilchen vor, deren Größe zwischen 1 und 200 nm liegen. Teilchen, die kleiner als 1 nm sind und ein niedriges Molekulargewicht besitzen, können durch Zusammentritt zu Moleküllaggregaten den Kolloidzustand erreichen; sie zeigen dann ebenfalls den Tyndalleffekt. Ein Versuch soll dies bestätigen.

113

 Wir füllen in einen kleinen Glastrog eine 1%ige Lösung von Natriumthiosulfat und lassen einen seitlichen Lichtstrahl einfallen.

Was beobachten Sie?

Begründen Sie Ihre Feststellung!

Nun gießen wir 10%ige Salzsäure in die Thiosulfatlösung und rühren rasch um.

Was ist jetzt zu beobachten?

Bei Versuch 113 wurde durch die Salzsäure das Thiosulfat zerlegt und molekularer Schwefel gebildet. Die abgeschiedenen (sehr kleinen) Schwefelmoleküle vereinigen sich zu immer größeren Teilchen. Dabei wird auch der kolloide Zustand durchlaufen.

► Unter geeigneten Bedingungen können alle Stoffe kolloide Lösungen bilden.

Die Kolloide haben große Bedeutung. So sind zum Beispiel kolloid gelöste Eiweiße entscheidend an den Lebensvorgängen beteiligt. Mit kolloiden Lösungen wird aber auch in verschiedenen Industriezweigen gearbeitet, zum Beispiel bei der Herstellung von Seifen, Leimen, Lacken, Arzneimitteln, Chemiefasern, Flotationsmitteln und Nahrungsmitteln.

4. Abbau der Eiweiße. Die Kenntnis der qualitativen und quantitativen Elementarzusammensetzung der Eiweiße gibt noch keinen Einblick in die Struktur dieser Verbindungen. Diesen Einblick erhielt man erst dadurch, daß man die Eiweißmoleküle spaltete. Nach einer Reihe von Versuchen, die bereits 1819 begannen und an denen sich verschiedene Forscher beteiligten, wies 1875 SCHÜTZENBERGER nach, daß sich die

Eiweiße im wesentlichen aus **Aminosäuren** aufbauen. Dem deutschen Forscher EMIL FISCHER (Abb. 98) gelang es schließlich, aus dem komplizierten Gemisch, das bei der Eiweißspaltung entsteht, einzelne Aminosäuren zu isolieren. In der Folgezeit konnten etwa 25 verschiedene Aminosäuren als Bausteine der Eiweiße ermittelt werden. Bei den Eiweißuntersuchungen, wie sie von EMIL FISCHER und anderen Forschern durchgeführt wurden, diente meist Schwefelsäure oder Salzsäure als Mittel zur hydrolytischen Spaltung. Bei der Verwertung der Eiweiße im Organismus, aber auch bei den neuen Untersuchungen im Laboratorium werden Eiweiße durch spezifische Enzyme (Fermente), die **Proteasen**, bis zu Aminosäuren abgebaut. Beide Methoden sind im Prinzip gleich: Die Verknüpfungsstellen der Aminosäuren in den Eiweißmolekülen

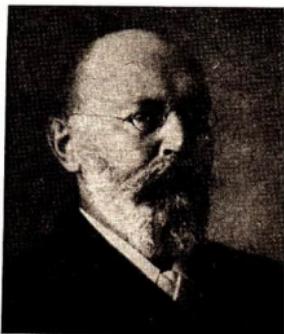
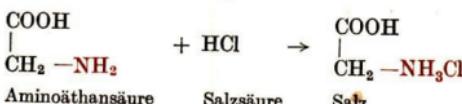
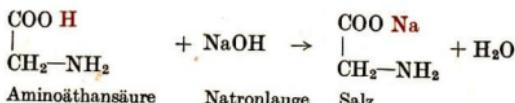


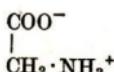
Abb. 98 EMIL FISCHER

Die Aminosäuren enthalten entgegengesetzt wirkende funktionelle Gruppen, die (sauer wirkende) Karboxylgruppe —COOH und die (basisch wirkende) Aminogruppe —NH_2 . Aus diesem Grunde liefern sie sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze, zum Beispiel



► Aminosäuren sind amphotere Substanzen.

In wässriger Lösung liegen die Aminosäuren vorwiegend als sogenannte **Zwitterionen** vor, da sie zwei entgegengesetzte Ladungen besitzen, zum Beispiel:



Liegt je Molekül eine Amino- und eine Karboxylgruppe vor, wie dies bei der angeführten Formel der Fall ist, dann verhalten sich die Zwitterionen elektrisch neutral, sie wandern im elektrischen Feld nicht. Diaminomonokarbonsäuren reagieren jedoch basisch, während Monoaminodikarbonsäuren saure Reaktion zeigen. Durch Zugabe von Säure beziehungsweise Lauge kann man eine Wasserstoffionenkonzentration erreichen, bei der die entgegengesetzt geladenen Ionen in gleicher Konzentration vorhanden sind, so daß auch bei diesen Verbindungen keine Wanderung im elektrischen Feld eintritt. Man bezeichnet die dann vorliegende Wasserstoffionenkonzentration als **isoelektrischen Punkt**.

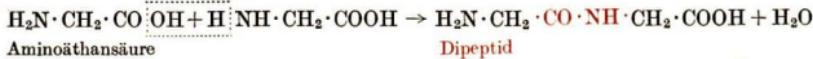
Alle Aminosäuren sind feste, kristallisierte Substanzen, die sich in Wasser meist gut, in organischen Flüssigkeiten jedoch nicht lösen. Aminoäthansäure, 2-Aminopropanäsäure und einige andere Aminosäuren schmecken süß. Mit Ausnahme der Aminoäthansäure sind alle 2-Aminosäuren optisch aktiv, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen.

- Welche Eigenschaft besitzen optisch aktive Verbindungen?

Erläutern Sie an Hand der Formel, weshalb Aminoäthansäure keine optisch aktive Substanz ist!

Geben Sie die Konfigurationsformeln (Projektionsformeln) für die Stereoisomeren der 2-Aminopropanäsäure an!

6. Polypeptide. Unter bestimmten Bedingungen reagiert die (basisch wirkende) Aminogruppe eines Aminosäuremoleküls mit der (sauer reagierenden) Karboxylgruppe eines zweiten Aminosäuremoleküls. Es entsteht ein **Dipeptid**:



- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung eines Dipeptides aus Aminoäthan-säure und 2-Aminopropansäure auf!

Die Peptidbildung ist aber nicht nur auf zwei Aminosäuremoleküle beschränkt. Es können sich auch mehrere Aminosäuremoleküle auf diese Weise miteinander verbinden. Es entstehen dann Tripeptide, Tetrapeptide, Pentapeptide oder allgemein Polypeptide.

- Stellen Sie die Formel eines Tripeptides auf, das aus Aminoäthansäure entstanden ist!

Die Dipeptide und alle anderen Polypeptide enthalten als charakteristisches Strukturmerkmal die Atomgruppe $\text{—CO} \cdot \text{NH}$, welche die Verknüpfung von zwei Aminosäuren darstellt. Man nennt diese Art der Bindung **Peptidbindung**.

Aminosäuren verbinden sich untereinander durch die Peptidbindung zu Polypeptiden.

EMIL FISCHER gelang es, ein Polypeptid aus 18 Aminosäuremolekülen aufzubauen. Da er bei der Eiweißspaltung ebenfalls Polypeptide erhielt, folgerte er, daß die Eiweiße aus Polypeptidketten aufgebaut sind.

Spätere Untersuchungen, die vor allem von dem sowjetischen Gelehrten NIKOLAI DMITRIJEWITSCH SELINSKI (Abb. 99) durchgeführt wurden, ergaben, daß außer Polypeptidketten auch zyklische Strukturen in den Eiweißen vorliegen können.

Die Untersuchungen über die Größe und den Bau der Eiweißmoleküle sind noch nicht abgeschlossen. Es konnte jedoch schon festgestellt werden, daß die Eiweiße einen komplizierten Bau besitzen und außerordentlich große Moleküle bilden. In besonderen Fällen liegen Molekulargewichte bis zu 800 Millionen vor. Eiweißmoleküle dieser Größenordnungen können mit Hilfe des Elektronenmikroskops sichtbar gemacht werden.

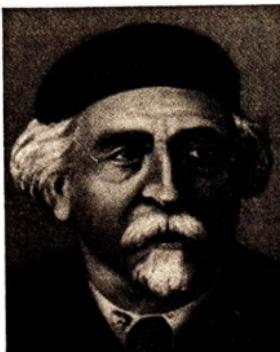


Abb. 99 N. D. SELINSKI

► Eiweiße sind hochmolekulare Verbindungen. Sie sind aus Polypeptiden aufgebaut.

Die Molekulargewichtsbestimmungen bei Eiweißen sind schwierig. Da die sonst gebräuchlichen Methoden (Dampfdichtebestimmung, Siedetemperaturerhöhung, Gefrieratemperaturerniedrigung) nicht anwendbar sind, liefern nur die Messung des osmotischen Druckes und die Bestimmung mittels der Ultrazentrifuge brauchbare Werte. Die von dem schwedischen Chemiker THEODOR SVEDBERG entwickelte Ultrazentrifuge erzeugt bei 60 000 Umdrehungen je Minute eine Zentrifugalkraft vom Hunderttausendfachen der Erdschwere. Da ein Gramm eines Stoffes unter diesen Bedingungen einen Zug von mehreren hundert Kilopond ausübt, setzen sich die Eiweißteilchen aus ihren (kolloiden) Lösungen ab. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen (Mole-

küle) absetzen, ist abhängig von der Teilchengröße und dient daher bei Eiweißen und anderen hochmolekularen Stoffen zur Molekulargewichtsbestimmung.

7. Eiweißsynthese. Seit Jahrzehnten bemühen sich Chemiker vieler Länder um die wissenschaftliche Klärung der Eiweißsynthese. Der erste Teil dieses sehr schwierigen Forschungsvorhabens ist die genaue Aufklärung der komplizierten Eiweißstrukturen. In dieser Richtung sind bereits beachtliche Erfolge erzielt worden. Weitere Teilprobleme konnten weitgehend gelöst werden. So ist es gelungen, die am Bau der Eiweißmoleküle beteiligten 2-Aminosäuren synthetisch herzustellen. Auch Synthesen hochmolekularer Polypeptide, die in einigen Eigenschaften den Eiweißen sehr ähnlich sind, wurden durchgeführt. Die Synthese von Eiweißen, auch von solchen, die für die Ernährung von Menschen und Tieren geeignet sind, ist daher nur noch eine Frage der Zeit.

8. Einteilung der Eiweiße. Der Zusammensetzung nach teilt man die Eiweiße in zwei Hauptgruppen ein: **Proteine** und **Proteide**.

► Proteine (einfache Eiweiße) sind nur aus 2-Aminosäuren aufgebaut. Proteide (zusammengesetzte Eiweiße) enthalten außer dem reinen Eiweißbestandteil noch andere Verbindungen.

a) *Proteine*. Die Proteine werden nach ihren Löslichkeiten und nach anderen Verhaltensweisen in Gruppen eingeteilt. Einige wichtige Gruppen und deren Eigenschaften werden nachstehend genannt.

Albumine sind in reinem Wasser gut löslich. Sie enthalten Schwefel in verhältnismäßig großen Mengen und kristallisieren zum Teil gut. Wir finden Albumine in der Milch, im Blut, im Eiklar und in anderen Produkten.

Globuline sind in reinem Wasser unlöslich, in verdünnten Salzlösungen beim isoelektrischen Punkt jedoch gut löslich. Globuline kommen in der Milch und in Hülsenfrüchten vor. Das Hormon der Schilddrüse, das die Blutgerinnung bewirkende Fibrinogen des Blutplasmas, die bei der Immunisierung gebildeten „Antikörper“ des Blutes und viele andere physiologisch wichtige Eiweiße gehören ebenfalls zu den Globulinen.

Skleroproteine¹ (Gerüsteiweiße) sind in Wasser und verdünnten Salzlösungen unlöslich und zeigen in der Kälte eine verhältnismäßig große Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien. Zu den Skleroproteinen gehören die Keratine², die den Hauptbestandteil der Haare, Wolle, Nägel, Hufe, Hörner, Federn und der Epidermis bilden. Keratine sind reich an Schwefel und widerstandsfähig gegen verdünnte Säuren. Von verdünnten Alkalien werden sie in der Kälte langsam angegriffen. Heiße Alkalien lösen die Keratine – wie alle Eiweiße – rasch auf.



114
In einem kleinen Becherglas erhitzen wir 10%ige Natronlauge zum Sieden (Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug!) und werfen in die siedende Flüssigkeit etwas weiße Schafwolle oder geschnittene weiße Federn.
Was beobachten Sie?

¹ skleros (griech.) = hart.
² keras (griech.) = Horn.

Wir versetzen die entstandene klare Flüssigkeit mit einer 10%igen Lösung von Bleiäthanat (Bleiazetat). Es fällt ein Niederschlag von Blei(II)-sulfid aus.

Welche Farbe hat der Niederschlag?

Was beweist die Bildung von Blei(II)-sulfid?

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Fällung auf, wobei Sie vom Natriumsulfid als Bestandteil der Lösung ausgehen!

Da Schafwolle und andere Eiweißfasern unbeständig gegen Alkalien sind, dürfen sie nicht mit alkalisch wirkenden Waschmitteln gereinigt werden. Selbst Seifenlösung – die infolge Hydrolyse alkalisch reagiert – schädigt diese Fasern.

b) **Proteide**. Die Proteide kommen in der Natur weit häufiger als die Proteine vor. Wichtige Proteide sind zum Beispiel die Enzyme (Fermente). Nach der Art der Komponenten, die (mehr oder weniger fest) mit den Eiweißen verbunden sind, teilt man die Proteide in Gruppen ein; die wichtigsten sind (außer den Enzymen) folgende:

Phosphoproteide enthalten esterartig gebundene Phosphorsäure. Sie sind in Wasser wenig, in Alkalien unter Salzbildung gut löslich. Das wichtigste Phosphoproteid ist das Kasein, das in der Kuhmilch als wasserlösliches Kalziumsalz zu etwa 3% enthalten ist. Es wird beim Sieden der Milch nicht verändert, durch Säuren aber ausgefällt. Deshalb flockt Kasein aus, wenn die Milch sauer wird.

Die **Nukleoproteide**¹ bilden den Hauptbestandteil der Zellkerne, sie finden sich aber auch im Plasma der Tier- und Pflanzenzellen. Sie bestehen aus Eiweißen, die mit Nukleinsäuren (komplizierte Verbindungen aus Ringsystemen, Kohlenhydraten und Phosphorsäure) verbunden sind. Nukleoproteide reagieren schwach sauer und lösen sich – ähnlich wie die Phosphoproteide – in Alkalien.

Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind eine Reihe von Virusarten.

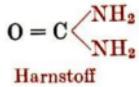
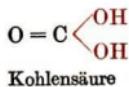
Chromoproteide sind Verbindungen von Proteinen mit Farbstoffen. Hämoglobin ist das Chromoproteid des Wirbeltierblutes. Es enthält den Farbstoff Protohäm. In den Zellen der grünen Pflanzen ist das Chloroplastin enthalten, das den Farbstoff Chlorophyl enthält.

Glykoproteide sind aus Eiweiß und Kohlenhydraten aufgebaut. Sie sind die am häufigsten vorkommenden Proteide. Zu ihnen gehören unter anderem die Schleimstoffe.

- Studieren Sie die Abschnitte über Eiweiße und Eiweißaufbau in Ihrem Biologie-Lehrbuch!

Harnstoff

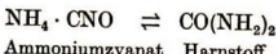
1. Vorkommen. Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ gehört zu den Säureamiden. Säureamide sind Verbindungen, bei denen die Hydroxylgruppen der Säuren durch Aminogruppen substituiert sind. So betrachtet, kann man den Harnstoff als Diamid der Kohlensäure oder Karbamid bezeichnen.



¹ nucleus (lat.) = Kern.

Harnstoff ist eines der Endprodukte des Eiweißabbaues bei Menschen und Säugetieren. Der erwachsene Mensch scheidet täglich etwa 30 g Harnstoff aus. Harnstoff findet sich aber auch im Pflanzenreich. Er kommt zum Beispiel häufig in Pilzen vor.

2. Synthesen. Im 1. Kapitel Seite 9 wurde bereits auf die Harnstoffsynthese hingewiesen, die dem deutschen Chemiker FRIEDRICH WÖHLER im Jahre 1828 gelang. WÖHLER dampfte eine Lösung von Ammoniumzyanat $\text{NH}_4 \cdot \text{CNO}$ ein, wodurch dieses in den isomeren Harnstoff umgelagert wurde.



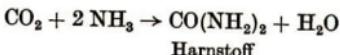
Zwischen Ammoniumzyanat und Harnstoff besteht ein Gleichgewicht, das sich bei der Temperatur des Eindampfens nach der Seite des Harnstoffs hin verschiebt. Wir stellen Harnstoff auf ähnliche Weise her.

115



Wir lösen in Bechergläsern 8 g Kaliumzyanat KCNO in 20 ml heißem Wasser und 11 g Ammoniumchlorid in 20 ml Wasser. Beide Lösungen werden in eine Abdampfschale gegossen und durch Rühren vermengt. Dann erhitzen wir das Ganze auf dem Asbestdrahtnetz. Zur Beschleunigung der Verdampfung muß die sich bildende Kruste immer wieder zerstoßen werden. Der letzte Rest des Wassers wird auf einem Wasserbad verdampft. Anschließend kratzen wir den Rückstand vom Rand der Schale ab, versetzen ihn mit wasserfreiem Äthanol und filtrieren das Ungleiche ab. Das klare Filtrat wird vorsichtig auf dem Wasserbad eingedampft.

Großtechnisch wird Harnstoff in unserer Republik im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ nach folgendem Verfahren hergestellt: Ammoniak wird mit Kohlendioxid im Autoklaven unter Druck auf etwa 150°C erhitzt. Dabei bildet sich zunächst ein Zwischenprodukt und daraus unter Wasserabspaltung Harnstoff:



3. Eigenschaften. Harnstoff bildet prismenförmige Kristalle. Er schmilzt bei 132°C und ist in Wasser und Äthanol gut löslich. Wir stellen weitere Eigenschaften durch Versuche fest:

- Prüfen Sie nach Versuch S 74 die Reaktion einer wäßrigen Harnstofflösung! Untersuchen Sie das Verhalten von Harnstoff gegen Natronlauge nach Versuch S 33!

116



Wir versetzen in Reagenzgläsern je 2 ml gesättigte Harnstofflösung mit etwa der gleichen Menge konzentrierter Salpetersäure beziehungsweise gesättigter Äthansäurelösung.

Was stellen Sie fest?

117



Wir geben in ein Reagenzglas etwa 1 cm hoch Harnstoff, bringen ihn durch vorsichtiges Erhitzen zum Schmelzen und erhitzen dann weiter, bis Ammoniak entweicht. Die

Schmelze lösen wir in destilliertem Wasser, versetzen die Lösung mit 3 ml 10%iger Natronlauge und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung und schütteln kräftig.
Welche Färbung nimmt die Lösung an?

Durch Erhitzen mit Natronlauge wird Harnstoff hydrolytisch gespalten. Dabei entweicht Ammoniak:



Harnstoff ist eine sehr schwache Base. Mit Säuren bildet er Salze, von denen das Harnstoffnitrat und das Harnstofffäthandiat (Harnstoffoxalat) schwerlöslich sind.

- Stellen Sie die Formeln für diese Salze auf!

Beim trockenen Erhitzen entsteht aus Harnstoff unter Abspaltung von Ammoniak Biuret:



Das Biuret lässt sich mit Hilfe der in Versuch 117 gezeigten Farbreaktion leicht nachweisen („Biuretreaktion“).

- Welche Strukturbesonderheit haben die Eiweiße und Biuret gemeinsam?

4. Verwendung. Harnstoff ist ein hochwertiger Stickstoffdünger. In der chemischen Industrie dient er als Ausgangsstoff für die Herstellung von Aminoplasten. Einige Harnstoffderivate werden in der Medizin als Beruhigungsmittel oder Schlafmittel verwendet. Neuerdings wird Harnstoff dem Viehfutter beigemengt, wodurch eiweißhaltige Futtermittel eingespart werden.

► Harnstoff ist ein wichtiges Produkt der chemischen Industrie. Er wird durch Synthese aus Ammoniak und Kohlendioxid hergestellt.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erläutern Sie den Begriff „Aminosäuren“, und nennen Sie einige Vertreter dieser Gruppe mit Formel und Namen!
2. Erklären Sie aus der Struktur der Aminosäuren die Bildung von Peptiden!
3. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung eines Dipeptides aus 2-Aminopropansäure auf!
4. Erläutern Sie den Begriff „Peptidbindung“ an der Formel eines Dipeptides!
5. Wieviel Gramm Wasser werden gebildet, wenn sich 225 g Aminoäthansäure vollständig zum entsprechenden Dipeptid umsetzen?
6. Welche Elemente sind in den Eiweißen enthalten?
7. Aus welchen Grundbausteinen sind die Eiweiße zusammengesetzt?
8. Welche Reaktionen der Eiweiße haben Sie kennengelernt?
9. Nennen Sie Eigenschaften der Eiweiße!

10. Welche Erste Hilfe kann bei Metallsalzvergiftungen gegeben werden?
11. Warum färbt sich die Haut bei Berührung mit konzentrierter Salpetersäure gelb?
12. Erläutern Sie den Begriff „Polypeptide“!
13. Was versteht man unter kolloiden Lösungen?
14. Wodurch können Eiweiße abgebaut werden?
15. Nennen Sie Stoffe, die beim hydrolytischen Abbau der Eiweiße entstehen!
16. Warum bezeichnet man die Aminosäuren als amphotere Verbindungen?
17. Nennen Sie Eigenschaften der 2-Aminosäuren!
18. Welcher Unterschied besteht zwischen Proteinen und Proteiden?
19. Warum löst sich Eiklar in einer 1%igen Natriumchloridlösung besser als in destilliertem Wasser?
20. Nennen Sie wichtige Gruppen von Proteinen und einige ihrer Eigenschaften!
21. Warum dürfen Waschmittel, die Natriumkarbonat enthalten, nicht zur Reinigung von Schafwolle verwendet werden?
22. Nennen Sie wichtige Gruppen von Proteiden und erläutern Sie deren Zusammensetzung!
23. Erläutern Sie den Begriff „Säureamid“ am Beispiel Harnstoff!
24. Wie führte WÖHLER seine Harnstoffsynthese durch?
25. Wie erfolgt die großtechnische Herstellung von Harnstoff?
26. Nennen Sie Eigenschaften von Harnstoff!
27. Was ist Biuret und wie entsteht diese Verbindung?
28. Wozu wird Harnstoff verwendet?
29. Berechnen Sie die Prozente Stickstoff in Harnstoff und Ammoniumsulfat, und vergleichen Sie dann die zwei Verbindungen mit Hinblick auf ihre Verwendung als Stickstoffdünger!
30. Wieviel Kubikmeter Kohlendioxid und Ammoniak (Normzustand) werden zur Herstellung von 120 t Harnstoff benötigt?
31. Wieviel Liter Ammoniak (Normzustand) entstehen theoretisch bei der Zersetzung von 15 g Harnstoff durch Natronlauge?
32. Welche Menge Harnstoff wird benötigt, damit bei der Reaktion mit Natronlauge 53 g Natriumkarbonat entstehen?

10. KAPITEL

Makromolekulare Werkstoffe

Aus unserem Leben sind heute industriell erzeugte makromolekulare Werkstoffe nicht mehr wegzudenken. Sie werden synthetisch aus einfach gebauten Verbindungen oder durch Umwandlung von makromolekularen Naturprodukten hergestellt. Man unterscheidet im wesentlichen drei Gruppen. Plaste sind solche Produkte, die bei ihrer Verarbeitung mindestens einmal den plastischen Zustand durchlaufen. Elaste zeichnen sich durch ihre elastischen Eigenschaften aus. Die dritte Gruppe ist dadurch gekennzeichnet, daß sich ihre Vertreter aus langgestreckten, fadenförmigen Makromolekülen aufbauen. Sie heißen Chemiefasern. Materialien aus Plasten, Elasten und Chemiefasern sind sowohl für den Haushalt, für unsere Kleidung, als auch für alle Zweige der Volkswirtschaft unentbehrlich. Daher hat die Entwicklung und Produktion dieser Erzeugnisse ganz besondere Bedeutung.



Plaste

Bereits im Jahre 1865 wurde durch Umwandlung von Zellulose das Zelluloid hergestellt. Zelluloid ist ein künstlicher Werkstoff, der sich plastisch verformen lässt. 1897 gelang es, durch Umwandlung des Kaseins der Milch einen weiteren plastisch verformbaren Werkstoff, das Kunsthorn (Galalith), herzustellen. Da diese Stoffe „künstlich“ erzeugt wurden, erhielten sie zunächst den Namen **Kunststoffe**. Die Kunststoffe dienten anfänglich als Ersatz für andere, in der Natur vorkommenden Werkstoffe und wurden deshalb nur als Ersatzstoffe angesehen. Später stellte man aus Kunststoffen auch viele andere Erzeugnisse her, für die es in der Natur keine ebenbürtigen Materialien gibt. Damit verloren die Kunststoffe den Charakter von Ersatzstoffen. Heute hat sich die Bezeichnung **Plaste** für diese Gruppe von synthetischen Werkstoffen durchgesetzt.

In den letzten Jahrzehnten wurden sehr viele neue Plaste mit guten Eigenschaften hergestellt und Verfahren zu ihrer industriellen Produktion entwickelt.

► **Plaste sind hochwertige Werkstoffe, die in ihren Eigenschaften den Naturstoffen vielfach weit überlegen sind. Sie werden synthetisch aus einfach gebauten Verbindungen, in wenigen Fällen auch durch Umwandlung von Naturprodukten, hergestellt.**

Die Plaste entsprechen der Forderung der modernen Technik nach Werkstoffen immer besserer Qualität in hervorragender Weise. Plaste zeigen nicht nur sehr gute, sondern auch gleichmäßige Eigenschaften. Ihre Zusammensetzung hängt nicht, wie dies bei vielen Naturstoffen der Fall ist, von den Zufälligkeiten des Wachstums und der Entstehung ab.

Die Bedeutung der Plaste als Werkstoffe nimmt ständig zu. In den Plastforschungsinstituten unserer Republik sind die Wissenschaftler bemüht, durch planmäßige und zielbewußte Arbeit die Eigenschaften der bekannten Plaste zu verbessern, weitere Anwendungsmöglichkeiten zu finden und neue Plasttypen zu entwickeln.

- *Nennen Sie Plastgegenstände, die im Haushalt, in den Verkehrsmitteln usw. verwendet werden!*
- Beschreiben Sie deren äußere Beschaffenheit!*

Wir stellen das Verhalten von Plasten in der Wärme durch Versuche fest.

118

⚠ Wir halten ein Stück Polyvinylchlorid (PVC) einige Zentimeter über eine kleine Flamme.

Was stellen Sie fest?

Wir lassen das Stück erkalten und prüfen es dann auf seine Härte. Anschließend halten wir die Substanz erneut über die Flamme.

Welches Verhalten zeigt dieser Plast?

Wir wiederholen den Versuch mit einem Stück Phenoplast.

Was beobachten Sie in diesem Falle?

► **Die Plaste werden nach ihrem Verhalten beim Erwärmen in Thermoplaste und Duroplaste eingeteilt.**

Thermoplaste sind Stoffe, die sich durch Erwärmen beliebig oft in einen plastischen Zustand überführen lassen, also in der Wärme weich und formbar werden. Beim Erkalten werden die Thermoplaste wieder hart. **Duroplaste** sind auf einer bestimmten Verarbeitungsstufe ebenfalls plastisch. Durch thermische oder andere Weiterbehandlung werden sie jedoch hart, unlöslich und unschmelzbar. Sie lassen sich durch Wiederwärmung nicht mehr in den plastischen Zustand zurückversetzen.

- Untersuchen Sie Plaste nach Versuch S 112!
- Gehören die untersuchten Proben zu den Thermoplasten oder zu den Duroplasten?
- Stellen Sie das Verhalten von Plasten bei der Brennprobe nach Versuch S 55 fest!
- Versuchen Sie die Art der untersuchten Plaste auf Grund der bei den Proben gemachten Beobachtungen festzustellen!

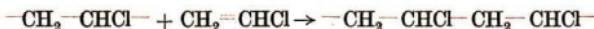
Plaste sind hochmolekulare Verbindungen, die entweder aus gleichen oder aus verschiedenenartigen, meist kleinen Molekülen erzeugt werden. Die Herstellung der hochmolekularen Stoffe kann durch zwei Arten von Reaktionen erfolgen, durch **Polymerisation** oder durch **Polykondensation**.

Herstellung von Plasten durch Polymerisation

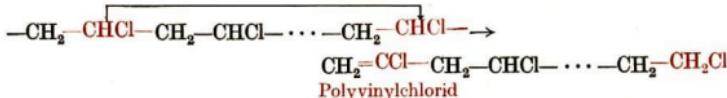
1. Polyvinylchlorid. Der zur Zeit am meisten produzierte Vertreter aus der Gruppe der Polymerisationsplaste ist das **Polyvinylchlorid**, kurz als **PVC** bezeichnet. Zur Polymerisation sind Moleküle mit Mehrfachbindung befähigt. Die Mehrfachbindungen werden unter bestimmten Reaktionsbedingungen aufgerichtet. Dadurch entstehen Radikale, die sich über Zwischenverbindungen zu Makromolekülen verknüpfen. Diese Prozesse verlaufen als **Kettenreaktionen**. Das soll am Beispiel der Polymerisation von Vinylchlorid veranschaulicht werden. Zunächst werden einzelne Moleküle durch Energiezufuhr aktiviert:



Die Umwandlung von Molekülen in sehr reaktionsfähige Radikale wird als **Startreaktion** bezeichnet. Die so entstandenen Radikale verbinden sich mit weiteren Molekülen, wobei immer größere Gruppen mit freien Wertigkeiten entstehen:



So werden fortlaufend weitere Einzmoleküle angelagert. Dieser Vorgang heißt **Kettenwachstum**. Den Abschluß der Polymerisation bildet die **Abbruchreaktion**, bei der aus den entstandenen hochmolekularen Radikalen Makromoleküle gebildet werden. Häufig wird dieser Vorgang durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms verursacht:



► Bei der Polymerisation werden einfach gebaute Moleküle ungesättigter Verbindungen unter Aufrichtung ihrer Mehrfachbindungen zu Makromolekülen verknüpft.

Bei der industriellen Erzeugung von Polyvinylchlorid geht man von Kohle, Kalkstein, Wasser und Natriumchlorid aus. Aus Kohle und Kalkstein wird auf dem Wege über Koks und Branntkalk Kalziumkarbid hergestellt, das mit Wasser zu Äthin und Kalziumhydroxid umgesetzt wird. Äthin reagiert in Gegenwart von Katalysatoren mit Chlorwasserstoff unter Bildung von **Chloräthen** (Vinylchlorid) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, einer bei Raumtemperatur gasförmigen Verbindung.



Das entstandene Vinylchlorid wird zu Polyvinylchlorid polymerisiert. Dieser Vorgang kann durch folgende vereinfachte Gleichung wiedergegeben werden:



Die Polymerisation kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. In unserer Republik wird fast ausschließlich das **Emulsionsverfahren** angewendet: In emaillierten oder vernickelten **Autoklavnen** (Druckkesseln) wird Vinylchlorid zu einer wäßrigen Lösung, die die Katalysatoren und andere Zusatzstoffe enthält, gegeben und das Gemisch auf 45°C angewärmt. Bei dieser Temperatur beginnt die Polymerisation und verläuft unter Wärmeentwicklung weiter, so daß das Reaktionsgemisch ständig gekühlt werden muß. Nach 20 bis 24 Stunden ist die Polymerisation beendet. Aus den Kesseln wird eine weiße Emulsion mit etwa 50% Trockensubstanz abgezogen, aus der durch Zersetzungstrocknung das Polyvinylchlorid als weißes Pulver gewonnen wird.

Das so hergestellte PVC-Pulver ist kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Polyvinylchloriden verschiedener Kettenlänge, bei denen der Faktor n der Formel $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ zwischen 1000 und 2500 liegt. Es wird in der Wärme weich und plastisch.

► PVC wird aus Chloräthen (Vinylchlorid) durch Polymerisation, hauptsächlich nach dem Emulsionsverfahren, hergestellt. PVC ist ein Thermoplast.

PVC-Pulver kann daher durch Temperatur-Druck-Behandlung verformt werden. Erhitzt man PVC auf 150 bis 200°C, so kann es zu dünnen Folien ausgewalzt werden. Platten bis 20 mm Dicke werden durch Preßschweißung hergestellt. Dabei legt man mehrere Folien übereinander und preßt sie unter gleichzeitiger Erwärmung zu einem Stück zusammen. Erweicht man PVC durch Erhitzen auf etwa 160°C, so läßt es sich in Strangpressen zu Stäben oder Röhren verformen (Abb. 100 und 101). Die so hergestellten Formteile bestehen aus reinem PVC. Sie sind bei Raumtemperatur hart und werden als **Hart-PVC** bezeichnet.

Wir stellen einige Eigenschaften von Hart-PVC durch Prüfungen fest:

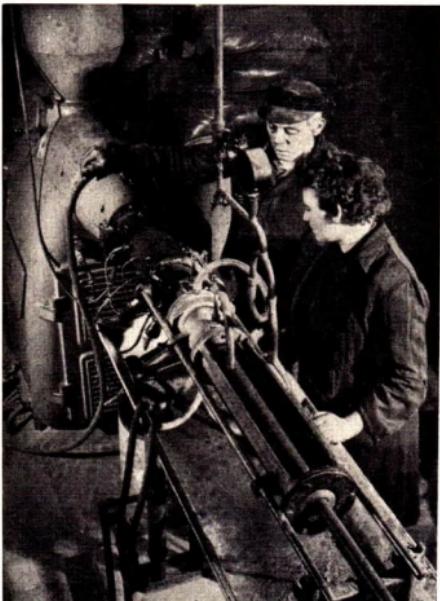
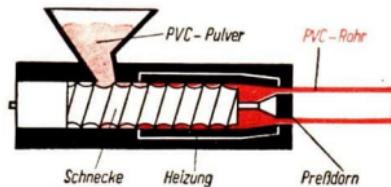
- Stellen Sie fest, ob Hart-PVC Geruch besitzt, welche Farbe es aufweist und wie es sich beim Einbringen in die Flamme verhält!

119

⚠ Wir erhitzen ein Stück Hart-PVC in einem Reagenzglas über kleiner Flamme, bis Zersetzung eintritt.

Abb. 100 PVC kann in Strangpressen zu Rohren verformt werden
(VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld)

Abb. 101 Strangpressen von Hart-PVC



Welche Veränderungen des Plastes stellen Sie fest?

Die beim Erhitzen aus dem Reagenzglas entweichenden Dämpfe prüfen wir mit blauem Lackmuspapier. Dann halten wir neben die Reagenzglasöffnung eine geöffnete Flasche, die konzentrierte Ammoniaklösung enthält.

Was beobachten Sie?

Was schließen Sie aus Ihrer Beobachtung?

120

 Wir füllen sieben Reagenzgläser zu zwei Dritteln mit Wasser, 50%iger Natronlauge, 50%iger Schwefelsäure, konzentrierter Salzsäure, Benzol, Toluol und Zyklohexanon. Dann geben wir in die Flüssigkeiten je einen Streifen Hart-PVC von etwa 1 mm Dicke, verschließen die Gläser mit Stopfen und lassen sie mindestens eine Woche stehen. Ein PVC-Streifen wird in einem leeren Reagenzglas zur Kontrolle aufgehoben. Nach der angegebenen Zeit werden die PVC-Streifen, soweit keine Lösung eingetreten ist, aus den Flüssigkeiten genommen, gründlich mit Wasser gespült, abgetrocknet und mit dem nicht behandelten Streifen verglichen.

Stellen Sie fest, gegen welche Chemikalien Hart-PVC widerstandsfähig ist!

In welchen Fällen sind Quellungen beziehungsweise Lösung des Hart-PVC zu beobachten?

Hart-PVC ist farblos bis hellbraun, geruchlos, geschmackfrei, schwer entflammbar und in der Kälte in vielen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen wird es unter Schwarzbraunfärbung und Bildung von Chlorwasserstoff zersetzt. Hart-PVC ist beständig gegen Säuren, Laugen, Mineralöle usw. und wird daher in der chemischen Industrie vielseitig verwendet (Abb. 102).

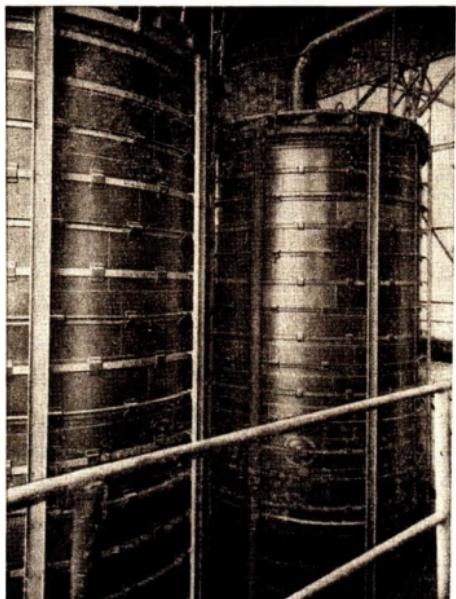


Abb. 102 Viele Apparate
der chemischen Industrie
sind aus Hart-PVC-Teilen gefertigt
(VEB Chemiefaserwerk
„Friedrich Engels“ Premnitz)

Es dient als Austauschstoff für korrosionsbeständige Edelstähle und Buntmetalle. Hart-PVC wird ferner in der Elektrotechnik, im Bauwesen sowie in der Nahrungs- und Genußmittelindustrie eingesetzt.

► Hart-PVC ist chemisch sehr widerstandsfähig, ein guter elektrischer Isolator und völlig ungiftig. Es ist hitzeempfindlich und erwacht oberhalb 70 °C.

Versetzt man PVC mit bestimmten Stoffen, die in der Industrie als **Weichmacher** bezeichnet werden, so erhält man weichgummiartige Massen, die unter dem Namen **Weich-PVC** (früher Igelit) bekannt sind. Zum Beweis, daß der besondere Charakter des Weich-PVC auf dem Gehalt von Weichmachern beruht, führen wir einen Versuch durch:

121



Einen Streifen Weich-PVC geben wir in ein großes Reagenzglas, füllen das Glas zu zwei Dritteln mit Methanol und erhitzen es bis zum Sieden der Flüssigkeit. (Vorsicht! Methanol ist brennbar!) Dann verschließen wir das Glas mit einem Stopfen und schütteln es, ohne weiter zu erhitzen, einige Minuten. Anschließend gießen wir die Flüssigkeit weg und wiederholen die Behandlung mit frischem Methanol.

Zum Schluß quetschen wir die Plastprobe zwischen Filterpapier ab, lassen sie trocknen und vergleichen sie dann mit einem Streifen aus nicht behandeltem Weich-PVC.

Was stellen Sie fest?

Aus Weich-PVC werden durch bestimmte organische Lösungsmittel die Weichmacher herausgelöst, wodurch das Material wieder hart wird.

Zur Herstellung von Weich-PVC wird PVC-Pulver mit den meist flüssigen Weichmachern (zum Beispiel bestimmten Estern) in heizbaren Knetmaschinen gemischt. Das entstandene Produkt wird dann auf Kalandern zu Folien ausgewalzt (Abb. 103 und 104).

Weich-PVC kann in den verschiedensten Weichheitsgraden hergestellt werden und hat auf Grund seiner vorzüglichen mechanischen Eigenschaften vielseitige Anwendung gefunden.

Preßt man Weich-PVC auf Textilgewebe auf, so erhält man Stoffe, die erheblich fester

Abb. 103 Weich-PVC wird auf Kalandern zu Folien ausgewalzt
(VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld)

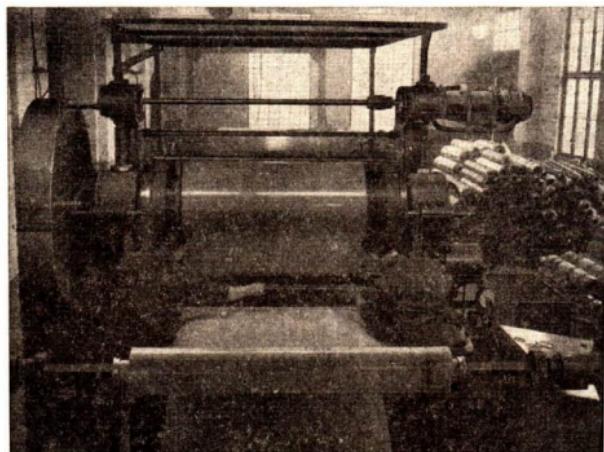
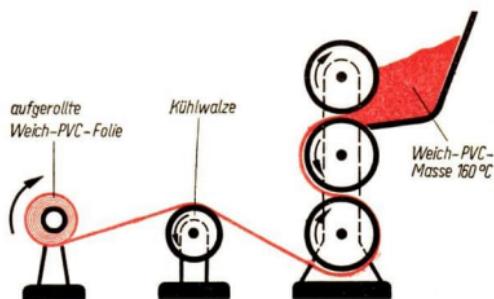


Abb. 104 Kalander für Weich-PVC



als die trägerlosen Folien sind und die vor allem als Schutzkleidung und Lederaustauschstoffe (Kunstleder) verwendet werden.

► Weich-PVC wird durch Verkneten von PVC-Pulver mit Weichmachern hergestellt.

Hart-PVC und Weich-PVC werden auch als glasklares Material hergestellt, das mit verschiedenen Farbtönen in den Handel kommt.

Ein besonderes Erzeugnis der PVC-Industrie ist das **Zell-PVC**. Es gibt organische Verbindungen, die beim Erhitzen auf Temperaturen, die das PVC ohne Zersetzung verträgt, unter Entwicklung von Stickstoff zerfallen. Wird nun PVC mit solchen Stoffen gemischt und erhitzt, so entsteht ein Material, das unzählige kleine Hohlräume aufweist. Infolge dieser Zellstruktur hat Zell-PVC eine sehr niedrige Dichte (kleiner als die von Kork). Hart-Zell-PVC wird aus diesem Grunde, aber auch wegen seiner wasserabstoßenden Eigenschaften und seiner schweren Entflammbarkeit vorzugsweise als Isoliermaterial eingesetzt.

Weich-Zell-PVC ist ein weiches, elastisches Plattenmaterial. In Abbildung 105 sind wichtige Verwendungszwecke von Polyvinylchlorid angegeben.

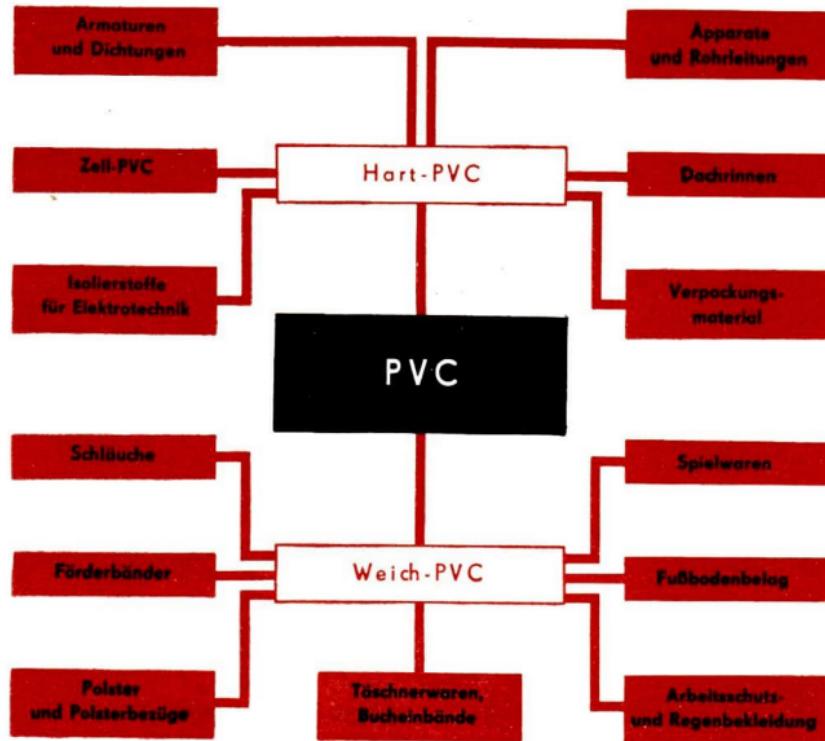


Abb. 105 Verwendung von PVC

PVC wird in unserer Republik im VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, und

im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld hergestellt und in sehr vielen Betrieben verarbeitet. PVC hat den Hauptanteil an der Plasterzeugung unserer Republik. Die Produktion von PVC stieg in den letzten

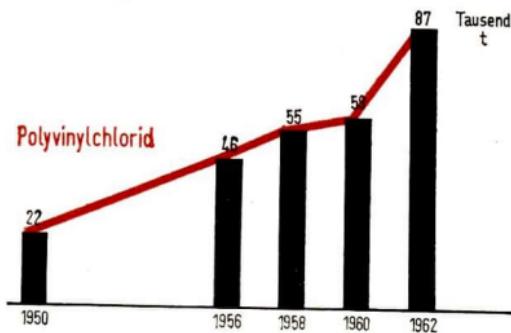


Abb. 106 PVC-Erzeugung
der Deutschen Demokratischen Republik

Jahren beträchtlich an (Abb. 106). Die Verarbeitungsbetriebe bringen PVC-Produkte unter verschiedenen Namen in den Handel. Einige Handelsbezeichnungen unserer volkseigenen Industrie für PVC sind in Tabelle 12 angeführt.

Tabelle 12 PVC-Handelsprodukte

| Produkt | Handelsbezeichnung und Herstellerwerk |
|----------------|---|
| Hart-PVC | Ekadur (VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld) Decelith H (VEB Eilenburger Celluloid-Werk) |
| Weich-PVC | Ekalit (VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld) Decelith W (VEB Eilenburger Celluloid-Werk) |
| Glasklares PVC | Ekalon (VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld) |
| Zell-PVC | Ekazell (VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld) |

2. Polyäthylen. Polyäthylen ist ein besonders hochwertiger Plast, der durch Polymerisation von Äthen (Äthylen) entsteht:



Diese Reaktion ist – ebenso wie die Polymerisation von Chloräthen – eine Kettenreaktion. Durch Aktivierung des Äthens entstehen sehr reaktionsfähige Radikale $-\text{CH}_3\cdot-\text{CH}_2\cdot$ (Startreaktion), die sich zu Makroradikalen vereinigen (Kettenwachstum); am Schluß erfolgt die Abbruchreaktion durch Ringschluß oder Platzwechsel eines Wasserstoffatoms.

- Stellen Sie für die einzelnen Etappen Reaktionsgleichungen auf!

Die Polymerisation kann so durchgeführt werden, daß man flüssige Produkte erhält, die als Schmieröle Verwendung finden. Führt man die Polymerisation des Äthens bei Drücken von 1000 bis 1500 at und bei Temperaturen von 180 bis 220°C durch, so erhält man das **Polyäthylen H** (Hochdruck-Polyäthylen). Dieses Produkt ist ein weißer, weicher Thermoplast. Polyäthylen H schmilzt bei 105 bis 115°C, hat eine niedrige Dichte, ist biegsam und mechanisch fest. Es ist beständig gegen Laugen, Säuren, Lösungsmittel und andere Chemikalien. Polyäthylen H ist ferner ein sehr guter elektrischer Isolator.

Äthen kann bei Verwendung bestimmter Katalysatoren auch bei niedrigen Drücken polymerisiert werden. Man erhält bei diesem Verfahren das **Polyäthylen N** (Niederdruck-Polyäthylen), das eine etwas größere Steifheit und Härte sowie einen etwas höheren Schmelzbereich (125 bis 135°C) aufweist.

Aus Polyäthylen H und N werden zum Beispiel Haushaltgeräte (Abb. 107), Rohre, Folien und Behälter für Verpackungszwecke, unzerbrechliche Flaschen (für Chemikalien, Lacke, Arzneimittel, Kosmetika und Lebensmittel) hergestellt. Der besondere Vorteil des Polyäthylen-Verpackungsmaterials liegt darin, daß es unzerbrechlich und



Abb. 107 Polyäthylen wird zu Haushaltgeräten verarbeitet
(VEB Chemische Werke Buna, Schkopau)

sehr leicht ist und sich auf Grund seiner hervorragenden Elastizität als Leergut auf kleinem Raum zusammendrücken läßt. Polyäthylen-Rohre lassen sich wie Kabel auf eine Trommel aufwickeln. Polyäthylen hat ferner als Isolierstoff für die Elektrotechnik große Bedeutung.

► Polyäthylen ist ein Thermoplast, der durch Polymerisation von Äthen (Äthylen) hergestellt wird.

Polyäthylen H und N werden gegenwärtig im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ (Handelsbezeichnung: Mirathen) und im VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, erzeugt. Mit der Entwicklung der Petrochemie in unserer Republik in den nächsten Jahren wird auch die Großproduktion von Polyäthylen aufgenommen, so daß dann dieser Werkstoff in beträchtlichen Mengen eingesetzt werden kann.

3. Polystyrol. Ein weiteres wichtiges Polymerisat ist das Polystyrol, das durch Polymerisation von Styrol hergestellt wird:



- Stellen Sie für diese Polymerisation die Teilgleichungen (Startreaktion, Kettenwachstum, Abbruchreaktion) auf!
- Erläutern Sie die Herstellung von Styrol, ausgehend vom Benzol! Stellen Sie Polystyrol nach Versuch S 51 her!

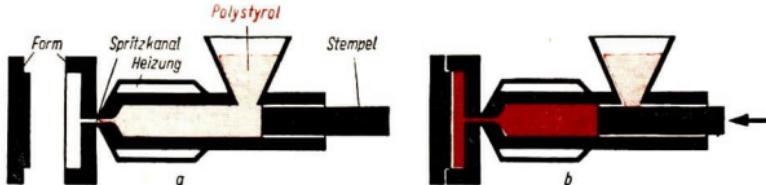


Abb. 108 Spritzguß

Polystyrol ist eine glasklare, farblose bis hellfarbige Masse. Es ist geruchlos, geschmackfrei, besitzt gute mechanische Festigkeit und ist ein guter elektrischer Isolator. Polystyrol gehört zu den Thermoplasten. Es erwärmt bei etwa 90 °C und kann durch Spritzguß verformt werden (Abb. 108). Man erzeugt aus Polystyrol Formteile für die Industrie (Platten, Stäbe, Rohre, Teile für die Elektroindustrie, den Kraftfahrzeugbau, die Möbelindustrie usw.) und zahlreiche Artikel des Massenbedarfes, vor allem Spielwaren und Haushaltgeräte. Polystyrol wird bei uns im VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, hergestellt.

► Polystyrol ist ein Thermoplast, der durch Polymerisation von Styrol entsteht.

Herstellung von Plasten durch Polykondensation

1. Phenoplaste. Die Phenoplaste werden durch Polykondensation von Phenol oder seinen Derivaten und Methanol hergestellt.

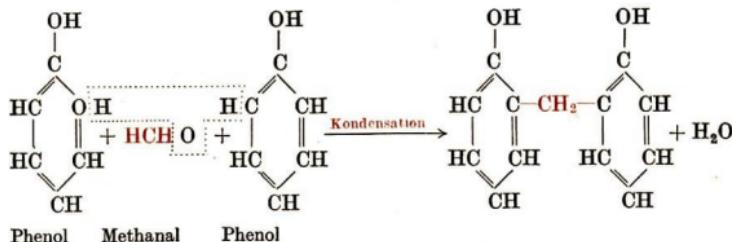
► Bei der Polykondensation entstehen aus einfach gebauten Molekülen Makromoleküle, wobei jedoch gleichzeitig noch andere Stoffe als Nebenprodukte entstehen.

Bei der Phenoplastbildung bildet sich als Nebenprodukt Wasser, so daß man für diese Reaktion folgende allgemeine Gleichung aufstellen kann:



Da die Polykondensation eine **Gleichgewichtsreaktion** ist, kommt es bei Einstellung des Gleichgewichtes zum Abbruch der Reaktion.

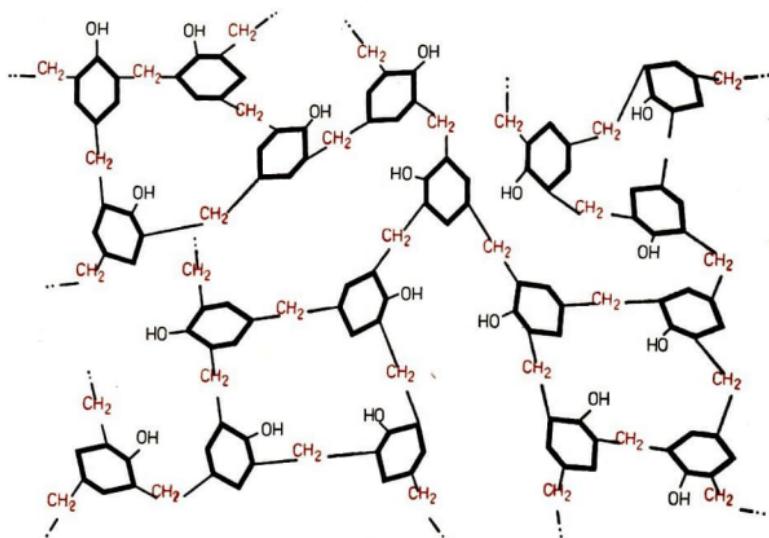
Bei der Herstellung von Phenoplast aus Phenol und Methanol entsteht zunächst ein Zwischenprodukt:



Das Zwischenprodukt reagiert mit weiterem Methanol und Phenol. Vereinfacht läßt sich dieser Vorgang durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulichen:



In entsprechender Weise läuft dann die Kondensation weiter. Dabei treten nicht nur lineare, sondern auch Verknüpfungen in allen drei Raumausdehnungen auf:



Die Phenolmoleküle sind also jeweils durch $-\text{CH}_2-$ -Brücken miteinander verknüpft. An die Stelle des Phenols können auch Phenolhomologe treten.

122



Wir geben in ein Reagenzglas etwa 2 cm hoch Phenol (keinesfalls mehr), fügen soviel 30- bis 40%ige Methanallösung hinzu, daß das Phenol eben von der Flüssigkeit bedeckt ist und erwärmen vorsichtig, bis sich die Festsubstanz gelöst hat. Nun stellen wir das Glas mit der noch warmen Lösung in ein Reagenzglasgestell ab und fügen 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu.

Was beobachten Sie?

Vorsicht! Die Reaktion verläuft oft sehr heftig. Um ein Herausspritzen des Reaktionsgemisches zu vermeiden, stülpen wir ein kleines Becherglas über die Mündung des Reagenzglases.

Beim Vermischen von Phenol und Methanallösung verläuft die Polykondensation sehr langsam. Setzt man jedoch einen wirksamen Katalysator zu, zum Beispiel Wasserstoffionen in Form von Salzsäure, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht. Das ursprünglich dünnflüssige, klare Reaktionsgemisch trübt sich und wandelt sich manchmal fast schlagartig in ein dickflüssiges bis festes Produkt um. Je nach dem Mischungsverhältnis Phenol-Methanal bilden sich verschiedene Phenoplaste.



Phenoplaste sind Duroplaste, die durch Polykondensation von Phenolen oder Phenolhomologen und Methanal erzeugt werden.

● Führen Sie die Bildung eines Phenoplastes nach Versuch S 48 durch.

Bei der technischen Herstellung von Phenoplasten wählt man solche Reaktionsbedingungen, daß die Polykondensation nicht bis zum fertigen Duroplast verläuft, sondern sich harzartige Produkte bilden, die löslich und schmelzbar oder nur thermoplastisch sind. Man bezeichnet sie als **Phenolharze**.

Wir stellen ein Zwischenprodukt einer Polykondensation in einem Versuch her:

123

⚠ Wir versetzen in einem Reagenzglas eine etwa 4 cm hohe Schicht von Phenol mit so viel 30- bis 40%iger Methanolösung, daß das Phenol eben bedeckt ist, und fügen einige Tropfen 50%ige Natronlauge zu. Dann lassen wir das Gemisch über einer kleinen Flamme so lange sieden, bis die Lösung zähflüssig wird. Wir unterbrechen das Erhitzen, wenn Blasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit einige Zeit stehen bleiben. Anschließend kühlen wir das Reaktionsprodukt ab.

Was beobachten Sie?

Je nach dem Mischungsverhältnis von Methanol und Phenol und der Dauer des Erhitzens erhalten wir Produkte, die beim Abkühlen flüssig bleiben oder fest werden. Für die Darstellung von Phenoplasten können an Stelle von Methanol auch Stoffe verwendet werden, die beim Erhitzen Methanol abspalten, zum Beispiel Paraformaldehyd.

● Was ist Paraformaldehyd und unter welchen Bedingungen entsteht er?

Führen Sie die Bildung eines Phenoplast-Zwischenproduktes mit Hilfe von Paraformaldehyd nach Versuch S 49 durch!

Die Phenoplast-Zwischenprodukte können durch Zugabe von Katalysatoren (zum Beispiel Wasserstoff-Ionen) beziehungsweise durch Erhitzen ausgehärtet, das heißt in den festen Phenoplast umgewandelt werden.

124

⚠ Wir erwärmen das Reagenzglas mit dem Phenoplast-Zwischenprodukt vom Versuch 123 (oder Versuch S 49) und fügen dann einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu (Vorsicht!). Welche Veränderungen im Reagenzglas können Sie beobachten?

Zur Herstellung von Formteilen werden die Phenoplast-Zwischenprodukte (Phe-



Abb. 109 Preßmassen werden in Preßautomaten durch Druck und Temperatur zu Preßstoffteilen gehärtet (VEB Plastik-Werk Berlin)

nolharze) geformt und durch Wärme gehärtet. Dabei werden sie durch Weiterführung der Polykondensation in nicht quellfähige, unlösliche und unschmelzbare Stoffe umgewandelt. Die Phenoplaste werden für die verschiedensten Zwecke verwendet.

Als **Gießharze** oder **Edelkunstharze** bezeichnet man Phenolharze, die in Formen gegossen und dann durch Erwärmung gehärtet werden. Auf diese Weise lassen sich Platten, Stangen, Rohre und andere Profilteile herstellen, die durch Sägen, Drehen, Bohren, Schleifen usw. bearbeitet werden können. Edelkunstharze besitzen hohe Festigkeit. Sie dienen vor allem zur Herstellung von Gebrauchs- und Schmuckartikeln. Phenolharze dienen ferner als Leime zur Herstellung von Sperrholzern sowie als kittartiges Bindemittel in der Pinsel- und Bürstenindustrie und in der Elektroindustrie zum Verbinden von Glasteilen und Sockeln der Glühlampen, Leuchtstoffröhren und Rundfunkröhren.

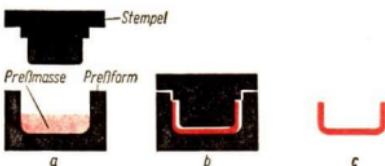
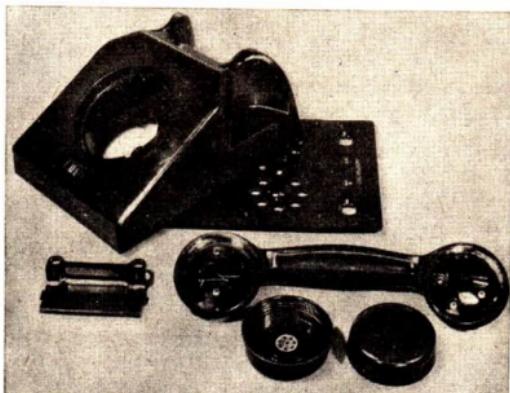


Abb. 110 Preßstoffherstellung



Eines der wichtigsten Anwendungsbereiche der Phenoplaste ist die Herstellung von **Preßmassen**. Sie entstehen durch Mischen von Phenolharzen mit Füllstoffen (Holzmehl, Zellstoff, Textilschnitzel), Farbstoffen und anderen Zusätzen. Die pulverförmigen Preßmassen werden in Formen gefüllt und bei etwa 160°C und unter 200 bis 800at Druck zu den gewünschten Formteilen gepreßt (Abb. 109 und 110). Das ausgehärtete Material wird als **Preßstoff** bezeichnet. Phenoplast-Preßstoffteile besitzen eine Reihe ausgezeichneter Eigenschaften.

Sie sind gute Isolatoren für Elektrizität und Wärme, sie sind feuchtigkeitsbeständig, sie erreichen die Härte mancher Metalle (zum Beispiel des Kupfers) und haben trotz-



Abb. 111 Fernsprechapparateile aus Phenoplast-Preßstoff
 Abb. 112 Die Karosserie des Personenkraftwagens „Trabant“ besteht aus Phenoplast-Preßstoffteilen

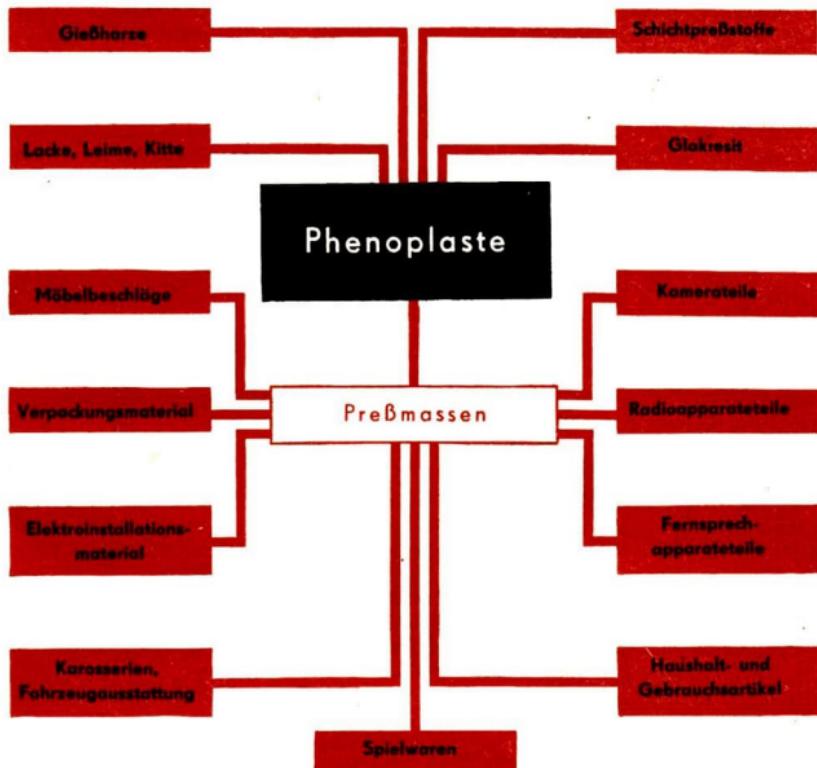


Abb. 113 Verwendung von Phenoplasten

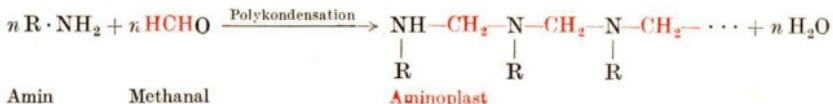
dem nur eine geringe Dichte (etwa $1,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Sie sind ferner wärmebeständig und verkohlen ohne vorheriges Schmelzen erst bei Temperaturen von über 300°C . Phenoplast-Preßstoffe sind beständig gegen vielerlei Chemikalien, jedoch nicht geruchlos und nicht geschmackfrei. Aus Phenoplast-Preßmassen, die in unserer Republik vor allem unter der Bezeichnung **Plastadur-Preßmassen** in den Handel kommen, werden zahlreiche Halb- und Fertigfabrikate hergestellt.

Ein weiterer Phenoplastwerkstoff ist das **Glastkresit**. Zu seiner Herstellung werden Glasfasergewebe mit einem Phenoplast-Gips-Gemenge getränkt und in der Wärme unter Druck ausgehärtet. Glastkresit hat eine geringe Dichte, istwitterungsbeständig, schwer brennbar und hält hohen mechanischen Beanspruchungen stand.

Die Abbildungen 111 bis 113 veranschaulichen die vielseitige Verwendung der Phenoplaste.

Phenoplaste werden in der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Plasta Kunsthärz- und Preßmassefabrik Erkner, im VEB Plasta Kunsthärz- und Preßmassefabrik Espenhain und im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ hergestellt.

2. Aminoplaste. Eine andere, ebenfalls wichtige Gruppe von Polykondensationsprodukten sind die Aminoplaste. Sie sind Duroplaste und werden aus verschiedenen Aminen und Methanol hergestellt. Amine sind Verbindungen mit der funktionellen Gruppe $-\text{NH}_2$, der Aminogruppe. Diese Gruppe reagiert mit Methanol unter Wasserabspaltung:



In den angegebenen Formeln stellt R verschiedene Molekülreste dar. In der chemischen Industrie geht man bei der Herstellung von Aminoplasten entweder vom Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ oder von komplizierter aufgebauten Verbindungen, die ebenfalls Aminogruppen enthalten (z. B. dem Melamin), aus.

- Stellen Sie einen Aminoplast nach Versuch S 50 her!

Die Aminoplaste sind farblose, weiße oder hellfarbige Massen. Sie sind geruchlos und geschmackfrei, wetter- und wasserbeständig. Aminoplaste sind unschmelzbar und unlöslich. Sie besitzen eine geringe Dichte (etwa $1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), gute mechanische Festigkeit und sind ausgezeichnete Isolatoren gegen Elektrizität und Wärme.

Aminoplaste werden im VEB Stickstoffwerk Piesteritz hergestellt und kommen als **Meladur-Preßmassen** (Ausgangsstoff: Melamin), **Didi-Preßmassen** (Ausgangsstoff: Dizyandiamid) und als Isolierschaumstoff **Piatherm** (Ausgangsstoff: Harnstoff) in den Handel.



Aus Meladur und Didi-Preßmasse stellt man zum Beispiel Beschläge, Material für die sanitäre und Elektro-Installation, Haushaltgeräte, Spielwaren und Verpackungsbehältnisse her.

Der Isolierschaumstoff Piatherm wird beim Bau von Kühlfahrzeugen und Kühl- anlagen verwendet (Abb. 114). Er dient ferner als Wärmeschutz und als schall- dämpfende Masse für Bauten.

Aminoplaste sind Duroplaste, die durch Polykondensation von Aminen mit Methanal entstehen.

Abb. 114 Kühlwagen werden mit Piathermplatten ausgekleidet, die zum Schutz gegen Feuchtigkeit mit Perfol eingeschlagen sind

Abb. 115
Schichtpreßstoffe
werden in Etagenpressen
hergestellt

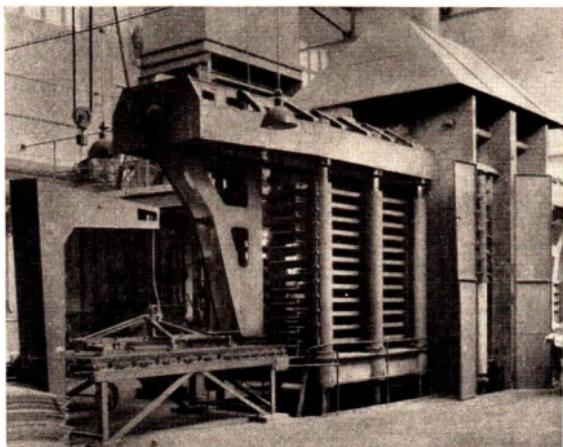
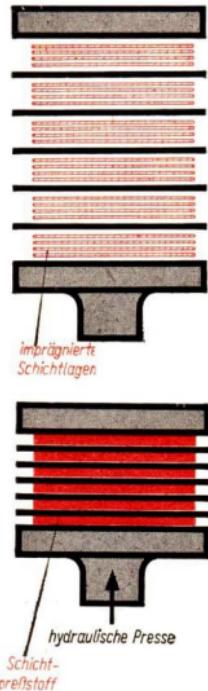


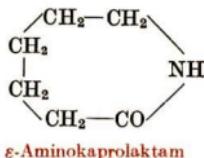
Abb. 116 Herstellung
von Schichtpreßstoffen



3. Schichtpreßstoffe. Besondere Bedeutung haben die auf Basis von Duroplasten erzeugten Schichtpreßstoffe. Zu ihrer Herstellung tränkt man Papier oder Textilgewebe mit Lösungen von Phenolharzen oder Melaminharzen und trocknet die so vorbehandelten Materialien. Anschließend werden die imprägnierten Stoffe in mehreren Lagen aufeinandergeschichtet und unter Erwärmung stark gepreßt (Abb. 115 und 116). Dabei werden sämtliche Schichten zu einem Stück verbunden und gleichzeitig gehärtet. Auf diese Weise erzeugt man aus Baumwoll- oder Viskosefasergeweben **Hartgewebe** und aus Papierbahnen **Hartpapier**. Schichtpreßstoffe sind besonders widerstandsfähige Werkstoffe. Sie dienen zur Herstellung von Maschinenteilen, als Isolierstoff für die Elektro- und Fernmeldetechnik, in Form von Platten für Möbel, Verkehrsmittel und Wandbekleidungen und zu anderen Zwecken. In unserer Republik werden Schichtpreßstoffe im VEB Plasta Köppelsdorf, im VEB Schichtpreßstoffwerk Micheln, im VEB Preßstoffwerk „Dr. Erani“ Spremberg und anderen Werken hergestellt. Die von unserer volkseigenen Plastindustrie hergestellten Hartgewebe kommen unter der Bezeichnung **Plastatex**, die Hartpapiere als **Plastacart** und **Sprelacart** in den Handel.

4. Polyamide. Die Polyamide sind Polykondensationsprodukte. Das vom VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ unter der Bezeichnung **Miramid** in den Handel gebrachte Poly-

amid und die **Igamid-Schnitzel** des VEB Filmfabrik Wolfen werden aus einer ringförmigen Verbindung, dem ϵ -Aminokaprolaktam, erzeugt.



Die Herstellung dieses Stoffes wird im Abschnitt „Vollsynthetische Chemiefasern“, Seite 234 bis 237 näher erläutert.

Das **Polyamid AH Schkopau** aus dem VEB Chemische Werke Buna wird aus **Hexandisäure** (Adipinsäure) $\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$ und **1,6-Diaminohexan** (Hexamethylen diamin) $\text{H}_2\text{N}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{NH}_2$ durch Polykondensation unter Wasserabspaltung hergestellt. Die Struktur dieses Stoffes kann vereinfacht durch die folgende Formel dargestellt werden:

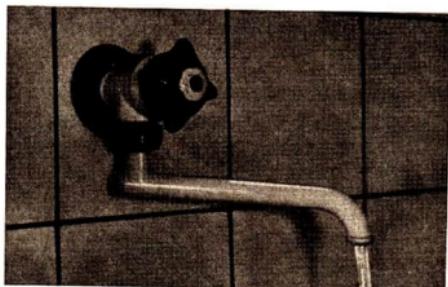
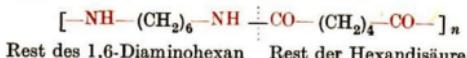


Abb. 117 Wasserleitungsschwenkhahn
aus Polyamid

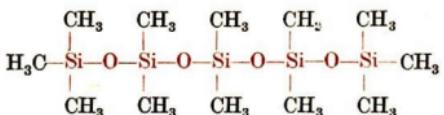
Die Polyamide sind Thermoplaste. Durch Erhitzen werden sie weich oder flüssig und können dann leicht zu Formteilen, Folien oder Fäden verarbeitet werden. Polyamide sind farblos, sehr fest, geruchlos, geschmackfrei und gute elektrische Isolatoren. Sie sind dauerwärmebeständig bis 100°C . Formteile aus Polyamiden werden vielfach durch Spritzguß hergestellt.

Polyamide werden zu Formteilen für die Industrie und zu Gegenständen des Massenbedarfes verarbeitet: zum Beispiel zu Installationsmaterial (Abb. 117), Haushaltgeräten,

Kämmen, Borsten, Spielwaren, Verschlußstopfen für Flaschen, Sieben, Maschendraht, Wursthüllen, Maschinenteilen, Angelschnüren, Seilen usw. Aber auch Folien für Verpackungszwecke (Perfol) und Textilfasern (Dederon) werden aus Polyamiden hergestellt.

► **Polyamide sind Thermoplaste, die durch Polykondensation von Aminen entstehen.**

5. Silikonharze. Die Silikone (siliziumorganische Verbindungen) haben sowohl zu den Polykieselsäuren als auch zu den Alkanen strukturelle Beziehungen. Ihr Aufbauprinzip soll an einem Beispiel erläutert werden. In einem anorganischen Grundgerüst (rot) wechseln Silizium und Sauerstoff ab; die übrigen Wertigkeiten des Siliziums sind durch (organische) Kohlenwasserstoffreste (schwarz) abgesättigt:



Die Herstellung der Silikone ist nach verschiedenen Verfahren möglich. Zum Beispiel kann man von Kohlenstoff, Siliziumdioxid, Alkanolen und Chlorwasserstoff ausgehen und über Zwischenprodukte zu Silikonen gelangen.

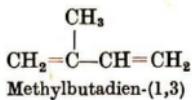
Je nach ihrer Struktur liegen diese neuartigen Stoffe als Silikonöle, Silikonfette, Silikonkautschuk, Silikonlacke oder Silikonharze vor. Die Silikonharze und -lacke sind ausgezeichnete elektrische Isolatoren und weisen gute Wärmebeständigkeit bis 260 °C auf. Sie sind daher besonders zur Isolation in der Elektroindustrie geeignet. Man verwendet meist silikonharzgetränkte Glasfasergewebe.

Silikonharze und -lacke sind stark wasserabweisend und werden daher zum Imprägnieren von Textilien, Papier, Mauerwerk, Dachziegeln und so weiter verwendet. Anstriche auf Silikonbasis sind für hitzebeanspruchte Gegenstände besonders geeignet, da sie Dauerbeanspruchungen bis 260 °C aushalten, kurzfristig sogar Temperaturen bis 500 °C. Silikone werden ferner als Schmiermittel, als Flugzeuglack, als Zusatzstoffe zu verschiedenen Plasten und zu anderen Zwecken verwendet. Silikone werden in unserer Republik im VEB Chemiewerk Nünchritz hergestellt.

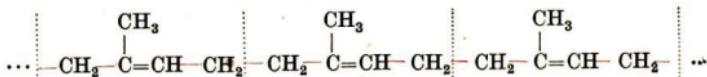
► Silikone sind Verbindungen, die eine Mittelstellung zwischen organischen und anorganischen Stoffen einnehmen.

Kautschuk

1. Naturkautschuk. Der in der Natur vorkommende Kautschuk¹ ist ein hochmolekularer ungesättigter Kohlenwasserstoff, der als Polymerat des **Methylbutadien-(1,3)**, das auch **Isopren** genannt wird, aufgefaßt werden kann.



In den Kautschukmolekülen sind die vom Methylbutadien-(1,3) abgeleiteten Gruppen kettenförmig miteinander verknüpft:



Der Naturkautschuk wird aus dem **Latex** (Milchsaft) des Kautschukbaumes durch Koagulation erhalten. Der Latex wurde ursprünglich ausschließlich durch Anzapfen der wild wachsenden Kautschukbäume des Amazonasgebietes (Brasilien) gewonnen. Brasilien besaß damit das Kautschukmonopol und versuchte, es durch ein Ausfuhr-

¹ Der Name ist von dem indianischen Wort cahutschu (= rinnendes, tränendes Holz) abgeleitet.

verbot für Kautschuksamen zu sichern. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts gelang es jedoch einem Engländer, Samen aus Brasilien zu beschaffen. Seit dieser Zeit wurden in anderen tropischen Regengebieten ausgedehnte Kautschukplantagen angelegt, deren Produktion ständig stieg und die von Wildkautschuk bald wesentlich übertraf. Heute werden etwa 99% der Weltproduktion an Naturkautschuk auf Plantagen gewonnen.

Kautschuk ist elastisch, wird in der Wärme plastisch, in der Kälte jedoch hart und spröde. Bei höherer Temperatur bildet er eine weiche klebrige Masse, die schließlich unter Zersetzung schmilzt. Außerdem verliert der reine Kautschuk durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft seine Elastizität. Diese Eigenschaften schränken die direkte Verwendung des Kautschuks stark ein. Die Hauptmenge wird durch **Vulkanisation** zu **Gummi** verarbeitet.

► **Naturkautschuk ist ein Polymerisat des Methylbutadien-(1,3) (Isopren).**

2. Synthetischer Kautschuk. Die Gewinnung des Naturkautschuks ist auf bestimmte tropische Gebiete beschränkt. Deshalb wurden in verschiedenen Ländern bereits seit Ende des vorigen Jahrhunderts Versuche unternommen, Kautschuk synthetisch herzustellen.

In Deutschland entwickelte der Chemiker **FRITZ HOFMANN** in den Jahren 1906 bis 1909 ein Verfahren zur Herstellung von „**Methylkautschuk**“, das vom Methylbutadien-(1,3) beziehungsweise Dimethylbutadien ausging. Das Endprodukt hatte jedoch noch Mängel. Die Forschungen **FRITZ HOFMANNS** wurden dann erst seit dem Jahre 1926 von **E. KONRAD** fortgesetzt, der mit Butadien-(1,3) arbeitete. In der Sowjetunion wurde 1926 ein Preisausschreiben für ein technisch brauchbares Verfahren zur Herstellung von Butadien veröffentlicht. Den ersten Preis erhielt der sowjetische Chemiker **SERGEJ WASSILJEWITSCH LEBEDEW**, dem es gelungen war, in einer einzigen Reaktion Äthanol in Butadien umzuwandeln.

Das erste Werk für Synthesekautschuk wurde in der Sowjetunion 1931, in Deutschland 1937 in Betrieb genommen. In unserer Republik wird synthetischer Kautschuk im VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, hergestellt (Abb. 118) und kommt unter der Bezeichnung **Buna** in den Handel.

Die Bunasyntese geht von den Rohstoffen Kohle und Kalk aus. Aus Kohle wird Koks und aus Kalkstein Branntkalk erzeugt. Koks und Branntkalk werden im Elektroofen zu Kalziumkarbid umgesetzt, das mit Wasser Äthin liefert.

- Erläutern Sie die Kokserzeugung durch Hochtemperaturrentgasung von Kohle!
- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung im Karbidofen auf!
- Erläutern Sie die Äthererzeugung aus Kalziumpkarbid!
- Stellen Sie für diesen Vorgang die Reaktionsgleichung auf!

Aus Äthin wird das für die Kautschuksynthese erforderliche Butadien hergestellt. Das Verfahren verläuft über vier Stufen. Zunächst wird aus Äthin durch katalytische Wasseranlagerung Äthalan erzeugt (Reaktion 1). In der zweiten Stufe wird Äthalan dem Einfluß schwächerer Basen ausgesetzt, wobei sich jeweils 2 Moleküle Äthalan zu einem Molekül **3-Hydroxy-butanal-(1)** $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ (Aldol) zusammenschließen (Reaktion 2). Dieser Stoff wird in der dritten Stufe zu **Butandiol-(1,3)** hydriert (Reaktion 3). Aus Butandiol-(1,3) erhält man schließlich durch Wasser-

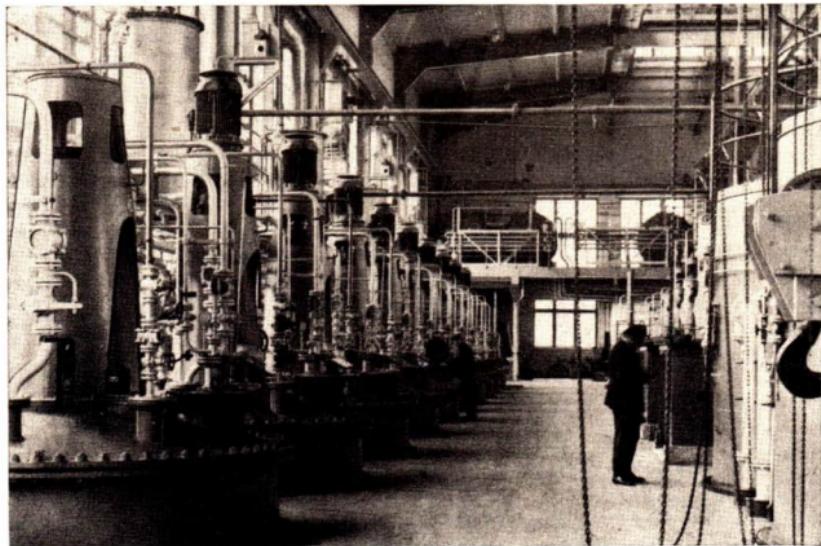
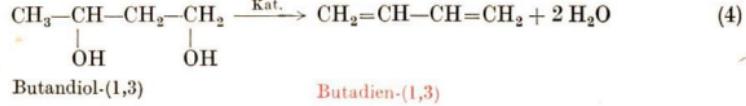
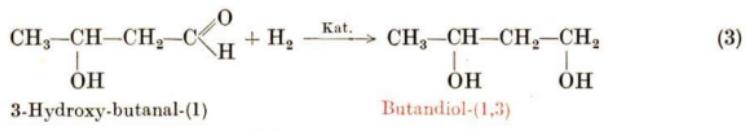
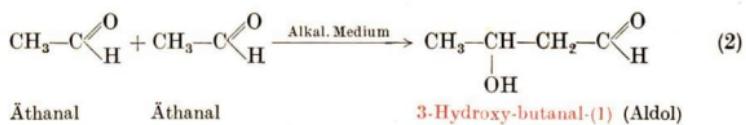
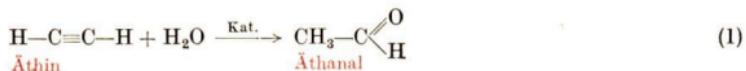


Abb. 118 In Polymerisationskesseln wird Butadien zu Buna polymerisiert (VEB Chemische Werke Buna, Schkopau)

abspaltung **Butadien-(1,3)** (Reaktion 4). Nachfolgend sind die Reaktionsgleichungen für diese vier Stufen im Zusammenhang dargestellt:

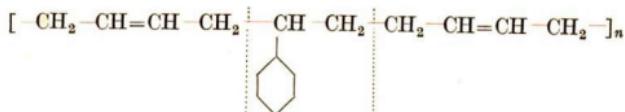


Butadien-(1,3) wurde anfangs mit Hilfe von Natrium zu synthetischem Kautschuk polymerisiert:



Aus den Anfangsbuchstaben von Butadien und Natrium entstand der Name **Buna**. Die Produkte dieses Verfahrens werden als „Zahlen-Buna“ bezeichnet (zum Beispiel Buna 85).

Bei den neueren Bunasythesen werden außer Butadien auch noch andere ungesättigte Verbindungen verwendet. Die Mischpolymerisationen von Butadien mit diesen Verbindungen werden nach anderen Verfahren und mit anderen Katalysatoren durchgeführt. Die hierbei entstehenden Bunasorten bezeichnet man als „**Buchstaben-Buna**“. Der synthetische Kautschuk Buna S enthält zum Beispiel auf zwei Moleküle Butadien ein Molekül Styrol:



Buna wird nur sehr wenig unmittelbar verwendet, da dieser Werkstoff, ähnlich wie der Naturkautschuk, verhältnismäßig schnell hart und spröde wird.

Die Hauptmenge wird durch Vulkanisation zu **Gummi** weiterverarbeitet. Meist wird die Vulkanisation so durchgeführt, daß man den Kautschuk (Buna) mit Schwefel,

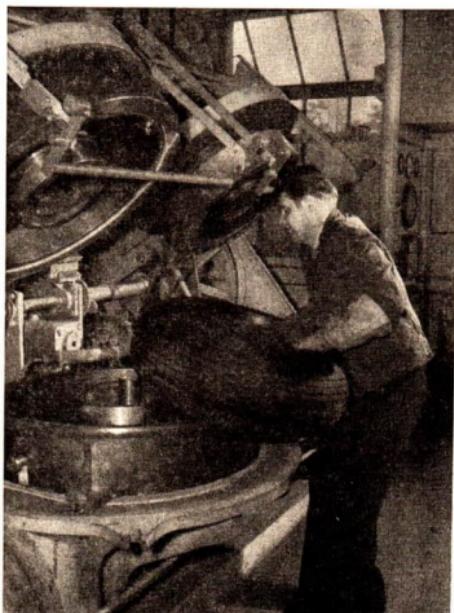


Abb. 119 Reifen für Flugzeuge und Fahrzeuge
stellt man in Vulkanisierkesseln her
(VEB Reifenwerk Fürstenwalde)



Abb. 120 Verwendung von Gummi

reißfestigkeiten als solche aus Naturkautschuk. Im Vergleich zu letzterem ist Buna S außerdem beständiger gegen Öl, Benzin oder Hitze und neigt weniger zu ErmüdungsrisSEN.



Die Produktion von Synthesekautschuk in unserer Republik konnte in den vergangenen Jahren beträchtlich gesteigert werden und betrug 1962 rund 90000 Tonnen (Abb. 121).

► Der synthetische Kautschuk Buna wird aus Butadien und anderen Verbindungen durch Polymerisation hergestellt. Aus Buna oder Naturkautschuk erhält man durch Vulkanisation Gummi.

Vergleichende Betrachtung der Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen

Polymerisationen und Polykondensationen haben einige gemeinsame Seiten, zeigen aber in mehreren Punkten grundsätzliche Unterschiede.

1. Sowohl Polymerisationen als auch Polykondensationen führen unter bestimmten Bedingungen zu hochmolekularen Endprodukten (Plasten).
2. Durch Polymerisationen entstehen Hochmolekulare aus der Gruppe der Thermoplaste. Die Polykondensationen ergeben in den meisten Fällen Duroplaste, können aber auch zu Thermoplasten (zum Beispiel zu Polyamiden) führen.

3. Polymerisationen verlaufen ohne Bildung von Nebenprodukten, während bei Polykondensationen immer niedrigmolekulare Nebenprodukte (zum Beispiel Wasser) auftreten.
4. Polymerisationen verlaufen auch in wäßrigen Lösungen fast quantitativ. Dagegen muß bei den Polykondensationen, da es sich hier um Gleichgewichtsreaktionen handelt, das Wasser weitgehend aus den Reaktionsgemischen entfernt werden. Dieser Umstand ist für die industrielle Herstellung von hochmolekularen Kondensationsprodukten ungünstig, da das Wasser aus den zähen Massen, die als Zwischenprodukte auftreten, schwierig zu entfernen ist.
5. Das Ende einer Polymerisation wird durch die Kettenabbruchreaktion herbeigeführt. Die Polykondensation kommt als Gleichgewichtsreaktion durch die Einstellung des Gleichgewichts zum Stillstand.

Vollsynthetische Chemiefasern

Eine besondere Gruppe von Stoffen ist dadurch gekennzeichnet, daß sich ihre Vertreter aus parallel gelagerten, langgestreckten, fadenförmigen Makromolekülen aufbauen. Diese hochmolekularen Stoffe bezeichnet man als **Chemiefasern**. Sie werden als Chemiefäden und als Chemiespinnfasern hergestellt.

Chemiefäden sind endlose Fäden, die zur Herstellung seidenartiger Textilwaren dienen. Bestimmte Erzeugnisse dieser Gruppe werden auch als Kunstseiden bezeichnet.

Chemiespinnfasern sind auf bestimmte Längen geschnittene Fasern, die zu baumwoll- und wollähnlichen Textilerzeugnissen verarbeitet werden.

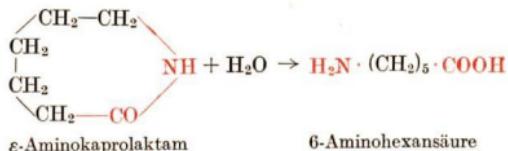
Die Chemiefasern kann man in „**halbsynthetische**“ und „**vollsynthetische**“ Fasern einteilen. Halbsynthetische Chemiefasern werden aus natürlichen Ausgangsstoffen, wie Zellulose und Eiweiß erzeugt. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind Zellulosefasern, über die im Kapitel „Kohlenhydrate“ Seite 268 bis 274 berichtet wird. Vollsynthetische Chemiefasern werden dagegen aus synthetisch hergestellten Verbindungen erzeugt. Im Laboratorium wurden bereits etwa 1000 vollsynthetische Fasern entwickelt, jedoch werden bisher nur wenige von ihnen großtechnisch hergestellt. Im folgenden sollen die in unserer Republik erzeugten vollsynthetischen Chemiefasern behandelt werden.

1. Polyamidfasern. Bereits im Jahre 1938 hatte der deutsche Chemiker PAUL SCHLACK nachgewiesen, daß aus **ϵ -Aminokaprolaktam**, kurz **Kaprolaktam** genannt, eine Polyamidfaser hergestellt werden kann. Die neue Faser erhielt den Namen **Perlon**. Die Entwicklungsarbeiten wurden aber durch den zweiten Weltkrieg unterbrochen und konnten erst nach 1945 wieder aufgenommen werden. 1950 nahm die erste großtechnische Anlage in unserer Republik die Produktion auf. An der Entwicklung des Herstellungsverfahrens für die neue Polyamidfaser, die bei uns heute unter dem Namen **Dederon** in den Handel kommt, hatte Nationalpreisträger HERMANN KLARE hervorragenden Anteil. Dederon ist die wichtigste in unserer Republik erzeugte Chemiefaser.

Der Ausgangsstoff **ϵ -Aminokaprolaktam** wird im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ über mehrere Zwischenverbindungen aus Phenol hergestellt und an die

Chemiefaserwerke liefert. Hier wird das Kaprolaktam durch eine besondere Form der Polykondensation in Polykaprolaktam umgewandelt.

Kaprolaktam wird geschmolzen und dann in Autoklaven unter 10 bis 20 at Druck mit einer bestimmten Menge Wasser bei 250 bis 260°C zur Reaktion gebracht. Das Wasser wandelt das Kaprolaktam unter Aufspaltung des Ringsystems in 6-Aminohexansäure (*ε*-Aminokapronsäure) um:



Diese Aminosäure reagiert sofort unter Wasserabspaltung mit weiteren Molekülen Aminosäure (ähnlich wie das bei der Bildung von Polypeptiden geschieht), wobei sich die einzelnen Teile kettenförmig zu Makromolekülen verknüpfen:



Die Formel des entstandenen Polyamids kann auch vereinfacht dargestellt werden:



Das heiße Polykaprolaktam wird in kaltem Wasser zu Bändern vergossen, die man zu kleinen Schnitzeln zerhackt. Die Schnitzel werden ausgewaschen, getrocknet und bei 280°C geschmolzen. Die entstandene Schmelze wird mit Hilfe von Pumpen durch die feinen Öffnungen von Spindeldüsen gedrückt. Sie erstarrt an der Luft zu Dederonfäden (Abb. 122). Man bezeichnet diese Art der Chemiefasererzeugung als **Trockenspinnverfahren**.

► Dederon entsteht durch Polykondensation von *ε*-Aminokaprolaktam und wird nach dem Trockenspinnverfahren verarbeitet.

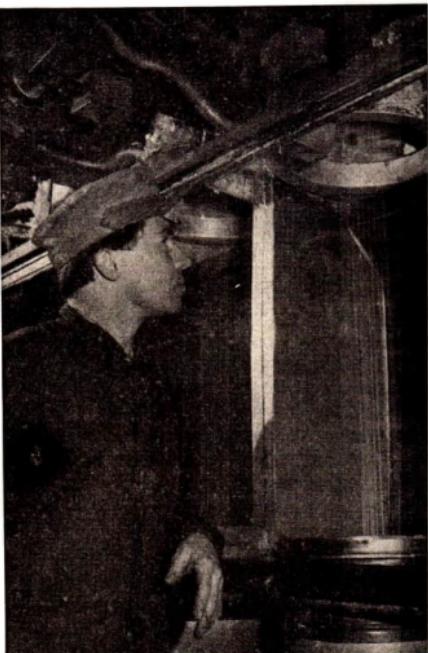


Abb. 122 Die Polykaprolaktamschmelze erstarrt an der Luft zu Dederonfäden

Wir stellen einige Dederonfäden in einem Versuch dar:

125



In ein großes Reagenzglas geben wir etwa 1 cm hoch Polykaprolaktam und erhitzen das Glas bei gleichzeitigem Drehen vorsichtig über kleiner Flamme. Die Substanz muß schmelzen, darf aber nicht braun werden (Zersetzung des Polyamids). Wenn die Masse im Reagenzglas geschmolzen ist, entnehmen wir mit einem Glasstab eine Probe, tupfen mit der Schmelze auf den oberen Teil des Reagenzglases und ziehen dann den Glasstab rasch weg. Dabei bildet sich ein Faden, den wir nun mit der Hand fassen und schnell weiter von der Schmelze abziehen. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt.

Welches Aussehen haben die erhaltenen Fäden?

Beim Spinnprozeß erhält man farblose, etwas glasartig aussehende Fäden. Diese Fäden werden bei Raumtemperatur auf das Drei- bis Fünffache der ursprünglichen Länge verstreckt (Abb. 123). Dadurch werden die Fäden dünner und erhalten ihre große Festigkeit und Elastizität.



Abb. 123 Die Dederonfäden verstreckt man durch Maschinen auf das Drei- bis Fünffache der ursprünglichen Länge



Dederonseide weist hervorragende Eigenschaften auf und übertrifft in bezug auf Scheuer- und Zerreißfestigkeit alle natürlichen Textilfasern.

Die Dederonfaser ist motten- und bakterienfest. Sie läßt sich gut färben, kräuseln und in Mischung mit anderen Textilfasern verspinnen, wodurch man Gespinste mit großen Festigkeiten erhält. Die Beständigkeit gegen Chemikalien ist gut.
Wir prüfen das Verhalten von Dederon gegen siedendes Wasser:

126



Wir werfen eine Probe Dederon in ein Becherglas mit siedendem Wasser und lassen das Fasermaterial einige Zeit darin. Dann nehmen wir die Probe heraus, spülen sie mit kaltem Wasser und prüfen, ob sie Veränderungen erlitten hat.
Was stellen Sie fest?

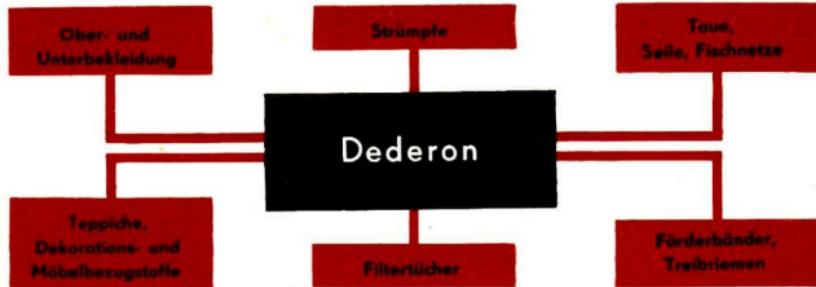


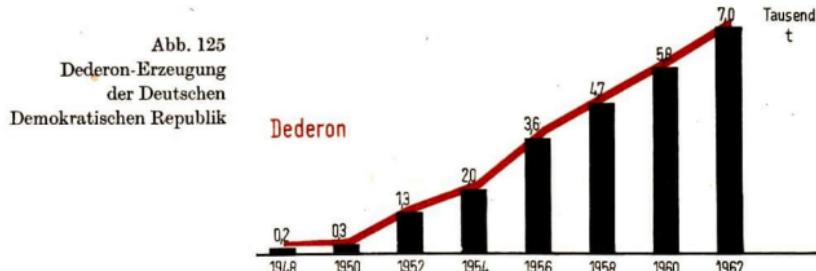
Abb. 124 Verwendung von Dederon

Dederon wird durch siedendes Wasser nicht verändert. Trotzdem soll das Waschen von dederonhaltigen Textilien nur in mäßig warmem Wasser und unter Verwendung von Neutralwaschmitteln erfolgen. Sauerstoffabspaltende Waschmittel greifen die Dederonfaser an und sind daher zu vermeiden. Dederon darf nur bis etwa 150°C erwärmt werden, da höhere Temperaturen zu nachteiligen Veränderungen, unter Umständen zu einer Zerstörung der Faser führen.

- Prüfen Sie die Schmelzbarkeit von Dederon nach Versuch S 34!
- Unterscheiden Sie Dederon von Baumwolle (Viskosefaser) und Schafwolle durch die Brennprobe nach Versuch S 56!

Dederon hat in der Textilindustrie besondere Bedeutung zur Herstellung von Strümpfen erlangt, weil sich hier die Scheuerfestigkeit und eine gewisse Elastizität sehr günstig auswirken. Diese hervorragenden Eigenschaften erlauben auch die Herstellung von sehr feinen Textilwaren. Ein hauchdünner Damenstrumpf aus Dederon besteht zum Beispiel aus 1,5 Millionen Maschen, hat eine Fadenlänge von 5,5 km und wiegt dabei nur 6 Gramm. Weitere Verwendungszwecke für Dederon sind in Abbildung 124 angegeben.

Dederon wird in unserer Republik im VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“ Premnitz, im VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck“ und im VEB Filmfabrik Wolfen hergestellt. Die Produktion von Dederon ist in den letzten Jahren beträchtlich erhöht worden (Abb. 125).



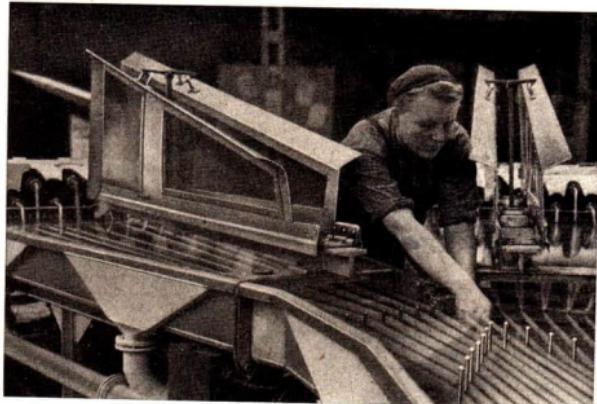
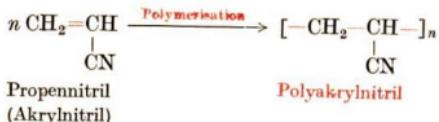


Abb. 126

Die Polyakrylnitrillösung
erstarrt in einem Fällbad
zu Wolprylafäden
(VEB Filmfabrik Wolfen)

2. Polyakrylnitrilfasern. Polyakrylnitrilfasern haben in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erlangt. Sie werden in unserer Republik im VEB Filmfabrik Wolfen und im VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“ Premnitz hergestellt und kommen unter der Bezeichnung **Wolpyrla** (früher Wolcylon und Prelana) in den Handel. Zur Herstellung von Wolpyrla wird Äthin mit der stickstoffhaltigen Verbindung Zyanwasserstoff HCN zu **Propennitril** (Akrylnitril) umgewandelt, das bei der Polymerisation einen weißen, festen Stoff, das **Polyakrylnitril**, bildet:



Polyakrylnitril wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und die erhaltene Lösung dann durch Spinndüsen in ein 80°C heißes Fällbad gepresst. Diese Art der Chemiefaserherstellung wird als **Nafspinnverfahren** bezeichnet. Polyakrylnitril wird in Form von Fäden ausgeschieden (Abb. 126), die in heißen Bädern sehr stark verstrekt, dann geschnitten, gewaschen und getrocknet werden.
Wir stellen Polvakrylnitril in einem Versuch her.

► Vorsicht beim Arbeiten mit Propennitrit! Dieser Stoff ist sehr giftig!

127

 Wir füllen in ein Reagenzglas etwa 0,5 cm hoch Propennitril, setzen etwa 7 ml Wasser und einen Tropfen 10%ige Schwefelsäure zu und mischen durch Schütteln. Anschließend fügen wir je einen Kristall Kaliumdisulfit $K_2S_2O_5$ und Kaliumperoxidisulfat $K_2S_2O_8$ zu, schütteln wieder und erwärmen leicht.

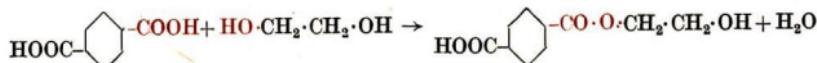
Was beobachten Sie?

► Wolpolyt entsteht durch Polymerisation von Propenitril (Akrylnitril) und wird nach dem Naßspinnverfahren verarbeitet.

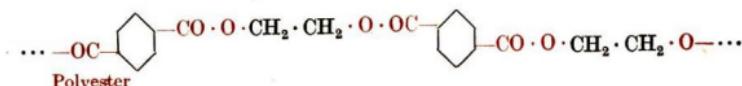
Wolpryla ist eine wollähnliche Chemiefaser. Sie zeigt gute Zerreißfestigkeit, ausgezeichnete Licht- und Wetterbeständigkeit und sehr gute Formbeständigkeit. Wolpryla ist knitterfest, beständig gegen Säuren und verdünnte Laugen sowie gegen Mikroben und Insekten (z. B. Motten). Ihr Wärmehaltungsvermögen liegt höher als bei Naturwolle. Aus Wolpryla werden Obertrikotagen, Badeanzüge, Regenbekleidung, Filtertücher für die chemische Industrie, Vorhänge, Gardinen und anderes hergestellt. Wolpryla wird auch in Mischung mit Schafwolle oder Viskosefaser versponnen und so zu Oberbekleidungs- oder Möbelstoffen verarbeitet.

3. Polyesterfasern. Eine weitere Gruppe von vollsynthetischen Chemiefasern sind die Polyesterfasern. Polyesterfasern werden gegenwärtig in unserer Republik im VEB Chemiefaserwerk Schwarz „Wilhelm Pieck“ und im VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“ Prennitz hergestellt und kommen unter der Bezeichnung **Grisuten** (früher Lanon) in den Handel.

Die zur Herstellung von Grisuten benötigten Polyester werden aus **Terephthalsäure** und **Äthandiol-(1,2)** hergestellt. Die Reaktion läßt sich in vereinfachter Form durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Entsprechend dieser Umsetzung läuft die Veresterung als Polykondensation weiter, so daß linear gebaute Makromoleküle folgender Struktur entstehen:



Die Polyester werden geschmolzen und mit Hilfe von Pumpen durch Spinndüsen gepréßt. Die Fäden erstarren an der Luft (Trockenspinnverfahren) und werden anschließend auf das Vier- bis Fünffache der ursprünglichen Länge verstreckt.

► **Grisuten entsteht durch Polykondensation von Terephthalsäure mit Äthandiol-(1,2) und wird nach dem Trockenspinnverfahren verarbeitet.**

Grisuten besitzt ausgezeichnete Eigenschaften. Die Zerreißfestigkeit dieser Faserart liegt zwischen der von Dederon und der von Wolpryla. Grisuten zeigt bessere Elastizität als Schafwolle, ist knitterfest, licht- und wetterbeständig, wirkt wärmeisolierend und zeigt gute Haltbarkeit für Bügelfalten und Plisse. Grisuten darf nicht stark erhitzt werden, da sonst nachteilige Veränderungen des Fasermaterials auftreten. Grisutengespinsten dienen zur Herstellung von Oberbekleidung, Gardinen, Zeltstoffen, Dekorationsstoffen, Planen, Filterstoffen und anderen Erzeugnissen.

4. PC-Fasern. Die PC-Fasern haben eine ähnliche Struktur wie das als Werkstoff verwendete Polyvinylchlorid. Sie kamen als erste vollsynthetische Chemiefasern auf den Markt und werden seit 1938 industriell hergestellt.

Ausgangsstoff für die Erzeugung von PC-Fasern ist meist das Polyvinylchlorid, das

aber noch durch Einwirkung von Chlor umgewandelt (nachchloriert) wird. Bei diesem Prozeß werden Wasserstoffatome durch Chlor substituiert, wodurch der Chlorgehalt des Plastes steigt und eine bessere Löslichkeit erzielt wird.

- Erläutern Sie den Begriff der Substitution und nennen Sie Beispiele!
Wieviel Prozent Chlor enthält Polyvinylchlorid?
Welcher Chlorgehalt wäre vorhanden, wenn das Material die Formel $(-\text{CHCl}-\text{CHCl}-)_n$ hätte?

Die durch Nachchlorierung erhaltene Grundmasse, aus der man die PC-Faser herstellt, enthält 63% Chlor. Sie wird in einer organischen Flüssigkeit, zum Beispiel in Propanon, gelöst. Die Lösung preßt man durch Spinndüsen in warme Luft, wobei das Lösungsmittel verdunstet und das nachchlorierte Polyvinylchlorid als Faden im Warmluftstrom weiterläuft (Trockenspinnverfahren).

- Erläutern Sie den Unterschied von Naßspinnverfahren und Trockenspinnverfahren!

Die Lösung von nachchloriertem Polyvinylchlorid in Propanon kann auch nach dem Naßspinnverfahren verarbeitet werden.

Wir führen dieses Verfahren in einem Versuch durch:

¹²⁸
 Wir stellen eine 8- bis 10%ige Spinnlösung her, indem wir 1 g nachchloriertes Polyvinylchlorid in etwa 12 ml Propanon lösen. Die Lösung drücken wir mit Hilfe einer Injektionspritze in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne.
Was beobachten Sie?

Der bei Versuch 128 entstandene Faden hat nur unzureichende Festigkeit, da die Versuchsdurchführung erheblich vom technischen Verfahren abweicht.

Die in der Technik nach dem Trocken- oder Naßspinnverfahren hergestellten Fäden werden gezwirnt, verstrekt und weiterverarbeitet. Häufig werden sie auch ohne Zwirnung gestreckt, dann gekräuselt und auf die gewünschte Stapellänge geschnitten.

► PC-Fasern werden aus nachchloriertem Polyvinylchlorid nach dem Naß- oder Trockenspinnverfahren hergestellt.

Wir untersuchen die Widerstandsfähigkeit der PC-Faser gegen Chemikalien:

¹²⁹
 Wir geben in einen Meßzylinder 9 ml konzentrierte Salzsäure und 3 ml konzentrierte Salpetersäure, rühren die Flüssigkeit vorsichtig um und verteilen das Gemisch auf zwei Reagenzgläser. In das eine Glas geben wir etwas Baumwollgewebe, in das andere einen Streifen PC-Gewebe. Dann gießen wir in zwei weitere Reagenzgläser je 5 ml 50%ige Natronlauge und drücken mit dem Glasstab in das eine Glas etwas PC-Gewebe, in das andere eine kleine Probe Schafwolle. Die Gläser lassen wir mindestens einen Tag stehen.
Welche Veränderungen zeigen die Faserproben?

Die PC-Faser weist hervorragende Eigenschaften auf. Sie ist wasserabstoßend und beständig gegen längere Wassereinwirkung, nicht entflambar, ein guter Isolator für Elektrizität, Wärme und Schall, weitgehend beständig gegen Säuren, Laugen und

andere Chemikalien. Die PC-Faser besitzt ferner hohe Elastizität und zeigt im trockenen und nassen Zustand die gleiche Festigkeit. Außerdem ist sie widerstandsfähig gegen Bakterien und mottensicher. Ein Nachteil der Faser ist allerdings ihre Empfindlichkeit gegen Wärme.

Auf Grund ihrer hervorragenden Eigenschaften werden Gewebe aus PC-Fasern hauptsächlich als Filtertücher verwendet. Die durchschnittliche Lebensdauer von PC-Filtertüchern beträgt etwa das Zehnfache gegenüber Baumwoll- oder Wollgeweben. Ein weiterer Vorteil der PC-Filtertücher besteht darin, daß sich die abfiltrierten Niederschläge infolge der Glätte und Unquellbarkeit der PC-Fäden außerordentlich leicht wieder ablösen. Deshalb lassen sich PC-Filtertücher leichter reinigen als Gewebe aus anderen Materialien. PC-Fasern werden ferner zu Arbeitsschutzbekleidung, Theaterdekorationen, Fischereinetzen, Schläuchen, Seilen und anderen Erzeugnissen verarbeitet.

Vylan-Textilien sind Erzeugnisse mit einem hohen Anteil an PC-Fasern. Vylanwäsche hat ein sehr gutes Wärmehaltevermögen und zeigt günstige Wirkungen bei Rheumakranken. Sie wird deshalb auch als „Rheumawäsche“ getragen.

130



Wir geben in ein Becherglas mit siedendem Wasser ein Stück Vylan-Gewebe, lassen das Wasser weiter sieden und rühren mit einem Glassstab um. Anschließend nehmen wir das Material aus dem Becherglas, spülen mit kaltem Wasser und prüfen das Gewebe auf Griff und Aussehen.

Welche Veränderungen des PC-Gewebes stellen Sie fest?

Vylanwäsche ist hitzeempfindlich. Sie darf nur bei höchstens 50 °C gewaschen werden, Kochen, Bügeln und chemisches Reinigen zerstören Vylanerzeugnisse und müssen daher vermieden werden. PC-Fasern werden in unserer Republik im VEB Filmfabrik Wolfen hergestellt. Sie kommen neuerdings unter der Bezeichnung **Piviacid** in den Handel.

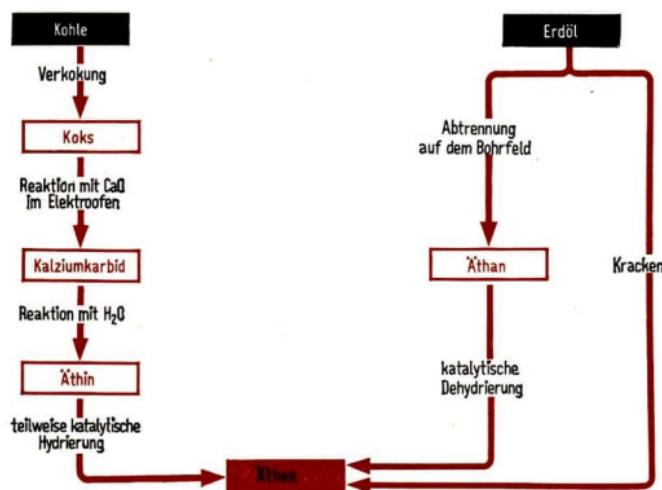
Petrochemikalien als Ausgangsstoffe für Plaste und Chemiefasern

Die wichtigste Rohstoffquelle für die Produktion von Plasten und Chemiefasern in unserer chemischen Industrie ist gegenwärtig die Braunkohle. Die als Ausgangsstoffe für Polyamide und Phenoplaste wichtigen Phenole und viele andere Zwischenverbindungen werden bei uns aus Braunkohlenprodukten gewonnen. Braunkohle ist auch der Ausgangsstoff für Methanal, das zur Herstellung von Phenoplasten und Aminoplasten erforderlich ist. Aus BHT-Koks wird Kalziumkarbid und daraus Äthin erzeugt. Aus Äthin stellt man PVC, Polyäthylen, Polyakrylnitril und synthetischen Kautschuk her.

Die Gewinnung von Ausgangsstoffen für Synthesen aus Braunkohle hat für unsere chemische Industrie den großen Vorteil, daß die benötigten Rohstoffe in ausreichenden Mengen in unserer Republik vorhanden sind. Die petrochemische Herstellung hat aber eine Reihe von Vorteilen:

Der Rohstoff Erdöl läßt sich mit geringeren Kosten transportieren als der Rohstoff Kohle. Der Weg der Kohlenchemie führt über viele Zwischenprodukte und ist mit

hohem Energieaufwand verbunden. Die petrochemische Herstellung ist dagegen verhältnismäßig einfach. Das zeigt zum Beispiel die Herstellung von Äthen:



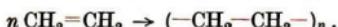
Die Erdölverarbeitung erlaubt ferner die automatische Steuerung vieler Verfahrensstufen und bedingt dadurch eine hohe Arbeitsproduktivität. Aus diesen Gründen sind die Herstellungskosten bei petrochemischen Verfahren erheblich niedriger als bei Verfahren der Kohlenchemie.

Wichtige Petrochemikalien sind Äthen, Propen und Butan, ferner Benzol und 1,4-Dimethylbenzol.

- Erläutern Sie die Erzeugung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch katalytisches Reformieren von Benzinfractionen des Erdöls!
- Erklären Sie die Herstellung von Alkenen aus Alkanen durch katalytisches Kracken!

Im folgenden werden einige Verfahren der Petrochemie, welche die Weiterverarbeitung der genannten Produkte bezeichnen, im Überblick erläutert:

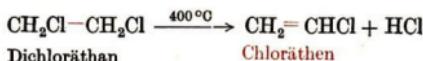
Äthen wird durch Polymerisation zu Polyäthylen umgewandelt:



Äthen dient ferner zur Erzeugung von Chloräthenen (Vinylchlorid):



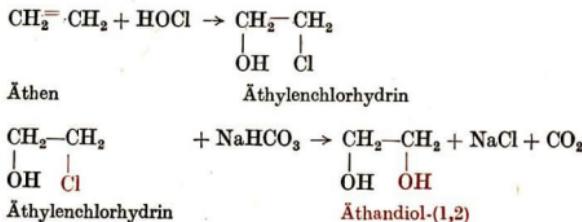
Äthen 1,2-Dichloräthen



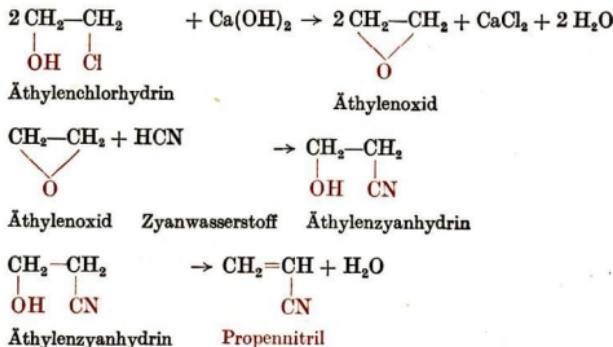
Dichloräthen Chloräthen

- Wie wird Chloräthen zur Zeit in unserer Republik erzeugt?
Schildern Sie die Weiterverarbeitung des Chloräthens zum Thermoplast PVC!

Leitet man Äthen in Chlorwasser (enthält unterchlorige Säure), so entsteht Äthylenchlorhydrin, das mit wäßriger Natriumhydrogenkarbonatlösung zu Äthandiol-(1,2) hydrolysiert wird:

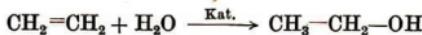


Durch Behandlung von Äthylenchlorhydrin mit Kalkmilch entsteht Äthylenoxid, das mit Zyanwasserstoff über Äthylenzyanhydrin zu Propennitril (Akrylnitril) umgewandelt wird:



- Geben Sie die Verwendung von Äthandiol-(1,2) und Propennitril an!

Durch katalytische Anlagerung von Wasser an Äthen gelangt man zu Äthanol.



Propen dient zum Beispiel zur Herstellung von Propantriol-(1,2,3). Durch Einwirkung von Chlor auf Propen bei 500°C erfolgt Substitution zu 1-Chlor-Propen-(2), das in mehreren Prozessen über Zwischenverbindungen in Propantriol-(1,2,3) übergeführt wird.

- Nennen Sie Verwendungszwecke von Propantriol!

Butan kann durch eine stufenweise Dehydrierung in Butadien-(1,3) umgewandelt werden. Dieses Verfahren wurde bereits im Abschnitt „Butadien“ erläutert.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Dehydrierung von Butan auf!
Wie wird Butadien zu Buna verarbeitet?

Benzol dient im Kumolverfahren als Ausgangsstoff zur Erzeugung von Phenol.

- Erläutern Sie das Kumolverfahren an Hand von Reaktionsgleichungen!
Schildern Sie Verfahren zur Herstellung von Plasten und vollsynthetischen Chemiefasern, die vom Phenol ausgehen!

1,4-Dimethylbenzol wird durch Oxydation in Terephthalsäure umgewandelt.

- Erläutern Sie die Verwendung der Terephthalsäure zur Erzeugung von Grisuten!

Durch den Ausbau der Petrochemie in unserer Republik werden petrochemische Verfahren für die Erzeugung von Plasten und vollsynthetischen Chemiefasern eine wesentliche Rolle spielen. Damit werden jedoch die Verfahren der Kohlenchemie nicht an Bedeutung verlieren.

Die Deutsche Demokratische Republik hat die höchste Braunkohlenförderung der Welt. Der Rohstoff Braunkohle steht noch für Jahrzehnte zur Verfügung. Einen Konkurrenzkampf zwischen der Erdölindustrie und der Kohlenindustrie, wie in einigen kapitalistischen Ländern, gibt es bei uns nicht. Viele Anlagen unserer Braunkohlenchemie sind auf einem hohen Stand der Technik und erzeugen beträchtliche Mengen von Ausgangsstoffen.

Außerdem fallen bei der Braunkohlenveredlung einige dringend benötigte Produkte an, die die Erdölverarbeitung nicht liefert. Aus diesen Gründen werden sich Petrochemie und Kohlenchemie in unserer Republik sinnvoll zum größtmöglichen ökonomischen Nutzen ergänzen und einen erheblichen Produktionsanstieg für viele wichtige Produkte ermöglichen.

- Mit der Entwicklung der Petrochemie wird unsere Republik zusätzlich Ausgangsstoffe für Plaste, Chemiefasern und andere Produkte erzeugen. Petrochemie und Braunkohlenchemie werden sich sinnvoll ergänzen.

Die Plast- und Chemiefaserindustrie der Deutschen Demokratischen Republik

Bis vor wenigen Jahren galten die Metallerzeugung und die Energieerzeugung als wichtigster Maßstab für die Leistungsfähigkeit eines Industrielandes. Heute muß man die Erzeugung von Chemieprodukten, vor allem von Plasten und Chemiefasern, unbedingt dazurechnen.

Die Welterzeugung dieser Produkte ist in den letzten Jahrzehnten auf ein vielfaches angestiegen. Auch in unserer Republik wurde die Produktion von Plasten mit dem planmäßigen Aufbau der Volkswirtschaft entwickelt. Obwohl 1945 viele Werke unserer chemischen Industrie zerstört waren und unter großen Schwierigkeiten wieder aufgebaut werden mußten, verfügen wir heute über eine leistungsfähige Plast- und Chemiefaserindustrie. Auf der Chemiekonferenz im Jahre 1958 und dem VI. Parteitag der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands wurden wichtige Maßnahmen für die weitere Entwicklung unserer chemischen Industrie festgelegt.

PVC



VEB ELEKTROCHEMISCHES KOMBINAT BITTERFELD

Buna, Polyamide
PVC, Polystyrol
Polyäthylen

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA SCHKOPAU

Phenoplaste
Polyamide
Polyäthylen



VEB LEUNA-WERKE „WALTER ULRICH“

Aminoplaste



VEB STICKSTOFFWERK PIESTERITZ

Polyamide

VEB FILMFABRIK WOLFEN

Silikonharze



VEB CHEMIWERK NÜNCHRITZ

Phenoplaste



VEB PLASTA ESPENHAIN

Phenoplaste



VEB PLASTA ERKNER



Abb. 127 Wichtige Werke der Plastindustrie der Deutschen Demokratischen Republik

Den Hauptanteil unserer Plasterzeugung nimmt gegenwärtig das PVC ein, das wir im Rahmen der Vereinbarungen im Rat für gegenseitige Wirtschaftshilfe der sozialistischen Länder auch an andere sozialistische Länder liefern. An zweiter Stelle folgen die Aminoplaste und Phenoplaste. Weitere wichtige Plasttypen unserer Republik sind Polystyrol und Polyamide. Mit der weiteren Entwicklung der Petrochemie und der Braunkohlenchemie durch Verwirklichung des Chemieprogramms wird die Produktion dieser Plasttypen, besonders von PVC und Aminoplasten, beträchtlich erhöht. Darüber hinaus wird die Großproduktion von Polyäthylen, Polyester und anderen Plasttypen zusätzlich aufgenommen.

Die bedeutendsten Werke für die Erzeugung von Plasten sind der VEB Chemische Werke Buna Schkopau und der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“. Beide Betriebe stellen außer einer Reihe verschiedener Plaste auch zahlreiche Plastvorprodukte her, die an andere Werke der Plastindustrie und an die Chemiefaserindustrie abgegeben werden. Durch den Aufbau petrolchemischer Anlagen im Werkteil Leuna II wird in den nächsten Jahren die Bedeutung dieses Zentrums unserer Plastindustrie noch zunehmen.

Der VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld verfügt über umfangreiche Anlagen für die PVC-Herstellung. Die Produktion von Aminoplasten ist vor allem im VEB Stickstoffwerk Piesteritz, die von Silikonharzen im VEB Chemiewerk Nünchritz konzentriert. Die Erzeugung von Phenoplasten erfolgt vor allem in zwei Betrieben. In Abbildung 127 sind die wichtigsten Werke unserer Plastindustrie zusammengestellt. Vollsynthetische Chemiefasern werden bei uns zur Zeit in drei Großbetrieben produziert, im VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“ Premnitz, im VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck“ und im VEB Filmfabrik Wolfen. Diese Werke erzeugen in erster Linie die Polyamidfaser Dederon und die Polyakrylnitrifaser Wolpryla. Durch die Inbetriebnahme neuer Anlagen und den Neuaufbau des großen Chemiefaserkombinates in Wilhelm-Pieck-Stadt Guben wird zunächst die Erzeugung dieser beiden Fasern beträchtlich ansteigen, später auch die der Polyesterfaser Grisutten. Der VEB Filmfabrik Wolfen verfügt über eine bedeutende Anlage für PC-Fasern, durch die der Bedarf unserer Republik voll gedeckt wird und darüber hinaus noch andere sozialistische Länder versorgt werden können. Zur Chemiefaserindustrie rechnet ferner noch die Erzeugung von Viskosefasern und Kunstseiden, die im Kapitel „Kohlenhydrate“ (Seite 268) behandelt werden. In Abbildung 146 (Seite 272) sind die wichtigsten Werke unserer Chemiefaserindustrie zusammengestellt.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Was versteht man unter Plasten?
2. Erläutern Sie die Begriffe Polymerisation und Polykondensation an Beispielen!
3. Erläutern Sie den Unterschied zwischen Thermoplasten und Duroplasten!
4. Welche chemischen Reaktionen sind notwendig, um vom Koks zum Polyvinylchlorid zu gelangen?
5. Schildern Sie die Herstellung von PVC aus Chloräthen nach dem Emulsionsverfahren!
6. Wie erfolgt die Verarbeitung von PVC-Pulver zu Platten?
7. Welche Eigenschaften hat PVC?
8. Nennen Sie Anwendungsbereiche für Hart-PVC!
9. Schildern Sie Herstellung und Verwendung von Weich-PVC!
10. Wie wird Zell-PVC erzeugt?
11. Welche Eigenschaften hat Zell-PVC und wozu wird es verwendet?
12. Nennen Sie einige Handelsbezeichnungen für PVC-Produkte unserer Industrie!
13. Wieviel Tonnen Chlorwasserstoff werden benötigt, um 1250 t Chloräthen herzustellen?
14. Welche Menge Chloräthen entsteht bei der Umsetzung von 1120 m³ Äthin (Normzustand)?
15. Erläutern Sie die einzelnen Abschnitte der Polymerisation von Chloräthen zu PVC durch Reaktionsgleichungen!
16. Nennen Sie Eigenschaften und Verwendungen von Polyäthylen!
17. Erläutern Sie die Herstellungsverfahren von Polyäthylen H und N!
18. Welche chemischen Reaktionen liegen der Phenoplastbildung aus Phenol und Methanol zugrunde?
19. Nennen Sie Eigenschaften und Verwendung von Phenoplasten!
20. Was versteht man unter Gießharzen und unter Preßmassen?
21. Erläutern Sie die Herstellung von Schichtpreßstoffen!
22. Zur Bildung eines bestimmten Phenoplastes wird auf ein Mol Phenol ein Mol Methanol benötigt. Berechnen Sie, wieviel Gramm einer 35%igen Methanol-Lösung theoretisch zu 4,7 g Phenol zugesetzt werden müssen!
23. Erläutern Sie an einem Beispiel die Struktur der Silikone!
24. Welche Eigenschaften besitzen Silikone und wozu werden diese Werkstoffe verwendet?
25. Wie wird Naturkautschuk gewonnen?
26. Warum wird der in unserer Republik erzeugte synthetische Kautschuk Buna genannt?
27. Aus welchen Stoffen wird Buna S hergestellt und welche Struktur besitzt dieser Stoff?
28. Erläutern Sie am Beispiel von Bunasythesen, welcher Unterschied zwischen einer gewöhnlichen Polymerisation und einer Mischpolymerisation besteht?
29. Nennen Sie die einzelnen Abschnitte der Bunasythese, ausgehend von den Rohstoffen Kohle und Kalk!
30. Wie wird Gummi hergestellt? Nennen Sie Verwendungszwecke dieses Werkstoffes!
31. Aus zwei Molen Äthin entsteht (über mehrere Zwischenstufen) ein Mol Butadien. Welche Menge 90%iges Kalziumkarbid wird zur Herstellung von 27 t Butadien benötigt?
32. Vergleichen Sie Polymerisationen und Polykondensationen!
33. Geben Sie einen Überblick über die im Unterricht behandelten Thermoplaste und Duroplaste!
34. Erläutern Sie am Beispiel von Plasten, daß die Eigenschaften der Stoffe Funktionen des Molekülbauens sind!
35. Unterscheiden Sie die Begriffe „Chemiefäden“ und „Chemiespinnfasern“!
36. Welche Unterschiede bestehen zwischen der Herstellung von halbsynthetischen und vollsynthetischen Fasern?

37. Erläutern Sie die Herstellung von Dederon ausgehend vom ϵ -Aminokaprolaktam!
38. Welche Eigenschaften besitzt Dederon und wozu wird diese Faserart verwendet?
39. Wie wird Grisuten hergestellt?
40. Vergleichen Sie Eigenschaften und Verwendungszwecke von Polyakrylnitril und Polyesterfasern!
41. Erläutern Sie die Herstellung der PC-Faser!
42. Nennen Sie Eigenschaften und Verwendungen der PC-Faser!
43. Vergleichen Sie die Durchführung des Naßspinnverfahrens mit der des Trockenspinnverfahrens! Nennen Sie Beispiele!
44. Was ist beim Gebrauch, beim Reinigen, Bügeln und Trocknen von Textilwaren aus Piviacid, Dederon, Wolpryla und Grisuten zu beachten?
45. Aus einem Mol Phenol entsteht über mehrere Zwischenverbindungen 1 Mol ϵ -Aminokaprolaktam. Wieviel Tonnen Phenol werden theoretisch zur Erzeugung von 678 t ϵ -Aminokaprolaktam benötigt?
46. Wieviel Kubikmeter Äthin (Normzustand) sind theoretisch nötig, um 1060 t Polyakrylnitril (Wolpryla) herzustellen?
47. Erläutern Sie an einem Beispiel die Vorteile petrolchemischer Verfahren!
48. Nennen Sie wichtige Werke unserer Plastindustrie.
49. Nennen Sie Herstellerbetriebe und Handelsbezeichnungen der in unserer Republik erzeugten vollsynthetischen Chemiefasern!
50. Erläutern Sie Bedeutung und Perspektiven unserer Plast- und Chemiefaserindustrie!

Kohlenhydrate

Die Kohlenhydrate sind eine große Gruppe von organischen Naturstoffen, zu der die verschiedenen Zuckerarten, die Stärke und die Zellulose gehören. Alle Kohlenhydrate sind aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut. Viele dieser Verbindungen enthalten (wie das Wasser) Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts faßte man daher die Stoffe als Verbindungen des Wassers mit Kohlenstoff auf und gab ihnen den Namen Kohlenhydrate. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Annahme falsch ist, und daß die Kohlenhydrate einen besonderen Molekülbau besitzen. Das Kohlenhydrat Sacharose wird bei uns aus dem Saft der Zuckerrüben gewonnen. Auf den Großflächen unserer sozialistischen landwirtschaftlichen Betriebe wird die Zuckerrübenrente mit modernen Vollerntemaschinen durchgeführt.



Allgemeines

Die Kohlenhydrate werden nach ihrem Verhalten gegen Säuren meist in drei große Gruppen eingeteilt. Ist bei einem Kohlenhydrat eine Säurespaltung nicht möglich, so gehört es zur Gruppe der **Monosacharide**¹, wichtige Vertreter dieser Gruppe sind Glukose und Fruktose. Wird ein Kohlenhydrat durch Säurehydrolyse in zwei Moleküle Monosacharide gespalten, so gehört die Verbindung zu den **Disachariden**. Eine bekannte Verbindung dieser Art ist die Sacharose (Rohrzucker). Treten bei der Säurehydrolyse viele Moleküle Monosacharide als Spaltprodukte eines Kohlenhydratmoleküls auf, so gehört letzteres zu den **Polysachariden**. Vertreter dieser Gruppe sind Stärke und Zellulose.

- Studieren Sie den Abschnitt über Kohlenhydrate in Ihrem Biologie-Lehrbuch!

Glukose (Traubenzucker)

1. Vorkommen und Eigenschaften. Ein wichtiges Monosaccharid ist die Glukose $C_6H_{12}O_6$.

- Weisen Sie Kohlenstoff und Wasserstoff in Glukose nach Versuch S 75 nach!

Glukose kommt in den meisten süßen Früchten und in anderen Pflanzenteilen, ferner im Blut und im Honig vor. Glukose ist außerdem der Grundbaustein hochmolekularer Kohlenhydrate (z. B. Stärke, Zellulose). Wir stellen einige Eigenschaften der Glukose durch Versuche fest.

131

 In ein Reagenzglas geben wir 5 g Glukose und 10 ml Wasser, in ein zweites Glas 1 g Glukose und 10 ml Äthanol und schütteln.
Was beobachten Sie?

132

 Einige Milliliter einer ammoniakalischen Silbersalzlösung (hergestellt wie bei Versuch S 93) geben wir in ein sorgfältig gereinigtes Reagenzglas, fügen etwas Natronlauge und einige Milliliter 10%iger Glukoselösung hinzu und mischen durch Schütteln. Dann erwärmen wir die Lösung, indem wir das Reagenzglas in ein Becherglas mit heißem Wasser stellen und darin einige Zeit ruhig stehen lassen.
Was beobachten Sie im Reagenzglas?

133

 Wir mischen gleiche Teile Fehling I und II (zusammen etwa 4 ml), so daß eine klare, tiefblaue Lösung entsteht, fügen 2 ml 10%ige Glukoselösung hinzu und erhitzen unter Schütteln zum Sieden. (Vorsicht! Neigung zum Siedeverzug.)
Was stellen Sie fest?
Welche Schlußfolgerungen ziehen Sie aus den Versuchen 132 und 133?

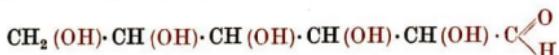
Das Reduktionsvermögen der Glukose kann auch durch die TROMMERSche Probe nachgewiesen werden.

¹ sakchar (griech.) = Zucker.

- Führen Sie die TROMMERSche Probe nach Versuch S 35 durch!

Weisen Sie reduzierende Zucker, so wie in Versuch S 103 beschrieben, in Früchten und Gemüse nach!

Glukose ist ein weißes, geruchloses, süß schmeckendes Pulver, das sich leicht in Wasser, aber nur wenig in Äthanol löst. Sie wirkt reduzierend. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Strukturformel, die bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts für die Glukose aufgestellt wurde:



Die Formel enthält die Gruppe $-\text{CHO}$, also die funktionelle Gruppe der Alkanale.

- Was verstehen Sie unter einer funktionellen Gruppe?
Welche funktionellen Gruppen haben Sie schon kennengelernt?

Wir haben bei Methanal und Äthanal ebenfalls Reduktionswirkung festgestellt, aber auch erkannt, daß diese Reaktion allein noch nicht die Anwesenheit der Gruppe $-\text{CHO}$ beweist. Als Nachweis für Alkanale kann die Reaktion mit fuchsinschweißiger Säure (SCHIFFS Reagens) dienen.

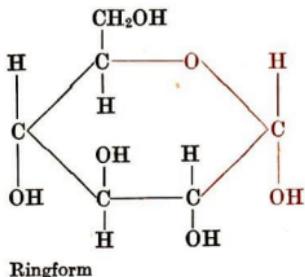
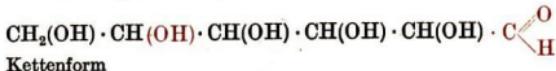
134

 5 ml fuchsinschweißige Säure füllen wir in ein Reagenzglas, geben 1 ml 10%ige Glukose-Lösung dazu und schütteln.

Was stellen Sie fest?

2. Struktur. Der negative Ausfall der Farbreaktion und noch andere Eigenschaften der Glukose lassen darauf schließen, daß im Bau der Glukosemoleküle Besonderheiten vorliegen müssen.

Durch eingehende Untersuchungen wurde festgestellt, daß es verschiedene Molekülformen der Glukose gibt:



► Glukose bildet zwei isomere Formen: Kettenform und Ringform.

● Erläutern Sie den Begriff Isomerie und nennen Sie Beispiele isomerer Verbindungen!

Die Umwandlung der Ketten- in die Ringform und umgekehrt erfolgt sehr leicht. In einer wäßrigen Glukoselösung liegt ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen vor, das sehr stark nach der Seite der Ringform verschoben ist:

Kettenform = Ringform

Damit wird auch das Verhalten von Glukose erklärt: In der wäßrigen Lösung sind so wenige kettenförmige Moleküle mit der Gruppe —CHO enthalten, daß keine nennenswerte und sichtbar werdende Reaktion mit fuchsin schwefliger Säure eintritt. Die Glukoselösung enthält meistens ringförmige Moleküle, die ebenso wie die Alkanale (jedoch aus anderen Gründen) reduzierend wirken. Dieser Umstand erklärt die Ergebnisse von Versuch 132 und Versuch 133, sowie der Versuche S 35 und S 103.

3. Herstellung und Verwendung. Glukose wird technisch aus Stärke mit Hilfe verdünnter anorganischer Säuren hergestellt. Sie entsteht ferner in den Verdauungsorganen der Menschen und Tiere aus Stärke, Dextrin und anderen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Enzymen. In Pflanzen werden ebenfalls Enzyme gebildet, die Stärke in Glukose umwandeln. Die fermentative Spaltung der Stärke wird auch industriell durchgeführt. Man erhält dabei Zuckerlösungen, die meist zu Äthanol vergoren werden. Auch die Zellulose des Holzes kann durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure zu Glukose abgebaut werden (Holzverzuckerung).

Die industriell aus Stärke hergestellte Glukose wird als Stärkezucker, in reiner Form als **Dextrose** oder **Dextropur** bezeichnet. Glukose ist auch in dem dickflüssigen, meist farblosen Stärkesirup enthalten.

Glukose dient in der Gärungsindustrie als Ausgangsstoff für die Äthanolgärung, ferner in der Medizin als Nährstoff, der von unserem Körper besonders rasch aufgenommen wird, und als Grundmasse für Tabletten. Stärkesirup wird zur Erzeugung von Zuckerwaren und Marmeladen verwendet. Größere Mengen von Glukose dienen auch zur Herstellung von Zuckerfarbe. Durch Erhitzen auf 210 °C erhält man aus Glukose eine schwarzbraune Masse, die bitter schmeckt und zum Färben von Bier, Essig, Tunken und anderem benutzt wird.

135



Wir erhitzen etwas Glukose vorsichtig in einem trockenen Reagenzglas.

Was beobachten Sie?

Wir nehmen etwa die Hälfte der entstandenen Zuckerfarbe und lösen sie in Wasser. Die restliche Masse im Reagenzglas wird weiter kräftig erhitzt. Wir prüfen die Löslichkeit des Rückstandes in Wasser.

Was stellen Sie fest?



Glukose wird aus Stärke hergestellt. Sie wird in der Gärungs-, Marmeladen- und Zuckerwarenindustrie, in der Medizin und zu anderen Zwecken verwendet.

Sacharose (Rohrzucker)

1. Vorkommen und Eigenschaften. Sacharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist das bedeutendste Disaccharid. Sie ist als der „Zucker“ des Haushalts bekannt. Sie ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sacharose kommt in großen Mengen vor allem in Zuckerrohr und in der Zuckerrübe vor. Nach ihrem Vorkommen im Zuckerrohr, aus dem sie schon seit Jahrtausenden gewonnen wird, erhielt sie die Bezeichnung **Rohrzucker**. Ihr Vorkommen in der Runkelrübe (*beta vulgaris*) wurde erst 1747 durch den deutschen Chemiker **ANDREAS SIGISMUND MARGGRAF** entdeckt.

Der Begriff „**Rübenezucker**“ wird nur dann angewendet und gegen „Rohrzucker“ abgegrenzt, wenn es sich darum handelt, die Herkunft der Sacharose oder das Gewinnungsverfahren näher zu kennzeichnen. Sacharose bildet entweder große farblose Kristalle, den **Kandiszucker**, oder ein weißes kristallines Pulver. Wir stellen einige Eigenschaften der Sacharose durch Versuche fest:

136

 Wir geben 5 g Sacharose in ein Reagenzglas, gießen 5 ml Wasser dazu und schütteln. In ein zweites Glas geben wir 1 g Sacharose und 5 ml Äthanol.

Welche Löslichkeiten beobachten Sie?

137

 Wir geben etwas Sacharose in ein Reagenzglas und erwärmen vorsichtig so lange, bis sich eine dunkelbraune Schmelze gebildet hat. Dann lassen wir abkühlen.

Prüfen Sie die erstarrte Masse auf Geruch und Geschmack!

138

 Wir mischen gleiche Teile Fehling I und II (zusammen etwa 4 ml) und setzen der entstandenen tiefblauen Flüssigkeit 1 ml 10%ige Sacharoselösung hinzu. Dann erhitzen wir unter Schütteln zum Sieden (Vorsicht!).

Was beobachten Sie?

Vergleichen Sie das Ergebnis dieses Versuches mit dem von Versuch 137!

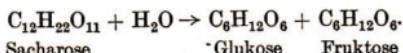
Sacharose ist sehr leicht in Wasser, jedoch nur wenig in Äthanol löslich. Sie schmeckt sehr süß, viel süßer als Glukose. Ihre wäßrige Lösungen reduzieren **FEHLINGSche Lösung** nicht und zeigen auch sonst vielfach andere Reaktionen als Glukose. Beim vorsichtigen Erhitzen bildet Sacharose eine braune, angenehm schmeckende Masse, den **Karamellzucker**.

139

 In ein Reagenzglas geben wir 5 ml 10%ige Sacharoselösung, fügen einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu und lassen die Flüssigkeit einige Minuten sieden. Dann kühlen wir das Glas etwas ab, neutralisieren mit Natronlauge (Prüfung mit Lackmuspapier) und führen die **FEHLINGSche Probe** durch.

Was stellen Sie fest?

Sacharose wird durch verdünnte Säuren in einfacher gebaute Zucker zerlegt. Durch genaue Untersuchungen wurde ermittelt, daß ein Molekül Sacharose beim Sieden mit stark verdünnten Säuren unter gleichzeitiger Wasseraufnahme in ein Molekül Glukose und ein Molekül **Fruktose** (Fruchtzucker) zerlegt wird:





Fruktose $C_6H_{12}O_6$ hat die gleiche Summenformel wie Glukose, aber einen anderen Molekülbau.

Fruktose schmeckt süß und wird vom menschlichen Organismus in der gleichen Weise wie Glukose verwertet.

Da die entstandenen Spaltprodukte Glukose und Fruktose reduzierend wirken, konnten wir bei Versuch 139 die Bildung eines roten Niederschlages beobachten.

Die Spaltung von Sacharose durch Säuren wird auch industriell durchgeführt. Man stellt durch Auflösen von Sacharose in Wasser eine 80%ige Lösung her, setzt die für die Reaktion benötigte Säure hinzu (Methansäure, 2-Hydroxypropansäure, Salzsäure oder Schwefelsäure) und erhitzt das ganze in emaillierten Kesseln auf 100°C. Die Beheizung erfolgt durch Dampf, damit ein Anbrennen vermieden wird. Nach beendeter Reaktion wird die Säure neutralisiert. Das erzielte Produkt enthält gleiche Teile Glukose und Fruktose und etwa 20% Wasser. Es kommt als Kunsthonig in den Handel.

- Prüfen Sie Kunsthonig auf reduzierende Zucker nach Versuch S 104!

Kunsthonig dient als hochwertiges Nahrungsmittel und wird ferner in der Gärungsindustrie als Zusatz zu zuckerarmen Mosten verwendet.

- Sacharose (Rohrzucker) wird aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr gewonnen. Sie dient vor allem zur menschlichen Ernährung, aber auch für industrielle Zwecke.

Die industrielle Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrüben

1. Vorbereitung der Zuckerrüben. Die Zuckerrüben werden bei der Ernte, die im Oktober beginnt, auf dem Felde geköpft, da der obere Teil wenig Zucker enthält. Lange Lagerzeiten der geernteten Rüben müssen vermieden werden, da sonst erhebliche Zuckerverluste durch Atmung auftreten. Die mit Eisenbahnwaggons, Lastkraftwagen oder Fuhrwerken in der Zuckerfabrik ankommen Rüben (eine Fabrik braucht bis 2000 t täglich) werden in modernen Betrieben mechanisch, zum Beispiel durch Kippen der Eisenbahnwaggons (Abb. 128), durch Herunterspülen von den Fahrzeugen mit einem starken Wasserstrahl usw. entladen. Der Weitertransport in der Fabrik erfolgt durch fließendes Wasser in Schwemmrinnen aus Beton, wobei auch der größte Teil des anhaftenden Schmutzes entfernt wird. Zur vollständigen Reinigung werden die Rüben in Maschinen gewaschen. Die gesäuberten Rüben



Abb. 128

Die Waggons mit Zuckerrüben werden mechanisch entladen
(VEB Zuckerfabrik Delitzsch)

Abb. 129 Die Rübenschitzel werden zur Auslaugung in Diffuseure gefüllt (VEB Zuckerfabrik Kleinwanzleben)

gelangen über automatische Waagen zu den Schnitzelmaschinen und werden dort durch rotierende Messerscheiben in Schnitzel zerteilt.

► **Die ersten Arbeiten in der Zuckarfabrik sind Waschen, Wiegen und Schnitzeln der Rüben.**

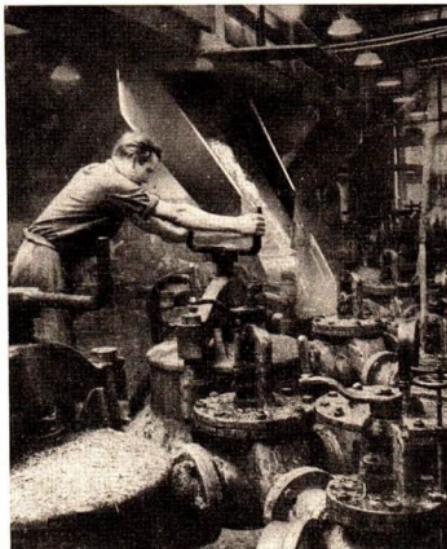
2. Saftgewinnung. Die Rübenschitzel werden in stehende eiserne Zylinder von 5 bis 10 m³ Inhalt, die **Diffuseure**, gefüllt (Abb. 129) und mit heißem Wasser ausgelaugt. Beim Auslaugen diffundiert der Zucker durch die Zellwände hindurch. Diese Diffusion ist aber nur möglich, wenn das Protoplasma der noch lebenden Rübenzellen im Diffusor sofort durch heißen Saft abgetötet wird. 10 bis 18 Diffuseure sind zu einer **Diffusionsbatterie** vereinigt. Das Auslaugen der Rübenschitzel erfolgt im Gegenstromverfahren. Auf die am meisten ausgelaugten Schnitzel wird stets frisches Wasser geleitet, während der zuckerreichste Saft, der die ganze übrige Batterie bereits durchlaufen hat, in denjenigen Diffusor fließt, der eben mit frischen Schnitzeln gefüllt wurde. Auf diese Weise erhält man eine Lösung mit fast der gleichen Konzentration, wie sie in den Rüben vorliegt. Die ausgelaugten Schnitzel dienen als Viehfutter. Sie werden entweder direkt verfüttert oder vorher getrocknet.

► **Durch Auslaugen der Rübenschitzel in Diffusionsbatterien erhält man einen Rohsaft mit etwa 15% Zucker.**

3. Saftreinigung. Der Rohsaft ist eine dunkelfarbige, trübe Flüssigkeit. Er enthält viele die Weiterverarbeitung störende Verunreinigungen, besonders Eiweiße und Säuren, die entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke wird dem Rohsaft Kalziumhydroxid (in Form von Kalkmilch) zugesetzt.

- *Erläutern Sie die Herstellung von Branntkalk im Schachtofen!*
- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für diesen Vorgang auf!*
- Wie wird Branntkalk gelöscht?*
- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für das Lösen des Kalkes auf!*

Die Eiweiße würden die Kristallisation der Sacharose behindern. Die Säuren (zum Beispiel Phosphorsäure und Äthansäure) würden den Zucker beim Sieden in Glukose und Fruktose spalten, die weniger süß schmecken und außerdem schlecht kristallisieren. Die Säuren reagieren mit dem Kalziumhydroxid unter Bildung schwerlöslicher Salze.



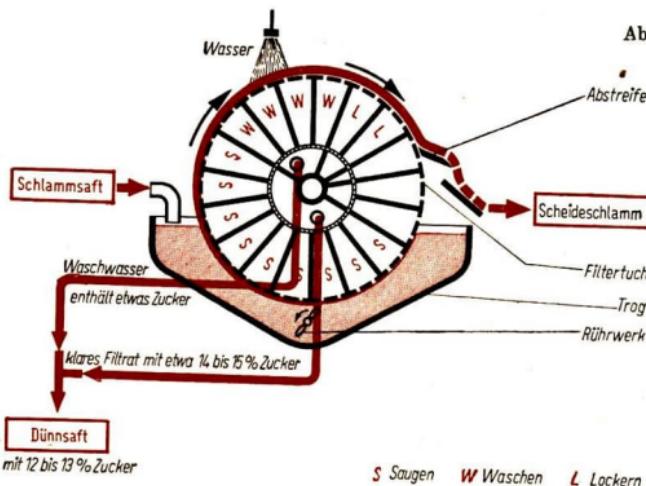
 Wir versetzen in einem Reagenzglas verdünnte Äthandisäurelösung mit klarer Kalziumhydroxidlösung (Kalkwasser).
Was beobachten Sie?

- Stellen Sie für diesen Vorgang die Reaktionsgleichung auf!

 Wir versetzen in einem Reagenzglas stark verdünnte Äthandisäurelösung reichlich mit Kalkmilch, schütteln und filtrieren dann die Flüssigkeit.
Prüfen Sie das Filtrat mit rotem Lackmuspapier!
Welche Reaktion zeigt das Filtrat?
Das Filtrat versetzen wir mit (klarer) Kalziumhydroxidlösung.
Was beobachten Sie?

Durch die nun basische Reaktion des Saftes treten weder Gärung noch Spaltung der Sacharose ein. Außerdem gerinnen die Eiweiße und werden dadurch ausgefällt. Die Behandlung des Rohsaftes mit Kalziumhydroxid wird als **Scheidung** bezeichnet. Da mit einem Überschuß von Kalziumhydroxid gearbeitet wird, bilden sich auch Verbindungen des Kalziums mit Sacharose, sogenannte Kalziumsacharate. Diese Sacharate würden die Ausbeute an Zucker verringern. Deshalb leitet man anschließend Kohlendioxid in die heiße Lösung und fällt das Kalzium aus den Sacharaten als Karbonat aus. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Saturation**.

► In der Scheidung werden aus dem Rohsaft störende Verunreinigungen durch Kalziumhydroxid ausgefällt. Die nachfolgende Saturation bezweckt die Zersetzung der dabei entstandenen Kalziumsacharate und die Entfernung des überschüssigen Kalziumhydroxids.



Die bei Scheidung und Saturation gebildeten Niederschläge werden in **Filterpressen** oder **Drehfiltern** von der Sacharoselösung getrennt. Die Filtration des Schlammsaftes ist in modernen Betrieben voll mechanisiert. Der Schlammsaft läuft zuerst in Dekanteure, in denen sich der Schlamm absetzt. Der eingedickte Schlammsaft wird anschließend in Drehfiltern filtriert (Abb. 130). In diesen Apparaten taucht eine rotierende Trommel, auf die ein Filtertuch gespannt ist, in den eingedickten Schlammsaft. Durch eine Vakuumpumpe wird im Innern der Trommel ein Unterdruck erzeugt, der die Zuckerlösung nach innen saugt, während der Schlamm außen auf dem Filtertuch festgehalten wird. Auf das Oberteil der Trommel wird Wasser aufgesprüht und dadurch die noch im Schlamm vorhandene Zuckerlösung ausgewaschen. Beim Weiterdrehen der Trommel wird durch Druckluft, die von innen nach außen strömt, die Schlammschicht etwas gelockert und dann durch Schaber vom Filtertuch abgenommen. Das von den Filterpressen oder Drehfiltern ablaufende klare Filtrat wird **Dünnensaft** genannt. Der anfallende **Scheideschlamm** wird als Düngemittel verwendet.

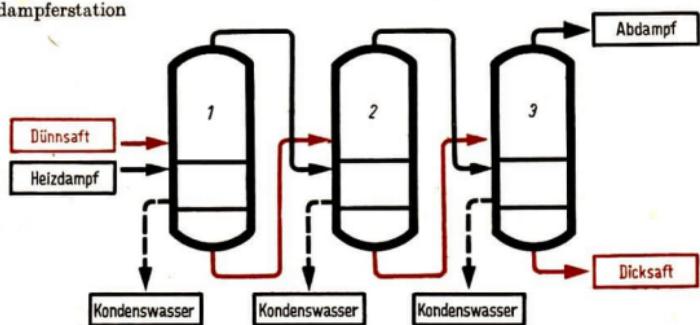
Der bei der Scheidung und Saturation anfallende Schlammsaft wird durch Filtern in Dünnensaft und Scheideschlamm getrennt.

4. Eindampfen des Dünnsaftes. Der Dünnensaft enthält 12 bis 13% Zucker. Er wird stufenweise unter verminderterem Druck so weit eingedampft, daß der Zucker auskristallisiert. Zunächst gelangt der Dünnensaft in den **Vorkocher** und dann in die **Verdampferstation** (Abb. 132), die aus mehreren Kochkesseln mit jeweils etwas höherem Vakuum besteht. Daher sinken die Siedetemperaturen der Zuckerlösung stufenweise von Kessel zu Kessel von 112°C im Vorkocher über 100, 90, 76 bis auf 60°C im letzten Verdampfer.

Die Zuckerlösung läuft während der Verdampfung gleichmäßig vom ersten bis zum letzten Verdampfer und verläßt die Apparatur als Dicksaft. Die Wirkung der Anlage wird durch Abbildung 131 verdeutlicht. Die Kessel werden indirekt durch eine Heizvorrichtung mit Dampf beheizt. Zur Heizung des Kessels 1 dient Frischdampf oder Abdampf vom Vorkocher. Die Kessel 2 und 3 werden jeweils mit dem Abdampf des vorhergehenden Kessels beheizt.

Die Stufenverdampfung hat große Vorteile. Durch die sinkenden Siedetemperaturen wird der wärmeempfindliche Zucker geschont. Von Vorteil ist vor allem der geringe

Abb. 131 Verdampferstation



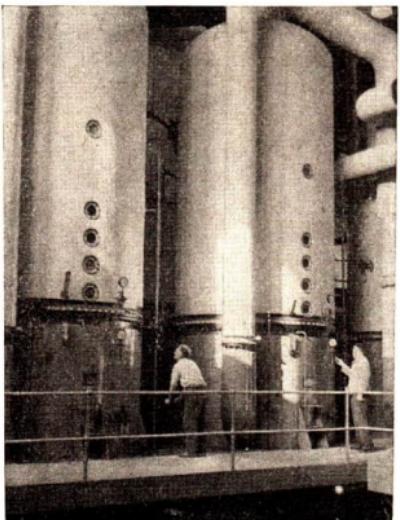


Abb. 132 Der Dünnsaft wird in Verdampfern zu Dicksaft eingedickt
(VEB Zuckerfabrik Walschleben)

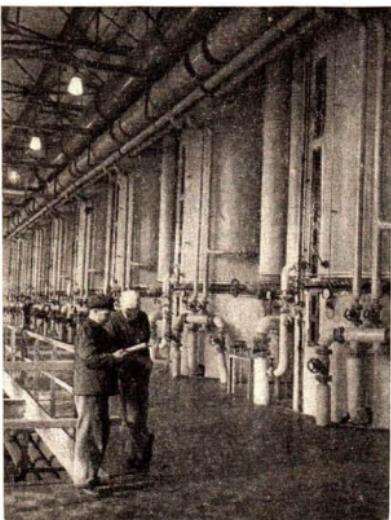


Abb. 133 Der Dicksaft wird in Verkochern zur Füllmasse eingedampft
(VEB Zuckerfabrik Delitzsch)

Dampfverbrauch. Müßte man jedem Verdampfer zur Beheizung Frischdampf zuleiten, so wäre der Dampfverbrauch wesentlich größer. Da eine Zuckerfabrik bei einer täglichen Verarbeitung von 2000 t Rüben etwa 2400 m³ Wasser verdampfen muß, bedeutet die Stufenverdampfung eine große Einsparung an Brennstoffen.

Die Zuckerlösung verläßt den letzten Verdampfer als klarer, hellbrauner **Dicksaft**, der in einem besonderen Kessel, dem **Verkocher** (Abb. 133), im Vakuum bei 60°C bis auf etwa 7% Wassergehalt eingedampft wird. Man verkocht so weit, daß die Kristallisation des Zuckers bereits im Vakuumverkocher einsetzt. Der eingedampfte Dicksaft heißt **Füllmasse**.

► Das Eindampfen des Dünnsaftes über Dicksaft zur Füllmasse geschieht in drei Stufen:
Vorkochen, Verdampfen und Verkochen.

5. Gewinnung des Rohzuckers. Die aus dem Verkocher ablaufende Füllmasse kommt in einen offenen Trog und wird dort durch Rühren gekühlt, wobei weitere Kristallisation der Sacharose stattfindet. Die Kristalle werden in **Zentrifugen** (Abb. 135) durch Schleudern vom Sirup getrennt. Die aus den Zentrifugen ablaufende Flüssigkeit enthält noch kristallisierbaren Zucker und wird nochmals im Vakuum verkocht. Nach dem anschließenden Kristallisieren und Schleudern des Zuckers verbleibt ein tiefbrauner Sirup, die **Melasse**. Melasse enthält noch etwa 60% Zucker. Sie wird durch Gärung auf Hefe, Äthanol und andere Stoffe verarbeitet oder zur Herstellung von Mischfuttermitteln verwendet. Aus 100 kg Frischrüben erhält man 15 bis 16 kg Roh-

Abb. 134
Gewinnung von Rohzucker

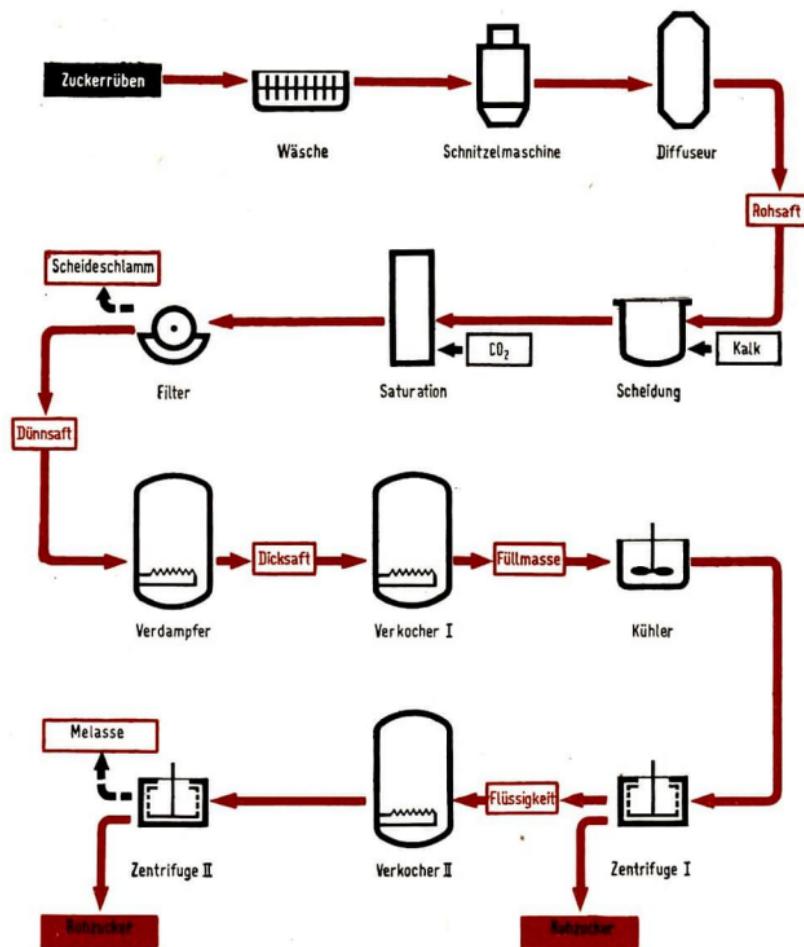


Abb. 135

Die Zuckerkristalle der Füllmasse werden durch Zentrifugen vom Sirup getrennt
(VEB Zuckerraffinerie „Hermann Danz“ Magdeburg)

zucker mit bis zu 97% Sacharose und 1,5 bis 2,5 kg Melasse.

Abbildung 134 gibt einen Gesamtüberblick über die Rohzuckergewinnung.

► Die Endprodukte der Zuckerfabrikation sind Rohzucker und Melasse.

6. Raffinieren des Zuckers. Der Rohzucker ist für Genußzwecke im allgemeinen nicht brauchbar. Er hat eine bräunliche Farbe, ist klebrig und besitzt einen kratzenden Beigeschmack. Diese unerwünschten Eigenschaften werden durch Sirupteilchen hervorgerufen, die noch an den Zuckerkristallen haften. Der Rohzucker wird deshalb in Raffinerien auf **Weißzucker** verarbeitet. Im Gegensatz zu den Zuckerfabriken, die meistens nur während der Monate Oktober bis Januar arbeiten, läuft der Betrieb in den Raffinerien während des ganzen Jahres. Das Raffinieren erfolgt in zwei Stufen. Zuerst wird der Rohzucker mit reiner Zuckerlösung oder Wasser gewaschen, wodurch die Siruphülle von den Zuckerkristallen entfernt wird. Dann wird der gewaschene Rohzucker in Wasser gelöst. Es folgen Kalkscheidung und Saturation. Schließlich wird die Lösung mit Aktivkohle und Bleichmitteln weiter gereinigt und entfärbt. Dann schließen sich Filtration und wieder das Verkochen im Vakuum zu Füllmasse, Kristallisieren und Zentrifugieren an. Raffinierter Zucker hat einen Sacharosegehalt von über 99%.

► Der Rohzucker wird in Zuckerraffinerien gereinigt (raffiniert).

Stärke

1. Vorkommen. Ein wichtiger Vertreter aus der Gruppe der Polysacharide ist die **Stärke** ($C_6H_{10}O_5$)_n, die durch den Assimilationsprozeß der Pflanzen aus dem Kohlendioxid der Luft und Wasser unter Mithilfe des Blattgrüns und des Lichtes erzeugt wird.

● Informieren Sie sich in Ihrem Biologie-Lehrbuch über den Ablauf der Photosynthese!

Die Stärke wird in den Zellen verschiedener Pflanzenteile, in Früchten, Samen (z. B. bei den Getreidearten), Knollen (z. B. Kartoffeln), Zwiebeln und Wurzeln in Form mikroskopisch kleiner Körner abgelagert und dient als Speicherstoff.





Wir betrachten Kartoffel- und Reisstärke unter dem Mikroskop.
Vergleichen Sie die Stärkekörner!

Die Stärkekörner verschiedener Pflanzen unterscheiden sich äußerlich durch Größe und Gestalt voneinander. Vielfach kann man daher schon bei mikroskopischen Beobachtungen eines Produktes die Herkunft der Stärke feststellen.

2. Eigenschaften und Verwendung. Im folgenden werden einige Eigenschaften der Stärke untersucht.



Wir schütteln 1 g Stärke mit 5 ml kaltem Wasser und gießen den dünnen Stärkebrei unter Umrühren in 50 ml fast siedendes Wasser. Die Stärke löst sich ziemlich klar auf. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse (Kleister).



Etwa 1 ml des bei Versuch 143 erhaltenen Stärkekleisters verdünnen wir mit Wasser auf 50 ml. Zu einigen Millilitern dieser Lösung geben wir einige Tropfen stark verdünnte Jod-Kaliumjodid-Lösung.

Was beobachten Sie?

Wir erhitzen die Lösung nach der Zugabe von Jod-Kaliumjodid-Lösung kurz und lassen wieder abkühlen.

Was stellen Sie fest?

Was ist folglich bei der Durchführung des Stärkenachweises mit Jod zu beachten?

● Führen Sie den Stärkenachweis nach Versuch S 36 durch!

Erhalten Sie mit Stärke oder mit Stärkekleister die richtige Blaufärbung?

Prüfen Sie die verschiedenen Nahrungsmittel auf das Vorhandensein von Stärke nach Versuch S 107!

Führen Sie den Nachweis von Stärke in Margarine mit Hilfe der Jod-Stärke-Reaktion nach Versuch S 108 durch!



Wir mischen gleiche Teile Fehling I und II, geben Stärkekleister hinzug und erhitzen zum Sieden.

Was können Sie beobachten?

Was schließen Sie aus dem Ergebnis dieses Versuches?

Die Versuche zeigen:



Stärke ist ein feines weißes, geruchloses und geschmackfreies Pulver, das sich in kaltem Wasser nicht löst.

Mit 60 bis 80°C heißem Wasser bildet Stärke eine Lösung (Stärkekleister), die mit FEHLINGScher Lösung nicht reagiert, also nicht reduzierend wirkt.

Als Nachweis für Stärke dient die Jod-Stärke-Reaktion:



Stärkekleister gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung eine intensive Blaufärbung.

Diese Reaktion ist sehr empfindlich, man kann damit sehr geringe Stärkemengen nachweisen.

146

A

Wir geben 30 ml Stärkekleister in ein kleines Becherglas, versetzen ihn mit Speichel, erwärmen das Gemisch auf einem Wasserbad auf 40°C und halten es etwa 10 Minuten auf dieser Temperatur. Dann prüfen wir einige Milliliter dieser Lösung mit Jod-Kalium-jodid-Lösung, den Rest mit FEHLINGScher Lösung wie bei Versuch 145.

Was stellen Sie fest?

Stärke wird durch bestimmte Enzyme, zum Beispiel durch die Enzyme des Mundspeichels, zu Stoffen abgebaut, die mit Jod keine Blaufärbung ergeben und Fehlingsche Lösung reduzieren.

147

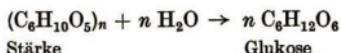
A

50 ml Stärkekleister versetzen wir mit 1 ml konzentrierter Salzsäure und erhitzen in einem Becherglas zum Sieden. In Abständen von 2 min entnehmen wir 2 bis 3 ml Flüssigkeit, kühlen diese Proben gut ab und prüfen mit Jod-Kaliumjodid-Lösung. Wenn keine Farbreaktion mehr zu beobachten ist, lassen wir noch einige Minuten weitersieden, kühlen dann die Lösung etwas ab und neutralisieren mit Natronlauge. Nun geben wir FEHLINGSche Lösung dazu und erhitzen wieder zum Sieden.

Was beobachteten Sie?

Was schließen Sie aus diesem Versuchsergebnis?

Kocht man Stärkekleister mit verdünnten anorganischen Säuren, so entstehen ebenfalls reduzierende Stoffe. Durch genaue Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß bei der Spaltung von Stärke durch Säuren oder Enzyme Glukose als Endprodukt entsteht:



Diese Umwandlung ist eine Zerlegung der Stärkemoleküle unter Wasseraufnahme (Hydrolyse). Mit Hilfe dieser Reaktion wird in der Industrie Glukose aus Stärke hergestellt. In den Verdauungsorganen der Menschen und der Tiere, aber auch in pflanzlichen Organismen wird die wasserunlösliche Stärke mit Hilfe von Enzymen in wasserlösliche Glukose umgewandelt.

So werden zum Beispiel in den „Augen“ der Kartoffelknollen stärkeabbauende Enzyme gebildet, durch deren Wirkung während der Lagerung aus Stärke langsam Glukose entsteht. Diese Glukose wird jedoch sofort von der Knolle „veratmet“, so daß wir durch den Geschmack keinen Zucker feststellen können. Der Stärkeverlust während des Winters und Frühjahrs durch Atmung beträgt 10 bis 20% der Masse der Kartoffel. Bei sehr kalter Lagerung im Winter hören die Lebensprozesse der Kartoffelknolle fast auf. Es wird nahezu kein Zucker mehr verbraucht. Die Enzyme bilden jedoch Zucker in gleichem Umfang wie bisher. Der Zucker reichert sich daher an, so daß die Kartoffeln süß schmecken. Bringt man solche Kartoffeln in einen mäßig warmen Raum, so steigt die Atmung der Knolle auf das frühere Maß und darüber an. Die Folge ist ein rascher Verbrauch der entstandenen Glukose. Der süße Geschmack verschwindet.

Die Stärkemoleküle sind Makromoleküle. Es sind viele Gruppen $-C_6H_{10}O_5-$, die sich von Glukose durch Wasserabspaltung ableiten, zu einem Molekül vereinigt. Man hat bei manchen Stärkearten Molekulargewichte bis zu einer Million ermittelt. Infolge

ihrer Größe können Stärkemoleküle bei Mensch und Tier nicht von den Darmwänden resorbiert werden. Sie werden durch die Verdauung zu Glukosemolekülen abgebaut.

► **Stärke wird durch Sieden mit verdünnten Säuren oder durch bestimmte Enzyme unter Wasseraufnahme zu Glukose abgebaut.**

Stärke dient in erster Linie als Nährstoff und wird dem Körper in Form von Kartoffeln, Teigwaren, Backwaren und Mehlspeisen zugeführt. Erhebliche Stärkemengen werden durch enzymatischen Abbau in Zucker umgewandelt und dann vergoren. Ge reinigte Stärke wird zu Puddingpulvern, Sago und Stärkemehlen (Weizen, Puddin, Maizena usw.) verarbeitet. Stärke wird ferner in der pharmazeutischen Industrie, in der Textilindustrie und zu anderen Zwecken verwendet.

Zellulose

1. Vorkommen und Eigenschaften. Beim Assimulationsprozeß der Pflanzen entsteht neben anderen Stoffen auch das wichtige Polysaccharid **Zellulose**, das die Bruttoreformel $(C_6H_{10}O_5)_n$ hat. Die Anzahl der Bausteine $-C_6H_{10}O_5-$, die zu einem Zellulosemolekül verbunden sind, beträgt in einigen Fällen bis zu 4000. Zellulosemoleküle sind Makromoleküle. Zwischen Stärke und Zellulose bestehen im Molekülbau erhebliche Unterschiede.

Zellulose bildet die Gerüstsubstanz der meisten Pflanzen. Besonders reich an Zellulose sind pflanzliche Gespinstfasern. Baumwolle ist nach Abtrennung aller Verunreinigungen fast reine Zellulose, aber auch bei Flachs, Hanf, Jute und anderen Pflanzenfasern bildet dieses Kohlenhydrat den Hauptbestandteil. Von großer Bedeutung ist die im Holz enthaltene Zellulose, die etwa 50% der wasserfreien Substanz des Holzes ausmacht.

► **Zellulose kommt in allen Pflanzen vor. Sie ist Hauptbestandteil der Pflanzenfasern und des Holzes.**

Wir untersuchen einige Eigenschaften der Zellulose.

● *Prüfen Sie die äußere Beschaffenheit von Zellulose!*

148

 Wir geben Zellulose (Watte, Filterpapier) in zwei Reagenzgläser, gießen Wasser beziehungsweise verdünnte Natronlauge dazu und erhitzen zum Sieden.
Welche Löslichkeit stellen Sie fest?

149

 In einem Reagenzglas gießen wir gleiche Teile Fehling I und II, geben Zellulose hinzu und erhitzen unter Schütteln zum Sieden (Vorsicht!).
*Was beobachten Sie?
Was können Sie aus Ihrer Beobachtung schließen?*

150

 Wir verreiben 0,2 g Zellulose mit 5 ml 70%iger Schwefelsäure etwa 2 bis 3 Minuten in einer Reibschale (Vorsicht!). Es entsteht ein Brei, den wir vorsichtig in ein Becherglas mit

25 ml Wasser gießen. Die Flüssigkeit lassen wir dann mindestens 15 Minuten sieden. Anschließend kühlen wir die Lösung und neutralisieren mit Natronlauge (Vorsicht!). Dann versetzen wir die Flüssigkeit mit FEHLINGScher Lösung und lassen wieder einige Minuten sieden.

151

 Wir übergießen Zellulose mit Wasser und fügen etwas Jod-Kaliumjodid-Lösung hinzu.
Was beobachten Sie?
Was können Sie aus Ihrer Beobachtung schließen?

152

 Wir stellen uns Chlorzinkjodlösung her, indem wir 30 g wasserfreies Zinkchlorid, 5 g Kaliumjodid und 1 g Jod in 14 ml Wasser auflösen. Dieses Reagens tropfen wir auf Zellulose.
Was beobachten Sie?

Die Versuche zeigen:

► **Zellulose ist ein geruchloser und geschmackfreier, weißer, fester Stoff, der durch siedendes Wasser und selbst durch siedende Laugen schwacher Konzentration nicht angegriffen wird. Zellulose kann durch eine kombinierte Behandlung von konzentrierten und verdünnten organischen Säuren zu reduzierenden Stoffen abgebaut werden.**

Mit Jodlösungen gibt Zellulose keine Blaufärbung, eine solche tritt nur mit Chlorzinkjodlösung auf. Chlorzinkjodlösung dient daher als Nachweismittel für Zellulose.

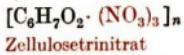
2. Zelluloseester. Das Zellulosemolekül enthält eine große Anzahl von Hydroxylgruppen und reagiert deshalb mit konzentrierten, wasserfreien Säuren unter Esterbildung. Von technischer Bedeutung sind die Ester der Zellulose mit Salpetersäure und Äthansäure sowie die Zellulosexanthogenate.

- *Welche Unterschiede bestehen zwischen Estern und Salzen?*
Erläutern Sie die Besonderheiten der Esterbildung an Hand einer Reaktionsgleichung!
Welche Ester haben Sie schon kennengelernt?

Bei der Zellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ entfallen auf einen Baustein $-C_6H_{10}O_5-$ drei Hydroxylgruppen, weshalb man für dieses Polysaccharid auch folgende Formel schreiben kann:



Behandelt man Zellulose mit Salpetersäure, so bilden sich je nach der Konzentration der zur Veresterung verwendeten Salpetersäure Mono-, Di- oder Trinitrate der Zellulose, zum Beispiel:



Liegt als Reaktionsprodukt hauptsächlich Zellulosedinitrat vor, so nennt man das Erzeugnis **Kollodiumwolle**. Dieser Stoff dient in großem Umfang zur Herstellung von **Zelluloid**.

- Erläutern Sie die Verwendung von Kolloidumwolle zur Herstellung von Gelatinedynamit!

Entsteht bei der Veresterung im wesentlichen Zellulosetrinitrat, so ist das Reaktionsprodukt **hochbrisant**¹ und heißt **Schießbaumwolle**.

Sowohl Kolloidumwolle als auch Schießbaumwolle werden zur Herstellung von rauchschwachen Pulvern verwendet. Sie werden zu diesem Zweck in ein gelatineartiges Produkt umgewandelt, indem man die Zellulosenitrate mit geeigneten organischen Lösungsmitteln behandelt. Danach werden die Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Nach dieser Behandlung sind die Produkte weniger brisant und deshalb als Schießstoffe geeignet.

Die **Äthansäureester der Zellulose** werden zu hochwertigen Textilfasern (Azetatseide, Azetatzellwolle) und Plasten verarbeitet. Die **Zellulosexanthogenate** sind Salze einer besonderen Gruppe von Zelluloseestern. Sie haben als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Viskoseseide und -faser große Bedeutung.

► **Zelluloseester dienen zur Herstellung von Explosivstoffen, Plasten, Viskoseseide und -faser.**

Zellstoff

Zellstoff besteht aus fast reiner Zellulose. Er wird nach verschiedenen Verfahren gewonnen.

1. Gewinnung. Die größte Bedeutung für die Zellstoffgewinnung in unserer Republik hat das **Sulfitverfahren**. Als Ausgangsstoff für dieses Verfahren dient Holz. Stroh kann hier wegen des hohen Kieselsäuregehaltes nicht verwendet werden.

Das Prinzip des Sulfitverfahrens besteht darin, daß die im Holz vorhandenen Begleitstoffe der Zellulose durch Kochen mit einer Kochsäure entfernt werden. Die Kochsäure besteht aus einer Kalziumhydrogensulfit-Lösung, die überschüssiges Schwefeldioxid enthält. Zu ihrer Herstellung röstet man sulfidische Erze (z.B. Pyrit) ab oder verbrennt schwefelhaltige Gasreinigungsmaße unter ausreichender Luftzufuhr.

- Erläutern Sie die technische Durchführung des Röstverfahrens!
Stellen Sie für das Rösten von Pyrit die Reaktionsgleichung auf!

Das entstehende Schwefeldioxid wird in Türmen, die mit Kalksteinen gefüllt sind und mit Wasser berieselt werden, zu Kalziumhydrogensulfit umgesetzt:



Die entstandene Lösung wird in Vorratsbehälter gepumpt und dort mit weiterem Schwefeldioxid angereichert.

Das zur Verarbeitung kommende Holz wird zunächst sorgfältig entrindet und dann in **Hackmaschinen** zerkleinert. Anschließend füllt man die Hackschnitzel in große Kessel, die **Kocher** (Abb. 136). Dann wird Kochsäure in die Kocher gepumpt. Bei modernen

¹ briser (franz.) = zerbrechen.

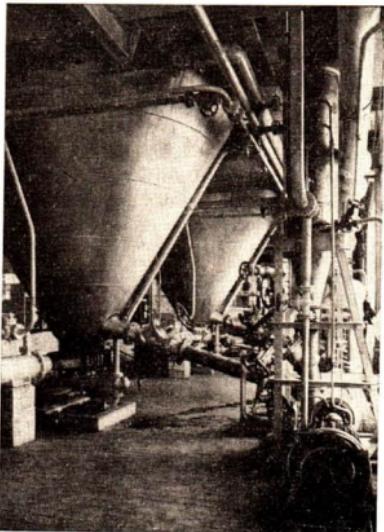


Abb. 136 Die im Holz vorhandenen Begleitstoffe der Zellulose werden in Zellstoffkochern durch Erhitzen mit Kochsäure entfernt
(VEB Filmfabrik Wolfen)

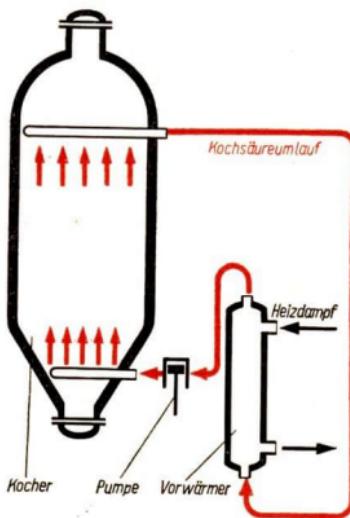


Abb. 137 Zellstoffkocher

Anlagen wird die Kochsäure indirekt in dampfbeheizten Vorwärmern erhitzt und durch Pumpen in Umlauf gehalten, so daß sie ständig durch Kocher und Vorwärmer fließt (Abb. 137).

Nach dem Kochen leitet man die im Sulfitkocher befindlichen Gase, die noch Schwefel-dioxid enthalten, ab, kühlt sie und verwendet sie wieder zur Herstellung von Kochsäure. Nach dem Ableiten der Gase aus dem Kocher wird die unwirksame gewordene

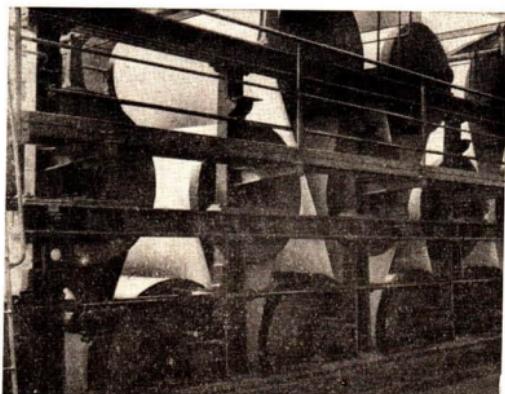


Abb. 138 Die Zellstoffmasse wird in Entwässerungs-maschinen getrocknet
(VEB Filmfabrik Wolfen)

Kochsäure abgelassen und der Zellstoff entweder mit Hilfe von Dampf aus dem Kessel ausgeblasen oder mit Wasser herausgespült. Anschließend wird die Zellstoffmasse gereinigt, vielfach auch gebleicht und dann mit **Entwässerungsmaschinen** (Abb. 138) getrocknet. Am Ende des Prozesses liegt Zellstoff in Form dicker Pappen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 7 bis 15% vor.

Je Tonne Zellstoff entstehen etwa 10 m³ Ablaugen, deren Verwendung noch nicht restlos gelungen ist. Die Laugen enthalten neben großen Mengen anderer Stoffe auch 1,5 bis 2% Zucker, der mit Hefe zu Äthanol („Sulfitsprit“) vergoren wird. Auch zur Erzeugung von Hefe wird der Zuckergehalt ausgenutzt.

- Erläutern Sie die Äthanolgärung wäßriger Glukoselösungen an Hand einer Reaktionsgleichung!

Durch Eindicken der Ablaugen gewinnt man Klebe- und Appreturmittel, Zellpech zur Brikettierung von Erzen und Steinkohlenstaub und andere Produkte. In manchen Werken wird die stark eingedickte Ablauge unter den Dampfkesseln verbrannt. Der weitaus größte Teil der Ablaugen von der Sulfitzellstoffgewinnung fließt ungenutzt in Flüsse und Seen.

Nach dem **Sulfatverfahren** werden Holz, auch das sehr harzreiche Kiefernholz, und Stroh verarbeitet. Die zerkleinerten Rohstoffe kocht man in eisernen Kesseln mit basischen Lösungen mehrere Stunden, wodurch Lignin, Harze und andere Bestandteile der Ausgangsstoffe gelöst werden. Zellulose bleibt zurück. Dann wird die Kochlauge abgelassen, der Zellstoff gewaschen, gebleicht, erneut gewaschen und zum Schluß getrocknet.

- Zellstoff wird aus Holz, Stroh oder Schilf durch Kochen mit Kalziumhydrogensulfatlösung oder mit Laugen gewonnen.

2. Verwendung. Zellstoff hat für unsere Republik große wirtschaftliche Bedeutung. Er ist ein wichtiges Halbfabrikat. Die vielseitige Verwendung des Zellstoffs ist in Abbildung 139 dargestellt.

Die Produktion von Zellstoff in unserer Republik wurde in den letzten Jahren erheblich gesteigert (Abb. 140). Wichtige Zellstoffwerke sind zum Beispiel der VEB Zellstoffwerk Pirna, der VEB Zellstoff- und Papierfabrik Cossen, der VEB Zellstoff- und



Abb. 139 Verwendung von Zellstoff

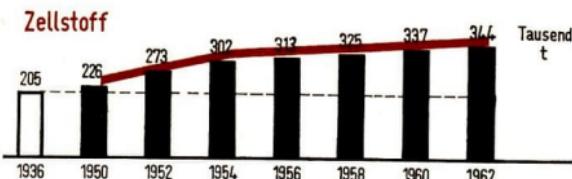


Abb. 140
Zellstofferzeugung
der Deutschen
Demokratischen
Republik

Zellwollewerke Wittenberge, der VEB Zellstoffwerk Merseburg und der VEB Filmfabrik Wolfen.

Halbsynthetische Chemiefasern auf Zellulosebasis

1. Allgemeines. Chemiefasern auf Zellulosebasis waren die ersten künstlich hergestellten Fasern. Bereits 1665 kam ROBERT HOOKE, der Entdecker des Zellenaufbaues der Pflanzen, auf den Gedanken, künstliche Fäden aus Lösungen zu bilden. Der französische Physiker RENÉ-ANTOINE RÉAUMUR erkannte 1734, daß Lösungen, aus denen künstliche Fäden hergestellt werden sollen, gummiartige Beschaffenheit aufweisen müssen. Dem französischen Chemiker SAINT-HILAIRE DE CHARDONNET gelang 1884 die Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung künstlicher Seide aus Zellulose. Nach diesem Verfahren wurden die ersten Kunstseiden hergestellt. DE CHARDONNET gilt daher als der Erfinder der Kunstseide und damit der Chemiefasern.

Allen Verfahren zur Erzeugung von Chemiefäden aus Zellulose ist gemeinsam, daß Zellulose in Lösung gebracht und aus dieser Lösung – meist nach dem Durchpressen durch Düsen in ein Fäßbad – in Form von Fäden ausgefällt wird. Obwohl durch die Prozesse, welche die Zellulose beim Lösen und Verspinnen durchlaufen muß, die Molekülketten verkürzt werden, gehören die Zellulosen dieser halbsynthetischen Chemiefasern noch zu den Makromolekülen. Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Zellulosefasern ist das Viskose-Verfahren.

2. Viskoseseide. Zur Herstellung von Viskoseseide geht man von Zellstoffpappen aus, die mit 18%iger Natronlauge getränkt werden. Dabei bildet sich **Natronzellulose**. Gleichzeitig werden unerwünschte Begleitstoffe der Zellulose gelöst.

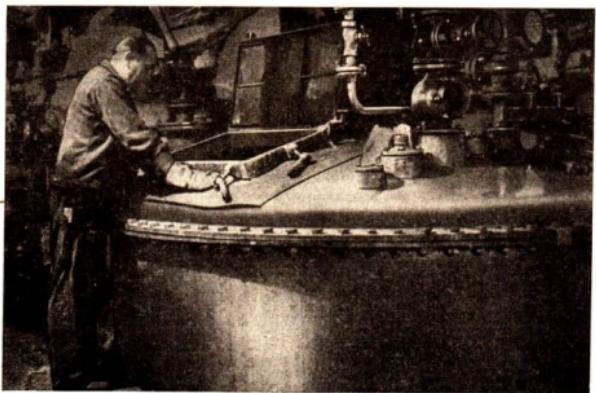
Nach der Laugenbehandlung preßt man die überschüssige Lauge ab. Das Preßgut wird nun in **Zerfaserern** zu einer lockeren Masse zerkleinert; anschließend läßt man es einige Zeit liegen. Dabei werden die sehr langen Zellulosemoleküle etwas verkürzt. Man bezeichnet diesen Prozeß, durch den das Material bessere Eigenschaften für die Weiterverarbeitung erhält, als **Vorreife**. Die gereifte Masse wird dann in Dreh trommeln oder **Knetmaschinen** (Abb. 141) mit Kohlendisulfid CS_2 bei 20 bis 25 °C zur Reaktion gebracht. Im Verlauf von zwei bis drei Stunden bildet sich eine gelbrote Verbindung, das **Natriumzellulosexanthogenat**, in der Industrie kurz als **Xanthogenat** bezeichnet.

Das Xanthogenat wird nun in 4- bis 10%iger Natronlauge gelöst. Die Xanthogenatlösung ist zähflüssig und wird deshalb **Viskose**² genannt. Sie wird zur Abtrennung

¹ xanthos (griech.) = gelb.

² viscidus (lat.) = zäh, klebrig.

Abb. 141 Natronzellulose läßt man in Knetmaschinen mit Kohlendisulfid zu Xanthogenat reagieren (VEB Chemiefaserwerk Schwarza, „Wilhelm Pieck“)



der nicht umgewandelten Zellulose filtriert und dann im Vakuum „entlüftet“. Dabei werden die in der Lösung enthaltenen Luftbläschen entfernt. Diese Bläschen würden den Spinnprozeß stören.

Nun lagert man die Viskose etwa drei bis vier Tage in großen Behältern. Dabei laufen bestimmte chemische Reaktionen ab, wobei die Zähflüssigkeit der Viskose zunimmt. Dieser Vorgang wird als **Nachreife** bezeichnet. Jetzt erst ist die Viskose spinnfertig. Sie gelangt in die Spinnkessel und wird von dort mit Hilfe von Pumpen in die **Spindüsen** gepreßt. Zwischen Pumpen und Düsen läuft die Spinnlösung durch Filterkerzen, in denen die letzten Reste ungelöster Stoffe zurückbleiben.

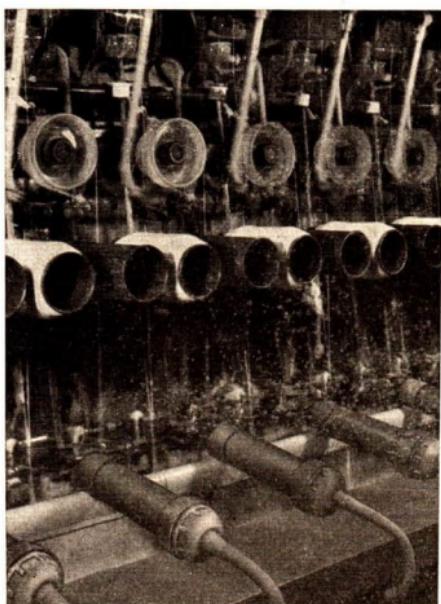
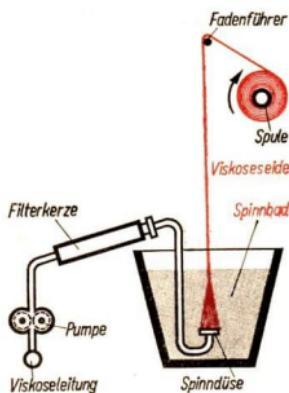


Abb. 142 Die Viskose wird durch Spinndüsen in ein Fäßbad gepreßt (VEB Filmfabrik Wolfen)

Abb. 143 Spinnen von Viskosefäden



Sobald die Viskose die feinen Öffnungen der Spinndüsen verläßt und in das saure Spinnbad gelangt, wird das Xanthogenat zerlegt und Zellulose als Faden ausgeschieden (Abb. 142 und 143). Die Spinnbäder enthalten Schwefelsäure und besondere Zusätze.

Nach dem Spinnen wird die Kunstseide nachbehandelt. Die Fäden werden gestreckt, entsäuert, entschwefelt und gewaschen. Dann durchlaufen sie ein Seifenbad und schließlich einen Trockenapparat. Die nach dem Spinnen auf den Spulen noch parallel liegenden Einzelfäden werden auf Zwirnmaschinen zu Kunstseidenzwirn zusammengezogen.

Bei den modernen Zentrifugenspinnmaschinen laufen die Fäden nicht auf Spulen, sondern über Abzugswalzen in das Innere von kleinen Zentrifugen, die Spintöpfen genannt werden. Dabei werden die Kunstseidenfäden sofort gezwirnt. Dadurch wird ein Arbeitsgang eingespart. In Abbildung 145 ist die Herstellung von Viskoseseide schematisch dargestellt.

► **Viskoseseide wird aus Zellstoff über die Zwischenverbindungen Natronzellulose, Natriumzellulosexanthogenat und Viskose nach dem Naßspinnverfahren hergestellt.**

3. Viskosefasern. Werden die „endlosen“ Kunstseidenfäden nicht gezwirnt, sondern in Stücke von der Länge der Baumwollfasern oder Schafhaare (Stapellänge) zerschnitten, so erhält man **Viskosefasern** (Zellwollen), die chemisch aus dem gleichen Stoff wie die entsprechenden Viskoseseiden bestehen.

Viskosefasern können baumwollähnlich (B-Type) oder schafwollähnlich (W-Type) hergestellt werden. Das Material wird dann auf Spinnmaschinen, wie sie für Naturfasern üblich sind, entweder allein oder in Mischung mit Baumwolle beziehungsweise Schafwolle versponnen.

Zwischen der Viskoseseiden- und Viskosefaserherstellung bestehen nur geringfügige

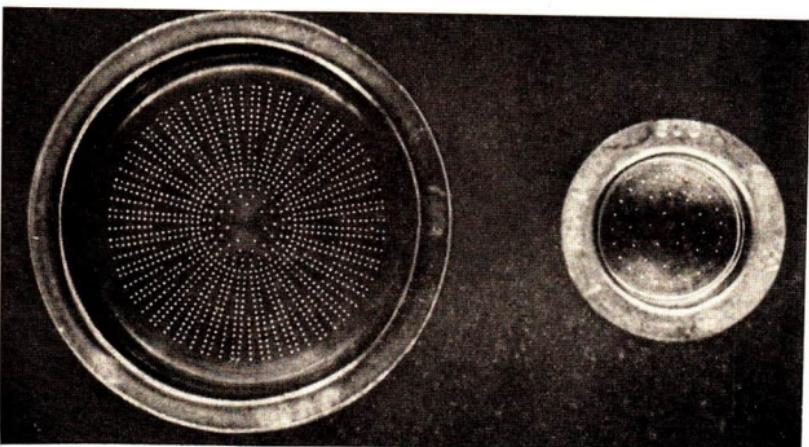
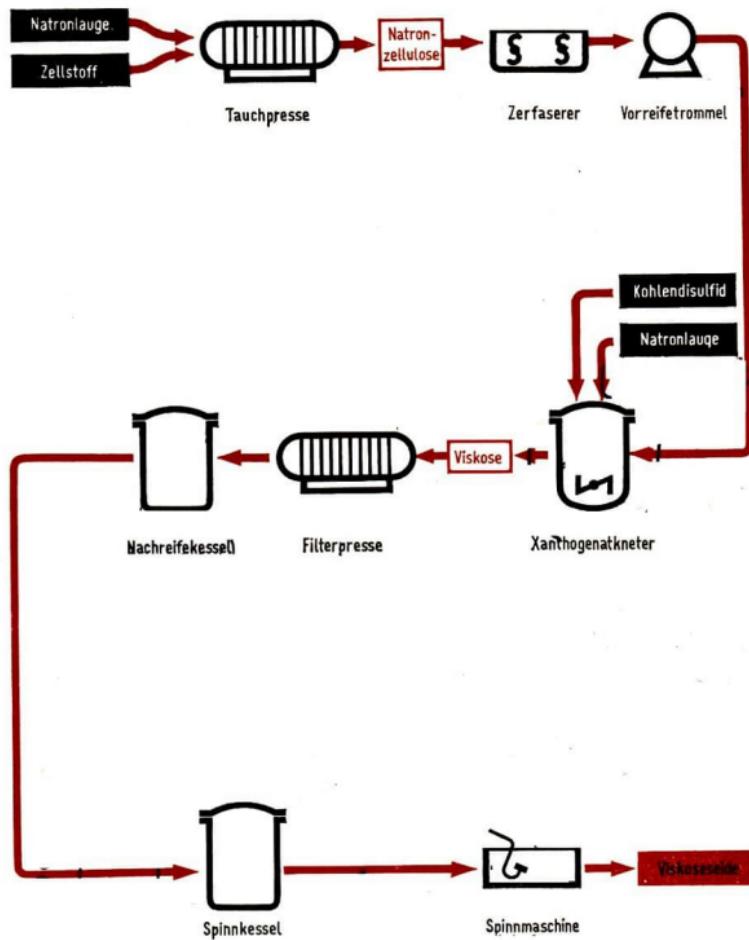


Abb. 144 Spinndüsen für Viskosefaser und Viskoseseide

Abb. 145
Herstellung von
Viskoseseide



Viskoseseide



VEB KUNSTSEIDENWERK „CLARA ZETKIN“ ELSTERBERG

Viskoseseide

Grisuten

Dederon, Wolpryla



PREMNITZ



VEB CHEMIEFASERWERK „FRIEDRICH ENGELS“ PREMNITZ

Viskosefaser



VEB SÄCHSISCHE ZELLWOLLE PLAUEN

Viskosefaser

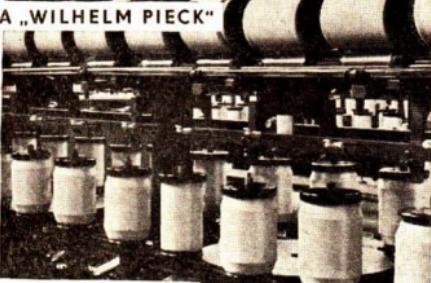


VEB CHEMIEFASERWERK SCHWARZA „WILHELM PIECK“

Viskosefaser

Wolpryla, Piviacid

Dederon



VEB FILMFABRIK WOLFEN

Viskosefaser



VEB SPINNSTOFFWERK „OTTO BUCHWITZ“ GLAUCHAU

Viskosefaser



VEB ZELLSTOFF- UND ZELLWOLLEWERKE WITTENBERGE

Viskoseseide

Kupferkunstseide

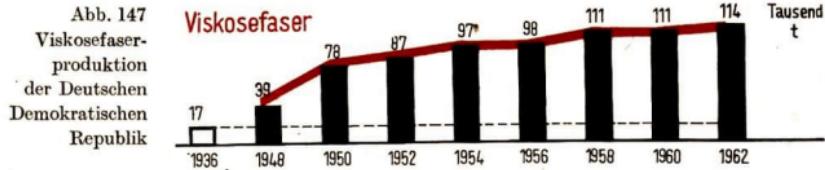


VEB SÄCHSISCHES KUNSTSEIDENWERK „SIEGFRIED RÄDEL“ PIRNA

Abb. 146 Die Chemiefaserindustrie der Deutschen Demokratischen Republik

Unterschiede. Die Spinndüsen für Viskoseseide weisen wenige Bohrungen auf, während die Spinndüsen für die Viskosefaserherstellung größer sind und bis zu 15000 feinste Öffnungen haben (Abb. 144). Für die Erzeugung von Viskosefaser werden alle Fäden einer Spinnmaschine zu einem Faserkabel von mehreren hunderttausend Einzelfäden zusammengefaßt, das dann nach behandelt, zerschnitten und getrocknet wird. Viskosefaser kommt unter verschiedenen Namen in den Handel: Vistra (VEB Filmfabrik Wolfen), Merinova (VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck“), Wilana (VEB Zellstoff- und Zellwollewerke Wittenberge), Plavia (VEB Sächsische Zellwolle Plauen).

4. Eigenschaften und Verwendung der Zelluloseseiden und -fasern. Chemiefasern auf Zellulosebasis besitzen Glanz, weichen Griff und sind geschmeidig. In bezug auf ihre Trockenreißfestigkeiten ähneln sie mittleren Baumwollqualitäten. Bei Viskose- und Kupferkunstfasern sinkt in nassem Zustand infolge starker Quellung die Festigkeit. Aus diesem Grunde ist bei Textilien aus diesem Material eine möglichst schonende Behandlung bei der Wäsche notwendig. Durch spezielle Verfahren können bei Viskose- und Kupferkunstfasern jedoch gute Naßreißfestigkeiten erzielt werden. Viskoseseiden und -fasern werden nicht nur zu Strümpfen, Trikotagen, Webwaren (Stoffe für Kleider, Blusen, Leibwäsche, Schürzen, Handtücher, Tischtücher, Futter, Regenschirme, Dekorationszwecke usw.), sondern auch zu Nähfäden, Wäscheleinen, Bindfäden und technischen Artikeln (z. B. Kord für Autoreifen) verarbeitet. In den letzten Jahren wurden zahlreiche neuartige Zellulosefasertypen entwickelt, die sich für Spezialzwecke bewährt haben. Viskosefaser wird in Zukunft überwiegend als Zusatz zu Mischgeweben verwendet werden.



An der Chemiefaserproduktion unserer Republik hat die Viskosefaserherstellung einen besonders hohen Anteil. Die Produktion von Viskosefasern wurde in den vergangenen Jahren beträchtlich erweitert (Abb. 147). Bedeutende Anlagen zur Herstellung von Viskoseseide oder -faser befinden sich in den großen Chemiefaserwerken in Premnitz, Schwarza und Wolfen. Darüber hinaus arbeitet noch eine Reihe von Viskoseseiden- und Viskosefaserwerken. Die wichtigsten Betriebe unserer Chemiefaserindustrie und ihre Produkte sind in Abbildung 146 aufgeführt.

Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Erklären Sie die Herkunft der Bezeichnung Kohlenhydrate, und nennen Sie Stoffe, die zu dieser Gruppe gehören!
2. Nennen Sie Formel und Vorkommen von Glukose!
3. Welche Eigenschaften hat Glukose?

4. Warum reagiert eine 10%ige Glukoselösung nicht mit SCHIFFS Reagens?
5. Erläutern Sie die chemischen Grundlagen der Glukoseherstellung aus Stärke!
6. Wozu wird Glukose verwendet?
7. Nennen Sie Formel und Eigenschaften der Sacharose!
8. Erläutern Sie die Herstellung von Kunsthonig!
9. Berechnen Sie die Menge Kunsthonig, die aus 171 kg Sacharose entsteht, wenn das fertige Produkt 20% Wasser enthält!
10. Welche Menge Sacharose wurde gespalten, wenn 54 kg eines Gemisches von Glukose und Fruktose entstehen?
11. Wieviel Wasser wird theoretisch zur Spaltung von 85,5 kg Sacharose benötigt?
12. Warum wird Sacharose als Disacharid bezeichnet?
13. Schildern Sie die Vorbereitungsarbeiten in der Zuckerfabrik bis zum Schnitzeln der Rüben!
14. Begründen Sie die Notwendigkeit der Rohsaftreinigung!
15. Erläutern Sie die Durchführung von Scheidung und Sättigung!
16. Beschreiben Sie an Hand einer einfachen Skizze die Wirkungsweise eines Drehfilters!
17. Nennen Sie die Etappen, die beim Eindampfen des Dünnsaftes durchlaufen werden!
18. Erläutern Sie die Arbeitsweise und Vorteile einer Verdampferstation!
19. Schildern Sie die Arbeitsgänge, die sich an die Herstellung des Dicksaftes anschließen!
20. Wie wird das Raffinieren des Rohzuckers durchgeführt?
21. Nennen Sie die wichtigsten Apparate der Zuckergewinnung!
22. Nennen Sie wichtige Eigenschaften der Stärke!
23. Wozu wird Stärke verwendet?
24. Nennen Sie stärkehaltige Nahrungsmittel!
25. Erläutern Sie den Abbau der Stärke durch Säuren oder Enzyme!
26. Wieviel Glukose entsteht aus 40,5 g Stärke?
27. Wieviel Stärke muß verwendet werden, wenn bei der Spaltung 260 kg Glukose entstehen sollen und nur 95% des Ausgangsstoffes umgesetzt werden?
28. Nennen Sie wichtige Vorkommen der Zellulose!
29. Vergleichen Sie die Eigenschaften von Stärke und Zellulose!
30. Wie wird die hydrolytische Spaltung von Zellulose durchgeführt, und welche Verbindungen entstehen dabei?
31. Wozu wird Zellulose verwendet?
32. Erläutern Sie die Gewinnung des Zellstoffes nach dem Sulfitverfahren!
33. Welche Verwendung finden die Ablaugen der Sulfitzellstoffgewinnung?
34. In einer Zellstofffabrik fallen täglich 100 t Ablauge mit 2% Glukose an. Wir nehmen an, daß die Glukose durch Gärung verlustlos in Äthanol umgewandelt wird. Welche Masse Äthanol entsteht dann aus einer Tagesmenge Ablauge?
35. Bei der Herstellung von Kochsäure für das Sulfitverfahren werden 1000 kg Kalziumkarbonat umgesetzt. Wieviel Kalziumhydrogensulfat entsteht bei diesem Prozeß?
36. Wieviel Liter Schwefeldioxid (Normzustand) werden zur Herstellung von 898 kg Kalziumhydrogensulfat benötigt?
37. Erläutern Sie die Erzeugung von Viskoseseide!
38. Wie wird die Viskosefaser hergestellt? Erläutern Sie die Unterschiede zwischen Viskoseseiden- und Viskosefasererzeugung!
39. Erläutern Sie die Eigenschaften der Viskoseseiden und Viskosefaser!
40. Was wird aus Viskoseseiden und Viskosefasern hergestellt?

Chemische Kampfstoffe

Zu den furchtbarsten und gefährlichsten Massenvernichtungswaffen, die von den aggressiven Kräften in der Welt bisher entwickelt wurden, gehören die chemischen Kampfstoffe. Obwohl schon auf den internationalen Konferenzen in Den Haag 1899 und 1907 und im Genfer Protokoll von 1925 der Einsatz von giftigen Chemikalien für Kriegszwecke verboten wurde, setzten kapitalistische Staaten diese verbrecherischen Vernichtungswaffen ein und arbeiteten an ihrer Vervollkommnung. Die Sowjetunion und die anderen sozialistischen Staaten führen seit vielen Jahren den Kampf für das absolute Verbot aller Massenvernichtungswaffen. Solange es jedoch noch nicht zu einem allgemeinen Abrüstungsabkommen zwischen allen Ländern gekommen ist, sind die sozialistischen Länder gezwungen, ihre bewaffneten Kräfte auch mit Schutzeinrichtungen gegen chemische Kampfstoffe auszurüsten.



Bedeutung chemischer Kampfstoffe

Bereits in den vergangenen Jahrhunderten gab es Versuche, giftige Stoffe bei der Kriegsführung einzusetzen. Erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts waren jedoch die Voraussetzungen für die großtechnische Herstellung chemischer Kampfstoffe gegeben. Der erste Masseneinsatz chemischer Kampfstoffe wurde im ersten Weltkrieg von der Armee des imperialistischen Deutschlands durchgeführt. Der deutsche Generalstab befahl, aus mehreren Tausend Gasflaschen Chlor auf die völlig überraschten englisch-französischen Truppen abzublasen. Die Folge dieses verbrecherischen Angriffs waren Tausende von Toten und Gasvergifteten. Die Aktionäre der großen deutschen Chemiebetriebe waren an der chemischen Kriegsführung stark interessiert, denn sie versprach zusätzliche Profite, zum anderen lagerten riesige Mengen Chlor, das damals ein lästiges Nebenprodukt war, ungenutzt in den Fabriken. Nach dem ersten Einsatz unternahmen alle kriegsführenden Staaten Anstrengungen, neue Kampfstoffe zu entwickeln und ihre Truppen mit Schutzmitteln, besonders mit Atemschutzmasken auszurüsten. Der Einsatz chemischer Kampfstoffe trug im ersten Weltkrieg dazu bei, die gewaltige Zahl der Toten und Verletzten noch zu erhöhen und unsägliches Leid über die Menschheit zu bringen.

In der Periode der Vorbereitung und nach Beginn des zweiten Weltkrieges wurden in den meisten imperialistischen Staaten chemische Kampfstoffe verstärkt erforscht und produziert. Trotzdem ist es nicht zum Einsatz dieser furchterlichen Waffe gekommen. Vor allem waren es technische und militärische Überlegungen, die zu einem Verzicht auf den Einsatz der chemischen Waffe führten. Die faschistische Wehrmacht konnte nicht rechtzeitig mit den erforderlichen Schutzmitteln ausgerüstet werden, die vor den neueren Kampfstoffen Schutz boten.

Wie groß die Gefahr eines chemischen Krieges war, das zeigt die Tatsache, daß nach der Kapitulation 1945 in Deutschland 250 000 t chemischer Kampfstoffe vorgefunden wurden.

Nach 1945 wurden in den westlichen Ländern die erbeuteten deutschen Forschungsresultate über chemische Kampfstoffe ausgewertet und für die eigene Weiterentwicklung der chemischen Waffe genutzt.

Eigenschaften chemischer Kampfstoffe

Das im ersten Weltkrieg angewandte Blasverfahren hat heute keine praktische Bedeutung mehr. Chemische Kampfstoffe können in Artilleriegeschosse, Raketen und Bomben gefüllt werden, bei deren Detonation der Giftstoff verspritzt oder, falls er als Feststoff vorliegt, zu einem lange haltenden Rauch zerstäubt wird.

- **Chemische Kampfstoffe sind militärisch einsatzfähige Verbindungen, die als Gas, Dampf, Nebel oder Rauch schon in geringer Konzentration schädliche Veränderungen oder den Tod bei Mensch und Tier hervorrufen.**

Für die Beurteilung eines chemischen Kampfstoffes ist die Kenntnis seiner Eigenschaften erforderlich. Seine physiologischen Wirkungen bedingen die Gefährlichkeit eines Kampfstoffes. Für die Einsatzmöglichkeiten sind vor allem Schmelztemperatur,

Siedetemperatur, Dampfdruck, Adsorbierbarkeit und andere physikalische Eigenschaften von Bedeutung.

Die Löslichkeit der chemischen Kampfstoffe, vor allem in Wasser, ist für die Entgiftung von Gebrauchsgegenständen, Geländeabschnitten, Gebäuden usw. wichtig. Bedeutsame chemische Eigenschaften sind das Verhalten gegen Wasser, Sauerstoff und Metalle, ihre Explosionsbeständigkeit und Lagerfähigkeit. Je größer die Widerstandsfähigkeit eines Kampfstoffes gegen den Sauerstoff der Luft, ferner gegen Luftfeuchtigkeit oder Regen ist, desto länger wird er wirksam bleiben. Kampfstoffe, die in Geschossen eingesetzt werden, sollen gegen die bei der Explosion auftretenden hohen Temperaturen und Drücke unempfindlich sein.

Das Verhalten gegen Metalle ist für den Verbleib in Geschossen, Vorratsbehältern usw. von Bedeutung.

► Die Gefährlichkeit chemischer Kampfstoffe wird nach ihren physiologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften beurteilt.

Einteilung chemischer Kampfstoffe

1. Augenreizstoffe. Bei dieser Gruppe von chemischen Kampfstoffen handelt es sich meist um Halogenderivate von Alkanonen, Estern und anderen Verbindungen. Sie haben heute nur noch geringe Bedeutung.

Zwei Vertreter aus der Gruppe der Augenreizstoffe sind Brompropanon und Chloracetophenon.

Brompropanon (Bromazeton) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ist eine farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch und einer Siedetemperatur von 136°C . Es lässt sich leicht aus Propanon und Brom herstellen.

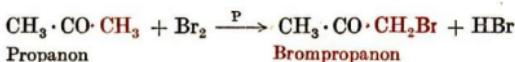
153

⚠ Wir mischen in einem Reagenzglas 5 ml Propanon mit 2 ml Wasser und 20 Tropfen Brom und fügen eine geringe Menge roten Phosphor und einige Marmorstückchen hinzu. Dann erwärmen wir das Gemisch etwas und schütteln so lange, bis Entfärbung eingetreten ist. Anschließend geben wir einige Tropfen des Reaktionsgemisches auf ein Stück vorher erwärmter Asbestpappe und prüfen vorsichtig den Geruch.

Was stellen Sie fest?

Welche Wirkung haben die Dämpfe auf Ihre Augen?

Bei diesem Versuch reagieren Propanon und Brom, wobei Phosphor als Halogenüberträger wirkt:



- Welchen Zweck hat die Zugabe von Marmorstückchen zum Reaktionsgemisch? Stellen Sie für diese Sekundärreaktion die Gleichung auf!

Ist die Bildung von Brompropanon eine Addition oder eine Substitution? Begründen Sie Ihre Aussage!



Abb. 148 Die Schutzmaske ist ein wichtiger Ausrüstungsgegenstand jedes Soldaten unserer Nationalen Volksarmee

Chlorazetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ ist ein fester kristalliner Stoff, der in zahlreichen organischen Lösungsmitteln sehr gut, in Wasser jedoch nur schlecht löslich ist. Es besitzt einen schwachen Geruch, der an Faulbeerbaumblätter erinnert. Seine Schmelztemperatur liegt bei 58°C . Gegenüber Brompropanon besitzt Chlorazetophenon eine höhere Tränenreizwirkung und ist wesentlich stabiler.

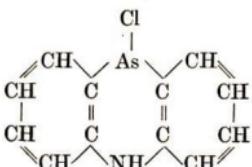
Gegen Augenreizstoffe schützt schon eine gasdicht schließende Brille. Auf jeden Fall bietet die **Schutzmaske** völlig ausreichende Sicherheit (Abb. 148). Sollte es zu einer starken Reizung der Augenschleimhäute gekommen sein, so werden die Augen mit einer 1- bis 2%igen Lösung von Natriumhydrogenkarbonat ausgespült. Wirken größere Mengen von Chlorazetophenon auf ungeschützte Haut, so tritt Juckreiz auf. Durch Abtupfen des Kampfstoffes mit Watte und anschließende Behandlung mit einer 1%igen Natriumkarbonatlösung tritt rasch Linderung ein.

► **Augenreizstoffe führen nur in sehr hohen Konzentrationen zu ernsten Schädigungen des Organismus.**

Da die starke Tränenreizwirkung, die schon bei sehr schwachen Konzentrationen auftritt, die beste Warnung ist, so kann es nur in Ausnahmefällen zu lebensgefährlichen Vergiftungen durch diese Stoffe kommen.

2. Nasen- und Rachenreizstoffe. Zu dieser Gruppe gehören hochwirksame Kampfstoffe, die hauptsächlich als **Aerosole** (Rauch oder Nebel) starke Reizwirkungen im Nasen-Rachen-Raum verursachen.

Der zur Zeit bekannte, am stärksten wirksame Stoff dieser Gruppe ist **Adamsit**. Seiner chemischen Struktur nach ist es **Diphenylamin-arsinchlorid** (Phenarsazinchlorid).



Reines Adamsit ist eine gelbe, geruchlose Substanz mit der Schmelztemperatur von 195°C. Das technische Produkt weist eine dunkelgrüne bis braungelbe Färbung auf. Adamsit löst sich nicht in Wasser und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich. Liegt Adamsit in feiner Verteilung in der Luft vor, so übt es bereits bei einer sehr geringen Konzentration Reizwirkung aus.

Adamsit verursacht heftiges Niesen, starke Schleimabsonderung in der Nase, starken Hustenreiz, Brechreiz, häufig auch Schmerzen in den Kiefern, im Zahnfleisch und heftige Kopfschmerzen.

Wirkt Adamsit in höheren Konzentrationen, so treten quälende Brustschmerzen und Atemnot auf.

Gegen Adamsit und andere Nasen- und Rachenreizstoffe ist die normale Schutzmaske völlig ausreichend.

Beim Anlegen der Schutzmaske muß die Luft angehalten und danach die innerhalb der Maske befindliche Luft durch kräftiges Ausatmen ausgestoßen werden. Diese Maßnahme ist deshalb so wichtig, weil schon geringste Mengen von Nasen- und Rachenreizstoffen durch starken Brechreiz zum Abnehmen der Maske zwingen.

► **Nasen- und Rachenreizstoffe verursachen bereits in geringen Konzentrationen unerträgliche Reizwirkungen.**

Bei Reizungen der Augenschleimhäute werden Spülungen mit viel reinem Wasser oder besser mit einer etwa 2%igen Lösung von Natriumhydrogenkarbonat angewendet. Gegen die starken Reizerscheinungen im Nasen-Rachen-Raum hilft meist die Inhalation von Dämpfen einer Mischung aus

Äthanol und Trichlormethan. Die Anwendung solcher Linderungsmittel ist sehr wichtig, da sich selbst bei leichten Fällen anfangs ein besorgniserregendes Krankheitsbild bietet und die Betroffenen nicht nur unter starken Schmerzen und Atemnot, sondern auch unter Angstvorstellungen zu leiden haben.

Bei Einwirkung von Nasen- und Rachenreizstoffen auf ungeschützte Haut behandelt man die betroffenen Stellen mit Natriumkarbonatlösung. Adamsit kann durch eine saure Lösung von Wasserstoffperoxid oder einen Brei aus Chloramin T und Wasser in einen weniger giftigen Stoff ohne Reizwirkung umgewandelt werden.

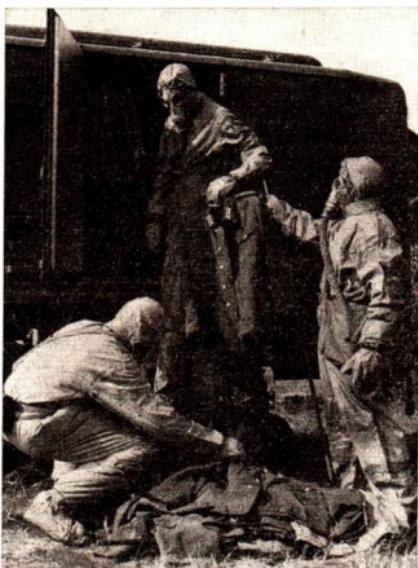


Abb. 149 Bei einigen Kampfstoffen ist die Entgiftung der Kleidung durch Heißluft möglich

Kleidung, die mit Nasen- und Rachenreizstoffen behaftet ist, wird zweckmäßig durch Heißluftbehandlung entgiftet (Abb. 149).

3. Lungenschädigende Kampfstoffe. Zu dieser Gruppe zählt auch das **Chlor**, das aber heute als Kampfstoff keine Bedeutung mehr besitzt. Gefährlichere Verbindungen sind Phosgen, Diphosgen und andere.

Der typische Vertreter aus der Gruppe der lungenschädigenden Kampfstoffe ist das **Phosgen** COCl_2 , das auch in der chemischen Industrie bei Synthesen von Farbstoffen, Arzneimitteln und anderen Produkten verwendet wird.

Phosgen ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas mit einem an Heu oder fauliges Obst erinnernden Geruch. Seine Siedetemperatur liegt bei $8,2^\circ\text{C}$. Phosgen löst sich gut in vielen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Tetrachlormethan usw.), jedoch nicht in Fetten oder fetten Ölen. Phosgen kann durch Wasser rasch vernichtet werden.



Da bei dieser Umsetzung Chlorwasserstoff entsteht, soll die Entgiftung nach Möglichkeit mit überschüssigem Wasser durchgeführt werden, um die entstehende Salzsäure ausreichend zu verdünnen.

Durch Einatmen gelangt Phosgen in die Lunge und bewirkt dort die Bildung eines Ödems (Ansammlung wäßriger Flüssigkeit), das bei schweren Vergiftungsfällen zum Tode führen kann.

Phosgen übt auf die Nasen- und Rachenschleimhäute nur geringe Reizwirkung aus. Beim Einatmen kleiner Mengen verspürt man zuerst einen eigentümlichen Geschmack im Munde. Später treten Husten, Brennen im Hals, Beklemmungen und möglicherweise Brechreiz auf.

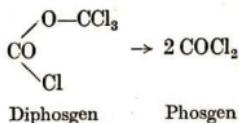
Gegen die Wirkung von Phosgen bietet die Schutzmaske ausreichenden Schutz. Sind keine Masken vorhanden, so leisten nasse Tücher oder Watteschichten, die vor Mund und Nase gebunden werden, gute Dienste. Noch besser wirken die behelfsmäßigen Schutzmittel, wenn sie mit wäßrigen Lösungen von Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat getränkt werden.

● *Warum muß man nasse Tücher vor Mund und Nase binden und keine trockenen?*

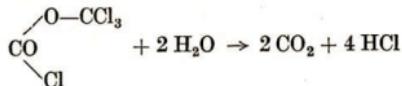
Erläutern Sie an Hand von Reaktionsgleichungen den Grund für die bessere Wirkung, wenn der behelfsmäßige Atemschutz wäßrige Lösungen von Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat enthält!

Da Phosgen keine Hautwirkung besitzt, brauchen nur die Atmungsorgane geschützt zu werden. Infolge seiner großen Flüchtigkeit hält sich dieser Kampfstoff nur kurze Zeit im Gelände. Kleidung und geschlossene Räume werden durch reichliche Lüftung entgiftet.

Diphosgen ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit erstickendem Geruch, der an Phosgen erinnert, und einer Siedetemperatur von 128°C . Das technische Produkt ist meist bräunlich gefärbt. Seinem chemischen Aufbau nach bezeichnet man Diphosgen auch als Trichlormethylester der Chlormethansäure. Die Verbindung ist nicht temperaturbeständig. Sie zerfällt leicht (z. B. bei einer Geschoßdetonation) in zwei Teile Phosgen:



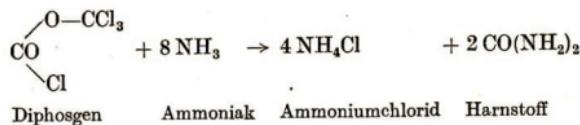
Diphosgen löst sich gut in Benzol und vielen anderen organischen Lösungsmitteln und dient selbst als Lösungsmittel für andere Kampfstoffe. In Wasser ist Diphosgen fast unlöslich. Es wird von kaltem Wasser nur sehr langsam, von heißem Wasser schnell zersetzt:



Die Giftwirkungen des Diphosgens ähneln denen des Phosgens. Diphosgen reizt jedoch, im Gegensatz zu Phosgen, die Schleimhäute der Augen, der Nase und des Rachens. Die Schutzmaske bietet gegen Diphosgen ausreichenden Schutz.

- Erläutern Sie, warum zum Schutze gegen Diphosgen das schnelle Aufsetzen der Schutzmaske von ausschlaggebender Bedeutung ist!

Mit Diphosgen vergiftete Textilien können durch Behandlung mit gasförmigem Ammoniak entgiftet werden:



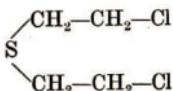
Durch Natronlauge wird Diphosgen ebenfalls sehr rasch zerstört.

► Phosgen, Diphosgen und andere lungenschädigende Kampfstoffe sind lebensgefährlich.

4. Hautschädigende Kampfstoffe. Zur Gruppe der hautschädigenden Kampfstoffe zählt man jene chemischen Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, durch die menschliche und tierische Haut einzudringen und dann Zerstörungen der Zellen zu verursachen. Daher können Menschen trotz aufgesetzter Atemschutzgeräte durch solche Gifte schwer geschädigt werden.

Die Kampfstoffe dieser Gruppe sind Halogenderivate organischer Schwefel-, Arsen- oder Stickstoffverbindungen.

Yperit. Eine wichtige Verbindung mit stark hautschädigender Wirkung ist das **2,2-Dichloridäthylsulfid**, das als **Yperit** oder **Lost** bezeichnet wird.



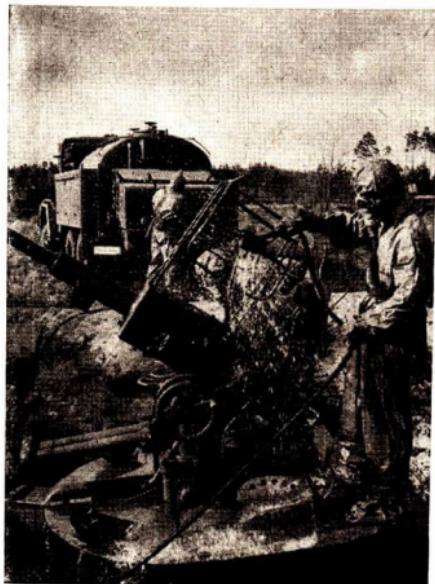


Abb. 150 Waffen und Geräte können durch Abspülen mit Lösungen geeigneter Chemikalien entgiftet werden

Yperit ist eine ölige, farblose bis gelbliche Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch nach Senf oder Meerrettich. Wegen dieses Geruches wird die Verbindung auch Senfgas genannt. Das technische Produkt hat eine dunkle Farbe und zeigt bisweilen sogar knoblauchartigen Geruch. In Wasser ist die Substanz fast unlöslich, jedoch gut löslich in vielen organischen Lösungsmitteln. Yperit ist verhältnismäßig beständig gegen den Sauerstoff der Luft und wird auch von Wasser nur sehr langsam zersetzt. Yperit durchdringt sowohl als Dampf als auch als Flüssigkeit poröse Materialien wie Textilien, Leder, Holz, Ziegel und andere. Undurchlässig für diesen Kampfstoff sind

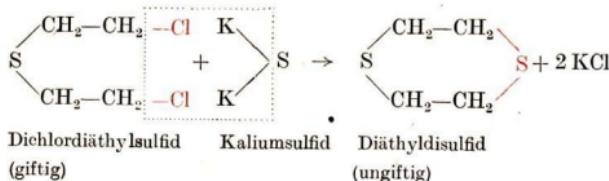
Gummi und bestimmte Plaste, die deshalb auch zur Herstellung von Schutzkleidung verwendet werden.

Die billigsten Entgiftungsmittel für Yperit sind Chlorkalk und andere Hypochlorite, die teils oxydierend, teils chlorierend auf Yperit einwirken. Da diese Reaktionen stark exotherm verlaufen, muß man stets eine wäßrige Aufschlämmung von Chlorkalk im Überschuß anwenden. Wichtig für die Entgiftung von Yperit ist auch das Chloramin T (4-Toluolsulfonchloramidnatrium):



Diese Verbindung wird als Lösung angewendet. Sie zeigt in ihrer Wirkung ein ähnliches Verhalten wie Chlorkalk, reagiert jedoch milder und schadet Textilien und anderen Materialien weniger.

Weitere für die Entgiftung wichtige Verbindungen sind Natriumsulfid und Kaliumsulfid, die mit Yperit unter Bildung von Diäthyldisulfid (Dithian) reagieren.



Beim Auftreffen des flüssigen oder dampfförmigen Kampfstoffes auf die Haut sind zunächst keinerlei Wirkungen (etwa Brennen oder Jucken) zu spüren. Erst nach mehreren Stunden werden Schwellungen und Rötungen sichtbar. Anschließend bilden sich Blasen, dann stirbt die Oberhaut ab, und schließlich treten langwierige Eiterungen auf. Dichlordiäthylsulfid dringt auch durch die Haut, gelangt dann in die Blutbahn und kann auch tödliche Vergiftungen verursachen.

Besonders gefährdet durch Dämpfe oder Aerosole von Yperit sind die Augen, der Nasen- und Rachenraum und die Lunge.

Besteht Verdacht auf Einwirkung von Yperit, so sind sofort Schutzmaske und Schutanzug anzulegen. Die Füße sind durch Schutzstiefel oder Schutzstrümpfe aus undurchlässigem Material zu schützen. Sind die genannten Schutzmittel nicht vorhanden, so bindet man behelfsmäßige Atemschutzmittel vor Mund und Nase. Der Körper kann behelfsmäßig durch Gummimäntel und Umhänge aus Plasten, die Füße können durch Gummischuhe, Gummistiefel oder Holzpantoffeln geschützt werden. Kleidung, die mit Yperit bespritzt ist, muß unverzüglich abgelegt und, falls sie viel Yperit enthält, sofort verbrannt werden. Bei geringem Kampfstoffgehalt können Kleidung und Wäsche mittels wässriger Lösungen von Chloramin T oder Alkalisulfiden entgiftet werden.

Gelangt Yperit auf die Haut, so sind die Spritzer- oder Tropfen vorsichtig mit saugfähigem Material abzutupfen. Auf keinen Fall darf gerieben werden. Die von Kampfstoffflüssigkeit befreiten Hautstellen werden dann mit Chlorkalkbrei oder Chloraminlösung bestrichen und nach etwa 15 min Einwirkungsdauer mehrmals mit reichlich Wasser abgespült. Stehen die genannten Mittel nicht zur Verfügung, so führt man die Hautentgiftung (nach dem Abtupfen) durch mehrmaliges Waschen mit warmem Wasser und Seife durch. Danach ist jedoch ärztliche Hilfe erforderlich.

Lewisit. Ein hautschädigender Kampfstoff aus der Untergruppe der halogenierten organischen Arsenverbindungen ist **Lewisit**, dessen chemische Bezeichnung **2-Chlor-äthenylarsindichlorid** (Chlorvinylarsindichlorid) ist:



Lewisit ist in reinem Zustand eine farblose bis gelbliche ölige Flüssigkeit, die nach Geraniol riecht. Das technische Produkt ist braun gefärbt. In organischen Lösungsmitteln ist dieser Kampfstoff gut, in Wasser jedoch nur wenig löslich. Bei Einwirkung von Wasser auf Lewisit tritt bald Zersetzung durch Hydrolyse ein. Lewisit dringt durch Kleidung, Wäsche, Lederschuhe und verschiedene andere Materialien leichter als Yperit. In seiner Wirkung auf den menschlichen Organismus ist es etwa dem Yperit gleichzusetzen. Das Eindringen in die Haut ist jedoch mit einem schmerzhafsten Brennen verbunden. Die Vergiftungerscheinungen werden rascher als bei Yperit spürbar.

Die Schutzmaßnahmen gegen Lewisit sind die gleichen wie bei Yperit. Zur Entgiftung eignen sich Chlorkalk, Hypochlorite, Chloramin T und besonders gut Natronlauge oder Kalilauge (Abb. 150).

► Durch Einwirkung hautschädigender Kampfstoffe auf Haut und Organe des Körpers entstehen schwere Schäden mit meist tödlichem Ausgang.

5. Kampfstoffe mit allgemeiner Giftwirkung. In dieser Gruppe werden solche Gifte zusammengefaßt, die hauptsächlich auf das Nervensystem und das Blut wirken. **Zyanwasserstoff.** **Zyanwasserstoff (Blausäure)** HCN ist ein sehr starkes Gift. Hohe Konzentrationen wirken rasch tödlich. Bei niederen Konzentrationen zeigen sich Brennen auf der Zunge, metallischer, kratzender Geschmack, Schwindelgefühl, Kopfschmerzen und Übelkeit. Bei längerem Verbleib in dem vergifteten Gelände treten zunehmende Schwäche und Atemnot auf, bei hohen Konzentrationen tritt nach kurzer Zeit der Tod ein. Mit diesem Gift (damals als Zyklon B bezeichnet) wurden in den faschistischen Konzentrationslagern Millionen Menschen ermordet. Der IG-Farben-Konzern lieferte den Giftstoff tonnenweise an die Faschisten und erzielte aus diesen Verbrechen noch Profite.

Zyanwasserstoff ist eine farblose, wasserähnliche Flüssigkeit, die bei — 15°C erstarrt und bei 26,5°C siedet. In starker Verdünnung riecht Zyanwasserstoff ähnlich wie Bittermandeln. Bei hohen Konzentrationen erinnert der Geruch an verbrannten Gummi. Für einen längeren Aufenthalt in einer mit Zyanwasserstoff vergifteten Atmosphäre müssen Spezialfilter zur Atemschutzmaske verwendet werden, die mit Silberoxid verstärkt sind.

Bei durch Zyanwasserstoff Vergifteten ist vor allem für frische Luft, Ruhe und Wärme zu sorgen. Bei auftretender Atemnot muß Sauerstoffbehandlung vorgenommen werden. Zur Anregung der Herzaktivität verabreicht man den Vergifteten starken Bohnenkaffee oder entsprechende Präparate. Auf alle Fälle ist sofort ärztliche Hilfe erforderlich.

Organische Phosphorsäureester. Zu den gefährlichsten chemischen Kampfstoffen zählen organische Phosphorsäureester vom Typ **Tabun**, **Sarin**, **Soman**. Diese Stoffe sind farblose Flüssigkeiten, die teils geruchlos sind, teils typische Gerüche besitzen. Bei Vergiftungen mit diesen Stoffen kommt es zu Schädigungen des zentralen Nervensystems, zur Störung der Herzaktivität und des Sauerstoffaustausches. Die ersten Anzeichen sind übermäßige Speichelabsonderung, Schwitzen, Bewußtseinsstörungen und bei einigen dieser Ester Pupillenverengung und Sehstörungen. In schweren Fällen sind Atembeschwerden, Zittern, Erbrechen und andere Erscheinungen zu beobachten. Diese Vergiftungen können schon nach kurzer Zeit zum Tode führen. Zur Entgiftung dieser Kampfstoffe eignen sich Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak und Lösungen von Alkalikarbonaten. Chlorkalk ist zur Entgiftung organischer Phosphorsäureester nicht geeignet.



Blausäure und die hochgiftigen Phosphorsäureester sind besonders gefährliche Kampfstoffe, die schon in geringen Mengen tödlich wirken.

Erkennen chemischer Kampfstoffe

Die Anwesenheit giftiger Stoffe in der Luft und im Gelände kann häufig mit Hilfe unserer Sinnesorgane festgestellt werden. Warnsignale sind:

ein für das betreffende Gebiet ungewöhnlicher Geruch,
Reizerscheinungen an den Augen und bei der Atmung,

Abb. 151 Anzeigegeräte erleichtern das Erkennen chemischer Kampfstoffe

plötzlich auftretende krankhafte Erscheinungen an Menschen und Tieren (Atemnot, Ohnmacht, Puppenverengung usw.), Welken und Absterben von Pflanzen und andere Veränderungen im Gelände.

Neben diesen leicht wahrnehmbaren Veränderungen der Atemluft und unserer Umgebung gibt es zur Erkennung chemischer Kampfstoffe besondere Methoden und Geräte. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Art der Giftstoffe, ihre Konzentration in der Luft und ihre geländemäßige Ausbreitung rasch bestimmen (Abb. 151). Mit Hilfe solcher Geräte können auch die gefährlichen Phosphorsäureester festgestellt werden, die in Gefechtskonzentrationen mit den Sinnesorganen nicht wahrgenommen werden können. Die besonderen Nachweismethoden für die einzelnen Kampfstoffe beruhen meist auf speziellen chemischen Reaktionen mit besonderen Reagenzien, die zu farbigen Endprodukten führen. Art und Intensität des entstandenen Farbtönes gestatten Schlüsse auf Art und Menge der eingesetzten Kampfstoffe.



Wiederholungsfragen und Aufgaben

1. Was versteht man unter chemischen Kampfstoffen?
2. Welche taktischen Anwendungsmöglichkeiten der chemischen Kampfstoffe sind Ihnen bekannt?
3. Welche Eigenschaften sind für die Wirksamkeit chemischer Kampfstoffe von Bedeutung?
4. Welche chemischen Eigenschaften der Kampfstoffe sind für die Entgiftung wichtig?
5. Wie können die chemischen Kampfstoffe eingeteilt werden?
6. Nennen Sie Verbindungen aus der Gruppe der Augenreizstoffe mit Formel und Namen!
7. Wie schützt man sich gegen Augenreizstoffe, und wie werden diese Verbindungen unwirksam gemacht?
8. Welche Wirkungen hat Adamsit?
9. Was muß bei den Schutzmaßnahmen gegen Nasen- und Rachenreizstoffe beachtet werden?
10. Welche Stoffe dienen bei Nasen- und Rachenreizstoffen zur Entgiftung?
11. Nennen Sie lungenschädigende Kampfstoffe mit Formel und Namen!

12. Erläutern Sie an Hand einer Reaktionsgleichung, warum Phosgen bei Regen oder Nebel rasch unwirksam wird!
13. Wie schützt man sich gegen lungenschädigende Kampfstoffe?
14. Mit welchen chemischen Verbindungen können lungenschädigende Kampfstoffe zerstört werden?
15. Welche hautschädigenden Kampfstoffe sind Ihnen bekannt? Geben Sie Formel und Namen an!
16. Erläutern Sie die Schutzmaßnahmen gegen hautschädigende Kampfstoffe!
17. Erläutern Sie die Umsetzung von Yperit mit Kalium- oder Natriumsulfid!
18. Welche Verbindungen sind Ihnen bekannt, die zu den Kampfstoffen mit allgemeiner Giftwirkung zählen?
19. Wie schützt man sich gegen hochgiftige Phosphorsäureester?
20. Welche Sinneswahrnehmungen dienen zur Feststellung chemischer Kampfstoffe?

13. KAPITEL

Schülerversuche – organisch-chemisches Praktikum

Die Schülerversuche unterstützen die Aneignung der Grundkenntnisse aus der organischen Chemie. Sie helfen ferner, die Handhabung von Laborgeräten und die selbständige Durchführung von Versuchen zu üben. Ein großer Teil der Versuche wird nach Abschluß der Behandlung der organischen Chemie zu einem organisch-chemischen Praktikum zusammengefaßt. Dieses Praktikum dient der zusammenfassenden Wiederholung und Festigung Ihrer Kenntnisse. Die meisten Versuche des Praktikums werden Sie bei den einzelnen Kapiteln des Lehrbuches bereits kennengelernt haben. Bei der Lösung der Praktikumsaufgaben sollten Sie stets den zugehörigen Lehrstoff an Hand des Lehrbuches wiederholen. (Sachregister benutzen!) Beachten Sie beim Experimentieren alle Unfallschutzmaßnahmen! Verwenden Sie stets die angegebenen Apparaturen, Stoffmengen und Konzentrationen!



Schülerversuche

S 1: Prüfung des Verhaltens organischer Stoffe beim Erhitzen

Eisenblechstreifen (etwa 100 mm × 20 mm, V-förmig in der Längsachse gebogen), Tiegelzange oder Reagenzglashalter, Brenner, Messer.
Zucker, Stärke, Haare, Paraffin, Brot, Textilfasern, Seife, Papier.

Wir erhitzen die genannten organischen Stoffe auf einer Eisenblechrinne, die mit der Tiegelzange (oder dem Reagenzglashalter) gefaßt und in waagerechter Lage über die Flamme gehalten wird. Bevor eine neue Substanz erhitzt wird, müssen die Reste der vorigen mit einem Messer von dem Blech entfernt werden.

- Wie verhalten sich die untersuchten Stoffe in der Hitze?
Vergleichen Sie die auftretenden Gerüche!

S 2: Nachweis der Flüchtigkeit von Trichlormethan (Chloroform)

1 Stück Papier, Glasstab.
Trichlormethan, Wasser.

Auf ein Stück Papier geben wir in einiger Entfernung voneinander je einen Tropfen Trichlormethan und Wasser und lassen die Flüssigkeiten verdunsten.

- Was beobachten Sie?

S 3: Thermisches Kracken von Maschinenöl

Schworschmelzbares Reagenzglas mit durchbohrtem Gummistopfen und gebogenem Gasableitungsrohr mit einem längeren Schenkel, 4 weitere Reagenzgläser mit passenden Stopfen, Reagenzglasständer, Brenner, Reagenzglashalter.
Maschinenöl, Bromwasser.

a) Wir geben etwa 3 ml Maschinenöl in ein schworschmelzbares Reagenzglas und verschließen es mit einem Gummistopfen, in dem ein Gasableitungsrohr steckt. Den freien Schenkel der Ableitung führen wir in ein Reagenzglas, das etwa 5 ml Wasser enthält. Dann erhitzen wir das Paraffinöl kräftig.

- Was beobachten Sie?

b) Wir tauchen das freie Ende der Gasableitung in ein zweites Reagenzglas mit 5 ml Wasser und erhitzen das schworschmelzbare Reagenzglas mit Paraffinöl jetzt bei einer Schräglage von etwa 45° kurz oberhalb des Flüssigkeitsspiegels einige Minuten auf dunkle Rotglut.

- Was beobachten Sie dabei im Vergleich zu Teilversuch a?

c) Wir beenden das Einleiten der entweichenden Gase in Wasser und prüfen sie auf ihre Brennbarkeit.

- Was stellen Sie fest?

d) Anschließend geben wir je 1 ml Bromwasser zu einer Probe des ursprünglichen

Maschinenöls, zu der wäßrigen Lösung von Teilversuch a, zu dem Rückstand von Teilversuch b und zu der wäßrigen Lösung von Teilversuch b.

Nun schütteln wir jedes der Gläser kräftig und beobachten die Farbänderung.

- Was schließen Sie aus den Ergebnissen?

Was ist folglich bei dem thermischen Kracken in Versuch b vor sich gegangen?

S 4: Verhalten von Benzol gegenüber Bromwasser

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Stopfen.

Benzol, Bromwasser.

Wir geben in ein Reagenzglas etwa 2 ml Benzol und fügen die doppelte Menge Bromwasser hinzu. Dann verschließen wir das Glas mit einem Stopfen und schütteln kräftig.

- Was stellen Sie fest?

Was schließen Sie aus Ihrer Beobachtung?

S 5: Bildung von Nitrobenzol

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Tropfpiptette, Thermometer, Becherglas (100 ml) mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner.

Benzol, Schwefelsäure (konzentriert), Salpetersäure (konzentriert).

Wir mischen in einem Reagenzglas etwa 1 ml Schwefelsäure mit der gleichen Menge Salpetersäure und kühlen das Gemisch durch Eintauchen des Glases in kaltes Wasser auf Handwärme ab. Nun setzen wir dem Säuregemisch unter ständigem Schütteln 10 Tropfen Benzol zu und stellen das Reagenzglas einige Minuten in ein Becherglas mit Wasser von 50°C. Anschließend gießen wir das Reaktionsgemisch in ein zweites zu drei Vierteln mit Wasser gefülltes Reagenzglas.

- Sinken ölige Tropfen zu Boden?

Gießen Sie vorsichtig die Hauptmenge des Wassers ab, und prüfen Sie den Geruch des entstandenen Stoffes!

Was stellen Sie fest?

S 6: Darstellung von Aminobenzol

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Tropfpiptette, Glasstab, Spatel, Reagenzglasgestell.

Nitrobenzol, Salzsäure (10%ig), Eisenfeilspäne.

Wir geben eine Spatelspitze Eisenfeilspäne in ein Reagenzglas, fügen zuerst 10 Tropfen Nitrobenzol und dann 3 ml Salzsäure hinzu und lassen das Ganze unter wiederholtem Umschütteln 8 bis 10 min reagieren. Sollte sich aus den Eisenfeilspänen und dem Nitrobenzol ein Klümppchen gebildet haben, so rühren wir mit einem Glasstab um. Falls beim Eintragen des Nitrobenzols in das Reagenzglas keine Substanz an den oberen Teil des Glases gelangt ist, können wir die chemische Umsetzung am Verschwinden des Bittermandelgeruches feststellen.

- Was stellen Sie nach der angegebenen Zeit fest?

Den Nachweis, daß sich Aminobenzol gebildet hat, führen wir durch Versuch S 7.

S 7: Nachweis von Aminobenzol durch die Ligninreaktion

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Tropfpipette, Glasstab.

Aminobenzol (bzw. das Reaktionsgemisch aus Versuch S 6), Salzsäure (10%ig), Zeitungspapier, Holzspan.

Wir versetzen in einem Reagenzglas 2 Tropfen Aminobenzol mit 2 ml Salzsäure und schütteln. Mit der entstandenen Lösung beziehungsweise mit dem Reaktionsgemisch vom Versuch S 6 (enthält ebenfalls ein Salz des Aminobenzols) bestreichen wir einen Holzspan (enthält Lignin) oder ein Stück ligninhaltiges Papier (Zeitungspapier).

- Welche Farbe wird an den bestrichenen Stellen sichtbar?

S 8: Entfernen von Fettflecken

Schreibpapier, Löschpapier, Glasstab.

Fett, Petroläther (oder Leichtbenzin).

Vorsicht! Alle offenen Flammen sind im Raum vor Beginn dieses Versuches zu löschen!

Wir lösen etwas Fett in Petroläther auf und bringen mittels eines Glasstabes einen Tropfen der Fettlösung auf Schreibpapier. (Es kann auch die Fettlösung von Versuch S 67 verwendet werden.) Nach Verdunsten des Benzins bleibt auf dem Papier ein Fettfleck zurück, auf den wir Petroläther auftropfen. Dann wird die Flüssigkeit mit Löschpapier wieder abgesaugt. Wir warten nun das Verdunsten des restlichen Petroläthers ab. Sollte der Fettfleck noch nicht ganz beseitigt sein, so wiederholen wir die Behandlung.

- Warum eignet sich gewöhnlicher Vergaserkraftstoff (K_p bis 200°C) schlecht zur Entfernung von Fettflecken aus Papier oder Textilien?

S 9: Adsorption von Benzindämpfen durch Aktivkohle

Enghals-Erlenmeyerkolben (200 ml) mit durchbohrtem Stopfen, 2 rechtwinklig gebogene Glasrohre, Gummischlauch, Spatel, Reagenzglas (160 mm × 16 mm) mit gefärbtem Wasser, Tropfpipette.

Leichtbenzin oder Petroläther, Aktivkohle (gekörnt).

In einen Erlenmeyerkolben geben wir einige Tropfen Leichtbenzin oder Petroläther und schwenken den Kolben, damit sich die Flüssigkeit an der Kolbenwand verteilt und rasch verdampft. Einen möglicherweise noch vorhandenen Flüssigkeitsrest gießen wir nach dem Umschwenken weg. Dann verschließen wir den Kolben mit einem Stopfen und fügen die anderen Einzelteile nach Abbildung 152 zusammen. Nun öffnen wir den Kolbenverschluß, tragen rasch zwei große Löffel gekörneter Aktivkohle in den Kolben ein, setzen den Stopfen mit dem gebogenen Glasrohr wieder auf und schütteln kräftig, damit die Kohlenkörper mit dem Benzindampf gut in Berührung kommen.



Abb. 152 Adsorption von Benzindämpfen durch Aktivkohle

- Beobachten Sie das Rohr, das in das gefärbte Wasser taucht!
Was stellen Sie fest, und was schlüffolgern Sie aus Ihrer Beobachtung?

S 10: Viskositätsänderungen bei Schmierölen

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Becherglas (400 ml, niedrige Form) zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllt, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner. Zylinderöl oder ein anderes bei Raumtemperatur dickflüssiges Schmieröl.

Wir erhitzen Wasser in einem Becherglas zum Sieden. Dann geben wir in zwei Reagenzgläser gleiche Mengen Zylinderöl und erwärmen ein Glas durch Einstellen in das siedende Wasser. Nach einiger Zeit vergleichen wir die Beweglichkeit des heißen und des kalten Zylinderöls durch wiederholtes Neigen und Aufrichten der Gläser. Das heiße Glas wird dabei mit dem Reagenzglashalter gefaßt.

- Welche Viskositätsunterschiede stellen Sie zwischen dem heißen und dem kalten Öl fest?
Welche Schlüffolgerungen lassen sich aus obigem Versuch für die Verwendung von Schmierölen ziehen:
 - beim Schmieren heißer Maschinenteile,
 - bei Kraftfahrzeugen und bei der Eisenbahn, die auch tieferen Temperaturen ausgesetzt sind?
 Vergleichen Sie die Viskosität des Schmieröls in beiden Gläsern, nachdem sich das heiße Öl wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hat!

S 11: Äthanolgärung

Spritzflasche mit Wasser, Reibschale mit Pistill, 2 Gäßrörchen, Stoffbeutel, Watte, flaches Abdampfschälchen, Erlenmeyerkolben (100 ml), Becherglas (400 ml, niedrige Form), Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Glasstab, Messer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner.

Beeren (Johannis-, Stachel- oder Weinbeeren) oder Äpfel, Bäckerhefe.

Wir zerquetschen Beeren in einer Reibschale mit dem Pistill oder schaben oder zerreiben Äpfel. Aus dem erhaltenen Brei pressen wir den Saft durch einen Stoffbeutel in ein Becherglas ab. Nun bereiten wir aus frischer Bäckerhefe und Wasser in einem Reagenzglas einen dünnen Brei. Diesen vermischen wir mit dem Preßsaft. Einen Teil dieser Mischung füllen wir in ein Gäßrörchen. Der Rest wird in einem Erlenmeyerkolben etwa 15 min auf siedendem Wasserbad erhitzt (sterilisiert) und dann ebenfalls in ein Gäßrörchen gefüllt. Als Wasserbad (Abb. 153) benutzen wir ein Becherglas, in das wir eine kleine Porzellanschale eingelegt haben. Die beiden gefüllten Gäßrörchen (Abb. 154) verschließen wir nun leicht mit Wattebüschchen und stellen sie an einen warmen Ort. Am günstigsten be-

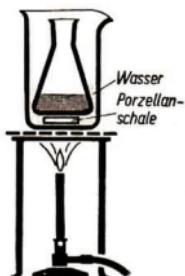


Abb. 153 Wasserbad

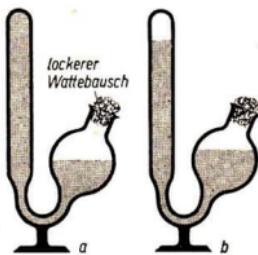


Abb. 154 Äthanolgärung

wahrt man sie bei einer Temperatur von 30°C auf. Nach einigen Tagen vergleichen wir beide Proben.

- Welche Unterschiede stellen Sie fest?
Warum verhalten sich beide Proben verschieden?
Stellen Sie die Reaktionsgleichung für den Vorgang in dem einen Gäßrörchen auf!

S 12: Nachweis von Äthanol in Kraftstoffen

3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Kopierstift.
Benzin, Äthanol (Brennspiritus), äthanohlhaltiger Kraftstoff.

Wir geben in drei Reagenzgläser je 3 ml Benzin, Brennspiritus und äthanohlhaltigen Kraftstoff und tauchen dann einen Kopierstift in die Flüssigkeiten.

- Was beobachten Sie?
Beurteilen Sie die Löslichkeit des Farbstoffes der Kopierstiftmine in den drei Stoffen!
Erläutern Sie, weshalb dieser Farbstoff als Nachweisreagens für Äthanol in Kraftstoffen dienen kann!

S 13: Nachweis von Wasser in Äthanol

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm).
Brennspiritus, Kalziumkarbid, Kaliumpermanganat.

In zwei Reagenzgläser gießen wir je 4 ml Brennspiritus. Der einen Probe wird ein kleines Stück Kalziumkarbid (halbe Erbsengröße) und der anderen werden einige Kristalle Kaliumpermanganat zugefügt. Die letztere muß etwas geschüttelt werden.

- Was beobachten Sie?
Begründen Sie, warum die Vorgänge in den Reagenzgläsern die Anwesenheit von Wasser im Äthanol beweisen!

S 14: Nachweis von Propantriol

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Tropfpiptette, Spatel, Brenner.
Propantriol, Kaliumhydrogensulfat.

In ein Reagenzglas füllen wir etwa 2 bis 3 cm hoch Kaliumhydrogensulfat und erhitzen es, bis aus der entstandenen Schmelze weiße Nebel entweichen. Mit Hilfe einer Tropfpiptette setzen wir dann 2 bis 3 Tropfen Propantriol hinzu und erhitzen weiter.

Vorsicht! Es spritzt manchmal heiße Substanz aus dem Reagenzglas!

Die Schmelze von Kaliumhydrogensulfat wirkt auf das Propantriol wasserentziehend. Dabei entsteht Propenal (Akrolein) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, das einen stechenden, charakteristischen Geruch besitzt.

- Stellen Sie die Gleichung für die beschriebene Reaktion auf!

S 15: Metallkitt aus Propantriol

Spritzflasche mit Wasser, Abdampfschale, Spatel, Papier, Propantriol, Blei(II)-oxid.

Wenig Propantriol wird mit Blei(II)-oxid und einigen Tropfen Wasser in einer kleinen Abdampfschale zu einem dicken Brei verknnetet, den wir auf Papier geben und an der

Luft liegen lassen. Nach etwa einer halben Stunde hat sich der Kitt verfestigt. Er ist säure- und laugenbeständig.

Abdampfschale und Spatel müssen nach der Herstellung des Kittes sofort gesäubert werden!

S 16: Oxydation von 1,4-Dihydroxybenzol durch den Sauerstoff der Luft

Reagenzglas (100 mm × 16 mm), Spatel.

1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), Natronlauge (10%ig).

In einem Reagenzglas versetzen wir eine Spatelspitze 1,4-Dihydroxybenzol mit 5 ml 10%iger Natronlauge und schütteln kräftig, damit die Flüssigkeit gut mit Luft in Berührung kommt.

● Welche Veränderung der Lösung stellen Sie fest?

Was schlüffoltern Sie aus Ihrer Beobachtung?

S 17: Hitzespaltung von Paraformaldehyd

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), durchbohrter Gummistopfen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr (8 mm äußerer Durchmesser), Spatel, Brenner, Spritzflasche mit Wasser.

Paraformaldehyd, fuchsischschweflige Säure, Schwefelsäure (50%ig).

Wir geben in ein trockenes Reagenzglas eine Spatelspitze Paraformaldehyd und erhitzen.

● Prüfen Sie den Geruch des entstehenden Gases!

Nun schütten wir nochmals eine geringe Menge Paraformaldehyd in dasselbe Reagenzglas und verschließen es mit einem Stopfen, durch den ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr geführt ist. In ein zweites Reagenzglas geben wir etwa 1 bis 2 ml Wasser. Nun fassen wir das Reagenzglas mit Paraformaldehyd nahe dem Verschlußstopfen und halten es in waagerechter Lage in die Brennerflamme. Den langen Schenkel des gebogenen Glasrohres tauchen wir in das im anderen Reagenzglas befindliche Wasser.

● Beurteilen Sie die Löslichkeit des entweichenden Gases in Wasser!

Zur entstandenen Lösung fügen wir etwa 2 bis 3 ml fuchsischschweflige Säure, schütteln und warten einige Minuten.

● Was beobachten Sie?

Wir versetzen diese Lösung anschließend mit etwa 3 ml Schwefelsäure.

● Was stellen Sie jetzt fest?

Welche Schlüsse ziehen Sie aus Ihren Beobachtungen?

S 18: Darstellung von Äthanol

Reagenzglas (180 mm × 18 mm) mit seitlichem Ansatzrohr und durchbohrtem Stopfen, kleiner Tropftrichter (Hahntrichter), rechtwinklig gebogenes Glasrohr, kurzes Stück Gummischlauch, Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Stativmaterial, Brenner, Spritzflasche mit Wasser.

Äthanol (Brennspiritus), Schwefelsäure (konzentriert), Kaliumdichromat (oder Natrium-dichromat), fuchsischschweflige Säure, Salzsäure (konzentriert).

Wir schütten in ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatzrohr eine kleine Spatelspitze Kaliumdichromat oder Natriumdichromat, gießen etwa 4 cm hoch Wasser zu und erwärmen unter Schütteln, bis sich das Dichromat löst. Dann setzen wir einen kleinen

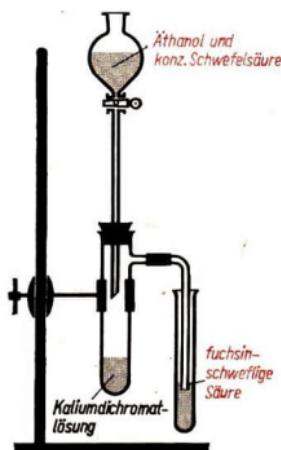


Abb. 155 Darstellung von Äthanal

Tropftrichter auf das Reagenzglas, verbinden das seitliche Ansatzrohr mit dem rechtwinklig gebogenen Glasrohr und befestigen das Ganze an einem Stativ (Abb. 155). Nun geben wir in das große Reagenzglas höchstens 3 ml Äthanol und fügen in kleinen Anteilen etwa 2 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzu.

Vorsicht vor Spritzern!

Das Gemisch wird etwas gekühlt und dann in den Tropftrichter gegossen, dessen Hahn noch geschlossen ist. Nun füllen wir ein kleines Reagenzglas etwa zu einem Drittel mit fuchsinschweifiger Säure. In dieses Glas führen wir das rechtwinklig gebogene Glasrohr so weit, daß dieses nur 0,5 cm in die Flüssigkeit eintaucht. Dadurch wird ein plötzliches Einsaugen der fuchsinschweifigen Säure in das Glasrohr vermieden. Nun öffnen wir den Hahn des Zulauftrichters ein wenig, so daß das Äthanol-Schwefelsäure-Gemisch langsam in die warme Dichromatlösung tropft.

Vorsicht! Heftige Reaktion!

Dichromate geben in schwefelsaurer Lösung leicht Sauerstoff ab. Sie gehen dabei in grüngefärbtes Chrom(III)-sulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ über.

- Wird eine Äthanabildung durch Violettfärbung der fuchsinschweifigen Säure erkennbar?
- Prüfen Sie die gefärbte fuchsinschweifige Säure durch Zugabe von etwas konzentrierter Salzsäure!
- Was stellen Sie fest?
- Stellen Sie den Geruch des aus dem Ableitungsrohr entweichenden Gases fest!

S 19: Oxydation von Benzaldehyd durch den Sauerstoff der Luft

Glasplatte, Glasstab.
Benzaldehyd.

Wir streichen auf einer Glasplatte einige Tropfen Benzaldehyd mit einem Glasstab breit und lassen einen Tag lang Luft auf den dünnen Flüssigkeitsfilm, der durch das Benzaldehyd gebildet wird, einwirken.

- Was stellen Sie fest?
- Prüfen Sie, ob das Oxydationsprodukt des Benzaldehyds noch den Bittermandelgeruch aufweist!

S 20: Bildung eines Alkanons durch Oxydation eines sekundären Alkanols

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Spritzflasche mit Wasser, Spatel, Reagenzglasgestell, Brenner, Meßzylinder (10 ml).
Propanol-(2) (Isopropylalkohol), Natriumdichromat, Schwefelsäure (konzentriert).

Wir lösen in einem Reagenzglas etwa 2 g Natriumdichromat in 4 ml Wasser und fügen 1 ml Schwefelsäure hinzu. In einem zweiten Reagenzglas mischen wir 2 ml Propanol-(2) mit 1,5 ml Wasser und 1 ml Schwefelsäure.

Vorsicht vor Spritzern!

Dann geben wir diese Mischung in kleinen Anteilen in die angewärmte Dichromatlösung.

- Stellen Sie durch die Geruchsprobe die Bildung von Propanon fest!

S 21: Reduktion von ammoniakalischer Silbersalzlösung mit Natriummethanat

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Spritzflasche mit Wasser, Tropfpiptette, Brenner, Silbernitratlösung (5%ig), Ammoniaklösung (10%ig), Methansäure (konzentriert), Natronlauge (50%ig), rotes Lackmuspapier.

Wir füllen 3 ml Silbernitratlösung in ein gründlich gesäubertes Reagenzglas und setzen sie tropfenweise mit so viel Ammoniaklösung, daß sich der anfänglich gebildete Niederschlag gerade wieder löst. In einem zweiten Reagenzglas verdünnen wir 1 ml Methansäure mit der gleichen Menge Wasser. Der Lösung setzen wir tropfenweise Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert (Prüfung mit Lackmuspapier).

Vorsicht vor Spritzern!

- Welche Reaktion läuft dabei ab?

Dann geben wir diese Lösung in das erste Reagenzglas, das die ammoniakalische Silbersalzlösung enthält. Wir verschließen das Glas mit dem Daumen und schütteln kräftig. Dann prüfen wir die Flüssigkeit nochmals mit Lackmuspapier, ob sie alkalisch reagiert, und erwärmen sie.

- Was beobachten Sie?

Erläutern Sie die im Reagenzglas sichtbare Veränderung!

S 22: Darstellung von Äthansäure aus Natriumäthanat

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Brenner, Spatel.
Natriumäthanat (Natriumazetat), Schwefelsäure (50%ig).

In ein Reagenzglas geben wir eine Spatelspitze Natriumäthanat, fügen etwa 2 ml Schwefelsäure hinzu und erwärmen. Wir prüfen in kurzen Abständen den Geruch der entweichenden Dämpfe.

- Was stellen Sie fest?

Wie lautet die Reaktionsgleichung für diesen Vorgang?

Beurteilen Sie die Flüchtigkeit der Äthansäure!

S 23: Auflösen von Rost durch Kleesalz

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Brenner, Spritzflasche mit Wasser. Kleesalz, Eisen(III)-chloridlösung (10%ig), Ammoniaklösung (10%ig).

Höchstens 2 ml Eisen(III)-chloridlösung werden in einem Reagenzglas zum Sieden erhitzt. Aus ihr fällen wir durch Zugabe von 3 ml Ammoniaklösung Eisen(III)-

hydroxid. Dann lassen wir das Reagenzglas einige Minuten im Reagenzglasständer stehen.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Eisen(III)-hydroxid auf!

Nachdem sich der Niederschlag von Eisen(III)-hydroxid abgesetzt hat, gießen wir die überstehende Flüssigkeit ab. In einem zweiten Reagenzglas lösen wir nun etwa 1 g Kleesalz in 5 ml Wasser unter Erwärmen. Die heiße Lösung gießen wir auf das Eisen(III)-hydroxid, das wir an Stelle von Rost verwenden. Beginnt die Reaktion nicht sofort, so müssen wir das Gemisch leicht erhitzen.

- Was beobachten Sie?

S 24: Bildung von Äthyläthanat

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Spatel, Brenner.

Natriumäthanat (Natriumazetat) wasserfrei, Äthanol (Primasprit), Schwefelsäure (konzentriert).

Wir schütten in ein trockenes Reagenzglas eine Spatelspitze wasserfreies Natriumäthanat und fügen 2 ml Äthanol und 2 ml Schwefelsäure hinzu.

Vorsicht vor Spritzern!

Anschließend wird das Gemisch kurze Zeit erwärmt.

- Prüfen Sie den Geruch des entstehenden Esters, der aus dem heißen Gemisch dampfförmig entweicht!

Stellen Sie für die zwei Teilreaktionen, die bei dem Versuch abliefern, Gleichungen auf!

S 25: Darstellung von Pentyläthanat als Beispiel einer Esterbildung

Reagenzglas (160 mm × 16 mm), durchbohrter Stopfen, Glasrohr, (8 mm Außendurchmesser, etwa 70 cm lang), Spatel, Spritzflasche mit Wasser, Stativmaterial, Brenner. Äthansäure (konzentriert), Pentanol, Zinkchlorid (wasserfrei).

In ein Reagenzglas geben wir 2 ml Pentanol, 2 ml konzentrierte Äthansäure und eine große Spatelspitze wasserfreies Zinkchlorid. Dann verschließen wir das Reagenzglas mit einem durchbohrten Stopfen, durch den ein gerades Glasrohr geführt ist. Dieses dient als Rückflußkühler. Die Versuchsapparatur befestigen wir lotrecht an einem Stativ, indem wir das Kühlrohr (nicht das Reagenzglas) in die Klemme spannen. Nun erhitzen wir das Reagenzglas etwa 10 bis 15 min über einer kleinen Flamme zum Sieden. Die Flüssigkeit darf nicht zu stark erhitzt werden! Sie würde dabei teilweise dampfförmig aus dem Rückflußkühler entweichen. Nachdem wir das Sieden beendet haben, öffnen wir das Reagenzglas und füllen es sofort zu drei Vierteln mit Wasser.

- Wo scheidet sich der entstandene Ester ab?

Welchen Schluß ziehen Sie bezüglich der Dichte des Esters?

Prüfen Sie den Geruch des entstandenen Esters Pentyläthanat!

S 26: Alkalische Verseifung eines Esters

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Tropfpiptette, Brenner. Äthyläthanat, Natronlauge (10%ig).

In ein Reagenzglas geben wir mit einer Tropfpipette 2 Tropfen Äthyläthanat. Dabei darf der Ester nicht an die obere Wandung des Reagenzglases gelangen. Dann setzen wir 5 ml Natronlauge hinzu und erwärmen.

- Prüfen Sie den Geruch des Reaktionsgemisches sofort, nachdem Sie die Reagenzien zusammengegossen haben, und noch einmal, nachdem einige Zeit erhitzt wurde!
Stellen Sie die Reaktionsgleichung für den Verseifungsvorgang auf!

S 27: Unterscheidung eines fetten Öls von einem Mineralöl

2 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), Reagenzglashalter, Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Tropfpipette, Brenner.
Rapsöl (oder ein anderes fettes Öl), Paraffinöl, Kalilauge (30%ig), Äthanol (Primasprit).

In zwei Reagenzgläser gießen wir zunächst je 5 ml Kalilauge und setzen je 5 ml Äthanol hinzu. Dann geben wir in das eine Glas 5 Tropfen fettes Öl und in das andere die gleiche Menge Paraffinöl. Wir erhitzen die Flüssigkeiten unter kräftigem Schütteln und lassen einige Zeit sieden.

Vorsicht! Es besteht Gefahr eines Siedeverzuges!

Anschließend geben wir in beide Gläser je 10 ml destilliertes Wasser und schütteln. Fette Öle sind Estergemische und werden durch siedende Alkalilaugen zu wasserlöslichen Seifen umgewandelt. Paraffinöl wird durch Alkalilaugen nicht verändert.

- Auf welcher Flüssigkeit ist am Ende des Versuches eine Ölschicht erkennbar?

S 28: Nachweis von Propantriol in Fetten oder fetten Ölen

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Tropfpipette, Spatel, Brenner.
Rapsöl (oder ein anderes fettes Öl), Kaliumhydrogensulfat.

In ein Reagenzglas füllen wir 2 bis 3 cm hoch Kaliumhydrogensulfat und erhitzen es, bis aus der Schmelze weiße Nebel entweichen. Nun fügen wir mit einer Tropfpipette 2 bis 3 Tropfen fettes Öl hinzu und erhitzen weiter.

Vorsicht vor Spritzern!

- Prüfen Sie den Geruch des entweichenden Gases!
Vergleichen Sie Ihre Feststellung mit dem Ergebnis von Versuch S 14!
Welchen Schluss ziehen Sie in bezug auf den Bau der Fettmoleküle?

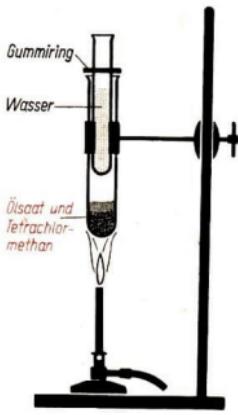
S 29: Extraktion von Fett

3 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm, 160 mm × 16 mm, 100 mm × 12 mm), Gummiring (Außendurchmesser 25 bis 30 mm, Innendurchmesser 16 mm), Reibschale mit Pistill, Reagenzglashalter, Spritzflasche mit Wasser, Trichter, Rundfilter, Papier, Brenner, Stativmaterial.

Rapssamen (oder andere Ölsaaten), Tetrachlormethan.

Etwas Ölsaaten wird in einer Reibschale zerdrückt und in das größte Reagenzglas geschüttet. Wir übergießen das zerkleinerte Material mit ungefähr 3 ml Tetrachlormethan und befestigen das Reagenzglas lotrecht an einem Stativ. In den Gummiring

Abb. 156 Extraktion von Fett



schieben wir das mittlere Reagenzglas zu nur drei Vierteln seiner Länge. Nun stecken wir dieses Reagenzglas in das größere. Zwischen den Wandungen beider Gläser muß ein geringer Zwischenraum vorhanden sein. Das engere Glas, das mit dem Gummiring auf dem Rand des weiteren aufliegt und so zu nur etwa drei Vierteln seiner Länge in das weitere hineinragt (Abb. 156), wird mit kaltem Wasser gefüllt. Es dient als Rückflußkühler. Dann erwärmen wir vorsichtig über einer ganz kleinen Flamme. Das Tetrachlormethan darf nur schwach sieden, damit die Ölsaft nicht in die Höhe gerissen wird und an den Wandungen der Reagenzgläser hängen bleibt.

- Beobachten Sie das untere Ende des mit Wasser gefüllten Einsatzes!
Was stellen Sie fest?

Nachdem wir etwa fünf Minuten zum Sieden erhitzt haben, nehmen wir den Brenner fort und filtrieren das Tetrachlormethan in das kleine Reagenzglas ab. Nun erwärmen wir dieses Glas so lange über der Flamme, bis fast das gesamte Lösungsmittel verdampft ist, ohne jedoch zur Trockene einzudampfen. Etwas von dem eingedampften Filtrat tropfen wir auf ein Stück Papier.

- Was stellen Sie nach kurzer Zeit auf dem Papier fest?

S 30: Darstellung von Natronseife aus Fettsäuren und Natronlauge

Becherglas (400 ml, hohe Form), Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Reagenzglashalter, Meßzylinder (100 ml), Glasstab, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spritzflasche mit destilliertem Wasser.

Fettsäuregemisch, Natronlauge (10%ig), Natriumchloridlösung (10%ig).

In ein hohes Becherglas gießen wir 20 ml Natronlauge und 10 ml destilliertes Wasser, erhitzen die Flüssigkeit zum Sieden und nehmen dann den Brenner weg. Inzwischen füllen wir etwa 10 g Fettsäuregemisch mittels eines Glasstabes in ein Reagenzglas, erwärmen es, bis die Substanz geschmolzen ist und geben das geschmolzene Fettsäuregemisch in kleinen Mengen unter ständigem Umrühren in die heiße Lauge.

Vorsicht! Dabei siedet die Flüssigkeit infolge der exothermen Reaktion manchmal von neuem auf!

Nun schieben wir den Brenner wieder unter das Becherglas und lassen noch etwa 15 min sieden, wobei wir die durch Verdampfung auftretenden Flüssigkeitsverluste durch mehrmalige Zugabe von destilliertem Wasser ausgleichen. Dann setzen wir etwa 30 ml Natriumchloridlösung hinzu und rühren gut durch. Wir stellen das Becherglas zur Seite und lassen es einige Zeit ruhig stehen.

- Was beobachten Sie?

Wir nehmen mit dem Glassstab etwas Substanz oben aus dem Becherglas ab.

- Prüfen Sie, ob sich diese Substanz zum Waschen der Hände eignet!

S 31: Wasserhärte und Seifenwirkung

4 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), 4 Stopfen, Meßzylinder (10 ml), Spritzflasche mit destilliertem Wasser.

Seifenlösung (2%ig), Kalziumchloridlösung (0,5%ig).

Wir füllen in vier Reagenzgläser folgende Flüssigkeitsmengen:

6 ml destilliertes Wasser,

2 ml Kalziumchloridlösung und 4 ml destilliertes Wasser,

4 ml Kalziumchloridlösung und 2 ml destilliertes Wasser,

6 ml Kalziumchloridlösung.

Nun geben wir in jedes Reagenzglas 2 ml Seifenlösung, verschließen die Gläser mit Stopfen und schütteln kräftig in waagerechter Haltung.

- In welchem der vier Reagenzgläser bleibt die Flüssigkeit klar?
Was beobachten Sie über der klaren Flüssigkeit?
Beurteilen Sie die Haltbarkeit des Schaumes!
Was ist in den drei anderen Reagenzgläsern zu sehen?
Begründen Sie das Versuchsergebnis!

In die Gläser, die Kalziumchloridlösung enthalten, gießen wir nochmals je 2 ml Seifenlösung. Wir verschließen wiederum die Gläser und schütteln. Die Zugabe von Seifenlösung und das Schütteln werden so oft wiederholt, bis in allen Reagenzgläsern eine hohe Schicht bleibenden Schaums entstanden ist. Die für die einzelnen Lösungen benötigten Mengen an Seifenlösung schreiben wir auf.

- In welchem Zusammenhang stehen die Mengen des gelösten Kalziumsalzes mit den Mengen der Seifenlösung, die zur Füllung verbraucht wurden?
Erläutern Sie, warum der durchgeführte Versuch zur Bestimmung der Wasserhärte dienen kann!
Warum ist es notwendig, beim Waschen mit Seife weiches (enthärtetes) Wasser zu verwenden?

S 32: Herabsetzung der Oberflächenspannung

2 Bechergläser (150 ml, niedrige Form), 2 Stückchen Textilgewebe (etwa 20 mm × 20 mm), wenn möglich ungebleichtes Baumwollgewebe, Spritzflasche mit destilliertem Wasser. Seifenlösung (2%ig).

Wir gießen in ein Becherglas etwa 4 cm hoch Wasser und in ein zweites die gleiche Menge 0,5%ige Seifenlösung (1 Teil 2%ige Seifenlösung und 3 Teile destilliertes Wasser). Anschließend legen wir auf die Flüssigkeiten vorsichtig je ein Stückchen Textilgewebe. Die Stücke müssen so auf den Flüssigkeiten schwimmen, daß sie nicht die Wandung der Bechergläser berühren.

- Wie lange dauert es, bis die Textilgewebe von den Flüssigkeiten benetzt werden und daher untersinken?
Warum zeigt die Seifenlösung eine andere Wirkung als Wasser?

S 33: Hydrolyse von Harnstoff durch Natronlauge

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Spatel, Brenner.
Harnstoff, Natronlauge (50%ig), Lackmuspapier (rot).

In einem Reagenzglas versetzen wir eine Spatelspitze Harnstoff mit etwa 2 ml Natronlauge und erhitzen das Gemisch über einer kleinen Flamme unter dauerndem Schütteln.

Vorsicht! Es besteht Neigung zum Siedeverzug!

Wir prüfen die entweichenden Dämpfe mit angefeuchtetem rotem Lackmuspapier und durch Geruch.

- Was stellen Sie fest?

S 34: Schmelzbarkeit von Dederon

Glasstab, Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Schere, Brenner.
Dederon (z. B. ein Stück Strumpf).

Von Dederon schneiden wir möglichst kleine Stücke und erhitzen sie vorsichtig in einem Reagenzglas. Dabei müssen wir die Dederonschnitzel mit dem Glasstab zusammenpressen, damit das Material möglichst gleichmäßig erwärmt wird.

- Was bemerken Sie nach kurzer Zeit?
Ziehen Sie den Glasstab, nachdem das Material geschmolzen ist, langsam wieder aus dem Reagenzglas heraus!
Was stellen Sie fest?

S 35: TROMMERSche Probe

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Spritze mit Wasser, Reagenzglashalter, Spatel,
Tropfpipette, Brenner.
Glukose (Traubenzucker), Kupfersulfatlösung (Fehling I), Natronlauge (10%ig).

In ein Reagenzglas geben wir eine Spatelspitze Glukose, versetzen sie mit 1 ml Wasser und 2 ml Natronlauge und schütteln. Zu der entstandenen klaren Lösung fügen wir einige Tropfen Kupfersulfatlösung (Fehling I) und schütteln wieder. Wir erhalten eine klare Lösung, die dunkler blau gefärbt ist als die zugesetzte Kupfersulfatlösung. Die Blaufärbung beruht auf der Bildung eines wasserlöslichen Glukose-Kupfer(II)-Komplexsalzes. Nun erhitzen wir die Flüssigkeit bis zum Sieden.

Vorsicht! Das Glas muß fortwährend geschüttelt werden, um Siedeverzug zu vermeiden!

- Welche Veränderungen beobachten Sie an der ursprünglich klaren Flüssigkeit?
Was schließen Sie aus dem Versuchsergebnis?

S 36: Stärkenachweis mit Jod

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Spritze mit Wasser,
Tropfpipette, Brenner.
Stärke, Jod-Kaliumjodidlösung (stark verdünnt).

Ein wenig Stärke geben wir in ein Reagenzglas, versetzen sie mit etwa 10 ml Wasser, verschließen das Glas mit dem Daumen und schütteln. Die dabei erhaltene Aufschämmung gießen wir zur Hälfte in ein anderes Glas ab. Eines der beiden Reagenzgläser wird fast bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend geben wir zu beiden Flüssigkeiten je einen Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung und schütteln.

- Was stellen Sie fest?

Präparative Arbeiten

1. Darstellung gasförmiger Stoffe: Methan, Äthen, Äthin, Methanal

S 37: Darstellung von Methan aus Aluminiumkarbid und Wasser

4 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), durchbohrter Gummistopfen mit Gasableitungsrohr, Gummischlauch mit gewinkeltem Glasrohr, 3 Stopfen, Kristallisierschale oder großes Becherglas mit Wasser, Stativmaterial, Spatel, Brenner. Aluminiumkarbid, Bariumhydroxidlösung gesättigt, Wasser.

Einen Spatel Aluminiumkarbid geben wir in ein Reagenzglas und füllen etwa 4 cm hoch kaltes Wasser zu. Wir verschließen das Glas sofort mit einem Gummistopfen, durch welchen ein Gasableitungsrohr geführt ist. Dann befestigen wir das Reagenzglas lotrecht an einem Stativ (Abb. 157) und erwärmen es vorsichtig. Nachdem die Reaktion in Gang gekommen ist, lassen wir zuerst etwas Gas entweichen und fangen dann das Methan pneumatisch in mehreren Reagenzgläsern auf, die wir nach erfolgter Füllung mit Gummistopfen verschließen. Sollte die Gasentwicklung zu heftig werden, so kühlen wir das Reagenzglas mit dem Reaktionsgemisch durch Eintauchen in kaltes Wasser.

Wir prüfen das Methan in einem der gefüllten Reagenzgläser.

- Welche Farbe hat das Gas?
- Stellen Sie den Geruch des Gases fest!

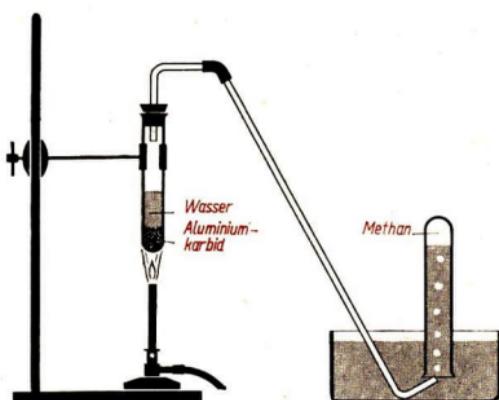


Abb. 157 Darstellung von Methan

Wir entzünden das Methan im Reagenzglas.

- Welches Aussehen hat die Methanflamme?

Nachdem die Flamme erloschen ist, geben wir etwa 1 ml Bariumhydroxidlösung in das Glas und schütteln.

Was beobachten Sie?

Stellen Sie die Gleichung für den Verbrennungsvorgang von Methan auf!

S 38: Darstellung von Äthen aus Äthanol durch katalytische Wasserabspaltung

Durchführung a

Reagenzglas (180 mm × 18 mm) aus schwerschmelzbarem Glas (Supremaxglas) mit durchbohrtem Gummistopfen, zwei Reagenzgläser (180 mm × 18 mm) mit Gummistopfen, gebogenes und gerades Glasrohr, Gummischlauch, Glasschale mit Wasser (pneumatische Wanne), Stativmaterial, Glaswolle, Spatel, Glasstab, Brenner.

Äthanol (Primasprit), Aluminiumoxid, Bimssteinkörner, Sand.

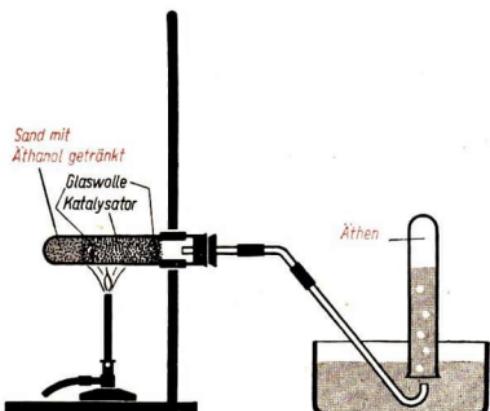


Abb. 158 Darstellung von Äthen aus Äthanol
(Durchführung a)

Wir füllen etwa 3 cm hoch trockenen Sand in das Supremaxglas und lassen so viel Äthanol zufleßen, daß der Sand gründlich mit Flüssigkeit durchtränkt wird. Auf den Sand geben wir eine dünne Schicht Glaswolle, füllen dann bei lotrecht gehaltenem Glas ungefähr 5 cm hoch ein Gemisch aus Aluminiumoxid und gekörntem Bimsstein ein und schieben anschließend etwas Glaswolle vor den Katalysator, damit dieser auch bei waagerechter Lage den ganzen Querschnitt des Glases ausfüllt. Anstelle des Gemisches aus Bimsstein und Aluminiumoxid kann auch der Spezial-Katalysator der Durchführung b verwendet werden.

den. Nachdem das Supremaxglas gefüllt ist, setzen wir die Apparatur nach Abbildung 158 zusammen. Nun erhitzen wir den Katalysator auf Rotglut. Durch die gleichzeitige Erwärmung des Sandes verdampft das Äthanol langsam; notfalls rücken wir den Brenner etwas gegen den Sand hin. Nachdem etwas Gas aus dem gewinkelten Glasrohr ausgetreten ist, fangen wir das entstandene Gas in Reagenzgläsern auf. Vor Beendigung des Erhitzens muß das Glasrohr aus der pneumatischen Wanne genommen werden.

- Prüfen Sie das aufgefangene Gas auf Brennbarkeit!
Was beobachten Sie?

Durchführung b

Reagenzglas (180 mm × 18 mm) mit seitlichem Ansatzrohr und Gummistopfen, Verbrennungsrohr aus Supremaxglas mit durchbohrtem Gummistopfen, Gummischlauch, spitz-

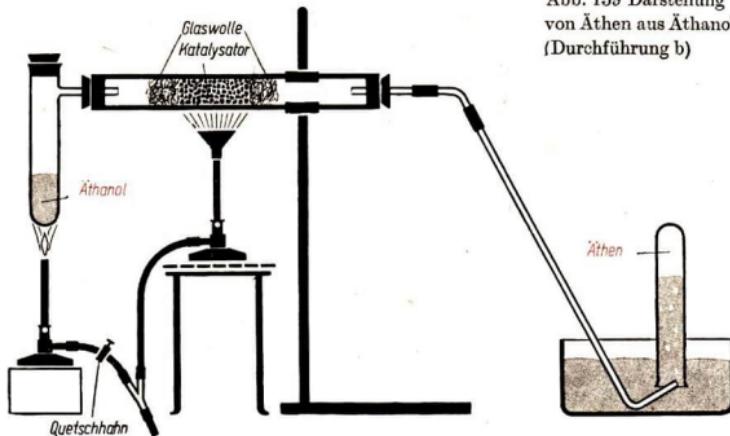
winklig gebogenes Glasrohr, Becherglas (250 ml), 2 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm) mit Stopfen, Glasschale mit Wasser (pneumatische Wanne), Meßzyylinder (50 ml), Stativmaterial, 2 Brenner (davon einer mit Schlitzaufsatz), Glaswolle, Glasstab, Spatel, Quetschhahn, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Eisenschale, Waage.
 Äthanol, Katalysator, Aluminiumsulfat, Bimssteinkörner, Wasser.

Die Herstellung des Spezial-Katalysators geschieht auf folgende Weise: Wir geben in ein Becherglas 15 g Bimssteinkörner, 5 g Aluminiumsulfat und 30 ml Wasser, erhitzen das Ganze und lassen so lange sieden, bis sich der größte Teil der Bimssteinkörner am Boden des Glases abgesetzt hat. Anschließend gießen wir die Flüssigkeit ab, geben die Bimssteinkörner in eine Eisenschale und trocknen sie über kleiner Flamme. Zum Schluß wird das Material einige Zeit auf Rotglut erhitzt, wobei ein Teil des Aluminiumsulfates auf und im Bimsstein zersetzt wird und sich Aluminiumoxid in feiner Verteilung bildet.

Wir setzen aus den angegebenen Teilen die Apparatur nach Abbildung 159 zusammen. Bevor wir den Katalysator in das Verbrennungsrohr einbringen, schieben wir mit einem Glasstab etwas Glaswolle ziemlich weit hinein. Erst dann füllen wir den körnigen Katalysator ein, wobei das Rohr lotrecht gehalten werden muß, damit der Katalysator den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllt. Darauf geben wir nochmals eine Schicht Glaswolle, so daß der Katalysator auch bei waagerechter Lage des Glasrohrs festliegt. Nachdem wir das Rohr mit einer Gasableitung verbunden und in der entsprechenden Höhe am Stativ befestigt haben, gießen wir etwa 10 ml Äthanol in das Reagenzglas mit dem seitlichen Ansatzrohr. Dann verschließen wir das Glas mit einem Gummistopfen und verbinden es mit dem Verbrennungsrohr. Wir erhitzen nun den Katalysator mit einem Schlitzaufsatzbrenner auf Rotglut. Mit dem anderen Brenner bringen wir das Äthanol zum Sieden. Wir lassen etwas Gas aus der Gasableitung entweichen und fangen es erst dann in Reagenzgläsern pneumatisch auf.

- Prüfen Sie das aufgefangene Gas auf Brennbarkeit!

Abb. 159 Darstellung von Äthen aus Äthanol (Durchführung b)



S 39: Darstellung von Äthin

4 Reagenzgläser (180 mm × 18 mm), durchbohrter Stopfen mit gewinkeltem Glasrohr,
3 Stopfen, Gummischlauch, Gaseinleitungsrohr, Stativmaterial, Glasschale oder großes
Becherglas mit Wasser, Reagenzglasgestell.
Kalziumkarbid, Wasser.

Wir befestigen ein Reagenzglas lotrecht in einer Stativklemme, füllen dann etwa 2 cm hoch Kalziumkarbid und anschließend ungefähr 5 cm hoch kaltes Wasser ein und verschließen das Glas sofort mit einem Stopfen, durch den das Glasrohr geführt ist (Abb. 160). Das entweichende Gas leiten wir mittels Gummischlauch und Gaseinleitungsrohr in ein mit Wasser gefülltes Gefäß. Nachdem die Luft aus der Apparatur verdrängt ist,fangen wir das Äthin pneumatisch in mehreren Reagenzgläsern auf, die wir nach erfolgter Füllung mit Stopfen verschließen und in einem Reagenzglasgestell abstellen.

Bei dieser sehr einfachen Versuchsanordnung muß schnell gearbeitet werden, da die Äthinentwicklung rasch erfolgt und schon nach kurzer Zeit beendet ist.

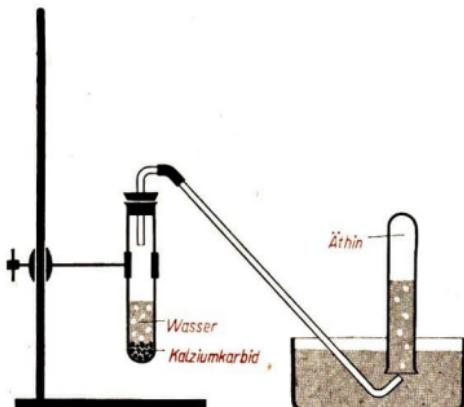


Abb. 160 Darstellung von Äthin

S 40: Darstellung von Methanol durch Oxydation von Methanol

Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Reagenzglashalter, Kupferdraht, Bleistift oder ebenso dickes Holz, Tiegelzange (oder weiterer Reagenzglashalter), Brenner.
Methanol.

Wirwickeln einen nicht zu dünnen Kupferdraht so um einen Bleistift, daß eine enge Wendel entsteht. Dann geben wir etwa 2 ml Methanol in ein Reagenzglas und erhitzen zum Sieden, wodurch sich das Glas mit Methanoldampf füllt. Nun fassen wir die Kupferdrahtwendel mit der Tiegelzange oder einem zweiten Reagenzglashalter und erhitzen bis zum Glühen. Die glühende Wendel halten wir in das mit Methanoldampf gefüllte Reagenzglas. Nach einigen Sekunden nehmen wir sie wieder heraus, glühen sie erneut und tauchen sie wiederum in den Methanoldampf.

- Was beobachten Sie an der Kupferdrahtwendel?
Prüfen Sie den Geruch der aus dem Methanol entstandenen Verbindung!
Stellen Sie die Gleichungen für die Reaktionen auf, die beim Glühen der Drahtwendel in der Flamme und an der Drahtwendel im Methanoldampf abliefen!

S 41: Darstellung von Methanol durch katalytische Dehydrierung und Methanol

Reagenzglas (180 mm × 18 mm) aus schwerschmelzbarem Glas (Supremaxglas) mit durchbohrtem Gummistopfen, Reagenzglas (160 mm × 16 mm), rechtwinklig gebogenes Glasrohr (8 mm Außendurchmesser), Glaswolle, Glasstab, Stativmaterial, Brenner, Spatel.

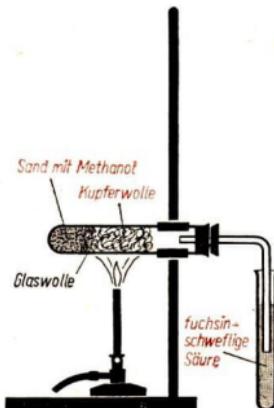
Methanol, Kupferwolle, Sand, fuchsinschweißliche Säure.

Wir füllen etwa 3 cm hoch trockenen Sand in das Supremaxglas und lassen so viel Methanol zufießen, daß der Sand gründlich durchtränkt ist. Auf den Sand geben wir eine dünne Schicht Glaswolle und darauf eine etwa 3 cm lange Schicht Kupferwolle, die den ganzen Bohrquerschnitt ausfüllen muß. Dann setzen wir die Apparatur nach Abbildung 161 zusammen und erhitzen die Kupferwolle auf Rotglut. Dabei wird auch der Sand erwärmt, wodurch das Methanol langsam verdampft. Die aus dem Glasrohr austretenden Dämpfe leiten wir in fuchsinschweißliche Säure.

- Was beobachten Sie an der fuchsinschweißlichen Säure? Welche Schlussfolgerung ziehen Sie aus Ihrer Beobachtung?

Vorsicht! Bevor wir die Erhitzung des Supremaxglases beginnen, müssen wir das Reagenzglas mit der fuchsinschweißlichen Säure vom Gasableitungsrohr entfernen, anderenfalls steigt das Reagens in das stark erhitzte Glas.

Abb. 161 Darstellung von Methanol durch Dehydrierung von Methanol



2. Darstellung von Stoffen, die noch durch Destillation gereinigt werden: Ester, Nitrobenzol, Aminobenzol

S 42: Darstellung von Äthyläthanat

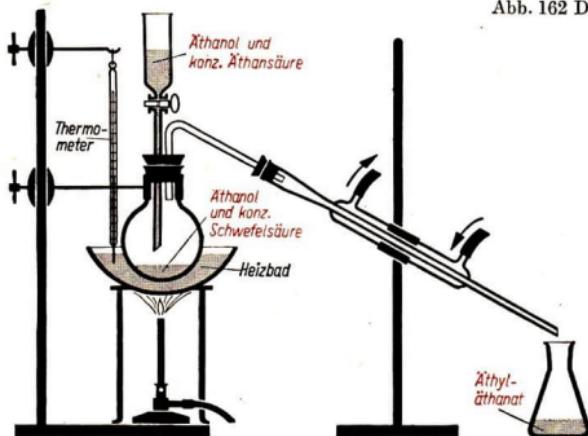
Kurzhals-Rundkolben (250 ml) mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Tropftrichter, gebogenes Glasrohr, Abdampfschale (passend zum Rundkolben) für Heizbad, MOHRScher Kühler, Stativmaterial, Gummischläuche, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Meßzylinder (100 ml), Waage, Spatel, Scheidetrichter (250 ml), Erlenmeyerkolben (100 ml), 2 Erlenmeyerkolben (50 ml), Stopfen, Wasserbad, Fraktionskolben (100 ml, Rohrabsatz oben) mit durchbohrtem Stopfen, Thermometer (Meßbereich bis 200°C). Äthanol (Primasprit), Äthansäure (konzentriert), Schwefelsäure (konzentriert), Natriumkarbonatlösung (10%ig), Kalziumchlorid, Wasser.

Der Aufbau der Apparatur erfolgt nach Abbildung 162. Wir geben in den Rundkolben 10 ml Äthanol und anschließend in kleinen Anteilen 10 ml konzentrierte Schwefelsäure.

Vorsicht vor Spritzern!

Dann verschließen wir den Rundkolben und füllen in den Tropftrichter eine Mischung von 20 ml Äthanol und 20 ml konzentrierter Äthansäure, die wir in einem 100-ml-

Abb. 162 Darstellung von Äthyläthanat



Erlenmeyerkolben hergestellt und etwas gekühlt haben. Eine geeignete Flüssigkeit für das Heizbad erhalten wir aus 300 g Kalziumchlorid und 100 ml Wasser. Nun erhitzen wir den Rundkolben im Heizbad auf 140°C (Badtemperatur) und lassen, sobald diese Temperatur erreicht ist, die Äthanol-Äthansäure-Mischung in dem Maße zufließen, wie das sich bildende Äthyläthanat überdestilliert.

Das in einem Erlenmeyerkolben aufgefangene Destillat gießen wir in einen Scheide-trichter, geben zum Ester reichlich Natriumkarbonatlösung (Neutralisation der mit überdestillierten Äthansäure), schütteln, lassen dann den Scheide-trichter einige Zeit ruhig stehen und trennen schließlich die wäßrige Phase ab. Blaues Lackmuspapier darf vom Ester nicht mehr gerötet werden. Den Ester waschen wir nun mit destilliertem Wasser, trennen ihn erneut ab, versetzen ihn in einem trockenen 50-ml-Erlenmeyerkolben mit einigen Stücken wasserfreiem Kalziumchlorid und lassen das Ganze im gut verschlossenen Kolben mindestens einen Tag stehen. Der wasserfreie Ester wird in einem trockenen Fraktionierkolben überführt und auf dem Wasserbad rektifiziert. Zu beachten ist, daß der an den Fraktionierkolben angeschlossene Kühler völlig trocken sein muß. Wir fangen den zwischen 75 und 80°C überdestillierenden Anteil in einem kleinen gewogenen Erlenmeyerkolben auf und stellen die Menge des erhaltenen Esters durch Wägung fest.

- Berechnen Sie die Menge Äthyläthanat, die theoretisch bei der quantitativen Umsetzung von 20 ml Äthansäure ($\rho \cdot 1,04 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$) entsteht!
Wieviel Prozent der theoretischen Ausbeute beträgt Ihr praktisches Ergebnis?

S 43: Darstellung von Nitrobenzol

2 Erlenmeyerkolben (50 ml und 100 ml), großes Becherglas mit Wasser, Fraktionierkolben 50 ml (unten angesetztes Ansatzrohr mit 8 mm Außendurchmesser), Stativmaterial, Glasrohr (80 cm lang, Innendurchmesser etwa 8,5 mm), 2 Reagenzgläser, Brenner, Thermometer (Meßbereich bis 300 °C), Scheide-trichter, Meßzylinder (50 ml), Spritzenflasche mit Wasser.

Benzol, Salpetersäure (konzentriert), Schwefelsäure (konzentriert), Natronlauge (10%ig), Kalziumchlorid (gekört und wasserfrei).

Wir geben in einen Erlenmeyerkolben 13 ml konzentrierte Schwefelsäure und setzen langsam unter leichtem Schütteln 10 ml Salpetersäure hinzu.

Vorsicht! Spritzgefahr!

Dieses Gemisch (Nitriersäure) kühlen wir durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser auf Raumtemperatur ab, geben dann 9 ml Benzol in kleinen Anteilen hinzu und schütteln nach jedem Benzolzusatz vorsichtig. Ist alles Benzol zugesetzt, dann schütteln wir das Reaktionsgemisch noch einige Minuten und halten dabei dessen Temperatur durch gelindes Erwärmen auf 50°C.

Nach beendeter Nitrierung gießen wir das Reaktionsgemisch in einen zu zwei Dritteln mit Wasser gefüllten Scheidetrichter, schütteln gut durch und trennen das Nitrobenzol, das sich als ölige Flüssigkeit unten abscheidet, ab. Wir waschen nun das rohe Nitrobenzol im Scheidetrichter nacheinander mit Wasser, mit Natronlauge und wieder mit Wasser. Nach erneuter Abtrennung im Scheidetrichter trocknen wir das Präparat in einem trockenen Reagenzglas durch Zugabe von wasserfreiem, gekörntem Kalziumchlorid. Das Ganze bleibt im gut verschlossenen Glas bis zum nächsten Tag stehen. Nun überführen wir das Nitrobenzol in einen völlig trockenen Fraktionierkolben und rektifizieren es durch Erhitzen über kleiner Flamme. Die Destillationsapparatur wird nach Abbildung 165 (Versuch S 52, Destillation von Paraffinöl) zusammengestellt. Das reine Nitrobenzol destilliert zwischen 200 und 210°C über und wird in einem trockenen gewogenen 50-ml-Erlenmeyerkolben aufgefangen.

- Wie groß ist die theoretische Ausbeute an Nitrobenzol bezogen auf 9 ml Benzol (Dichte von Benzol: 0,88 g · ml⁻¹)? Wiegen Sie das durch Destillieren gereinigte Nitrobenzol und berechnen Sie die praktische Ausbeute in Prozenten der theoretischen Ausbeute!

S 44: Darstellung von Aminobenzol

Weithalsrundkolben (100 ml) mit durchbohrtem Stopfen, Glasrohr (etwa 60 cm lang), kleiner Trichter mit dünnem Stiel, Schale mit kaltem Wasser, 2 Kurzhals-Rundkolben (500 ml) und 2 zweifach durchbohrte Stopfen, Mohrscher Kühler, Meßzylinder (100 ml), Stativmaterial, Schlüsse, 2 Brenner, 2 Dreifuß mit Asbestdrahtnetzen, verschiedene Glasrohre, Waage, Spatel, Scheidetrichter, Erlenmeyerkolben (50 ml).

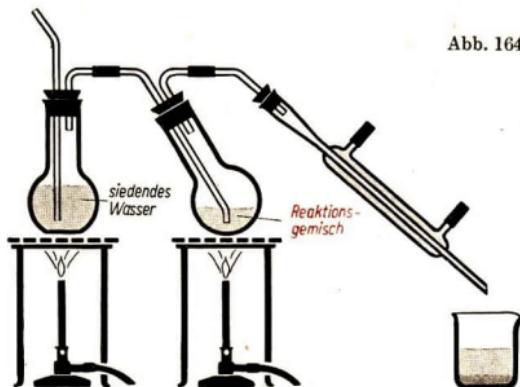
Nitrobenzol, Salzsäure (konzentriert), Natronlauge (50%ig), rotes Lackmuspapier, Wasser.

In einem Weithals-Rundkolben mischen wir 10 ml Nitrobenzol mit 24 g Zinkpulver und verschießen dann den Kolben mit einem Stopfen, durch den ein etwa 60 cm langes Steigrohr führt (Abb. 163). Durch das Steigrohr lassen wir konzentrierte Salzsäure in vier Anteilen zu je 14 ml zu dem Gemisch einfließen. Wenn sich das Reaktionsgemisch zu stark erwärmt, kühlen wir (durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser), ohne jedoch dadurch die

Abb. 163 Darstellung von Aminobenzol



Abb. 164 Wasserdampfdestillation



Reaktion ganz zu unterdrücken. Nach Beendigung der Reaktion entfernen wir den Stopfen und erhitzen den Rundkolben im Wasserbad, um möglicherweise noch vorhandenes Nitrobenzol aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben. Wenn kein Nitrobenzolgeruch (Bittermandelgeruch!) mehr wahrnehmbar ist, kühlen wir das Reaktionsgemisch ab und machen es durch Zugabe von Natronlauge alkalisch. Dabei muß gut durchgerührt und mit rotem Lackmuspapier geprüft werden. Das entstandene Aminobenzol wird aus dem alkalischen Gemisch durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Zu diesem Zweck bauen wir eine Apparatur nach Abbildung 164 auf. Den ersten Kolben (Rund- oder Stehkolben) füllen wir zu drei Vierteln mit Wasser und erhitzen es zum Sieden. Durch den Stopfen dieses Kolbens ist ein mindestens 40 cm langes Glasrohr (dient als Sicherheitsventil) bis fast zum Boden des Gefäßes geführt; an seinem oberen Ende ist dieses Glasrohr leicht gewinkelt und seine Öffnung muß vom Experimentierenden abgewendet sein, damit nicht durch ausströmenden Dampf oder herausspritzendes siedendes Wasser Unfälle verursacht werden. Das alkalische Reaktionsgemisch wird, ehe das Wasser im ersten Kolben zu sieden beginnt, in den zweiten (schräggestellten) Rundkolben eingetragen und bis nahe an die Siedetemperatur erhitzt, damit sich in diesem Gefäß nicht zu viel Kondenswasser ansammelt. Wir lassen das entstehende trübe Destillat (Aminobenzol und aminobenzolhaltiges Wasser) in einen Meßzylinder tropfen und brechen die Destillation ab, wenn sich 100 ml Destillat angesammelt haben.

- Berechnen Sie die theoretische Ausbeute an Aminobenzol in Gramm bezogen auf 10 ml Nitrobenzol (Dichte von Nitrobenzol: $1,22 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$)!
- Ermitteln Sie die praktische Ausbeute in Prozenten!

Zu diesem Zweck trennen wir das (ölige) Aminobenzol mittels eines Scheidetrichters aus dem Destillat ab und stellen seine Menge durch Wägung fest. Das im Scheidetrichter verbliebene Wasser enthält ebenfalls Aminobenzol (in 100 ml Lösung bei 12°C 3,3 g, bei 18°C 3,6 g Aminobenzol).

- Bestimmen Sie Volumen und Temperatur der Aminobenzollösung, berechnen Sie dann das im Wasser enthaltene Aminobenzol und addieren Sie das Ergebnis zu der durch Wägung ermittelten Menge!

3. Darstellung von kristallinen Stoffen: Trijodmethan, Benzoësäure, Sulfanilsäure

S 45: Darstellung von Trijodmethan (Jodoform)

Becherglas (600 ml), Glasstab, Thermometer, 2 Meßzylinder (10 ml und 250 ml), Büchnertrichter mit Rundfilter (oder Glasfilternutsche), Saugflasche mit Vakuum-schlauch, Wasserstrahlpumpe, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Spritzflasche mit Wasser, Exsikkator, Abdampfschale.

Propanon (Azeton), Jod-Kaliumjodidlösung (LUGOLSche Lösung), Kalilauge (10%ig).

Wir geben in das Becherglas 10 ml Propanon, 100 ml LUGOLSche Lösung und 200 ml Wasser. Dann erwärmen wir die Lösung auf 40 bis 50°C und lassen aus dem Meß-zylinder so lange stark verdünnte Kalilauge (40 ml 10%ige Kalilauge auf 150 ml ver-dünnt) unter dauerndem Rühren zulaufen, bis die Braunfärbung verschwunden ist. Der entstandene gelbe, kristalline Niederschlag wird in einem Büchnertrichter oder in einer Glasfilternutsche abfiltriert, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, in einer Abdampfschale im Exsikkator getrocknet und dann gewogen.

- Berechnen Sie die theoretische Ausbeute auf Grund der Tatsache, daß aus einem Mol Propanon ein Mol Trijodmethan entsteht (Dichte des Propanons: $0,79 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$)!
Wie hoch ist Ihre praktische Ausbeute?

S 46: Darstellung von Benzoësäure

Glasflasche mit Glas- und Gummistopfen, Scheidetrichter, 2 Bechergläser, Filtrier-vorrichtung, Abdampfschale, Exsikkator, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner, Glasstab, Meßzylinder (25 ml), Waage, Spritzflasche mit Wasser.

Benzaldehyd, Kaliumhydroxid, Salzsäure (konzentriert), Äthoxyäthan (Diäthyl-äther).

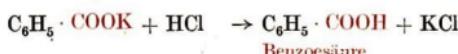
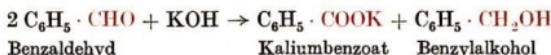
Wir geben in eine Glasflasche 10 g Benzaldehyd, fügen eine kalte Lösung von 9 g Kaliumhydroxid in 6 ml Wasser hinzu, verschließen dann die Flasche mit einem Glassstopfen und schütteln, bis sich eine bleibende Emulsion gebildet hat. Dann wechseln wir den Glasstopfen gegen einen Gummistopfen aus und lassen die Mischung in der verschlossenen Flasche etwa 24 Stunden stehen. Nun versetzen wir den entstandenen Kristallbrei (enthält Kaliumbenzoat und Benzylalkohol) mit sehr wenig Wasser, so daß sich der Niederschlag gerade löst, überführen die Lösung in einen Scheidetrichter und schütteln dreimal mit Äthoxyäthan (Diäthyläther) aus.

Vorsicht! Diese Arbeit muß unter dem Abzug (alle Flammen löschen!) oder besser im Freien erfolgen, da die entstehenden Gemische von Äthoxyäthandampf mit Luft sehr explosiv sind.

Durch die Extraktion mit Äthoxyäthan wird der Benzylalkohol aus dem Gemisch herausgelöst, während Kaliumbenzoat in der wäßrigen Schicht zurückbleibt. Diese wäßrige (alkalische) Lösung lassen wir aus dem Scheidetrichter in ein Becherglas ablaufen, spülen mit etwas Wasser nach und säuern dann mit Salzsäure an, wodurch Benzoësäure ausfällt.

Das entstandene Gemisch wird gut gekühlt, die Benzoësäure abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und in wenig siedendem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung kristallisiert beim Erkalten reine Benzoësäure aus. Wir filtrieren, pressen die Kristalle zwischen Filterpapier ab, trocknen in einer flachen Abdampfschale im Exsikkator

und wägen das fertige Präparat. Für die Reaktionen dieser Darstellungsmethode kann man folgende Gleichungen aufstellen:



- Berechnen Sie an Hand dieser Angaben die theoretische Ausbeute, bezogen auf die von Ihnen verwendete Menge Benzaldehyd!
Wieviel Prozent beträgt Ihre praktische Ausbeute?

S 47: Darstellung von Sulfanilsäure

Rundkolben (50 ml), Thermometer (Meßbereich bis 300 °C), 2 Bechergläser, Filtrier-einrichtung, Sandbad, Stativmaterial, Dreifuß, Brenner, Meßzylinder (10 ml), Spritzflasche mit Wasser, Abdampfschale.

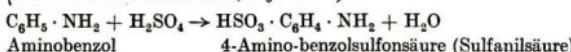
Aminobenzol (Anilin, frisch destilliert), Schwefelsäure (konzentriert), Natronlauge (50%ig).

Wir versetzen in einem trockenen Rundkolben unter Schütteln 14 ml konzentrierte Schwefelsäure in kleinen Anteilen mit 8 ml Aminobenzol.

Vorsicht vor Spritzern!

Dann erhitzen wir das Gemisch auf einem Sandbad etwa 2 Stunden auf 180 bis 190°C. Die Temperatur muß im Reaktionsgemisch gemessen werden. Die Reaktion ist beendet, wenn eine mit Wasser verdünnte (kleine) Probe auf Zusatz von Natronlauge kein Aminobenzol (Trübung!) abscheidet. Nachdem der Kolbeninhalt etwas abgekühlt ist, gießen wir ihn in ein Becherglas, das etwa 20 ml kaltes Wasser enthält. Die Sulfanilsäure kristallisiert dabei aus. Sie wird abfiltriert, in wenig siedendem Wasser gelöst, durch Erkaltenlassen der Lösung auskristallisiert und erneut abfiltriert. Die Kristalle werden zwischen Filterpapier abgepreßt, in einer flachen Abdampf-schale im Exsikkator getrocknet und dann gewogen.

- Berechnen Sie an Hand der Reaktionsgleichung die theoretische Ausbeute in Gramm (Dichte des Aminobenzols: 1,02 g · ml⁻¹)!



Wieviel Prozent der theoretischen Ausbeute beträgt Ihr praktisches Ergebnis? Beachten Sie bei der Berechnung der Ausbeute, daß Sulfanilsäure mit einem Mol (oder zwei Molen) Kristallwasser kristallisiert!

4. Darstellung von Plasten: Phenoplaste, Aminoplaste, Polystyrol

S 48: Phenoplast aus Dihydroxybenzol und Methanal

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Becherglas (150 ml) mit Wasser, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette, Spatel, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Brenner.
1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), Methanallösung (Formalin, 35- bis 40%ig), Natronlauge (10%ig).

Wir schütten in ein Reagenzglas etwa 2 cm hoch 1,3-Dihydroxybenzol und setzen so viel Wasser hinzu, daß die Substanz nur eben bedeckt ist. Dann gießen wir 2 bis 3 cm hoch Methanallösung zu und erwärmen, bis der Bodensatz vollständig gelöst ist. Zur Lösung geben wir 4 Tropfen Natronlauge, schütteln und stellen das Reagenzglas einige Zeit in ein Becherglas mit siedendem Wasser.

● *Was stellen Sie fest?*

Bewahren Sie das Reagenzglas mit dem Reaktionsprodukt einige Tage auf, und prüfen Sie dann, ob sich der Phenoplast verändert hat!

S 49: Bildung eines Phenoplast-Zwischenproduktes

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Spatel, Tropfpiptette, Brenner. Paraformaldehyd, Phenol, Natronlauge (10%ig).

Wir geben in ein Reagenzglas zuerst 1,5 cm hoch Paraformaldehyd, darauf etwa 3 cm hoch Phenol und erwärmen das Ganze leicht. Zur entstandenen Flüssigkeit fügen wir 3 Tropfen Natronlauge hinzu und erwärmen dann über einer kleinen Flamme ungefähr 3 min weiter.

● *Was beobachten Sie?*

Kühlen Sie das Reaktionsprodukt ab, und stellen Sie dann seinen Aggregatzustand fest!

S 50: Darstellung eines Aminoplastes

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Spatel, Tropfpiptette, Reagenzglasgestell, Reagenzglas-
halter, Brenner, kleines Becherglas.

Harnstoff, Methanallösung (Formalin, 35- bis 40%ig), Salzsäure (konzentriert).

Wir geben in das Reagenzglas etwa 3 cm hoch Harnstoff, versetzen mit so viel Methanallösung, daß der Harnstoff eben bedeckt ist, und erwärmen, bis sich die Festsubstanz gelöst hat. Dann stellen wir das Glas in ein Reagenzglasgestell ab und fügen zur heißen Lösung 3 Tropfen Salzsäure zu.

Vorsicht! Diese Aminoplastbildung ist eine stark exotherme Reaktion und verläuft manchmal sehr heftig, so daß Teile des heißen Reaktionsgemisches aus dem Glas herauspritzen. Über die Öffnung des Reagenzglases ist deshalb ein kleines Becher-
glas zu stülpen.

● *Welches Aussehen hat der entstandene Aminoplast?*

Stellen Sie für diese Polykondensation die Reaktionsgleichung auf!

S 51: Darstellung von Polystyrol

Reagenzglas, Brenner.

Styrol, Dibenzoylperoxid

Wir geben in ein Reagenzglas etwa 3 cm hoch Styrol und erwärmen die Flüssigkeit. Sollte die Polymerisation nicht schnell genug einsetzen, dann setzen wir dem Styrol etwas Dibenzoylperoxid zu.

● *Welche Veränderung stellen Sie am Reagenzglasinhalt fest?*

5. Fraktionierte Destillation

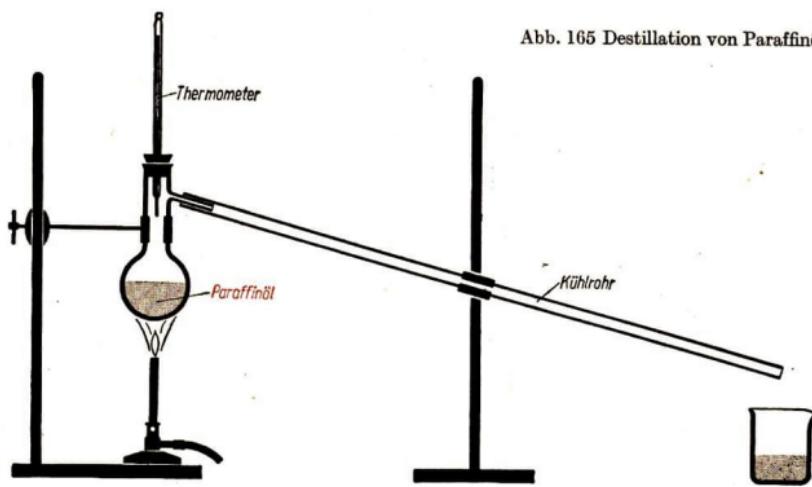
S 52: Destillation von Paraffinöl

Fraktionierkolben (250 ml, das seitliche Ansatzrohr muß 8 mm Außendurchmesser haben und unten angesetzt sein), durchbohrter Stopfen, Thermometer (Meßbereich bis 350°C), Glasrohr (60 cm lang, Innendurchmesser etwa 8,5 mm, muß sich über das seitliche Rohr des Fraktionierkolbens schieben lassen), 4 Bechergläser (100 ml), Stativmaterial, Brenner.

Paraffinöl.

Wir stellen die Destillierapparatur nach Abbildung 165 zusammen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Quecksilberkugel des Thermometers sich in der richtigen Höhe befindet. Ferner ist zu beachten, daß das Kühlrohr bis an den Hals des Destillierkolbens herangeschoben werden muß. Eine Gummidichtung wird an dieser Stelle nicht angebracht. Auf der anderen Seite muß das Kühlrohr so weit vom Boden entfernt enden, daß hier noch ein Becherglas untergeschoben werden kann. Dann füllen wir ein Becherglas zu etwa drei Vierteln mit Paraffinöl und wägen das Glas mit dem Inhalt. Darauf gießen wir das Paraffinöl so in den Destillierkolben, daß das Öl nicht in die seitliche Ansatzrohr laufen kann. Das entleerte Becherglas wird gewogen, um genau die Menge des in den Kolben eingetragenen Paraffinöls zu ermitteln. Weiterhin wägen wir drei trockene Bechergläser, schreiben die Masse jedes Glases auf ein Stück Papier und stellen das entsprechende Glas darauf. Alle Wägungen sollen auf zehntel Gramm durchgeführt werden. Nun stellen wir das erste, gewogene Becherglas unter den Auslauf des Kühlrohrs und erhitzten vorsichtig den Kolben mit dem Paraffinöl. Die Temperatur des Öles darf nicht zu rasch ansteigen. Bei 180 und 250°C wechseln wir die untergestellten Bechergläser. Wenn die Temperatur von 280°C erreicht ist, wird das Erhitzen beendet. Anschließend werden die Bechergläser wieder gewogen und die Mengen der einzelnen Fraktionen ermittelt.

Abb. 165 Destillation von Paraffinöl



- Errechnen Sie den prozentualen Anteil der drei Fraktionen und des Rückstandes!

Beispiel: Einwaage 80 g Paraffinöl
Fraktion bis 180°C 13,5 g \triangleq 16,9%
Fraktion 180 bis 250°C . . 41,5 g \triangleq 51,9%
Fraktion 250 bis 280°C . . 17,8 g \triangleq 22,3%
Destillationsrückstand (errechnet) \triangleq 8,9%

100,0%

Werden andere Gemische destilliert, so muß je nach der eingesetzten Substanz eine besondere Kondensationseinrichtung (z.B. ein Mohrscher Kühler) an den Destillierkolben angeschlossen werden. Bei der fraktionierten Destillation von rohem Erdöl und verwandten Stoffgemischen muß wegen der am Anfang der Destillation auftretenden leicht entzündlichen Gase und Dämpfe mit größter Vorsicht und unter Beachtung aller Unfallverhütungsvorschriften zu Werke gegangen werden. Derartige Versuche sind deshalb besonders gefährlich, weil die gasförmigen (bzw. dampfförmigen) niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffe mit Luft explosive Gemische bilden. Von der fraktionierten Destillation von Benzin und dergleichen muß dringend abgeraten werden.

Analytische Arbeiten

1. Brennproben, Schmelztemperatur, Siedetemperatur, Flammtemperatur und Dichtebestimmungen

S 53: Brennbarkeit von Äthin

Reagenzglas mit Äthin, das im Versuch S 39 zuletzt gefüllt wurde.

Wir entzünden Äthin sofort nach Wegnahme des Stopfens.

- Beobachten Sie die Flamme!
Warum muß die Entzündung des Äthins sofort nach dem Öffnen des Glases erfolgen?

S 54: Brennbarkeit wässriger Äthanollösungen

Kleine Abdampfschale.

3 Mischungen aus Versuch S 71.

Wir gießen die Mischung a von Versuch S 71 in eine kleine Abdampfschale und versuchen, sie zu entzünden. Diese Probe stellen wir ebenfalls mit den Mischungen b und c an.

- Welche Äthanol-Wasser-Gemische sind brennbar?
Beschreiben Sie die Äthanolflamme!

S 55: Untersuchung von Plasten durch die Brennprobe

Tiegelzange, Brenner, Unterlage aus unbrennbarem Material (z.B. ein Stück Blech oder eine Glasscheibe).

Plastproben.

Wir fassen ein Stück des zu untersuchenden Plastes mit einer Tiegelzange und halten es in eine kleine Flamme.

Brennprobe bei Plasten

| Plast | Verhalten bei Einbringen in die Flamme | Bei der Verbrennung auftretende Gerüche | Besonderheiten |
|-----------------------------------|---|---|---|
| Polyvinylchlorid (PVC) | brennt schwer, die Flamme ist etwas grünlich gefärbt | stechend nach Chlorwasserstoff | brennt nicht weiter, wenn die Probe aus der Brennerflamme genommen wird |
| Polyvinylazetat (PVA) | brennt mit bläulicher Flamme, die eine gelbe Spitze hat; schmilzt beim Brennen | stechend, etwas schweißartig | tropft beim Brennen, Tropfen brennen nicht weiter |
| Polyäthylen | brennt am Anfang mit bläulicher, dann mit gelber Flamme, schmilzt beim Brennen | wie verlöschende Kerze | tropft beim Brennen, Tropfen brennen weiter |
| Polyamid | brennt mit bläulicher gelbesäumter Flamme, schmilzt beim Brennen, dabei meist Blasenbildung | etwas nach verbranntem Eiweiß | tropft beim Brennen in Fäden ab |
| Polystyrol | brennt mit leuchtend gelber, rußender Flamme, schmilzt beim Brennen | süßlich und nach Benzol | tropft beim Brennen |
| Polyester | schwer zu entzünden, brennt dann mit gelber, rußender Flamme | süßlich | kann durch Zusätze fast unentflammbar sein |
| Polymethakrylsäureester (Piacryl) | brennt mit gelber, knisternder Flamme | fruchtartig, süßlich | |
| Zelluloid | brennt sehr heftig mit gelber Flamme | nach Kampfer | feuergefährlich! |
| Zelluloseacetat | brennt mit etwas sprühender Flamme | nach Essig | tropft beim Brennen, Tropfen brennen weiter |
| Phenoplast | brennt schwer, wobei das Material platzt und verkohlt; gelbe Flamme | nach Phenol und Methanal | Füllstoffe können Brennen und Gerüche stark beeinflussen |
| Aminoplast | brennt schwer, wobei das Material unter knackendem Geräusch verkohlt | unangenehm, fischartig, z.T. nach Ammoniak und Methanal | Füllstoffe können Brennen und Gerüche stark beeinflussen |
| Epoxidharz | brennt langsam mit hell orangefarbiger, bläulich gesäumter, rußender Flamme | etwas nach Phenol | |

- Ist die Probe brennbar?
Beachten Sie die Flammenfärbung und auftretende Gerüche!

Wenn die Plastprobe zu brennen beginnt, nehmen wir sie aus der Flamme. Von der erhitzenen Probe herabfallende Tropfen dürfen nur auf die unbrennbare Unterlage gelangen!

- Brennt das Material auch außerhalb der Brennerflamme weiter?
Entnehmen Sie aus der Übersicht (Seite 314), welche Plaste die ermittelten Eigenschaften besitzen!

S 56: Untersuchung von Faserarten durch die Brennprobe

Brenner.
Faserproben.

Wir drehen einige Fäden der zu untersuchenden Faserprobe zu einer kleinen Strähne zusammen und halten sie in waagerechter Lage an den äußeren Rand der Brennerflamme.

- Beobachten Sie, wie die Probe anbrennt und weiterbrennt!
Prüfen Sie den Geruch der auftretenden Gase!
Stellen Sie das Aussehen des Rückstandes fest und prüfen Sie ihn durch Zerreiben zwischen den Fingerspitzen!
Stellen Sie nach der Übersicht (Seite 316) fest, welche Fasern die ermittelten Eigenschaften haben!

S 57: Bestimmung der Schmelztemperatur von Kerzenparaffin

Durchführung a (stark vereinfacht, ergibt nur annähernd genaue Werte).
Abdampfschale aus Porzellan, Thermometer, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Brenner.
Kerzenparaffin.

Wir erwärmen Kerzenparaffin in einer Abdampfschale vorsichtig wenig über die Schmelztemperatur. Dann tauchen wir ein Thermometer so lange in die Paraffinschmelze, bis es die Temperatur der Flüssigkeit angenommen hat. Nun nehmen wir das Thermometer wieder aus der Schale heraus und drehen es langsam in waagerechter Lage, bis das anhaftende Paraffin erstarrt. Die beim Verfestigen angezeigte Temperatur wird abgelesen. Die Erstarrungstemperatur ist deutlich zu erkennen. Der Paraffintropfen, der an der Thermometerkugel haftet, folgt, sobald er fest ist, der Umdrehung des Thermometers.

Durchführung b (Bestimmung des genauen Wertes)
Schmelzpunktbestimmungsapparatur (an seiner Stelle kann auch ein Reagenzglas (200 mm × 30 mm) verwendet werden), Schmelzpunktröhrchen (60 mm Länge und 1 mm lichte Weite), Thermometer, durchbohrter Stopfen (an der Seite eingekerbt), Stativmaterial, Brenner, Messer.
Kerzenparaffin, Propantriol.

Wir befestigen den Schmelzpunktbestimmungsapparat (Abb. 166) oder ein großes Reagenzglas an einer Stativklemme und gießen so viel Propantriol ein, wie aus der Abbildung ersichtlich ist. Dann führen wir das Thermometer ein und befestigen es

Brennprobe bei Fasern

| Faserart | Verbrennungsweise | Geruch | Rückstand |
|----------------------------------|---|---------------------------|---|
| Baumwolle, Flachs, Hanf | leicht entzündlich, brennt ziemlich rasch | nach verbrennendem Papier | weißgrau bis gelblich, fühlt sich glatt an |
| Wolle, Naturseide | weniger leicht entzündlich, brennt langsam | nach verbrannten Haaren | blasig-kohlig, fühlt sich sandig an |
| Viskose- und Kupferkunstfaser | leicht entzündlich, brennt ziemlich rasch | nach verbrennendem Papier | weißgrau, fühlt sich glatt an |
| Azetatkunstfaser | entzündlich, schmilzt beim Erhitzen | stechend sauer | zunächst blasige Kugeln, schließlich weiße Asche |
| Dederon | schnilzt zusammen, brennt schwer | schwach amidartig | braun, zusammengeschmolzen |
| PC-Faser | nicht entflammend, schmort zusammen | stechender Geruch | schwarz, zusammengeschmort |
| Wolpolymer | schnilzt erst zusammen, brennt dann ziemlich rasch mit rußender Flamme | schwach | schwarzbraun, blasig-kohlig |
| Grisuten | schnilzt zusammen, brennt weiter | süßlich | braun, zusammengeschmolzen |
| Glasfaser | nicht brennbar, bei sehr heißer Flamme schmelzen die Fasern | — | glasig-brüchig |



mittels des durchbohrten, seitlich eingekerbten Stopfens in der richtigen Höhe. Nun werden vom Paraffin mit einem Messer möglichst feine Späne abgeschabt. Mit ihnen füllen wir das Schmelzpunkttröhrchen etwa 1 cm hoch. Das Schmelzpunkttröhrchen wird am Thermometer befestigt, wobei das Ende des Röhrchens mit der Schmelzprobe an der Quecksilberkugel des Thermometers anliegen muß. Zur Schmelztemperaturbestimmung erwärmen wir mit kleiner Flamme das Knie des Apparates, so daß die Temperatur der Heißflüssigkeit langsam steigt. Wir beobachten nun aufmerksam die Substanz im Schmelzpunkttröhrchen. Wenn das Paraffin glasig wird, lesen wir die Temperatur ab.

Abb. 166 Schmelztemperaturbestimmung von Kerzenparaffin (Durchführung b)

- Prüfen Sie nach der gleichen Methode die von Ihnen hergestellten kristallinen Stoffe (Trijodmethan, Benzoësäure) und vergleichen Sie die ermittelten Werte mit den Angaben in Schmelztemperaturtabellen!

Abweichungen ergeben sich bei unreinen Präparaten.

S 58: Siedetemperaturbestimmung von Methanol

Faktionierkolben (500 ml, Rohransatz oben, Ansatzrohr 8 mm Außendurchmesser), durchbohrter Stopfen, Thermometer (Meßbereich bis 300°C), Glasrohr (80 cm lang, Innendurchmesser etwa 8,5 mm, muß sich über das Ansatzrohr des Faktionierkolbens schieben lassen), Becherglas, Stativmaterial, Brenner.
Methanol.

Wir stellen die Apparatur nach Abbildung 165 (Versuch S 52) zusammen und achten darauf, daß sich die Quecksilberkugel des Thermometers etwa 1 cm unterhalb des Rohrabsatzes befindet. Wir füllen den Kolben zu einem Drittel mit Methanol, bringen dann die Flüssigkeit durch kreisende Bewegung einer kleinen Brennerflamme zum Sieden und beobachten das Thermometer. Die Ablesung erfolgt dann, wenn der Quecksilberfaden nicht mehr steigt.

- Welche Temperatur des übergehenden Dampfes und damit welche Siedetemperatur des Methanols stellen Sie fest?
Bestimmen Sie die Siedetemperatur des von Ihnen hergestellten Aminobenzols!

S 59: Flammmtemperaturbestimmung von Kohlenwasserstoffgemischen

Porzellantiegel, Thermometer, niedriges Eisenblechgefäß (Konservendose) mit Sand, Stativmaterial, Asbestdrahtnetz, Dreifuß, Lötrohr (ohne Mundstück) mit Schlauch, Brenner.

Petroleum, Paraffinöl, Destillationsprodukte von Braunkohlenschwelteer.

Wir füllen einen nicht zu kleinen Porzellantiegel zu etwa vier Fünfteln seiner Höhe mit Petroleum oder anderen Kohlenwasserstoffgemischen und stellen ihn in ein Sandbad.

Vorsicht! Nichts von der Flüssigkeit in den Sand gießen! Dann befestigen wir ein Thermometer so an einem Stativ, daß es in die Flüssigkeit ragt. Die Thermometerkugel darf keinesfalls den Porzellantiegel berühren. Nun wird das Sandbad vorsichtig erwärmt. Der mit dem Lötrohr verbundene Schlauch wurde zuvor mittels eines Verteilerstückes an die Gasleitung angeschlossen und das ausströmende Gas entzündet. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit zu steigen beginnt, streichen wir in Abständen von ungefähr fünf Sekunden mit der kleinen Flamme des Lötrohrs rasch über die Flüssigkeit (Abb. 167). Bildet sich hierbei auf dem Kohlenwasserstoffgemisch eine Flamme, die nach Entfernung des

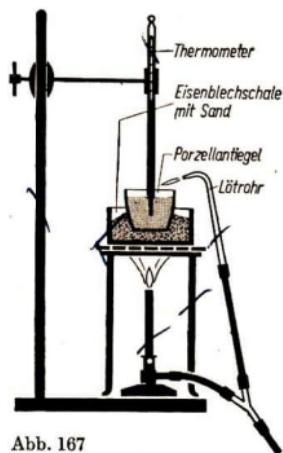


Abb. 167
Flammmtemperaturbestimmung

Lötrohrs wieder erlischt, so ist die Flammmtemperatur der Flüssigkeit erreicht. Wir lesen die Temperatur ab und unterbrechen sofort das Erhitzen.

S 60: Dichtebestimmung von Methanol

Aräometer (Meßbereich 0,7 bis 1,0), Standzylinder.
Methanol.

Bei Dichtemessungen mit dem Aräometer ist die Temperatur zu beachten!

- Wie verändert sich die Dichte der Stoffe bei steigender Temperatur?

Auf jedem Aräometer ist die Bestimmungstemperatur angegeben. Sie beträgt meist 15 oder 20 °C. Wir bringen das zu untersuchende Methanol auf die Bestimmungstemperatur. Dann füllen wir so viel Methanol in den Standzylinder, daß das Aräometer frei schwimmen kann und nicht auf den Boden aufstößt. Beim Einsetzen des Aräometers fassen wir es am schlanken Hals mit Daumen, Zeige- und Mittelfinger und senken es vorsichtig in die Flüssigkeit. Erreicht die Flüssigkeitsoberfläche annähernd den möglichen Dichtewert an der Skale, so lassen wir das Aräometer frei. Wir dürfen das Aräometer keinesfalls in die Flüssigkeit fallen lassen, weil dabei die Spindel auf den Boden des Standzylinders aufschlagen und beschädigt werden kann. Im übrigen erhält man falsche Meßergebnisse, wenn das Oberteil des Aräometers zu weit von der Flüssigkeit benetzt wird.

- Wie erklären Sie diesen Umstand?

Das Aräometer darf während der Ablesung nicht die Seitenwandung des Zylinders berühren.

- Ermitteln Sie an Hand der Tabelle, wieviel Massenprozente Methanol die untersuchte Lösung enthält!

Zwischenwerte müssen Tabellenwerten entnommen werden.

Dichte von Methanol-Wasser-Gemischen in Abhängigkeit von Massenprozenten Methanol (bei 15,5 °C)

| Massenprozent Methanol | Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | Massenprozent Methanol | Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|------------------------|---|------------------------|---|
| 100 | 0,7959 | 50 | 0,9186 |
| 90 | 0,8240 | 40 | 0,9370 |
| 80 | 0,8504 | 30 | 0,9536 |
| 70 | 0,8749 | 20 | 0,9681 |
| 60 | 0,8980 | 10 | 0,9826 |

2. Löslichkeitsuntersuchungen

S 61: Verhalten von Trichlormethan (Chloroform) gegenüber Wasser

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Stopfen.
Trichlormethan, Wasser.

Wir geben in ein Reagenzglas etwa 2 ml Trichlormethan, fügen die doppelte Menge Wasser hinzu, verschließen das Glas mit einem Stopfen und schütteln kräftig. Dann stellen wir das Glas ab.

- Was beobachten Sie bezüglich der Löslichkeit des Trichlormethans in Wasser?
Welche von beiden Flüssigkeiten hat die größere Dichte?

S 62: Lösevermögen von Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)

3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), 3 Stopfen, Glasstab.

Festes Speisefett (z. B. Rindertalg), Speiseöl, Butter oder Margarine, Tetrachlormethan.

Wir geben in drei Reagenzgläser Proben von festem Speisefett, Speiseöl und Butter oder Margarine und fügen je 4 ml Tetrachlormethan hinzu. Dann werden die Gläser verschlossen und geschüttelt.

- Was stellen Sie fest?

Warum erhalten Sie bei Verwendung von Butter oder Margarine trübe Flüssigkeiten?

S 63: Löslichkeit von Äthin in Propanon

Abdampfschale.

Reagenzglas mit Äthin aus Versuch S 39, Propanon (Azeton) mit roter Tinte angefärbt.

Wir geben in eine Abdampfschale etwas Propanon, das mit roter Tinte angefärbt ist. Dann halten wir das mit Äthin gefüllte Reagenzglas mit der Öffnung nach unten, entfernen den Stopfen und tauchen die Öffnung des Glases sofort in das Propanon.

- Steigt die Flüssigkeit im Reagenzglas empor?

Was folgern Sie aus Ihrer Beobachtung?

S 64: Dichte des Benzols und sein Verhalten gegen Wasser

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Stopfen, Reagenzglasgestell, Fettstift.

Benzol, Wasser.

Wir geben in ein Reagenzglas etwa 4 ml Wasser, markieren die Höhe der Flüssigkeit am Glas und versetzen mit etwa 2 ml Benzol. Dann verschließen wir das Glas mit einem Stopfen, schütteln kräftig und lassen anschließend das Glas ungefähr zwei Minuten im Reagenzglasgestell stehen.

- Was beobachten Sie?

Hat sich die Berührungsfläche von Wasser und Benzol verschoben?

Was schließen Sie aus Ihrer Beobachtung bezüglich der Löslichkeit von Benzol in Wasser?

Ist die Dichte von Benzol größer oder kleiner als eins?

S 65: Mischbarkeit von Benzin mit Benzol und Methanol

3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm) mit Stopfen, Reagenzglasgestell.

Benzin, Benzol, Methanol.

Wir geben in 3 Reagenzgläser je 2 ml Benzin und versetzen mit

a) 2 ml Benzol

b) 2 ml Methanol

c) 2 ml Benzol und 2 ml Methanol.

Die Gläser werden durch Stopfen verschlossen und geschüttelt.
Vorsicht! Alle verwendeten Flüssigkeiten sind feuergefährlich!

- Welche Mischbarkeiten (Löslichkeiten) können Sie beobachten?

S 66: Verhalten von Benzin gegen Wasser

Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglasständer.
Benzin.

Wir füllen ein kleines Reagenzglas zur Hälfte mit Wasser und markieren die Höhe der Flüssigkeit an der Wandung des Glases. Dann geben wir etwa 2 ml Benzin hinzu. Das Glas wird mit dem Daumen verschlossen und kräftig geschüttelt. Darauf stellen wir es einige Zeit in einen Reagenzglasständer.

- Welche von beiden Flüssigkeiten hat die geringere Dichte?
Beobachten Sie, ob sich die Trennungsfläche der Flüssigkeiten verschoben hat!
Was schließen Sie aus Ihrer Beobachtung?

S 67: Verhalten von Benzin gegen Fette

3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), 3 Gummistopfen, Glasstab, Reagenzglasständer.
Benzin, Rindertalg oder ein anderes tierisches Fett, Speiseöl, Butter oder Margarine.

Wir geben in drei Reagenzgläser kleine Proben von Fetten. Dann versetzen wir alle drei Proben mit je 3 ml Benzin, verschließen die Reagenzgläser mit Gummistopfen und schütteln.

- Was stellen Sie fest?
Wodurch unterscheidet sich die Probe mit Butter oder Margarine von den anderen Proben?
Erklären Sie diese Erscheinung!

S 68: Verhalten von Schmiermitteln gegen Wasser und Benzin

Spritzflasche mit Wasser, 2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm).
Nähmaschinennöl oder ein anderes dünnflüssiges Schmieröl, Benzin.

In zwei Reagenzgläser geben wir je 2 ml Schmieröl und fügen dem Inhalt des ersten Glases 2 ml Benzin, dem des zweiten 5 ml Wasser hinzu. Dann schütteln wir kräftig.

- Beurteilen Sie die Löslichkeit des Schmieröls in beiden Flüssigkeiten!
Besitzt Wasser oder Schmieröl die geringere Dichte?

S 69: Verhalten von Methanol gegen Wasser

Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglas (100 mm × 12 mm).
Methanol, Lackmuspapier.

In ein Reagenzglas gießen wir etwa 2 ml Methanol und die gleiche Menge Wasser.
Vorsicht! Methanol ist giftig!

Das Glas wird kräftig geschüttelt. Anschließend prüfen wir die Flüssigkeit mit Lackmuspapier.

- Sind Methanol und Wasser miteinander mischbar?
Welche Reaktion zeigt das Lackmuspapier an?
Was schließen Sie daraus?

S 70: Lösevermögen von Methanol

Spritzflasche mit Wasser, 4 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Glasstab, Brenner.
Methanol, festes Speisefett, Speiseöl.

Wir tragen mittels eines Glasstabes in ein Reagenzglas eine Messerspitze festes Speisefett ein. In ein zweites Reagenzglas geben wir etwas Speiseöl. Nun fügen wir zu beiden Proben je 2 ml Methanol hinzu, schütteln und erwärmen die Gläser vorsichtig.

- Beurteilen Sie die Löslichkeit der Fette und fetten Öle in Methanol!
Verringert sich die Menge des ungelösten Fettes mit steigender Temperatur?

Die klaren Flüssigkeiten werden von dem ungelösten Fett oder Öl in trockene Reagenzgläser abgegossen. Dann setzen wir den Flüssigkeiten mehrmals wenig Wasser zu. Bei einer bestimmten Verdünnung tritt Trübung auf.

- Erläutern Sie das Auftreten der Trübung!

S 71: Verhalten von Äthanol gegen Wasser

Spritzflasche mit Wasser, 3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Meßzylinder (10 ml).
Äthanol (Brennspiritus), Lackmuspapier.

In drei Reagenzgläser füllen wir folgende Flüssigkeitsmengen ein:

- a) 3 ml Äthanol und 4 ml Wasser,
- b) 4 ml Äthanol und 3 ml Wasser,
- c) 5 ml Äthanol und 2 ml Wasser.

Dabei wollen wir zunächst alle Äthanolt Mengen und dann das Wasser abmessen. Anschließend prüfen wir die Reaktion der Flüssigkeiten mit Lackmuspapier.

- Beobachten Sie, ob sich bei allen Mischungsverhältnissen klare Lösungen bilden!
Welche Reaktionen zeigen die Flüssigkeiten?
Was schließen Sie aus dieser Beobachtung?

S 72: Lösevermögen von Äthanol

4 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Brenner.
Äthanol, Fett, Harz (Kolophonium).

Wir tragen mit Hilfe eines Glasstabes eine Messerspitze Fett in ein Reagenzglas ein, fügen 3 ml Äthanol hinzu und schütteln. In einem anderen Reagenzglas übergießen wir ein höchstens erbsengroßes Stück Harz (Kolophonium) mit der gleichen Menge Äthanol und erwärmen leicht unter Schütteln.

Vorsicht! Äthanol ist brennbar!

Die klaren Flüssigkeiten werden vom (ungelösten) Rückstand in trockene Reagenzgläser abgegossen und dann mehrmals mit kleinen Wassermengen versetzt.

- Warum treten Trübungen auf?

S 73: Löslichkeit von Propanon

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell. Propanon (Azeton), Äthanol.

Wir versetzen in Reagenzgläsern je 2 ml Propanon mit

- a) 1 ml Wasser,
- b) 1 ml Äthanol

und schütteln. Anschließend verdünnen wir die Probe a mit Wasser und die Probe b mit Äthanol in steigenden Mengen.

- Bleiben die Flüssigkeiten klar?

Welche Aussage können Sie über die Löslichkeiten (Mischbarkeiten) des Propanons mit Wasser beziehungsweise Äthanol machen?

S 74: Verhalten von Harnstoff gegen Wasser

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Spatel, Spritzflasche mit Wasser, Thermometer. Harnstoff, Lackmuspapier.

Wir geben in ein Reagenzglas 5 ml Wasser und messen dessen Temperatur. Dann fügen wir einen Spatel Harnstoff hinzu, schütteln, bis sich alles gelöst hat, und messen anschließend erneut die Temperatur der Flüssigkeit.

- Was stellen Sie fest?

Nun prüfen wir die Reaktion der Lösung mit neutralem Lackmuspapier.

- Können Sie einen Farbumschlag erkennen?
Was schlußfolgern Sie aus Ihrer Beobachtung?

3. Nachweis von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogenen in organischen Verbindungen

S 75: Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen

Durchführung a

2 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), durchbohrter Stopfen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr (8 mm Außendurchmesser), Spatel, Stativmaterial, Brenner. Benzin, Kerzenparaffin, Fett, Baumwolle, Dederon oder andere organische Stoffe, Kupfer(II)-oxid, Bariumhydroxidlösung (gesättigt).

Wir geben etwa 0,5 ml Benzin oder ein erbsengroßes Stück einer festen organischen Verbindung in ein trockenes Reagenzglas und füllen es dann bis zu einer Höhe von 3 cm mit Kupfer(II)-oxid. Nun verschließen wir das Reagenzglas mit einem Stopfen, durch den ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr geführt ist, und spannen es horizontal in eine Stativklemme ein. Dabei soll das Reagenzglas nahe der Öffnung von der Klemme gehalten werden. Ein zweites Reagenzglas füllen wir zu einem Viertel mit gesättigter Bariumhydroxidlösung und führen es über das Ende des Gasableitungsrohres (Abb. 168). Nun erhitzten wir das waagerecht eingespannte Reagenzglas in der Mitte, zunächst vorsichtig, dann kräftig und bewegen die Brennerflamme langsam zum Boden des Reagenzglases.

Abb. 168 Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen

- Welche Veränderungen stellen Sie am Kupfer(II)-oxid fest?

Was beobachten Sie in der Bariumhydroxidlösung?

Was schließen Sie daraus?

Stellen Sie für die Vorgänge in beiden Reagenzgläsern Reaktionsgleichungen auf, wobei Sie für die organische Verbindung Oktan in die Gleichung einsetzen!

Welche Bedeutung hat die Tropfenbildung im kalten Teil des Reagenzglases, das Kupfer(II)-oxid enthält?

Durchführung b

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglasständer, Spatel, Tropfpipette mit Gummihütchen, Reagenzglashalter, Brenner.

Benzin oder ein anderer organischer Stoff, Kupfer-(II)-oxid, Bariumhydroxidlösung (gesättigt).

Wir geben in ein trockenes Reagenzglas etwa 0,5 ml Benzin oder eine kleine Menge eines anderen organischen Stoffes und füllen 3 cm hoch mit Kupfer(II)-oxid auf. In ein zweites Reagenzglas gießen wir etwa 3 cm hoch gesättigte Bariumhydroxidlösung und stellen es zunächst ab. Nun fassen wir das Reagenzglas mit der Probe am oberen Ende mit dem Reagenzglashalter und erhitzten es (bei einer Schräglage von etwa 45°) in der Mitte, erst vorsichtig, dann kräftig. Dabei bewegen wir den unteren Teil des Reagenzglases langsam zur Flamme.

- Beobachten Sie die Probe!

Bei Eintreten einer Farbänderung des Reaktionsgemisches unterbrechen wir das Erhitzen. Wir halten das Reagenzglas aufrecht und führen die Tropfpipette so weit ein, daß die Spitze bis nahe an die Festsubstanz heranreicht. Zu beachten ist, daß schon vor dem Einführen der Pipette das Gummihütchen zusammengepreßt gehalten werden muß. Hat die Spitze der Tropfpipette die feste Substanz beinahe erreicht, so verringert man langsam den Druck der Finger auf das Gummihütchen. Dadurch wird Gas aus dem unteren Teil des Reagenzglases in die Pipette gesaugt. Nun ziehen wir die Tropfpipette aus dem Reagenzglas und führen sie so weit in das zweite Glas mit der Bariumhydroxidlösung ein, daß die Spitze den Boden berührt. Das eingesaugte Gas wird durch mehrmaliges Zusammendrücken des Gummihütchens herausgepreßt.

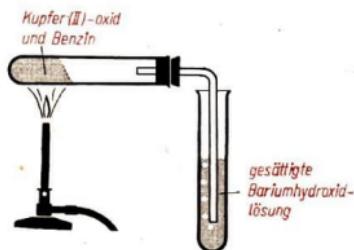
- Welche Veränderungen stellen Sie am Kupfer(II)-oxid fest?

Was beobachten Sie in der Bariumhydroxidlösung?

Was schließen Sie daraus?

Stellen Sie für die Vorgänge in beiden Reagenzgläsern Reaktionsgleichungen auf, wobei Sie für den organischen Stoff Dekan in die Gleichung einsetzen!

Die Methode kann bei allen organischen Stoffen, sofern sie keine zu niedrige Siedetemperatur besitzen, angewendet werden. Bei Durchführung a müssen wir bei Beendi-



gung des Versuches das Glas mit Bariumhydroxidlösung vom Gasableitungsrohr entfernen, ehe wir das Erhitzen des waagerecht eingespannten Reagenzglases unterbrechen.

S 76: Untersuchung der Oxydations- bzw. Verbrennungsprodukte von Methanol und Äthanol

2 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), durchbohrter Stopfen, rechtwinklig gebogenes Glasrohr (8 mm Außendurchmesser), Spatel, Stativmaterial, Brenner, Becherglas (400 ml), Phosphorlöffel, Standzylinder, plangeschliffene Glasplatte.
Methanol, Äthanol, Kupfer(II)-oxid, Bariumhydroxidlösung (gesättigt).

Durchführung a

Wir weisen Kohlenstoff und Wasserstoff in Methanol bzw. Äthanol analog Versuch S 75 nach.

- Was beobachten Sie?

Welche Schlussfolgerungen ziehen Sie aus Ihren Beobachtungen?

Durchführung b

Wir entzünden Methanol oder Äthanol in einem Phosphorlöffel und halten diesen tief in einen trockenen Standzylinder. Nachdem die Flamme verlöscht ist, nehmen wir den Phosphorlöffel rasch heraus und verschließen die Öffnung des Zylinders mit einer Glasplatte.

- Was stellen Sie an der Innenwand des Zylinders fest?

Wie deuten Sie diese Beobachtung?

Nun gießen wir etwas gesättigte Bariumhydroxidlösung in den Zylinder, verschließen ihn sofort wieder und schütteln kräftig.

- Was beobachten Sie?

Worauf lässt das Ergebnis der Nachweisreaktion schließen?

Stellen Sie für die Verbrennung von Methanol die Reaktionsgleichung auf!

Der Nachweis nach Versuch S 76, Durchführung b, eignet sich nur für solche Verbindungen, die ohne Rußbildung verbrennen.

S 77: Nachweis von Stickstoff in organischen Verbindungen

Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Reagenzglashalter, Spatel, Filterpapier, Brenner. Harnstoff, GRIESS Reagens, Kupfer(II)-oxid oder Mangan(IV)-oxid (Braunstein).

Wir vermischen in einem trockenen Reagenzglas etwas von der zu untersuchenden Substanz mit pulverisiertem Kupfer(II)-oxid oder Mangan(IV)-oxid und überschichten das Gemisch etwa 5 cm hoch mit pulverisiertem Kupfer(II)-oxid oder Mangan(IV)-oxid. Dann rollen wir ein Stück Filterpapier zusammen, befeuchten es mit GRIESS Reagens und stecken die Rolle etwa zu einem Drittel in das Reagenzglas. Nun fassen wir das Glas mit dem Reagenzglashalter und halten es waagerecht in die Brennerflamme. Wir beginnen vor dem Kupferoxid zu erhitzen und rücken mit der Flamme langsam gegen den Boden des Reagenzglases vor. Falls in der zu untersuchenden Substanz Stickstoff vorhanden war, bilden sich durch Oxydation am

Kupfer(II)-oxid (oder Mangan(IV)-oxid) Stickoxide, die mit GRIESS Reagens unter Bildung eines roten Farbstoffes reagieren.

● Was beobachten Sie auf dem Filterpapier?

Zum Stickstoffnachweis nach Versuch S 77 soll möglichst frisches GRIESS Reagens verwendet werden. Bei der Durchführung der Probe muß darauf geachtet werden, daß die heißen Flammengase des Brenners nicht das mit GRIESS Reagens getränktes Filterpapier treffen.

S 78: Nachweis von Stickstoff in Eiweiß

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser. Vogelfedern, Haare, Horn, Natronkalk, rotes Lackmuspapier.

In ein trockenes Reagenzglas geben wir ein wenig festes zerkleinertes Eiweiß und schütten 1 cm hoch gepulverten Natronkalk hinzu. Durch Schütteln des Glases mischen wir die Substanzen. Dann erhitzen wir und halten feuchtes, rotes Lackmuspapier in die entstehenden Dämpfe.

● Was stellen Sie fest?

Prüfen Sie den Geruch der entstehenden Dämpfe!

Was schließen Sie aus Ihren Untersuchungen?

Diese Form des Stickstoffnachweises ist sehr einfach. Sie eignet sich aber nur für die Untersuchung von Eiweiß und ähnlich reagierenden Verbindungen.

S 79: Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen

Reibschale mit Pistill, schwerschmelzbares Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Stativmaterial, Brenner, Spatel, Spritzflasche mit Wasser.

Thioharnstoff, Kaliumnitrat, Salzsäure (10%ig), Bariumchloridlösung (10%ig), blaues Lackmuspapier.

Eine kleine Spatelspitze Thioharnstoff (oder eine andere schwefelhaltige organische Substanz) wird mit etwa der 20fachen Menge Kaliumnitrat in einer Reibschale gut verrieben. Von dieser Mischung füllen wir einen Teil (höchstens etwa 1 cm hoch!) in ein schwerschmelzbares Reagenzglas. Dieses Glas befestigen wir nicht ganz lotrecht in einer Stativklemme und erhitzen es erst vorsichtig, dann kräftig (auf Rotglut), bis sich eine klare Schmelze gebildet hat.

Vorsicht! Die Reaktion verläuft am Anfang meist sehr heftig, so daß mitunter Teile des Reaktionsgemisches herausgeschleudert werden!

Nach Beendigung der Reaktion lassen wir das Glas abkühlen, setzen dann etwas destilliertes Wasser zu und lösen die Schmelze durch Erwärmen und Schütteln des Glases. Die entstandene klare Lösung säuern wir mit verdünnter Salzsäure an (Prüfung mit blauem Lackmuspapier) und setzen einige Tropfen Bariumchloridlösung hinzu.

● Was stellen Sie fest?

Durch die sogenannte „Salpeterschmelze“ wird der in der organischen Substanz vorhandene Schwefel zu Sulfat (hier Kaliumsulfat) oxydiert, das mit Hilfe von Bariumchloridlösung nachgewiesen wird.

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Fällungsreaktion auf!
Warum muß die Lösung vor Zugabe von Bariumchloridlösung angesäuert werden?
Warum muß mit Salzsäure angesäuert werden?

S 80: Nachweis von Schwefel in Eiweiß

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Glasstab, Brenner.
Weiße Federn, weiße Schafwolle oder helles Haar, Natronlauge (10%ig), Bleiäthanat (Bleiazetat)-Lösung (10%ig).

Wir tragen in ein Reagenzglas mit einem Glasstab eine kleine Menge geschnittene weiße Federn, in ein zweites Glas weiße Schafwolle oder helles Haar ein. Dann übergießen wir die Proben mit je 3 ml Natronlauge und erhitzen zum Sieden.

Vorsicht! Alkalische Flüssigkeiten neigen zu Siedeverzug! Reagenzgläser mit Natronlauge müssen beim Erhitzen ständig geschüttelt werden! Es darf nur mit kleiner Flamme erhitzt werden.

- Was stellen Sie nach kurzer Zeit fest?
Beschreiben Sie die Flüssigkeiten?

Die Flüssigkeiten versetzen wir nun mit Bleiäthanatlösung.

- Was beobachten Sie?
Stellen Sie für die Reaktion von Natriumsulfid mit Bleiäthanat die Gleichung auf!

Dieser Schwefelnachweis ist sehr einfach. Er läßt sich jedoch nur bei Verbindungen, zum Beispiel den Eiweißen, durchführen, die von Natronlauge unter Bildung von Natriumsulfid zersetzt werden.

S 81: Nachweis von Halogenen in organischen Verbindungen durch die Beilsteinprobe

2 Abdampfschalen oder Uhrglasschalen, Kupferdraht (nicht zu dünn), Tiegelzange, Brenner.
Polyvinylchlorid, Salzsäure (konzentriert), Kupfer(II)-oxid.

a) Wir biegen das Ende eines nicht zu dünnen Kupferdrahtes zu einer engen Öse. Dann geben wir ein wenig Salzsäure in eine Abdampfschale. Nun fassen wir den Kupferdraht mit der Tiegelzange, tauchen die Öse in die Salzsäure und halten sie in die entzündete Flamme eines Brenners. Es bildet sich etwas Kupferchlorid, das bei der hohen Temperatur der Flamme flüchtig ist und die Flamme charakteristisch grün färbt.

- Welches Element kann man also mit dieser Untersuchung, die Beilsteinprobe genannt wird, nachweisen?

b) Nun glühen wir den Kupferdraht solange, bis die Flamme wieder ungefärbt ist, bringen dann etwas zerkleinertes Polyvinylchlorid auf die Drahtöse und halten den Kupferdraht von neuem in die Flamme.

- Beobachten Sie genau die Flamme!
Was stellen Sie fest?
Wie deuten Sie Ihre Beobachtung?
Prüfen Sie auch andere organische Verbindungen durch die Beilsteinprobe!

c) Wir mischen etwas von der zerkleinerten Plastprobe mit gepulvertem Kupfer(II)-oxid, das völlig halogenfrei sein muß, in einer weiteren kleinen Abdampfschale. Dann glühen wir den Kupferdraht wieder in der entleuchteten Brennerflamme, bis er die Flamme nicht mehr färbt. Nun bringen wir etwas von der Mischung auf die Drahtöse und halten diese wieder in die Flamme.

● *Was beobachten Sie?*

Die Beilsteinprobe ist sehr einfach in ihrer Durchführung. Sie dient jedoch nur als allgemeiner Halogennachweis.

4. Nachweis ungesättigter Verbindungen

S 82: Addition von Brom an Äthen

Reagenzglas mit Äthen aus Versuch S 38, Bromwasser.

In ein mit Äthen gefülltes Reagenzglas geben wir etwas Bromwasser (höchstens 2 ml), verschließen das Glas sofort wieder mit einem Gummistopfen und schütteln kräftig.

● *Was stellen Sie fest?*

Stellen Sie die Gleichung für diese Reaktion auf!

S 83: Addition von Brom an Äthin

Reagenzglas mit Äthin aus Versuch S 39, Bromwasser.

Wir führen diese Reaktion entsprechend Versuch S 82 durch.

● *Was beobachten Sie?*

Stellen Sie die Reaktionsgleichung für diesen Vorgang auf!

S 84: Untersuchung von technischen Kohlenwasserstoffgemischen auf ungesättigte Verbindungen

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), 2 Gummistopfen.

Vergaserkraftstoff, Nähmaschinenöl oder ein anderes farbloses Schmieröl, Bromwasser.

In ein Reagenzglas geben wir etwa 3 ml Vergaserkraftstoff, in ein zweites die gleiche Menge farbloses Maschinenöl. Beide Proben werden mit je 2 ml Bromwasser versetzt. Dann verschließen wir die Reagenzgläser mit Stopfen und schütteln kräftig.

Vorsicht! Benzin ist feuergefährlich!

● *Deuten Sie das Verhalten der untersuchten Kohlenwasserstoffgemische gegen Bromwasser!*

S 85: Nachweis von ungesättigten Karbonsäuren in fetten Ölen

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Tropfpipette.

Rapsöl (oder ein anderes fettes Öl), Tetrachlormethan, Bromwasser.

Wir tropfen in ein Reagenzglas ein wenig Rapsöl oder ein anderes fettes Öl, geben 3 ml Tetrachlormethan hinzu und schütteln. Der entstandenen Lösung setzen wir

2 ml Bromwasser hinzu. Wir verschließen das Glas mit dem Daumen und schütteln kräftig.

- Was beobachten Sie?
Erläutern Sie das Untersuchungsergebnis!

5. Einige charakteristische Reaktionen funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen

a) *Hydroxylgruppe der Alkanole.* Charakteristisch für die Hydroxylgruppe der primären Alkanole ist, daß sie sich durch Oxydation in die Aldehydgruppe überführen läßt. Die entstandenen Aldehyde kann man entweder am Geruch erkennen oder mit fuchsinschwefliger Säure nachweisen.

Die Oxydation von Methanol kann nach Versuch S 40 (Seite 304) durchgeführt werden.

S 86: Oxydation von Äthanol

Reagenzglas (160 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Kupferdraht, Bleistift oder ein ebenso dickes Stück Holz, Tiegelzange.
Äthanol (Primasprit, kein Brennspiritus).

Die Oxydation von Äthanol führen wir analog Versuch S 40 durch.

- Beobachten Sie den Verlauf der Reaktion wie bei Versuch S 40!
Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!
Vergleichen Sie den bei diesem Versuch auftretenden Geruch mit dem des Oxydationsproduktes von Methanol!

S 87: Oxydation von Methanol und Nachweis von Methanal

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Tropfpiptette, Reagenzglasständer.
Methanol, Kaliumpermanganatlösung (1%ig), Schwefelsäure (konzentriert), fuchsinschweflige Säure.

In ein Reagenzglas geben wir mit der Tropfpiptette 15 Tropfen Methanol, fügen 3 ml Kaliumpermanganatlösung und 3 Tropfen Schwefelsäure hinzu und schütteln etwa 3 Minuten.

- Was beobachten Sie?
Erläutern Sie die Reaktion!

Die Lösung wird mit etwa 4 ml fuchsinschwefliger Säure versetzt. Dann stellen wir das Glas einige Minuten in einen Reagenzglasständer.

- Was beobachten Sie?
Vergleichen Sie das Ergebnis dieses Versuches mit den Beobachtungen von Versuch S 94!

Weitere charakteristische Reaktionen sind die Bildung von Alkoxyden (Alkoholaten) und die Veresterung.

S 88: Bildung von Natriumäthoxid

Reagenzglas (180 mm × 18 mm), Pinzette, Messer, Filterpapier, Uhrglasschale, Becherglas mit Wasser, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner.
Natrium, Äthanol wasserfrei (absoluter Alkohol).

Wir nehmen mit Hilfe einer Pinzette ein Stück Natrium aus der Vorratsflasche, entrinden es sorgfältig, trocknen mit Filterpapier gut ab und zerschneiden es in kleine Stücke. Dann geben wir in ein trockenes Reagenzglas etwa 5 ml wasserfreies Äthanol und setzen nach und nach Natrium zu, bis sich aus der Flüssigkeit ein weißer Stoff abscheidet. Nun gießen wir den Inhalt des Reagenzglases auf eine Uhrglasschale und legen die letztere auf ein Becherglas, das siedendes Wasser enthält (Abb. 169). Nach kurzer Zeit ist das nicht umgesetzte Äthanol verdampft und Natriumäthoxid bleibt als fester weißer Stoff zurück.



Abb. 169 Bildung von Natriumäthoxid

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Natriumäthoxid auf!

Vorsicht! Die beim Entrinden von Natrium anfallenden Reste werden durch Eintragen in denaturiertes Äthanol (Brennspiritus) vernichtet. Sie dürfen auf keinen Fall in den Ausguß geworfen werden, da sonst Explosionsgefahr besteht!

Bildung von Estern nach Versuchen S 24 (Seite 296) und S 25 (Seite 296).

b) *Phenolische Hydroxylgruppe*. Typische Reaktionen der Phenole sind die Bildung farbiger Komplexverbindungen bei der Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid.

S 89: Farbreaktion von Phenol mit Eisen(III)-chlorid

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Spritzflasche mit Wasser, Spatel, Tropfpipette.
Phenol, Eisen(III)-chloridlösung (10% ig).

In ein Reagenzglas geben wir einen kleinen Kristall Phenol, füllen dann das Glas zu drei Vierteln mit Wasser auf und schütteln. Nachdem Lösung erfolgt ist, setzen wir einige Tropfen Eisen(III)-chloridlösung zu und schütteln weiter.

- Welche Färbung tritt auf?

c) *Aldehydgruppe*. Die Gruppe —CHO bewirkt Reduktionsreaktionen, mit fuchsin-schwefliger Säure (SCHIFFS Reagens) die Bildung violetter Anlagerungsverbindungen und mit Natriumhydrogensulfit die Bildung schwerlöslicher Additionsprodukte.

S 90: Reduktion von NYLANDERS Reagens durch Methanal

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Brenner.
Methanallösung (35- bis 40% ig, Formalin), NYLANDERS Reagens.

In einem Reagenzglas versetzen wir 3 ml NYLANDERS Reagens (Lösung eines Wismutkomplexes in Natronlauge) mit 1 ml Methanallösung und erhitzen unter dauerndem Schütteln zum Sieden.

Vorsicht! Die alkalische Lösung neigt zum Siedeverzug!

- Was beobachten Sie?

S 91: Reduktion von Kaliumpermanganat durch Methanol

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Brenner.

Methanallösung (35- bis 40%ig, Formalin), Kaliumpermanganatlösung (1%ig).

In einem Reagenzglas fügen wir zu etwa 3 ml Kaliumpermanganatlösung ungefähr 1 ml Methanallösung hinzu und erwärmen.

- Welcher Farbumschlag tritt ein?

S 92: Verhalten von Alkanalen und Benzaldehyd gegen FEHLINGSche Lösung

3 Reagenzgläser (160 mm × 16 mm), Reagenzglashalter, Brenner.

Methanallösung (35- bis 40%ig, Formalin), Äthan, Benzaldehyd, Fehling I und II.

Wir mischen gleiche Teile Fehling I und II (zusammen etwa 10 ml) und verteilen die entstandene tiefblaue Lösung auf drei Reagenzgläser. In das erste Glas geben wir außerdem 1 ml Methanallösung, in das zweite etwa 0,5 ml Äthan, in das dritte etwa 0,5 ml Benzaldehyd und erhitzen unter dauerndem Schütteln zum Sieden.

Vorsicht! Die Flüssigkeiten reagieren alkalisch und neigen daher zum Siedeverzug!

- Beachten Sie die unterschiedlichen Ergebnisse, die Methanol, Äthan und Benzaldehyd beim Erhitzen mit FEHLINGScher Lösung liefern!

Warum zeigt Benzaldehyd in diesem Fall keine Reduktionswirkung?

S 93: Reduktion von ammoniakalischer Silbersalzlösung durch Alkanale und Benzaldehyd

3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Becherglas (250 ml), Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner.

Methanallösung (35- bis 40%ig, Formalin), Äthan, Benzaldehyd,

Natronlauge (10%ig), Silbernitratlösung (5%ig), Ammoniaklösung (10%ig).

Ein Reagenzglas füllen wir zu drei Vierteln mit Silbernitratlösung und setzen dann so viel Ammoniaklösung zu, daß der anfangs ausfallende Niederschlag gerade wieder gelöst wird. Die entstandene farblose Lösung verteilen wir auf drei Reagenzgläser. In das erste Glas geben wir nun 1 ml Methanallösung und in das zweite 0,5 ml Äthan. In das dritte Glas geben wir etwa 0,5 ml Benzaldehyd und 1 ml Natronlauge. Dann mischen wir die Flüssigkeiten durch Schütteln und erwärmen sie anschließend durch Einstellen der Reagenzgläser in ein Becherglas, das siedendes Wasser enthält.

- Was beobachten Sie?

S 94: Nachweis von Alkanalen mit fuchsinschwefliger Säure

3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), 2 Tropfpipetten.

Methanallösung (35- bis 40%ig, Formalin), Äthan, fuchsinschweflige Säure, Schwefelsäure (50%ig).

Wir geben in zwei Reagenzgläser je 2 ml fuchsinschweflige Säure und fügen in das erste Glas zwei Tropfen Methanalösung, in das zweite die gleiche Menge Äthanal hinzu. Die Gläser werden kräftig geschüttelt und einige Minuten in einen Reagenzglasständer gestellt.

● *Was beobachten Sie?*

Nun gießen wir die Hälfte der Methanalprobe in ein drittes Reagenzglas und versetzen die Äthanalprobe und die Hälfte der Methanalprobe mit je 2 ml Schwefelsäure.

● *Was stellen Sie fest?*

Vergleichen Sie die Färbung der Methanalprobe, der wir Schwefelsäure zugesetzt haben, mit der Färbung der zuvor abgegossenen Flüssigkeit!

S 95: Reaktion von Benzaldehyd mit fuchsinschwefliger Säure

Reagenzglas (100 mm × 12 mm).

Benzaldehyd, fuchsinschweflige Säure, konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure (50%ig).

In einem Reagenzglas versetzen wir 2 ml fuchsinschweflige Säure mit 2 Tropfen Benzaldehyd und schütteln einige Zeit.

● *Welcher Farnton tritt auf?*

Nachdem die Färbung deutlich sichtbar geworden ist, setzen wir der Flüssigkeit 2 ml konzentrierte Salzsäure oder 50%ige Schwefelsäure zu.

● *Welchen Farbumschlag beobachten Sie?*

Vergleichen Sie die Ergebnisse der Versuche S 94 und S 95!

S 96: Reaktion von Aldehyden mit Natriumhydrogensulfit

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm).

Äthanal, Benzaldehyd, Natriumhydrogensulfatlösung (gesättigt).

In ein Reagenzglas geben wir 1 ml reines Äthanal, in ein zweites Glas 1 ml Benzaldehyd. Dann fügen wir zu den beiden Flüssigkeiten je 2 bis 3 ml gesättigte Natriumhydrogensulfatlösung hinzu und schütteln kräftig, wobei wir die Gläser mit dem Daumen verschließen.

● *Was beobachten Sie nach kurzer Zeit?*

Sollte keine gesättigte Natriumhydrogensulfatlösung vorhanden sein, dann versetzen wir in einem großen Reagenzglas 12 g Natriumhydrogensulfit mit 10 ml Wasser und lösen das Salz durch Schütteln und leichtes Erwärmen des Glases. Anschließend kühlen wir die Lösung wieder ab und dekantieren vom Bodensatz.

Beim Ansetzen der Lösung ist darauf zu achten, daß nicht an Stelle von Natriumhydrogensulfit „Natriumhydrosulfit“ verwendet wird.

„Natriumhydrosulfit“ ist die Handelsbezeichnung für Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; diese Verbindung gibt mit Aldehyden nicht die gewünschte Reaktion.

d) Karboxylgruppe. Die Karaoxylgruppe $-COOH$ kann durch Salzbildungen, Veresterungen und saure Reaktion der wässrigen Lösung nachgewiesen werden. Hinzu kommen noch besondere Reaktionen bestimmter Säuren, zum Beispiel die Reduktionswirkung der Methansäure und Äthansäure.

S 97: Prüfung der Reaktion von Methansäure und Äthansäure

2 Reagenzgläser (100 mm \times 12 mm), Spritzflasche mit Wasser.
Methansäure (10%ig), Äthansäure (10%ig), blaues Lackmuspapier.

In zwei Reagenzgläser geben wir je 1 ml Methansäure beziehungsweise Äthansäure verdünnen mit je 4 ml Wasser und prüfen mit blauem Lackmuspapier.

- Wie reagieren diese Lösungen?

S 98: Reaktion von niedrigmolekularen Karbonsäuren mit unedlen Metallen

4 Reagenzgläser (100 mm \times 12 mm).
Methansäure (10%ig), Äthansäure (10%ig), 2 Stückchen Zinkblech, Eisenfeilspäne.

Wir versetzen in je einem Reagenzglas:

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| a) Zink mit 3 ml Methansäure, | c) Eisen mit 3 ml Methansäure, |
| b) Zink mit 3 ml Äthansäure, | d) Eisen mit 3 ml Äthansäure. |

- Was beobachten Sie?

Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für obige Umsetzungen auf!

S 99: Reaktion von Karbonsäuren mit Karbonaten

4 Reagenzgläser (100 mm \times 12 mm), Spatel.
Natriumkarbonat, Kalziumkarbonat, Methansäure (10%ig), Äthansäure (10%ig).

Je eine kleine Spatelspitze Natriumkarbonat schütten wir in zwei Reagenzgläser und fügen je 2 ml Wasser hinzu. Dann versetzen wir die Lösungen mit wenig Methansäure beziehungsweise Äthansäure. Analoge Versuche führen wir mit Kalziumkarbonat durch.

- Was beobachten Sie?

Stellen Sie für die vier Umsetzungen Reaktionsgleichungen auf!
Was schließen Sie aus den Versuchsergebnissen?

S 100: Reduktionswirkung der Methansäure

Reagenzglas (100 mm \times 12 mm), Reagenzglashalter, Tropfpiptette, Brenner.
Methansäure (50%ig), Schwefelsäure (10%ig), Kaliumpermanganatlösung (6%ig).

In ein Reagenzglas füllen wir 3 ml Schwefelsäure und versetzen sie mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung. Zu der violett gefärbten Flüssigkeit geben wir nun 4 ml Methansäure und erwärmen unter Schütteln des Glases.

- Was beobachten Sie?

Wozu wird die Methansäure oxydiert?

S 101: Reduktionswirkung der Äthandisäure

Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglas (160 mm × 16 mm), Tropfpipette, Brenner, Reagenzglashalter.
Äthandisäure (Oxalsäure), Kaliumpermanganatlösung (1%ig), Schwefelsäure (10%ig).

Wir schütten eine Spatelspitze Äthandisäure in ein Reagenzglas und geben 3 ml Wasser und 5 ml Schwefelsäure hinzu. Die Flüssigkeit wird auf etwa 70°C erwärmt. Dabei löst sich die Äthandisäure. Nun fügen wir tropfenweise Kaliumpermanganatlösung hinzu, wobei jeweils nach Zugabe eines weiteren Tropfens kräftig geschüttelt wird. Während des Umschüttelns erhitzten wir gleichzeitig leicht über der Brennerflamme.

- Was beobachten Sie?

Beachten Sie, daß die Reaktion nach Zugabe einiger Tropfen Kaliumpermanganatlösung durch das entstandene Mangan(II)-sulfat katalytisch beschleunigt wird!

S 102: Fällung von Kalzium-Ionen als Kalziumäthandiat

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm).
Ammoniumäthandiat (Ammoniumoxalat)-Lösung (10%ig), Kalziumchloridlösung (10%ig), Äthansäure (10%ig), Salzsäure (10%ig).

Wir versetzen in einem Reagenzglas 1 ml Kalziumchloridlösung mit 2 ml Ammoniumäthandiatlösung.

- Was beobachten Sie?

Stellen Sie diesen Vorgang die Reaktionsgleichung auf!

Nach leichtem Schütteln des Reagenzglases geben wir die Hälfte des Gemisches in ein zweites Reagenzglas. Anschließend fügen wir in das eine Glas einige Milliliter Salzsäure, in das andere die gleiche Menge Äthansäure hinzu.

- Was stellen Sie fest?

Beurteilen Sie die Löslichkeit von Kalziumäthandiat!

Komplexarbeiten

1. Analytische Untersuchung einer reinen, unbekannten Verbindung

Als Beispiel ist der Arbeitsgang einer systematischen Untersuchung angeführt, wenn eine farblose Flüssigkeit vorliegt, die Methanol, Äthanol oder eine wäßrige Lösung von Methanol, Äthanol, Methanal, Äthalanal, Methansäure, Äthansäure beziehungsweise Äthandisäure sein kann.

Um die organische Verbindung, die in der zu untersuchenden Substanz vorliegt, eindeutig festzustellen, führen wir folgende Untersuchung durch: Zuerst prüfen wir mit Lackmuspapier nach Versuch S 97 auf saure Reaktion. Falls die Lösung sauer reagiert, prüfen wir einen Teil der Probe nach Versuch S 101, ob die Substanz Reduktionsvermögen aufweist. Bei negativem Ausfall der Probe kann nur Äthansäure vorliegen. Falls Reduktionsvermögen festgestellt wurde, erfolgt Zugabe von 10%iger Kalzium-

äthanatlösung. Eine weiße Fällung weist auf Äthandisäure hin. Bildet sich kein Niederschlag, so enthält die Probe Methansäure. Sollte die Substanz bei der am Anfang durchgeführten Prüfung mit Lackmuspapier neutrale Reaktion gezeigt haben, so versetzen wir einen Teil der Flüssigkeit mit fuchsinschwefliger Säure. Tritt Violettfärbung auf, so können Methanal oder Äthanal vorliegen. Wir fügen daher zur violetten Lösung konzentrierte Salzsäure oder 50%ige Schwefelsäure nach Versuch S 94 zu. Verstärkt sich die Violettfärbung, so liegt Methanal vor. Ein Farbumschlag nach hellgelb beweist in unserem Falle Äthanal. Tritt bei der Zugabe von fuchsinschwefliger Säure keine Violettfärbung auf, so liegen Methanol oder Äthanol vor. In diesem Falle oxydieren wir einen Teil der Originalprobe mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung nach Versuch S 87 und prüfen dann mit fuchsinschwefliger Säure und anschließend wieder mit konzentrierter Salzsäure. Auf diese Weise identifizieren wir die Oxydationsprodukte als Methanal oder Äthanal und können damit rückschließend Methanol oder Äthanol feststellen. Dieser einfache Untersuchungsvorgang, der in der folgenden Übersicht zusammengefaßt ist, gibt uns auch einen Einblick in die systematische Arbeitsweise des analytisch tätigen Chemikers.

Übersicht über den Untersuchungsvorgang

| Prüfung der Substanz nach Versuch S 97 | | | |
|--|---------------------------------|--|--|
| saure Reaktion: Methansäure Äthansäure Äthandisäure | | neutrale Reaktion: Methanol Äthanol Methanal Äthanal | |
| Prüfung auf Reduktionsvermögen mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung nach Versuch S 101 | | Prüfung mit fuchsinschwefliger Säure | |
| Entfärbung: Methansäure Äthandisäure | keine Entfärbung: Äthansäure | keine Färbung: Oxydation mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung nach Versuch S 87 und anschließende Prüfung mit fuchsinschwefliger Säure und konzentrierter Salzsäure nach Versuch S 94 | Violettfärbung: Zugabe von konzentrierter Salzsäure nach Versuch S 94 |
| Zugabe von 10%iger Kalziumäthanatlösung | | violette Färbung: Methanol | hellgelbe Färbung: Äthanol |
| Fällung: Äthandisäure | keine Fällung: Methansäure | violette Färbung: Methanal | hellgelbe Färbung: Äthanal |

2. Untersuchungen von Naturprodukten und technischen Erzeugnissen

a) Lebensmittel

S 103: Nachweis reduzierender Stoffe in Früchten und Gemüse

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm, 160 mm × 16 mm), Reagenzglashalter, Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, Messer, Brenner.
Apfel oder Beerenobst oder Karotte, Fehling I und II.

Wir zerkleinern ein Stück Apfel beziehungsweise eine Karotte oder zerquetschen einige Beeren. Die Substanz geben wir in ein großes Reagenzglas, setzen 5 ml Wasser hinzu und erhitzen zum Sieden. In einem kleineren Reagenzglas mischen wir je 2 ml Fehling I und II miteinander. Dabei entsteht eine klare, tiefblaue Lösung, der wir 3 ml von dem wäßrigen Obst- oder Karottenauszug zusetzen. Dann erhitzen wir die Probe zum Sieden.

Vorsicht! Gefahr des Siedeverzuges!

- Was stellen Sie fest ?
Was beweist das Ergebnis des Versuches ?

S 104: Nachweis reduzierender Zucker in Kunsthonig

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Glasstab, Brenner.
Kunsthonig, Fehling I und II.

Wir mischen etwa 2 ml Fehling I mit der gleichen Menge Fehling II, so daß eine tiefblaue, klare Lösung entsteht. Dazu geben wir mittels eines Glasstabes ein wenig Kunsthonig (etwa halbe Erbsengröße) und erhitzen die Flüssigkeit zum Sieden.

Vorsicht! Gefahr des Siedeverzuges!

- Was stellen Sie fest ?
Wie deutet Sie Ihre Beobachtung ?

S 105 : Unterscheidung des Kunsthonigs vom Bienenhonig

3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglasgestell, Brenner.
Kunsthonig, Bienenhonig, 1,3-Dihydroxybenzol (Resorzin), Salzsäure (konzentriert).

Wir lösen in einem Reagenzglas etwas Kunsthonig, in einem zweiten Glas etwas Bienenhonig in wenig destilliertem Wasser auf. In einem weiteren Reagenzglas stellen wir uns etwa 2 ml einer Lösung von 1,3-Dihydroxybenzol in konzentrierter Salzsäure her, gießen je 1 ml dieser Lösung zu den beiden Lösungen. Kunsthonig enthält geringe Mengen Hydroxymethylfurfural, das mit der salzsäuren Lösung von 1,3 Dihydroxybenzol („Resorzin-Salzsäure“) eine Rotfärbung ergibt. Bienenhonig enthält diese Verbindung nicht, gibt demnach auch keine Rotfärbung. Tritt bei Bienenhonig eine Rotfärbung auf, so liegt kein reines Naturprodukt, sondern eine Verfälschung mit Kunsthonig vor.

- Was stellen Sie fest ?

S 106: Nachweis von Laktose in entrahmter Frischmilch

- 3 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Trichter, Rundfilter, Tropfpipette, Brenner.
Entrahmte Frischmilch, Äthansäure (10%ig), Fehling I und II.

Wir füllen ein Reagenzglas zu drei Vierteln mit entrahmter Frischmilch, versetzen diese mit einigen Tropfen Äthansäure, warten bis sich das ausgefällte Kasein abgesetzt hat und filtrieren die Flüssigkeit in ein zweites Reagenzglas. In einem dritten Glas mischen wir gleiche Teile Fehling I und II (zusammen etwa 3 bis 4 ml), fügen dann ungefähr 3 ml Filtrat hinzu und erhitzen unter dauerndem Schütteln über kleiner Flamme zum Sieden.

Vorsicht! Die (alkalische) Lösung neigt zum Siedeverzug!

Es fällt Kupfer(I)-oxid aus (Reduktionsvorgang). Da entrahmte Frischmilch außer Wasser als Hauptbestandteile nur Zucker, Eiweiß und Mineralsalze enthält, von denen die beiden letzteren kein Reduktionsvermögen besitzen, muß die reduzierende Wirkung vom vorhandenen Zucker (Laktose) herühren.

- Nennen Sie Zucker mit Formel und Namen, die ebenfalls reduzierend wirken, aber nicht in der Milch vorkommen!

S 107: Stärkenachweis in Nahrungsmitteln

- Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglashalter, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette, Glasstab, Messer, Reibschale mit Pistill, Brenner.
Rohe Kartoffel, weiße Bohnen, Getreidekörner, Obst, Gemüse, Jod-Kaliumjodidlösung (stark verdünnt).

Wir schaben von einer Kartoffel ein wenig ab. Getreidekörner oder dergleichen werden in der Reibschale mit dem Pistill zerdrückt. Von der zerkleinerten Substanz geben wir etwas in ein Reagenzglas. Für breiges Material benutzen wir hierbei einen Glasstab. Dann setzen wir 4 ml Wasser hinzu und erhitzen zum Sieden. Anschließend kühlen wir die Flüssigkeit auf Raumtemperatur ab und fügen 1 bis 2 Tropfen stark verdünnter Jod-Kaliumjodidlösung hinzu.

- Worauf läßt die auftretende Färbung schließen?

S 108: Unterscheidung der Margarine von der Butter mit Hilfe der Jod-Stärke-Reaktion

- 2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Tropfpipette, Becherglas (150 ml), Spritzflasche mit Wasser, Reagenzglashalter, Glasstab, Thermometer, Dreifuß, Asbestdrahtnetz, Brenner.
Margarine, Butter, Jod-Kaliumjodidlösung.

Ein Reagenzglas füllen wir mit Hilfe eines Glasstabes zur Hälfte mit Margarine und erwärmen es, bis die Margarine schmilzt. Dann bringen wir Wasser in einem Becherglas auf eine Temperatur von ungefähr 60°C, stellen das Reagenzglas in das heiße Wasser und lassen es eine halbe Stunde darin stehen. Die Margarine trennt sich in zwei Schichten. Die obere Schicht besteht aus Fett, die untere aus Wasser. Nun pressen wir das Gummihütchen einer Tropfpipette zusammen, führen diese tief in das Reagenzglas ein und saugen die untere, wäßrige Flüssigkeit ab. Wir entleeren die Pipette in ein zweites Reagenzglas und setzen etwa die gleiche Menge Wasser hinzu. Anschließend

erhitzen wir die Probe zum Sieden, kühlen dann auf Raumtemperatur ab und fügen ihr 1 bis 2 Tropfen Jod-Kaliumjodidlösung hinzu.

● *Was stellen Sie fest?*

Wir führen einen entsprechenden Versuch mit Butter durch.

Versuche zur Feststellung von Eiweiß in Nahrungsmitteln sind unter „Nachweis von Eiweißen in Naturprodukten“ beschrieben.

b) Wasch- oder Reinigungsmittel

S 109: Unterscheidung der Seife von einem Neutralwaschmittel

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Meßzylinder (10 ml), Spritzflasche mit destilliertem Wasser, Tropfpiptette.

Seifenlösung (1%ig), Fewalösung (1%ig), Phenolphthaleinlösung, Magnesiumchloridlösung (10%ig), Äthansäure (10%ig), Natriumchloridlösung (10%ig).

In ein Reagenzglas geben wir 4 ml Seifenlösung, in ein zweites Reagenzglas 4 ml Fewalösung. Beide Flüssigkeiten versetzen wir mit je 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung und schütteln.

● *Was beobachten Sie?*

Ziehen Sie Schlußfolgerungen für das Waschen empfindlicher Textilien!

Nachdem wir die beiden Reagenzgläser entleert und ausgespült haben, füllen wir erneut 4 ml Seifenlösung beziehungsweise 4 ml Fewalösung ein. Darauf fügen wir je 1 ml Magnesiumchloridlösung, verschließen die Gläser mit dem Daumen und schütteln kräftig.

● *Wie unterscheiden sich die Waschmittellösungen in ihrem Verhalten?*

Erläutern Sie den Vorgang in der Seifenlösung an Hand einer Reaktionsgleichung!

Wir entleeren und reinigen die Gläser wieder und füllen wie oben Seifen- und Fewalösung ein. Dann versetzen wir diese mit je 1 ml Äthansäure, verschließen die Gläser und schütteln.

● *Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen!*

Erläutern Sie die Reaktion in der Seifenlösung und stellen Sie dafür eine Gleichung auf!

Nach nochmaliger Entleerung und Reinigung der Gläser und erneutem Einfüllen der Seifen- und Fewalösung versetzen wir beide Flüssigkeiten mit je 2 ml Natriumchloridlösung und schütteln.

● *Was beobachten Sie?*

Welche Bedeutung hat der beobachtete Vorgang für die Seifenherstellung?

Wie wirkt Meerwasser, wenn man es beim Waschen mit Seife verwendet?

S 110: Nachweis von Karbonaten in Waschmitteln

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglasgestell, Spatel, Glasstab.

Waschmittel (Gentina, Fay), Salzsäure (10%ig), Bariumhydroxidlösung (gesättigt).

Proben von Waschmitteln werden in Reagenzgläsern mit 10%iger Salzsäure über-

gossen. Wenn eine Gasentwicklung auftritt, halten wir einen Glasstab, an dem ein Tropfen Bariumhydroxidlösung hängt, in den oberen Teil des Reagenzglases.

- Können Sie eine Trübung der Bariumhydroxidlösung beobachten?
Was schlußfolgern Sie aus dem Auftreten einer Trübung?

S 111: Nachweis von Bleichmitteln in Waschmitteln

2 Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Reagenzglasgestell, Spatel, Spritzflasche mit Wasser.

Waschmittel (Persil, WOK), Kaliumjodid, Schwefelsäure (10%ig), Stärkekleister, blaues Lackmuspapier.

Wir lösen Proben der zu untersuchenden Waschmittel in wenig Wasser, setzen einige Kristalle Kaliumjodid hinzu und säubern dann mit möglichst wenig 10%iger Schwefelsäure an (Prüfung mit Lackmuspapier).

- Können Sie eine (schwache) Färbung beobachten?

Anschließend versetzen wir die Proben mit einigen Tropfen Stärkekleister.

- Welcher Farbumschlag tritt auf?

Im Waschmittel vorhandene Bleichmittel (Natriumperoxodisulfat, Peroxyhydrate von Natriumkarbonat und Natriumborat) machen Jod frei, das die Lösung gelb färbt und auf Zusatz von Stärkekleister eine intensive Blaufärbung bewirkt.

- Prüfen Sie weitere Waschmittel auf das Vorhandensein von Bleichmitteln!

c) Plaste und Chemiefasern

S 112: Thermoplaste und Duroplaste

Eisenblechstreifen (100 mm × 20 mm, V-förmig in der Längsachse gebogen), Tiegelzange, Glasstab, Brenner.

Polyvinylchlorid (z. B. ein Stückchen von einer Ekdur-Dachrinne), Phenoplast (z. B. ein Stück von einer Schalterkappe), verschiedene Plaste.

Ein kleines Stück Polyvinylchlorid geben wir auf einen V-förmig gebogenen Eisenblechstreifen, fassen ihn mit einer Tiegelzange und erhitzen ihn vorsichtig über der kleinen Flamme eines Brenners.

- Wie verhält sich Polyvinylchlorid?
Prüfen Sie das Material während des Erhitzens durch Betupfen mit einem Glasstab!
Was stellen Sie nach dem Erkalten der Plastprobe fest?

Nun wiederholen wir den Versuch mit einem Stück Phenoplast.

- Wie verhält sich ein Phenoplast beim Erhitzen?
Prüfen Sie den Geruch der dabei auftretenden Gase beziehungsweise Dämpfe!
Was stellen Sie fest?
Sammeln Sie unbrauchbar gewordene Plastgegenstände und prüfen Sie, ob sie zu den Thermoplasten oder Duroplasten gehören!

S 113: Identifizierung von Plasten

- a) Proben von unbekannten Plasten werden folgendermaßen untersucht: Unterscheidung nach Versuch S 112. Schmilzt die Probe, dann liegt ein Thermoplast vor. Tritt Verkohlung ohne vorhergehendes Schmelzen ein, dann gehört die untersuchte Probe zu den Duroplasten.
- b) Untersuchung durch die Brennprobe nach Versuch S 55 (Seite 313) und Auswertung der Beobachtungen mittels der zugehörigen Tabelle.
- c) Bestimmung von Plasten auf Grund einfacher Analysen. Die Plaste werden auf Stickstoff nach Versuch S 77 (Seite 324), auf Schwefel nach Versuch S 79 (Seite 325) und auf Halogene nach Versuch S 81 (Seite 326) untersucht. Anschließend wird der jeweils analysierte Plast mit Hilfe der folgenden Tabelle in eine bestimmte Plastgruppe eingestuft.

Bestimmung von Plasten durch Elementaranalyse

| nachgewiesene Elemente | Thermoplaste | Duroplaste |
|---|---|--------------------------------------|
| nur Stickstoff | Polyamide Zelluloid Polyakrylnitril | bestimmte Aminoplaste |
| nur Schwefel | Gummi und Hartgummi auf Basis von Zahlenbuna, Buna S und Naturkautschuk | |
| nur Chlor | Polyvinylchlorid Chlorkautschuk | |
| Stickstoff und Schwefel | vulkanisiertes Perbunan | Bestimmte Aminoplaste |
| Chlor und Schwefel | vulkanisierter Chlorkautschuk | |
| weder Stickstoff noch Schwefel oder Chlor nachweisbar | Polyäthylen Polystyrol Polymethakrylat Polyvinylazetat Polyester Zelluloseacetat | Phenoplaste ausgehärtete Epoxidharze |

Mit Hilfe dieser drei Untersuchungen ist es in den meisten Fällen möglich, Plaste unbekannter Zusammensetzung zu identifizieren.

S 114: Untersuchung von Faserarten durch die Brennprobe

Die Identifizierung unbekannter Faserarten erfolgt in erster Linie durch die Brennprobe nach Versuch S 56 (Seite 315). In bestimmten Fällen können auch andere Reaktionen benutzt werden. So kann man zum Nachweis von Zellulosefasern, falls sie

ungefärbt sind, die Reaktion mit Chlorzinkjodidlösung nach Versuch 152 (Seite 264) heranziehen. Eiweißfasern können mit Hilfe der Xanthoproteinreaktion festgestellt werden. Auch der Nachweis von Schwefel in einer Faserprobe nach Versuch S 80 (Seite 326) ist in den meisten Fällen ein Beweis für das Vorliegen von Eiweißfasern.

d) Eiweiße in Naturprodukten

S 115: Eiweißnachweis durch die Xanthoproteinreaktion

Reagenzgläser (100 mm × 12 mm), Glasstab, Spritzflasche mit Wasser, Brenner. Weiße Federn, weiße Schafwolle oder helles Haar, hartgekochtes Eiklar, Salpetersäure (konzentriert), Ammoniaklösung (10%ig).

Wir tragen mit Hilfe eines Glasstabes in ein Reagenzglas eine kleine Menge weiße Federn, in ein zweites Glas weiße Schafwolle oder helle Haare, in ein drittes Glas hartgekochtes Eiklar ein. Dann übergießen wir die Substanzen mit je 2 ml konzentrierter Salpetersäure und erwärmen leicht.

- Beachten Sie, daß sich die Färbung der Proben verändert!

Nach etwa 2 Minuten gießen wir die Säure ab und spülen das Eiweiß mit Wasser. Das Spülwasser gießen wir ebenfalls wieder ab. Dann versetzen wir die drei Proben mit je 3 ml Ammoniaklösung.

- Was beobachten Sie?

S 116: Eiweißnachweis durch die Biuretreaktion

Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Tropfpipette.
Entrahmte Frischmilch, Natronlauge (10%ig), Kupfersulfatlösung (10%ig).

In ein Reagenzglas geben wir etwa 2 ml entrahmte Frischmilch, versetzen mit 2 ml Natronlauge und zwei Tropfen Kupfersulfatlösung und schütteln. Sollte die Reaktion nicht deutlich sichtbar sein, so fügen wir nochmals zwei Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu.

- Welche Färbung nimmt die Lösung an?

S 117: Nachweis von Eiweiß in Kartoffeln

Becherglas (100 ml), Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Messer, Glasstab, Trichter, Rundfilter, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette, Reagenzglasgestell.
Rohe Kartoffel, Natronlauge (10%ig), Kupfersulfatlösung (10%ig).

Wir schaben ein Stück rohe Kartoffel, vermengen den Brei mit der vierfachen Menge destilliertes Wasser und lassen etwa 15 min stehen. Dann filtrieren wir einige Milliliter Flüssigkeit in ein Reagenzglas und prüfen das Filtrat mittels der Biuretreaktion (Versuch S 116) auf Eiweiß.

- Was stellen Sie fest?

Der Eiweißnachweis in dieser Form ist deshalb möglich, weil Kartoffeleiweiß zu den Albuminen gehört und daher in kaltem Wasser löslich ist.

S 118: Nachweis von Eiweiß in Hülsenfrüchten

Reibschale mit Pistill, Spatel, Reagenzglas (100 mm × 12 mm), Reagenzglasgestell, Trichter, Rundfilter, Spritzflasche mit Wasser, Tropfpipette. Hülsenfrüchte (Bohnen, Erbsen, Linsen), Magnesiumkarbonat, Natriumchloridlösung (10%ig), Natronlauge (10%ig), Kupfersulfatlösung (10%ig).

Wir zerkleinern Hülsenfrüchte in einer Reibschale und rühren mit destilliertem Wasser einen dünnen Brei an, dem wir eine kleine Spatelspitze Magnesiumkarbonat zusetzen (Neutralisation von Pflanzensäuren). Nun fügen wir ein wenig 10%ige Natriumchloridlösung zu, rühren gut durch und lassen das Gemisch etwa 30 min stehen. Der Zusatz von Natriumchlorid ist notwendig, um die vorliegenden Eiweiße – Hülsenfrüchte enthalten Globuline – in Lösung zu bringen. Anschließend filtrieren wir einige Milliliter Flüssigkeit in ein Reagenzglas und prüfen das Filtrat mittels der Biuretreaktion (Versuch S 116) auf Eiweiß.

● Was stellen Sie fest?

A

- Abbruchreaktion 213
 Adamait 278, 279
 Additionsreaktionen 38, 44, 327
 Adipinsäure s. Hexandisäure
 Adsorption 290, 291
 Aerosol 278
 Akrolein s. Propenal
 Akrylnitril 38, 243
 Alanin s. 2-Aminopropansäure
 Albumine 206
 Aldehyde s. Alkanale
 Aldol s. 3-Hydroxybutanal-(1)
 aliphatische Verbindungen s. kettenförmige Verbindungen
 Alkanale 136–144
 –, Aufbau 136
 –, Benennung 137
 –, Bildung 136
 –, homologe Reihe 137
 –, Polymerisation 140
 –, Reaktion 137–141, 330, 331
 Alkadiene 43, 44
 Alkan-diole 126
 –, disäuren 158–160
 Alkane 16–34
 –, Aufbau 16
 –, Benennung 23, 26, 27
 –, Bindungsverhältnisse 30–33
 –, Halogenhydrate 27–29
 –, Hitzebspaltung 35, 36, 41
 –, homologe Reihe 22, 23
 –, mittlere 21, 59, 80
 –, niedere 16–21
 –, Struktur 32, 33
 Alkanole 112–126
 –, Aufbau 112
 –, Benennung 118
 –, homologe Reihe 120, 121
 –, primäre 119
 –, sekundäre 119
 –, tertiäre 119
 –, zweiwertige 126
 Alkanone 146, 147
 Alkansäuren 149–152
 –, Aufbau 149, 150
 –, Benennung 150, 151
 –, Eigenschaften 160–512
 Alkansäuren, homologe Reihe 151–152
 Alkene 35–43
 –, Benennung 40
 –, Bildung 35, 36, 80
 –, homologe Reihe 40, 41
 –, Struktur 43
 Alkensäure 158
 Alkine 44–56
 Alkohol, absoluter 125
 Alkohole s. Alkanole
 Alkyl-hydrogensulfate 174, 175
 –, schwefelsäuren s. -hydrogensulfate
 –, sulfat 174, 175, 194–196
 –, sulfonate 196
 Aluminiumhydroxidäthanat 155
 Ameisensäure s. Methansäure
 Amino-äthansäure 203, 204
 –, -benzol 67, 68, 289, 290, 307, 308, 310
 –, -benzolsulfonsäure, 4–310
 –, -gruppe 67, 203
 –, -hexansäure, 6–235
 –, -kaprolaktam, ε- 228, 234, 235
 –, -kapronäsure, ε- s. 6-Aminohexansäure
 –, -3-methylbutansäure, 2–203
 –, -pentandisäure, 2–203
 –, -plaste 226, 311, 314
 –, -propanäsure, 2–203, 204
 –, -säuren 202–204
 –, α- s. 2–
 –, β- 2–203
 Aminal 153
 Anilin s. Aminobenzol
 Anthrazen 69
 –, -ol 69
 Antiklinale 95
 Antiklopfmittel 87
 –, aromatische Verbindungen, Begriff 53
 aromatischer Zustand 57
 Aromatisierung 59
 Asphalt 102
 Äthan 19–21
 –, Bildung 39, 84
 –, Verwendung 20, 21, 36, 88
 –, Vorkommen 20, 88, 97, 106
 Äthanal 142–144
 –, Eigenschaften 145
 Äthanal, Herstellung 46, 124, 142, 143, 230, 231, 239, 294
 –, Nachweis 144
 –, Reaktionen 138, 139, 140, 143, 150, 331
 –, Verwendung 143, 144, 154
 Äthanate 155, 156
 Äthandiate 159, 209
 Äthandiol-(1,2) 39, 126, 239, 243
 Äthandiolinitrat 174
 Äthandisäure 158–160
 –, Eigenschaften 159, 160
 –, Reaktionen 209, 256, 333
 –, Verwendung 160
 –, Vorkommen 159
 Äthanol 123–126
 –, Eigenschaften 125, 126, 313, 321
 –, Herstellung 123, 124, 143, 243, 267
 –, Reaktionen 36, 37, 117, 118, 170, 200, 292, 296, 302, 303
 –, Verwendung 125, 154, 155, 230, 279
 –, -färbung 123, 124, 291, 292
 Äthansäure 154–156
 –, Bildung 139
 –, Eigenschaften 155, 156
 –, Herstellung 154, 155, 295
 –, Reaktionen 147, 150, 156, 170, 296, 305, 306
 –, Verwendung 147, 156
 Äthen 36–40
 –, Eigenschaften 37, 38
 –, Herstellung 36, 37, 46, 242, 302, 303
 –, Reaktionen 38, 39, 219, 243, 327
 –, Struktur 58, 59
 –, Verwendung 40, 63, 219, 242, 243
 Äthenyl-benzol s. Styrol
 –, -verbindungen s. Vinylverbindungen
 Äthin 44–47
 –, Eigenschaften 45, 46, 313
 –, Herstellung 44, 45, 47–49
 –, Reaktionen 37, 46, 47, 142, 327
 –, Verwendung 37, 46, 49, 50, 124, 142, 154, 214, 230, 231, 238
 Äthyl-äthan 170, 171, 236, 297, 305, 306
 –, alkohol s. Äthanol
 –, benzol 63
 –, -chlorid s. Monochloräthan

A
 Athylen s. Äthen
 - -chlorhydrin 243
 - -zyanhydrin 243
 - -dichlorid 29
 - -oxid 243
 Augenreizstoffe 277, 278
 Auspressen 177
 - -salzen 185, 189
 - -schmelzen 177
 Autoklav 214
 Azetaldehyd s. Äthanal
 Azetate s. Äthanate
 Azetat-faser 265
 - -seide 265, 317
 Azeton s. Propanon
 Azetylen s. Äthin
 azykatische Verbindungen s. kettenförmige Verbindungen

B

BAEYERS Reagens 38, 39, 60, 61
 Baumwolle 316
 Bellsteinprobe 326, 327
 Benzaldehyd 144-145
 -, Eigenschaften 145
 -, Herstellung 144
 -, Reaktionen 144, 145, 294, 300, 330, 331
 -, Verwendung 145
 -, Vorkommen 144
 Benzil 88-88
 -, Eigenschaften 101, 104, 319, 320
 -, Gewinnung 77, 79, 81, 83, 84, 102, 103
 -, Leicht- 81, 100
 -, Schwer- 81, 100
 -, Verwendung 86, 177, 178
 Benzoate 164
 Benzochinon, p. 132
 Benzoesäure 61, 145, 163, 164, 308, 310
 Benzol 54-60
 -, Bildung 46
 -, Eigenschaften 54, 87, 280, 319, 320
 -, Gewinnung 58, 75
 -, Herstellung 59
 -, Reaktionen 55, 56, 63, 66, 131, 289, 307
 -, Struktur 56, 58
 -, Verwendung 59, 60, 86, 87, 131, 177, 178, 244
 - Zusammensetzung 54, 55
 - dikarbonsäure-(1,2) s. Phthalsäure
 - -(1,4) s. Terephthalsäure
 - -karbonsäure s. Benzoesäure
 - -sulfonsäure 65
 Benzyl-alkohol 309, 310
 - -bromid 62

B
 BERGIUS, FRIEDRICH 83
 Bernsteinsäure s. Butandiküre
 BERTHELOT, MARCELLIN 9
 BHT-Koks 74-79, 88-91
 -, Gewinnung 75, 91
 -, Verwendung 48
 Bienenwachs 175
 Bindung, π- 43, 46, 51
 -, σ- 31, 32, 42, 43, 46, 51, 56, 57
 Bitumen 94
 Bittermandelöl
 -, echtes 144
 -, falsches 66
 Blutrot 209
 -, Reaktion 200, 340
 Blausäure s. Zyanwasserstoff
 Bleitemäthytl 87, 88
 Bohrturm 97
 Braunkohlen-brikettierung in der DDR 89
 - -briketts 74
 - -druckvergasung 19, 75, 76
 - -förderung in der DDR 89
 - -grosskokerei 91
 - -schweiteer 79, 83
 - -schwelung 77-79
 Brennprobe, bei Fasern 315, 316, 339
 340
 Brennprobe, bei Plasten 313-315
 Brennspiritus 125
 Brenzkatechin s. 1,2-Dihydroxybenzol
 Brom-azeton s. - -propanon
 - -benzol 55, 64
 - -propanon 277
 - -toluol s. Methylbrombenzol
 Buchstabenbuna 232
 Buna 230, 232
 - -kalk 49
 - -S 232, 233
 Butadien-(1,3) 43, 44, 57, 58, 231, 232, 243
 Butan 19-21
 -, Verwendung 20, 21, 44, 243
 -, Vorkommen 20, 21, 84, 88, 97, 106
 - -diol-(1,3) 230, 231
 - -disäure 158
 Buten 41
 BUTLEROW, ALEXANDER
 MICHAILOWITSCH 9, 26
 Butter 170, 180

C

C
 CHARDONNET, SAINT-HILAIRE DE 268
 Chemie-fäden 234
 - -faserkombinat Wilhelm-Pieck-Stadt Guben 264
 Chemie-fasern
 - - auf Zellulosebasis 268-273
 - - halbsynthetische 268-273
 - - vollsynthetische 234-241
 - - -spinnfasern 234
 Chlor-azetophenon 278
 - -äthen s. Vinylchlorid
 - -äthenylarsindichlorid 2-, s. Lewisit
 - -alkane 23, 29
 - -amin T 282, 283
 - -benzol 64
 Chloroform s. Trichlormethan
 Chlorophyll 207
 Chloroplastin 207
 Chlor-propen-(2), 1- 243
 - -vinylarsindichlorid s. Lewisit
 Chromoproteide 207

D
 Dampfdichtebestimmung nach VIKTOR MEYER 115, 116
 Decalin-H 219
 - -W 219
 Dederon 234-237
 -, Eigenschaften 236, 237, 300, 317
 -, Erzeugung in der DDR 237, 246
 -, Herstellung 228, 234-236
 -, Verwendung 237
 Derivat 27
 Destillation, fraktionierte 84,
 98-100, 312, 313
 -, Vakuum- 100
 - , Wasserdampf- 308
 Dextropur 252
 Dexrose 252
 Diäthylendisulfit 282
 Diaminohexan, 1,6- 228
 Dibrom-äthan, 1,2- 38
 - -buten-(2), 1,4- 44
 Dichlor-äthan, 1,2- 29
 - -benzol, 1,2- 64
 - -1,4- 64, 65
 - -diäthylsulfid, 2,2- s. Yperit
 - -methan 28
 Dichtebestimmung 319
 Dicksaft 258
 Didi-Preßmasse 226
 Dien 43
 Diesel-kraftstoff s. - -öl
 - -motor 86
 - - -öl 86
 - - , Eigenschaften 88
 - - , Gewinnung 81, 86, 101
 Diffuseur 255
 Diffusionsbatterie 255
 Dihydroxybenzol, 1,2- 132
 - , 1,3- 132, 311

- Dihydroxybenzol, 1,4- 132, 133, 203
 Dihydroxybutandisäure, 2,3- 161
 Dimethylbenzol, 1,2- 61
 - 1,3- 61
 - 1,4- 61, 166, 244
 Dimethyl-keton s. Propanon
 - sulfat 175
 Dinitrobenzol, 1,3- 66
 Diolefins. Dien
 Dipeptid 204, 205
 Diphenylaminarsinchlorid s. Adamsit
 Diphosgen 280, 281
 Disacharid 250
 Doppelbindung 36-43
 - Eigenschaften 38
 - isolierte 43
 - konjugierte 43
 - kumulierte 43
 - Nachweis 38, 39
 - Struktur 42, 43
 Dreh-bohrverfahren 97
 - Filter 257
 Dreifachbindung 46, 47
 Druckgaserzeuger 75
 Dünnsaft 257
 Duroplaste 212, 213, 338
 Dynamit
 - Gelatine- 174
 - Gur- 173
- Erdgas 106
 - Verwendung 106
 - Vorkommen 106
 - Zusammensetzung 19, 20, 106
 - Industrie in der DDR 107, 108
 Erdöl 94-106
 - Aufarbeitung 97-100
 - Destillationsprodukte 100-102
 - Entstehung 94
 - Erkundung 96
 - Förderung 97
 - Verwendung 105, 106
 - Vorkommen 94-96
 - Zusammensetzung 94
 - falle 95
 - Industrie in der DDR 107, 108
 - leitung „Freundschaft“ 107, 108
 - spaltgasanlagen 108
 Essig 155, 156
 - essenz 156
 - gärung 154, 155
 essigsaurer Tonerde 155
 Ester 170-175
 - Benennung 172
 - Bildung 170-172, 296
 - Einteilung 175
 - Frucht- 175
 - Phosphorsäure- 174
 - Salpetersäure- 173, 174
 - Verseifung 172, 296, 297
 Extrahieren 177, 178, 297, 298
- F**
- Faserbeize 155
 FEHLING'sche Lösung 138
 Feinwaschmittel s. Neutralwaschmittel
 Fermente s. Enzyme
 Ferngas 84
 Festbett-Verfahren 103
 Fette 175-181
 - Aufbau 175, 176
 - Darstellung 9
 - Eigenschaften 176
 - Gewinnung 177 179
 - pflanzliche 176
 - Vorkommen 176, 177
 fette Öle 175, s. a. Fette
 Fett-härtung 181
 - -spaltung 184
 - -säuren 151
 Fettsäuresynthese 157, 158
 Fewa 195, 196
 Filterpresse 257
 FISCHER, EMIL 201, 205
 FISCHER, FRANZ 79
 FISCHER-PICHLER-Mitteldruck-Synthese 81
- FISCHER-PICHLER-TROPSCH-**
 Synthese 79-82
 Fit 195, 196
 Flachs 317
 Flammtemperatur 101
 - bestimmung 317, 318
 Fließbett-Verfahren 103
 Flüssiggas 20, 84
 Formaldehyd s. Methanal
 Formalin 142
 Formate s. Methanate
 fotografischer Entwickler 132, 133
 Fraktionierkolonne 99
 fraktionierte Destillation 84, 98-100,
 312, 313
 Fruchtester 175
 Fruktose 250, 253, 254
 fuchsinschweflige Säure 139
 Füllmasse 158
 funktionelle Gruppe 118
- G**
- Gärung 154, 155
 - alkoholische s. Athanolgärung
 - Essig- 154, 155
 - Milchsäure- 160
 Gafalith 212
 Gas-öl 101
 - -phase 83
 Gegenstromverfahren 255
 Gelatinedynamit 174
 Gentina 196
 Gerüsteiweiße s. Skleroproteine
 Gleßharze 224
 Glakreis 225
 Glasfaser 317
 Globol 65
 Globuline 206
 Glockenboden 99
 Glukose 250-252
 - Eigenschaften 250, 251
 - Herstellung 252, 262
 - Reaktionen 250-252
 - Struktur 251, 252
 - Verwendung 123, 252
 - Vorkommen 250
 Glutaminsäure s. 2-Aminopentandi-säure
 Glykokoll s. 2-Aminoäthansäure
 Glykol s. Äthandiol-(1,2)
 - -dinitrat s. Äthandiodinitrat
 Glykoproteide 207
 Glyantin 126
 Glycerin s. Propantriol-(1,2,3)
 Glycerolnitrit s. Propantriol-trinitrat
 Glyzin s. 2-Aminoäthansäure
 Grieben 177

Grisuten 239, 246, 317

Grubengas 10

Grudekoks 77, 79

Grün-malz 124

- -span 156

Gummi 230–232

H

Hämoglobin 207

Härte-Bildner 190

- -grad, deutscher 190

Halogen-nachweis 11, 326, 327

Hanf 317

Harnstoff 207–209

- , Darstellung 9, 208

- , Eigenschaften 208, 209, 322

- , Reaktionen 208, 209, 300, 311

- , Verwendung 209, 226

- , Vorkommen 207, 208

- -äthandiat 209

- -nitrat 209

Hart-gewebe 227

- -papier 227

- -gummil 232

Hart-PVC 214–216

- , Eigenschaften 215, 216

- , Herstellung 214

- , Verwendung 216

Hart-Zell-PVC 217

Heißvulkanisation 232

Heizöl 81, 86, 101

Hexa s. Hexachlorzyklohexan

- -chlorzyklohexan 56

- -dekar 88

- -dekan-säure 157, 176

- -dien-(1,4) 43

- -methylendiamin s. 1,6-Diamino-hexan

Hexan 59

- -disäure 228

Hitze-spaltung 83, s. a. Kracken

Hochdruck-Polyäthylen 219

HÖFER, HANS VON 94

HOFMANN, FRITZ 230

Holz-geist s. Methanol

- -verzuckerung 252

homologe Reihe 23, 40, 41, 50, 120

HOOKE, ROBERT 268

Hydrierung

- , Hochdruck- 83–86

- , partielle 37

Hydrochimon s. 1,4-Dihydroxy-benzol

Hydroxy-benzol s. Phenol

- -butanal-(1), 3–140

- -propan-säure, 2- 160–163

- -säuren 160, 163

I

Igamid-Schnitzel 228

Igelit s. Weich-PVC

Initialsprengstoffe 67

Ionen-austauscher 192–194

Irrlicht 19

isolektrischer Punkt 204

isolierte Doppelbindung 43

Isomere 25

Isomerie, Definition 24–26

- , Stellungs- 61

- , Stereo- 162

- , Struktur 24, 25

Isooktan s. 2,2,4-Trimethylpentan

Isopren 229

J

Jodoform s. Trijodmethan

Jod-Stärke-Reaktion 261, 300, 301,

336, 337

K

Kalander 217

Kalium-Hydrogentartrat 161

- -natriumtartrat 161

Kalk-Soda-Verfahren 192

Kalzium-Äthanat 159, 333

- -karbid 44, 47–49, 214

- -Erzeugung in der DDR 49

- - , Herstellung 47, 48

- - , Verwendung 44, 214

- -methanat 154

- -sacharat 256

Kampfstoffe 276–285

- , Anwendung 276, 277

- , Bedeutung 276

- , Eigenschaften 276, 277

- , Einteilung 277–284

- , Erkennung 284, 285

- , hautschädigende 281–283

- , lungenschädigende 280, 281

- , mit allgemeiner Giftwirkung

284

Kandiszucker 253

Kaprolaktam s. -Aminokaprolaktam

Karamelzucker 253

Karbamid s. Harnstoff

Karbild-kalkhydrat 49

- -ofen 47, 48

- -sprit 124

Karbonat-verfahren 185

Karbonsäuren s. Alkansäuren

Karbonylgruppe s. Oxogruppe

Karboxylgruppe 149, 332

Kasein 207, 212

Kautschuk

- , Natur- 229, 230

- , synthetischer 230–233

KEKULE VON STRADONITZ,

AUGUST 56

Keratine 206

Kernseife 186, 187

Kesselstein 190

Ketogruppe s. Oxogruppe

Ketone s. Alkanone

kettenförmige Verbindungen 13

Ketten-reaktion 213

- -wachstum 213

Kirnen 180

Klärgas 19

KLARE, HERMANN 234

Kleesalz 160, 295

Klopfen 87

Klopffestigkeit 86, 87, 104

Knetmaschinen 187, 268

Kochsäure 265

Kofasalz 153, 154

Kohlen-disulfid 268

- -hydrate 249

- -kraftwerke 89

Kohlenstoff, Atombau 10, 30–33

- , Eigenschaften 10

- , Nachweis 322–324

Kohlenstoffatome, asymmetrische

162

- , primäre 118

- , sekundäre 118

- , tertiäre 119

Kohlenveredlung 74

Kohlenveredlungswerke 90, 91

Kohlenwasserstoffe

- , Definition 16

- , gesättigte s. Alkane

- , ungesättigte s. Alkene, Alkadiene und Alkine

Kohlevergasung 75, 76

KOLBE, HERMANN 154

Kolloidumwolle 264

Kolloide 201, 202

Kombinat „Schwarze Pumpe“ 91

kondensierte Ringsysteme 68

Konfigurationsformel 162

konjugierte Doppelbindung 43

KONRAD, E. 230

Kracken 102–104

- , Begriff 36, 102

- , katalytisches 103, 104

- , thermisches 35, 36, 103, 288

Kraftstoffe 86–88, 104

Kühlpressen 186

Kumol 131

- -hydroperoxid 131

- -verfahren 131, 148

kumulierte Doppelbindung 43

Kunst-honig 154, 335

- Kunst-seide 234, 273
 - stoffe s. Plaste
- Kupfer-hydroxidazetate 156
 - kunstfaser 316
- L**
- Laktose 336
- Lanon s. Grisutens
- Latex 229
- Laugenverfahren 184
- LAVOISIER, ANTOINE LAURENT 8
- LEBEDEW, SERGEJ WASSIL-JEWITSCH 230
- Lebenskraft s. vis vitalis
- Lezithin 174
- Leicht-benzin 81, 100
 - 51 79, 130
- Leimseife 187
- Leuna II 108, 246
- Leunapropan 84, 86
- Lewisit 283
- LIEBIG, JUSTUS VON 9
- Ligninreaktion 290
- Lösungsmittel 28, 29, 54, 100, 123, 125, 126, 147
- Lost s. Yperit
- M**
- Magnesiumseifen 190
- Malonsäure s. Propandisäure
- Margarine 180, 191, 336
- Maschinenöl 101
- mehrkerige Verbindungen 68, 69
- Meladur-Preßmasse 226
- Melasse 258, 260
- Merlinova 273
- Mersole 196
- Mersolate 196
- Metallsalzvergiftung 200
- meta-Stellung 61
- Methan 16-19
 - Darstellung 16, 17, 301
 - Eigenschaften 17, 18
 - Reaktionen 17, 18, 27, 28
 - Tetraedermodell 31, 32
 - Verwendung 19
 - Vorkommen 18, 19, 76, 84, 97, 102, 106
- Methanol 141-142
 - Darstellung 136, 141, 304, 305
 - Eigenschaften 142
 - Nachweis 328
 - Reaktionen 138, 142, 222, 223, 311, 329, 330
 - Verwendung 142, 221, 223
- Methanate 153
- Methanol 121-123
 - Eigenschaften 122, 123, 319-321
 - Elementaranalyse 113, 114
 - Entstehung 121
 - Molekulargewichtsbestimmung 115, 116
 - Reaktionen 136, 141, 304, 305
 - Strukturermittlung 117
 - Summenformelermittlung 115, 116
 - Synthese 121, 122
 - Verwendung 123, 141
- Methansäure 152-154
 - Eigenschaften 153
 - Herstellung 152
 - Reaktionen 152, 333
 - Verwendung 153, 154
- Methyl-alkohol s. Methanol
 - benzol 60-62, 66, 67, 144
 - 2-brombenzol, 1-62
 - 4-brombenzol, 1-62
 - butadien-(1,3) 229
 - chlorid s. Monochlormethan
 - gruppe 19, 24
 - propan 24
 - 2,4,6-trinitrobenzol, 1-67
- MEYER, VICTOR 115
- Milchsäure s. 2-Hydroxypropansäure
 - bakterien 160
 - gärung 160
- Milwa 196, 197
- Milwok 196
- Miramid 227
- Mirathen 220
- Mischpolymerisation 232
- Mittelöl 77, 79, 83, 84, 130
- Molekulargewichtsbestimmung 115, 116
- Mono-bromäthan 29
 - chloräthan 29, 39
 - chloromonobrommethan 29
 - sacharide 250
- Montanwachs 175
- N**
- Nachreife 269
- Naphthalin 68, 69, 75
- Naphthene 56, 59, 94
- Nasenreizstoffe 278-280
- Naßgasverfahren 49
- Naßspülverfahren 238
- Natrium-äthanat 156, 293, 296
 - äthoxid 117, 329
 - äthylat s. -äthoxid
 - alkylsulfate 195
 - alkylsulfonate 196
 - zellulosexanthogenat 268
- Natrium-formiat s. -methanat
 - methanat 152, 295
 - phenolat 128, 130
 - phthalat 165
- Natron-zellulose 268
 - seife 293
- Natur-kautschuk 229, 230
 - seide 317
- Neutralwaschmittel 194-197
 - Eigenschaften 195, 197, 337
 - Herstellung 194, 195
 - Verwendung 196, 197
- Niederdrukpolyäthylen 219
- Nitro-benzol 66, 67, 289, 306-308
 - glyzerin s. Propantrioltrinitrat
 - verbindungen 66
- Nitriersäure 66
- Nitrierung 66
- NOBEL, ALFRED 173
- Normalverbindungen 27
- Nukleinsäuren 207
- Nukleoproteide 207
- n-Verbindungen s. Normalverbindungen
- NYLANDERs Reagens 329
- O**
- Okta-dekansäure 157, 176
 - dekansäure 158, 176
- Oktanzahl 87
- Öl-kuchen 178
 - -säure s. Oktadekensäure
- Olefine s. Alkene
- optische Aktivität 161-163
- Organische Chemie, Begriff 8-10
 - , Definition 7-10
- Organische Verbindungen
 - , Aufbau 10-12
 - , Eigenschaften 10-12
 - , Einteilung 13
 - , Verhalten 11, 12
- ortho-Stellung 61
- Ottomotor 86, 87
- Oxalate s. Äthandiate
- Oxalsäure s. Äthandisäure
- Oxogruppe 146
- P**
- Palmitinsäure s. Hexadekansäure
- Paraffin 16, 21, 22, 77, s. a. Alkane
 - gatsch 81, 157, 196
 - synthese 81
 - teer s. Braunkohlenschwelteer
- Paraformaldehyd 142, 223, 293, 311
- Paraldehyd 140
- para-Stellung 61
- PC-Fasern 239-241, 246, 317
- p-Elektronen 30, 31, 43

- Penta-kosan 21
 - -dekan 21
 Pentan 21, 88
 Pentanol 266
 Pentyläthanat 296
 Peptidbindung 205
 Peritol 228
 Perlon s. Dederon
 Permutit 192
 Petrol-chemie 106, 242-244
 - -chemikalien 242-244
 Petroleum 101
 Petrolkoks 102
 Pflanzenöl 176
 Phenarsazinchlorid s. Adamsit
 Phenol 127-131
 - , Eigenschaften 127-129
 - , Gewinnung 129-131, 244
 - , Reaktionen 127-129, 222, 223, 311, 329
 - , Verwendung 131, 221-223
 - , Vorkommen 129
 - , zweiwertige s. Dihydroxybenzole
 - -harze 223, 224, 227
 Phenoplaste 221-226
 - , Herstellung 221-223, 225, 310, 311
 - , Verwendung 223-225
 Phenosolvolverfahren 129, 130
 Phosgen 28, 29, 280
 Phosphor-proteide 207
 - -säureester 174, 284
 Phthalsäure 164, 165
 - -anhydrid 164, 165
 Placryl 314
 Piatherm 226
 PIER, MATHIAS 83
 Pikrate 129
 Pikrinsäure s. 2,4,6-Trinitrophenol
 Pillermaschine 187
 Piviacid 241
 Plastacart 227
 Plastadur-Preßmasse 225
 Plastastex 227
 Plaste 212-213
 - , Begriff 212
 - , Duro- 212, 213
 - , Eigenschaften 212, 314
 - , Identifizierung 339
 - , Produktion in der DDR 244-246
 - , Thermo- 212, 213
 - , Verwendung 212
 Plavia 273
 Polyäthylen 219-220
 - , Herstellung 40, 219, 242
 - , Verwendung 219, 220
 - -H 219
 - -N 219
 Polyakrylnitril 238
 - -fasern 238
 Polyamid 227, 228, 314
 Polyamid-AH Schkopau 228
 - -fasern 234-237
 Polykarboktamat 235
 polyzyklische Verbindungen 68
 Polyester 175, 314
 - -fasern 239
 Polykondensation 142, 221, 222, 228, 233, 234, 239
 Polymerisation 213-221
 - , Ablauf 213, 233, 234
 - , Definition 139, 214
 - , Misch- 232
 - von Äthanol 140
 - von Äthen 219
 - von Butadien-(1,3) 231
 - von Kaprolaktam 235
 - von Styrol 220
 - von Vinylchlorid 214
 Polymethakrylsäuremethylester s.
 Placryl
 Polypeptide 204, 205
 Polysacharide 250
 Polystyrol 220, 221, 311, 312, 314
 Polyvinylazetat s. PVA
 Polyvinylchlorid s. PVC
 Prelana s. Wolpoly
 Preß-massen 224, 226
 - -stoff 224, 225
 Propadien 43
 Propan 19-21
 - , Verwendung 20, 21, 37
 - , Vorkommen 20, 21, 84, 88, 97, 106
 - -disäure 158
 - -gas 21
 Propanon 147-148
 - , Eigenschaften 147, 319, 332
 - , Herstellung 131, 148
 - , Reaktionen 147, 200, 277, 309
 - , Verwendung 147, 148
 Propatriol-(1,2,3)
 - , Eigenschaften 126
 - , Herstellung 126, 184, 243
 - , Nachweis 293, 297
 - , Verwendung 127, 292, 293
 - trinitrat 127, 173, 174
 Propen 41, 131, 243
 Propenal 293
 Protease 202
 Proteide 206, 207
 Proteine 206, 207
 Protohäm 207
 PVA 314
 PVC 213-219
 - , Erzeugung in der DDR 218, 246
 - , Hart- 214-216, 219
 - , Herstellung 213, 214
 - , Verarbeitung 214
 - , Verwendung 218, 239, 240
 - , Welch- 216, 217, 219
 - , Zell- 217
- R**
- Razemisches Gemisch 163
 Rachenreizstoffe 278-280
 Radikal 23, 43
 Raffinieren 260
 Raketentriebstoff 123, 125
 Rasierseife 187
 REAUMUR, RENE-ANTOINE 268
 Reformieren 104, 105
 Resorzin 132
 ringförmige Verbindungen 13
 Röhren-distillation 99
 - -ofen 99
 Rohrzucker 253, s. a. Sacharose
 Roh-saft 255
 - -zucker 258-260
 Rüben-schnitzel 255
 - -zucker 253
- RUNGE, FRIEDLIEB FERDINAND** 67, 129
- S**
- Sacharose 253, 254
 Saureamide 207
 Saft-gewinnung 255
 - -reinigung 255, 256
 Salpetersäureester 173, 174
 Sarin 284
 Saturation 256
 Scheideschlamm 257
 Scheidung 256
 Schichtpreßstoffe 227
 Schleibaumwolle 265
 SCHIFFS Reagens s. fuchsinschweiflige Säure
 SCHLACK, PAUL 234
 schlagende Wetter 19
 Schlagpresse 187
 Schmelztemperaturbestimmung 315, 316
 Schmier-öl 101
 - -seife 187
 Schnell-essigverfahren 154, 155
 - -waschmittel 197
 SCHÜTZENBERGER 201
 Schwefelnachweis 11, 325, 326
 Schwefelsäureester 174, 175
 Schweigas 79
 Schweißung 77-79
 Schwellwasser 77, 79
 Schwerbenzin 81, 100
 Schweremessung 96
 Schweröl 83, 84
 Seife 184-189
 - , Eigenschaften 187-189, 270, 337
 - , Fein- 186, 187
 - , Herstellung 184, 185
 - , Kern- 186, 187
 - , Leim- 187

Seife, Rasier- 187
 -, Schmier- 187
 -, Toilette- 186, 187
 -, Verarbeitung 186, 187
 -, Wasch- 186
 -, Zusammensetzung 184
 Seifen-flocken 187
 - -kern 185
 - -pulver 187
 Seignettesalz s. Kalium-Natriumtartrat
 seismische Verfahren 96
 -Elektronen 30, 31
 SELINSKI, NIKOLAI DMITRIJEWITSCH 205
 Senfgas s. Yperit
 Siede-diagramm 98
 - -temperaturbestimmung 317
 Sigmabindung 31, 32, 42, 43
 Silikone 228, 229
 Silikon-fette 229
 - -harze 228, 229, 246
 - -kautschuk 229
 - -lacke 229
 - -öl 229
 Silierung 160
 SININ, NIKOLAI NIKOLAJEWITSCH 67
 Sklwachse 175
 Skleroproteine 206, 207
 Soman 284
 Soxhletapparat 179
 Speiseessig 155, 156
 sp-Hybridisierung 31
 Spindelöl 101
 Spinindüsen 269, 270, 273
 Sprelacart 227
 Spreng-gelatine 173
 - -öls 173, 174
 Spülgas-Schweißverfahren 77, 78
 Stärke 260-263
 -, Bau 262, 263
 -, Eigenschaften 261, 262
 -, Reaktionen 261, 262
 -, Verwendung 263
 -, Vorkommen 260, 261
 - -sirop 252
 - -zucker 252
 Stapellänge 270
 Startreaktion 213
 Staufferfett 101
 Stearinäure s. Oktadekansäure
 Stein Kohlen-koks 75
 - -teer 58, 74, 130
 - -verkokung 19, 58, 74, 75
 Stellungsisomerie 61
 Stereoisomerie 162
 Stickstoffnachweis 10, 11, 324, 325
 Strangpresse 187, 215

Struktur-ermittlung 117, 118
 - -isomeric 24, 25
 - -theorie 26
 Styrol 63-64
 - , Eigenschaften 64, 311, 312
 - , Herstellung 63
 - , Verwendung 64, 220, 232
 Substituenten 1. Ordnung 63
 - 2. Ordnung 63
 Substitution bei aromatischen Verbindungen 62, 63
 - , Definition 27, 39
 Substitutionsregeln 63
 Sulfaniläure s. 4-Aminobenzolsulfinsäure
 Sulfatverfahren 267
 Sulfat-sprit 267
 - -verfahren 265-267
 Sulfochloride 196
 Sulfonate 66
 Sulfonierung 65, 66
 Summenformelermittlung 114-116
 Sumpfphase 83, 84
 Synthese-gas 79, 80, 121
 - -kautschuk 230-233, s. a. Buna

Trocken-spinnverfahren 235, 240
 - -verfahren 49
 Trommelfilter 256
 TROMMERSche Probe 250, 300
 TROPSCH, HANS 79
 Trotyl s. TNT
 Turbinenbohrverfahren 97
 Tyndalleffekt 201, 202

U

Ultrazentrifuge 205, 206
 Unterlange 185
 UNVERDORBEN, OTTO 67

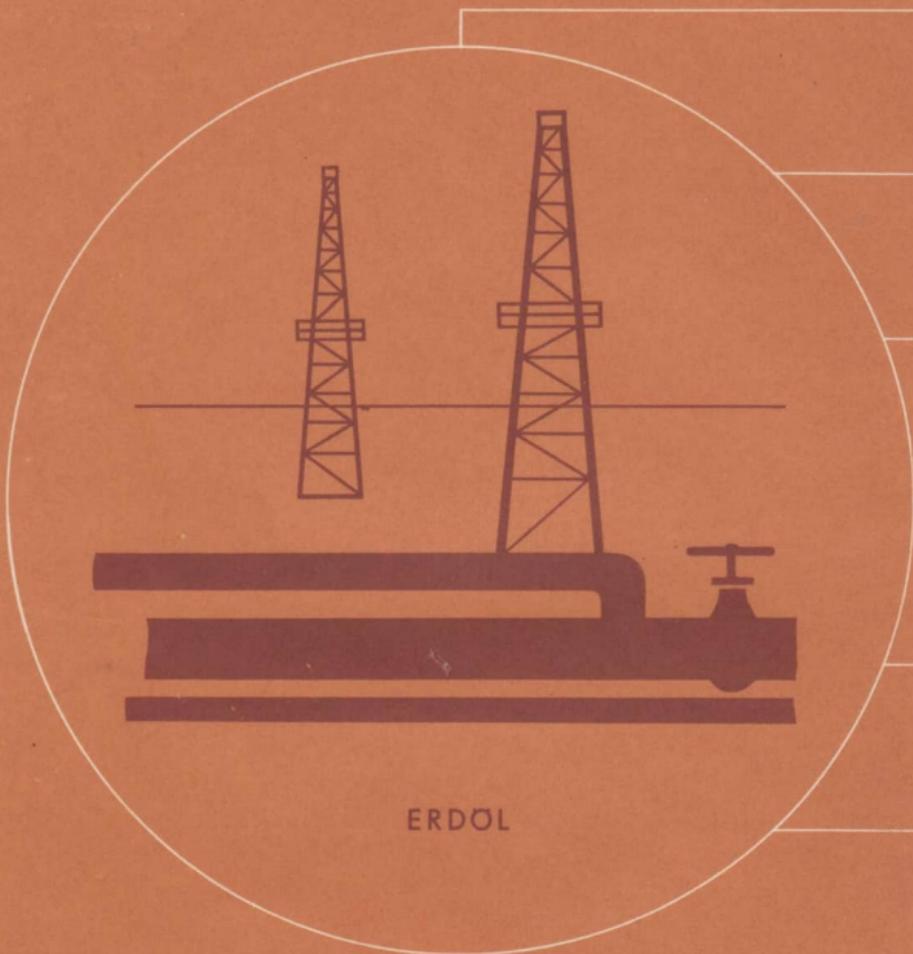
V

Vakuumdestillation 100
 Valenzwinkel, tetraedischer 32
 Valin s. 2-Amino-3-methylbutansäure
 VANT HOFF, JAKOBUS 31, 32
 Vaseline 101
 VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“ Prennitz 237-239, 246, 272
 VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck“ 237, 239, 246, 272, 273
 VEB Chemiewerk Nünchritz 229, 245, 246
 VEB Chemische Werke Buna 48, 49, 111, 143, 218, 220, 228, 230, 231, 245, 246
 VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben 157, 181
 VEB Eilenburger Celluloid-Werk 219
 VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld 153, 218, 219, 245, 246
 VEB Erdölverarbeitungswerk Schwedt 108
 VEB Farbenfabrik Wolfen 193
 VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt 183, 194
 VEB Filmfabrik Wolfen 228, 237, 238, 241, 245, 246, 268, 272, 273
 VEB Gärungsschemie Dessau 124
 VEB Hydrierwerk Zeitz 21, 83, 91
 VEB Kombinat Espenhain 79, 91, 108
 VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhlen 76, 79, 83, 91
 VEB Kunstseidenwerk „Clara Zetkin“ Elsterberg 272

- VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“
 21, 83, 91, 108, 111, 121, 122, 141,
 208, 220, 225, 227, 234, 245,
 246
 VEB Mineralölwerk Lützkendorf
 108
 VEB Paraffinwerk „Vorwärts“ We-
 bau 21, 91
 VEB Plasta Köppelsdorf 227
 VEB Plasta Kunstharp- und Preß-
 massefabrik Erkner 225, 245
 VEB Plasta Kunstharp- und Preß-
 massefabrik Espenham 225, 245
 VEB Preßstoffwerk „Dr. Eran“
 Spremberg 227
 VEB Sächsisches Kunstsiedenwerk
 „Siegfried Rädel“ Pirna 272
 VEB Schichtpreßstoffwerk Micheln
 227
 VEB Spinnstoffwerk „Otto Buchwitz“
 Glauchau 272
 VEB Stickstoffwerk Piesteritz 48, 226,
 245, 246
 VEB Synthesewerk Schwarzeide 21,
 81, 91, 108
 VEB Teerdestillation und chemische
 Fabrik Erkner 91
 VEB Teerverarbeitungswerk Rositz
 21, 91
 VEB Waschmittelwerk Genthin
 183
 VEB Zellstoff- und Papierfabrik Cros-
 sen 267
 VEB Zellstoff- und Zellwollewerke
 Wittenberge 268, 272, 273
 VEB Zellstoffwerk Merseburg 268
 VEB Zellstoffwerk Pirna 267
 Vergaserkraftstoff s. Benzin
 Verkocher 258
 Verkoking 75
 Verselzung 172
 Vinylchlorid, Herstellung 46, 242
 -, Polymerisation 214
 Vinyl-radikal 41
 - -verbindungen 41
 Viskose 268, 269
 Viskose-faser 270-273
 - -seide 268-271, 317
 Vista 273
 vis vitalis 7, 89
 VK extra 87, 88
 VK normal 87, 88
 Vollentsalzung 193, 194
 Vorkocher 157
 Vorreife 268
 Vulkanisation 230, 232
 Vylan-Textilien 241
- W**
- Wachs
 -, Biene- 175
 -, Montan- 175
 -, Skl- 175
 Walrat 175
 Wasserdampfsdestillation 308
 Wasserenthärtung
 -, Kalk-Soda-Verfahren 191, 192
 - durch Ionenaustausch 192-194
 Wassergas, Erzeugung 75, 76
 -, Verwendung 79, 80, 121, 122
 Wasserhärte 190-194
 -, Bestimmung nach BOUTRON und
 BOUDET 191
 -, permanente 190
 -, temporäre 190
 Wasserstoffnachweis 322-324
 Weich-gummi 232
 - -macher 216
 - -PVC 216, 217, 219
 - -Zell-PVC 217
 Weinsteife 161
 Weißzucker 260
 Wilana 273
 Wirbelschicht-Verfahren 103
 WÖHLER, FRIEDRICH 208
 Wofatit 192, 194
 Wok 196, 197
 Wolcrylic s. Wolpryla
 Wolle 317
 Wolpryla 238, 239, 246, 317
- X**
- Xanthogenat 268
 Xanthoprotein-Reaktion 201, 340
 Xylole s. Dimethylbenzole
- Y**
- Yperit 281-283
- Z**
- Zell-PVC 217
 Zellstoff 265-268
 -, Erzeugung in der DDR 268
 -, Gewinnung 265-267
 -, Verwendung 267, 268
 - -kocher 266
 Zelloid 212, 264, 314
 Zellulose 263, 264
 - -äthansäureester 265, 314
 - -dinitrat 174, 264
 - -trinitrat 265
 Zentrifugen 258
 Zetan a. Hexadekan
 - -zahl 88
 Zucker 254-260
 -, Gewinnung 254-260
 -, Kandis- 253
 -, Karamell- 253
 -, Raffination 260
 -, Roh- 258-260
 -, Rohr- 253
 -, Rüben- 253
 -, Synthese 9
 -, Weiß- 260
 Zwirnen 270
 Zwitterionen 204
 Zyanwasserstoff 284
 zyklische Verbindungen s. ringförmige
 Verbindungen
 Zyklohexan 56, 59
 Zyklon B s. Zyanwasserstoff
 Zylinderöl 101
 Zymase 123

Abbildungen

VVB Armaturen, Gruppe Werbung und Messen, Leipzig (10); Bauernbild, Berlin (128); Foto-Briegmann, Leipzig (68, 79, 81, 82, 114); VEB Chemische Werke Buna, Schkopau (73); VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben (77); Dewag Dia-Produktion, Dresden (89); Dewag Foto, Berlin (115); Wolfgang Eisenhuth, Berlin (76, 117); VEB Filmfabrik Agfa Wolfen (136, 138, 142); Max Ittenbach, Berlin-Blankenburg (90); Ing. Rolf Kaltofen (2. Kapitelbild, 3. Kapitelbild); VEB Kombinat „Otto Grotewohl“ Böhmen (35); Konsum-Essig- und Mostrichfabrik Berlin (74); Heinz Krüger, Falkensee (8. Kapitelbild); VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ (40, 41, 65, 69); Militär-Bild-Dienst Berlin (12. Kapitelbild, 148, 149, 150, 151); VEB Mineralölwerk Lützkendorf (53, 59); Neues Deutschland, Bildarchiv, Berlin (1. Kapitelbild, 1, 107); VVB Öl- und Margarine-Industrie, Magdeburg (7. Kapitelbild); Ing. Joseph Peppler, Erfurt (102); PGH Fotostudio, Leipzig (112); Produktionsgenossenschaft Fotochemische Werkstätten, Berlin (3, 86); Wolfgang Schröter, Leipzig-Markkleeberg (6. Kapitelbild); Maximilian Seifert, Berlin (10. Kapitelbild, 111, 13. Kapitelbild); VEB Steckenpferd Seifen- und Kosmetikwerk Radebeul (88); VEB Synthesewerk Schwarzeide (36, 37, 38); VEB Chemiefaserwerk Schwarza „Wilhelm Pieck“ (141); Völk und Wissen Volkselgener Verlag Berlin (2, 28, 67, 97, 99, 118); Zentralbild, Berlin (24, 4. Kapitelbild, 44, 5. Kapitelbild, 50, 56, 58, 60, 61, 62, 85, 91, 98, 100, 103, 109, 119, 122, 123, 126, 11. Kapitelbild, 129, 132, 133, 135); aus Labaw Wyckow: The Elektron Microscopy of Protein Crystals. Proc. Kon. Ak. Wetensch. Amsterdam (9. Kapitelbild).



ERDÖL



Heizgas



Paraffin



Heizöl



Lösungsmittel



Schmierstoffe



Kraftstoffe



Kunstasphalt



Gummi



Plaste



Waschmittel



Chemiefasern

AUSGANGSSTOFFE
FÜR DIE
PETROLCHEMIE

031056-4